

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOPHYSIQUE**

PAR HASSAN KASSI

**TRANSPORT ET PHOTOGÉNÉRATION DES PORTEURS DE CHARGE DANS
LA CHLOROPHYLLE A MICROCRISTALLINE : UNE CARACTÉRISATION À L'AIDE
DES TECHNIQUES DE TEMPS DE VOL ET DE COURANT-TENSION**

JUIN 1996

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.

RÉSUMÉ

Afin de caractériser le transport des porteurs majoritaires dans un film de chl α électrodéposé, nous avons mis au point la technique de temps de vol grâce à laquelle nous avons effectué des mesures directes de la mobilité en fonction du champ électrique et de la température. La mobilité représente l'observable macroscopique de choix pour qui veut accéder aux processus qui se déroulent à l'échelle microscopique. Bref, cette étude nous a permis d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes de transport et de photogénération des porteurs de charge dans un film de chl α microcristalline. Ainsi, à l'aide de la technique de temps de vol, nous avons éprouvé, et avec succès, la validité du modèle de Bäessler et ses collaborateurs. Ce modèle stipule que le déplacement des porteurs de charge s'effectue par sauts à travers des sites situés dans une structure désordonnée aussi bien spatialement qu'énergétiquement. La fréquence de transition V_{ij} , à laquelle un porteur passe d'un site à un autre est décrite à l'aide du modèle de Miller-Abrahams (1960). Grâce à la technique de courant-tension en mode courant limité par la charge d'espace nous avons effectué des mesures à différentes températures. Les résultats obtenus montrent la présence d'une distribution gaussienne d'états localisés (ou superpièges). Le maximum de cette distribution est situé à 374 meV du maximum de la bande principale (de valence). La largeur à mi-hauteur est égale à environ 80 meV. Grâce à ces données expérimentales nous avons pu ainsi esquisser la structure de bande de la chl α microcristalline.

En utilisant la technique de temps de vol en mode d'intégration de charge, nous avons réussi à caractériser le mécanisme de photogénération des porteurs de charge dans la chl α microcristalline. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un relatif accord entre le modèle d'Onsager et la charge mesurée dans la région des champs faibles. En effet, dans la limite des champs faibles, le modèle d'Onsager prévoit que la charge divisée par le champ électrique

est une fonction linéaire par rapport au champ électrique. La pente de cette droite divisée par la valeur du point à l'origine donne la quantité $\frac{e r_c}{2k T}$, où r_c est un paramètre qui peut être calculé indépendamment des données expérimentales. Dans le cas de la chl a, nous avons estimé ce paramètre à 16 nm en considérant que la permittivité relative de la chl a est égale à 3,5 et à environ 23 nm si ϵ est égale à 2,5, valeur publiée par Corker et Lundstrom (1978). Les mesures expérimentales montrent que ce même paramètre est égal à environ 23 nm. Afin de consolider cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de la charge en fonction de la température. Il s'est avéré, comme cela est prévu par le modèle d'Onsager, que la charge est proportionnelle à l'inverse de la température. Cette expérience nous a permis aussi de déterminer la distance initiale de séparation de l'électron et du trou suite à l'absorption de l'énergie lumineuse. Selon la mesure expérimentale, nous avons estimé ce paramètre à 1,2 nm, soit approximativement la longueur d'une molécule de chl a (1,4 nm). Toujours dans l'hypothèse du modèle d'Onsager, nous avons montré que le maximum d'efficacité de transduction énergétique des cellules photovoltaïques à base de chl a microcristalline est pratiquement atteint ($\approx 0,1\%$).

AVANT-PROPOS

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, le professeur Roger Leblanc, actuellement "chairman" du département de chimie de l'université de Miami, pour m'avoir accordé le privilège de joindre son équipe.

Durant les longues années de doctorat, j'ai eu la chance de collaborer avec différents collègues de mon laboratoire, mais aussi avec des chercheurs travaillant dans d'autres laboratoires, sur plusieurs travaux de recherche. Cela m'a amené à travailler sur des sujets de pointe dans différents champs de la recherche. Je saisis cette occasion pour remercier tous ceux qui m'ont ouvert les portes de leur laboratoires pour échanger et collaborer sur des travaux de recherches : Amara Ouériagli, Raymond Bélanger, Serge Gauvin, Hélène Bourque, Surat Hotchandani, Nasr Chouhaid, Fouad Lahjoumri, Jean-Pierre Drolet, Salah Boussaâd, Abderakim Tazi et Toufik Taleb, Normand Beaudoin et Michel Déry.

De même, je voudrais exprimer toute ma gratitude à monsieur Marcus Lawrence, professeur au département de chimie de l'université Concordia, à monsieur Jean Pol Dodelet, professeur à l'INRS-énergie, ainsi qu'à madame A. Ioannidis pour m'avoir invité à collaborer avec eux sur le transport de charge dans des films de phtalocyanine...

Mes remerciements s'adressent également à monsieur P. Delhaës, chercheur au CNRS Paul-Pascal, Bordeaux, ainsi qu'à monsieur B. Désbat, professeur au laboratoire de spectroscopie moléculaire et cristalline, université Bordeaux I, pour m'avoir initié au domaine de l'électronique moléculaire

Je voudrais remercier tout particulièrement monsieur André Paquette, monsieur Alain Tessier, et monsieur Gaétan Manger pour toute l'aide technique qu'ils m'ont apportée.

Mes remerciements s'adressent également à mon collègue de travail, monsieur Marc Brallemans, pour avoir accepté de relire cette thèse. Ses nombreux commentaires et critiques ont sûrement contribué à l'amélioration de la qualité de cette thèse.

Durant ces deux dernières années, ma vie professionnelle ne m'a pas toujours permis de rédiger ma thèse dans des conditions normales. Souvent, j'étais amené à consacrer des soirées et des fins de semaines pour écrire petit à petit cette thèse. Cela a été rendu possible grâce aux encouragements et au soutien de ma femme Valérie. Qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements et de mon amour.

Pendant ces longues années, beaucoup d'amitiés se sont nouées...que chacun soit remercié pour l'aide ou le conseil qu'à un moment ou un autre il m'a donné.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
AVANT-PROPOS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xiv

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1. Contexte énergétique mondial.....	1
2. Approche biophysique pour une solution énergétique	5
3. But de cette thèse.....	11

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

1 . Préparation des échantillons.....	15
2 . Technique de temps de vol (TDV).....	18
2.1. Principe de la technique	18
2.2 . Instrumentation.....	24

CHAPITRE 3

TRANSPORT DANS LES MATÉRIAUX AMORPHES : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1 . Définitions et rappels généraux : théorie des bandes	29
2 . Structure de bandes dans les matériaux amorphes.....	33
3 . Transport dispersif et non gaussien	39

3.1 . Analyse du signal de la TDV dans le cas du transport dispersif	39
3.2 . Modèle de Scher-Montroll	41
3.3 . Modèle de bande limité par les pièges : interaction bande de conduction - pièges.....	48
4 . Transport gaussien et non dispersif : cas des matériaux organiques amorphes.	55
4.1 . Problématique	55
4.2 . Théorie du désordre (modèle de Bäessler et collaborateurs).	57
4.3 . Modèle des polarons :	68
5 . Caractéristique I-V en mode courant limité par la charge d'espace.....	72
5.1 . Cas d'un matériau idéal: loi de Child.....	72
5.2 . Cas d'un matériau réel : présence de pièges.....	76

CHAPITRE 4

TRANSPORT DANS LA CHLOROPHYLLE a MICROCRISTALLINE

1 . Caractérisation préliminaire des échantillons de chlorophylle a.....	80
1.1 . Préparation des échantillons et mesure de l'épaisseur.	81
1.2 . Critères d'applicabilité de la technique de temps de vol	85
1.2.1 . Effet du vieillissement.....	85
1.2.2 . Évaluation de la longueur de pénétration de l'onde d'excitation	86
1.2.3 . Effet de l'intensité de la lumière.....	88
2 . Effet du champ électrique.....	90
3 . Effet de la température.....	106
4 . Transport dans la chl <u>a</u> : modèle du désordre ou modèle des petits polarons?	120
5 . Caractérisation des superpièges présents dans la chl a par la technique de la caractéristique courant-tension en mode courant limité par la charge d'espace (CLCE).....	127
5.1 . Effet de la tension appliquée.....	129
5.2 . Effet de la température.....	130
6 . Structure de bande de la Chl a microcristalline.....	134

CHAPITRE 5

PHOTOGÉNÉRATION DANS LA CHLOROPHYLLE a MICROCRISTALLINE

1 . Mécanisme d'Onsager (1934).....	138
-------------------------------------	-----

2 . Photogénération dans la chlorophylle a microcristalline.....	147
2.1 . Effet de l'intensité lumineuse sur la charge collectée.....	148
2.2 . Effet du champ électrique sur la charge collectée.....	148
2.3 . Effet de la température sur la charge collectée.	157
3 . Photogénération et performances des piles photovoltaïque.....	158

CHAPITR 6

CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	164
--	------------

BIBLIOGRAPHIE.....	172
---------------------------	------------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Résultats des tests du circuit de mesure de la technique de temps de vol.....	28
Tableau 3.1 : Résumé des différents travaux ayant été interprétés dans le cadre de la théorie de Scher et Montroll.....	48
Tableau 6.1 : Paramètres expérimentaux régissant le transport des porteurs de charge majoritaires dans la chl <u>a</u> . Paramètres obtenus à l'aide de la TDV.....	166

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Représentation schématique ultramicroscopique du chloroplaste.....	7
Figure 1.2 :	Schéma en perspective de la membrane du thylacoïde. Le photosystème II est représenté à gauche tandis que le photosystème I se trouve plus au centre de la figure (en aval dans la chaîne de transfert d'électrons). Une autre protéine transmembranaire, l'ATP synthétase, est représentée à l'extrême droite.....	8
Figure 1.3 :	Potentiels d'oxydo-réduction des principaux accepteurs et donneurs d'électrons photosynthétiques (représentation dite en Z). Naturellement, les électrons sont transférés vers des molécules ayant des potentiel redox de plus en plus positifs (bons accepteurs d'électrons).	10
Figure 2.1:	Montage expérimental de la technique d'électrodéposition	17
Figure 2.2 :	Illustration des différentes étapes de préparation d'un échantillon	17
Figure 2.3 :	Principe de la technique de temps de vol	19
Figure 2.4 :	Illustration des différentes séquences mises en jeu lors d'une expérience de temps de vol.....	19
Figure 2.5 :	Réponse en courant du signal transitoire dans le cas d'un cristal idéal	23
Figure 2.6 :	Montage expérimental de la technique de temps de vol.....	27
Figure 2.7 :	Circuit électronique utilisé pour la mesure du courant transitoire dans une expérience de TDV.....	27
Figure 3.1 :	Schéma d'un réseau atomique bi-dimensionnel où l'ordre local (à gauche) et le désordre à longue portée (à droite) sont présents (Elliott, 1989)	35
Figure 3.2 :	Influence du désordre sur la structure de bande d'un semi-conducteur. Modèle des "Alpes", Fritzsche (1971)	36
Figure 3.3 :	Degré de désordre sur la structure de bande d'un solide, Marshall <i>et al.</i> (1974)	38
Figure 3.4 :	Modèles de structure de bande de matériaux amorphes.....	38

Figure 3.5 :	Superposition de transitoires de courant. Le courant et le temps sont normalisés par rapport au temps de transit pour différentes épaisseurs, Scharfe (1970).....	40
Figure 3.6 :	Représentation schématique des sauts des porteurs de charge à travers un réseau aléatoire de sites. (a) La position des porteurs de charge à un instant initial, (b) la position des mêmes porteurs de charge à un instant plus tard. Pfister et Scher (1977).....	43
Figure 3.7 :	Représentation $\log(i/i(t_{tr})) - \log(t/t_{tr})$ pour différents champs électriques appliqués. La courbe en trait plain correspond au calcul théorique selon le modèle de Scher-Montroll. Scher et Montroll (1975)	47
Figure 3.8 :	(a) Variation semilogarithmique de la mobilité en fonction de l'inverse de la température. Cette figure montre aussi l'effet de la température sur la forme du courant transitoire. Cela provoque la variation du paramètre α en fonction de la température (b). Pfister (1978)	49
Figure 3.9 :	Variation du paramètre α en fonction de la température pour différents matériaux a-Se (a), a-Si (b), a-As ₂ Se ₃ (c), PVK (d). Marshall (1983)	51
Figure 3.10 :	Représentation énergétique du modèle de Bäessler (Bäessler, 1981)	58
Figure 3.11 :	Représentation semi-logarithmique de la variation de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique pour différentes valeurs de $\hat{\sigma}$. $\Sigma=0$	63
Figure 3.12 :	Représentation semi-logarithmique de la variation de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique pour différentes valeurs de Σ . $\hat{\sigma}=0$	65
Figure 3.13 :	Représentation semi-logarithmique de la variation de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique pour différentes valeurs de Σ . $\hat{\sigma}=3$. Bäessler (1993).....	66
Figure 3.14 :	Illustration de la formation d'un petit polaron. L'ordonnée représente l'énergie de la molécule alors que l'abscisse est une coordonnée de configuration, elle peut représenter, par exemple la variation de la distance entre les noyaux d'une molécule diatomique. Inspiré de Spear (1974)	69
Figure 4.1 :	Spectre d'absorption d'une suspension de chlorophylle <u>a</u> microcristalline dans l'iso-octane.(1mg/10 ml)	82

Figure 4.2 : Spectre d'absorption d'un film de chl <u>a</u> électrodéposé. L'épaisseur du film est estimée à environ 2800 Å.....	82
Figure 4.3 : Enregistrement typique de la topographie d'un film de chl <u>a</u> électrodéposé	84
Figure 4.4 : Illustration des phénomènes de la charge d'espace par rapport à l'intensité lumineuse dans le cas d'un échantillon de type Al / chl <u>a</u> / Ag. Notons particulièrement la déformation du signal lorsque l'on change l'intensité relative de 33 % à 100 %. La tension appliquée est 9,22 V, T = 4°C	89
Figure 4.5 : Variation temporelle du courant à deux tensions différentes. $\lambda = 745$ nm, T = 22 °C, L = 6 μ m	91
Figure 4.6 : Illustration de la technique de détermination du temps de transit selon la représentation log i - log t.	92
Figure 4.7 : Représentation log i - log t du courant transitoire des trous à différentes tensions appliquées. $\lambda = 745$ nm.....	95
Figure 4.8 : Vérification de la loi d'universalité du modèle de Scher-Montroll. $\lambda = 745$ nm.	96
Figure 4.9 : Variation du paramètre α en fonction de la tension appliquée. $\lambda = 745$ nm.....	97
Figure 4.10 : Variation de I/t_{tr} en fonction de la tension appliquée. $\lambda = 750$ nm.....	99
Figure 4.11 : Variation de la mobilité par rapport au champ électrique appliqué. $\lambda = 750$ nm	101
Figure 4.12 : Variation du logarithme de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique. $\lambda = 750$ nm, T = 22°C.....	103
Figure 4.13 : Variation du logarithme de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique. Le cas où la mobilité passe par le régime décroissant suivi du régime croissant. $\lambda = 750$ nm	104
Figure 4.14 : Effet de la température sur la variation temporelle du courant. $\lambda = 750$ nm.....	107
Figure 4.15 : Effet de la température sur la variation temporelle du courant. Représentation sur une échelle log i - log t. $\lambda = 750$ nm	109
Figure 4.16 : Variation typique de α_i et α_f en fonction de la température	111

Figure 4.17 : Représentation semi-logarithmique de la mobilité par rapport à (a) l'inverse de la température et par rapport à (b) l'inverse du carré de la température.....	113
Figure 4.18 : Représentation semi-logarithmique de la mobilité par rapport à l'inverse du carré de la température à différentes tension appliquées Les équations de lissage des différentes courbes sont : • 3,8 V : $\mu = 5,25 \times 10^{-5} \exp(-3,34 \times 10^5 \times T^{-2}) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ • 21,2 V : $\mu = 1,32 \times 10^{-5} \exp(-3,08 \times 10^5 \times T^{-2}) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ • 40,0 V : $\mu = 0,50 \times 10^{-5} \exp(-2,91 \times 10^5 \times T^{-2}) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	117
Figure 4.19: Variation de P par rapport à la racine carrée du champ électrique. $P = 3,53 \times 10^5 - 24,38 \sqrt{E}$	118
Figure 4.20 : Effet de molécules polaires sur la variation de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique.(Borsenberger et Bässler, 1992)	125
Figure 4.21 : Mesure expérimentale typique de la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque de type Al / chl <u>a</u> / Ag à différentes températures ...	128
Figure 4.22 : Représentation log i - log V de la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque de type Al /chl <u>a</u> / Ag à différentes températures.....	131
Figure 4.23 : Variation semilogarithmique du courant en fonction de l'inverse de la température. $V = 2\text{V}$	133
Figure 4.24 : Spectre d'action d'une cellule photovoltaïque à base de chl <u>a</u> microcristalline	136
Figure 4.25 : Calcul du digramme d'énergie de la chl <u>a</u> microcristalline.....	137
Figure 5.1 : Diagramme énergétique du modèle d'Onsager (Noolandi et Hong, 1979)	140
Figure 5.2 : Variation du rendement quantique en fonction de la distance initiale de séparation de la paire électron-trou et du champ électrique appliqué selon la théorie d'Onsager. $\epsilon = 3, T = 23^\circ\text{C}$	143
Figure 5.3 : Variation du rendement quantique en fonction du champ électrique appliqué à différentes longueurs d'onde. Les courbes à trait plein représentent le calcul théorique selon le modèle d'Onsager où Φ_0 est égal à un. Pai et Enck (1975).....	146

Figure 5.4 :	Représentation log-log de la charge en fonction du pourcentage d'intensité lumineuse arrivant sur l'échantillon. La tension appliquée est 30 V, $\lambda = 745$ nm et $L = 9 \mu\text{m}$	149
Figure 5.5 :	Variation temporelle du courant à deux tensions différentes. $T = 22^\circ\text{C}$, $\lambda = 745$ nm, $L = 6 \mu\text{m}$	150
Figure 5.6 :	Variation de la charge collectée en fonction du champ électrique appliqué. $\lambda = 745$ nm. $T = 22^\circ\text{C}$	152
Figure 5.7 :	Variation de la charge collectée divisée par le champ électrique en fonction du champ électrique appliqué. $\lambda = 745$ nm. $T = 22^\circ\text{C}$, $L = 6\mu\text{m}$	156
Figure 5.8 :	Variation du logarithme de la charge en fonction de l'inverse de la température. La tension appliquée est 31,3 V, $\lambda = 745$ nm, $L = 6\mu\text{m}$	159
Figure 5.9 :	Superposition de la variation du rendement quantique théorique et expérimental en fonction du champ électrique appliqué. Paramètres de calcul : $n = 24$, $m = 115$, $k = 140$, $r_c = 5,25 \times 10^{-8}$ m, $r_0 = 4,74 \times 10^{-9}$ m, $\Phi_0 = 0,331$ et $T = 296$ K	161

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS

$P(t)$: puissance énergétique consommée en fonction du temps (W)
$P_0(t)$: puissance énergétique initiale (W)
E	: énergie consommée (J)
t	: temps (s)
D	: permittivité diélectrique relative
ϵ_0	: permittivité diélectrique de l'air
ρ_b	: résistivité du film
$D\epsilon_0\rho_b$: constante de relaxation diélectrique (s)
C	: capacité de l'échantillon (F)
V	: tension appliquée ou mesurée (V)
E, \vec{E}_i	: champ électrique (V m ⁻¹)
\vec{D}	: vecteur déplacement
Q	: charge électrique (C)
v	: vitesse de déplacement (m s ⁻¹)
t_{tr}	: temps de transit (s)
$n(t)$: densité temporelle de la charge transportée dans un matériau (m ⁻³ s ⁻¹)
N_0	: nombre total de porteurs créés à l'excitation
μ	: mobilité d'entraînement des porteurs de charge (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Φ	: rendement quantique pour produire la dissociation d'une paire électron-trou.
GA	: gain d'un amplificateur inverseur
R	: résistance d'un circuit de mesure (Ω)
H	: hamiltonien agissant sur la fonction d'onde électronique
Ψ	: fonction d'onde électronique
E_g	: largeur de la bande interdite (eV)
k	: constante de Boltzmann, $k = 1,381 \times 10^{-23}$ (J K ⁻¹)

T	:	température absolue (K)
e	:	charge électronique, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ (C)
α	:	coefficient d'ordre selon le modèle de Scher et Montroll ($0 < \alpha < 1$)
V_{ij}	:	fréquence de sauts d'un porteur de charge d'un site à un autre (s^{-1})
V_o	:	fréquence de relâchement (s^{-1})
ΔR_{ij}	:	distance de séparation entre deux sites i et j
a	:	paramètre mesurant la périodicité spatiale d'un réseau cristallin
$\Gamma_{ij} = 2\gamma_{ij} a$:	paramètre adimensionnel caractérisant la fonction d'onde de recouvrement
ε	:	énergie correspondant à un site de transport donné (eV)
$g(\Gamma)$:	fonction de distribution d'énergie des différents sites de la densité d'état
δ_r	:	variance de distribution d'énergie des différents sites de la densité d'état
$\Sigma = \delta_r \sqrt{2}$:	mesure du désordre spatial
σ	:	déviation standard de la distribution gaussienne qui permet le choix énergétique des différents sites de transport
$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{kT}$:	mesure du désordre énergétique existant à l'échelle microscopique
P_{ij}	:	probabilité qu'une charge passe du site i au site j
E_p	:	énergie de liaison d'un polaron
n_l	:	densité des porteurs de charge libres (m^{-3})
n_p	:	densité des porteurs de charge piégés (m^{-3})
I_o	:	intensité lumineuse incidente
I_t	:	intensité lumineuse transmise
I_{ab}	:	intensité lumineuse absorbée
ζ	:	coefficient d'extinction
L	:	épaisseur d'un échantillon (m)
$f(r, \theta, E)$:	probabilité pour qu'une paire électron-trou ayant atteint l'équilibre thermique se dissocie dans un milieu isotrope de constante diélectrique D

Φ_o	:	efficacité pour générer, dans l'espace tridimensionnel, une distribution de paires électrons-trous
$\Phi(E)$:	rendement quantique en fonction du champ électrique appliqué
r_o	:	distance critique entre l'électron et le trou d'un exciton à l'équilibre thermique
Q	:	charge totale d'un paquet de charges (C)
λ	:	longueur d'onde (m)
G	:	taux de photogénération des porteurs de charge
R	:	taux de recombinaison des porteurs de charge
τ_r^{-1}	:	probabilité de recombinaison par unité de temps des porteurs de charge
σ	:	conductivité électrique

§ 1

INTRODUCTION

1. Contexte énergétique mondial

À travers l'histoire humaine, nous remarquons que la progression de la civilisation a toujours été accompagnée par une demande de plus en plus accrue en énergie. À l'heure actuelle, nous nous apercevons que la consommation énergétique d'une population donnée est directement reliée à son niveau de vie et à son degré d'industrialisation. De plus, si nous prenons en considération la croissance de plus en plus grande de la population mondiale, nous nous rendons compte que la demande énergétique augmente rapidement en fonction du temps. Les modélisations mathématiques montrent que la puissance énergétique, $P(t)$, croît de façon exponentielle par rapport au temps : $P(t) = P_0 \exp(it)$, où i est le taux d'augmentation annuelle de la demande énergétique. Pour déterminer l'énergie consommée, E , pendant une période de temps $[t_1, t_2]$, il suffit de calculer la quantité suivante :

$$E = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt$$

À titre d'exemple, examinons le cas des États-Unis d'Amérique. En 1970, la puissance énergétique consommée, P_0 , était de $70,8 \times 10^{18}$ J/an. Voyons ce que serait la demande énergétique de ce pays en l'an 2000 sachant que $i = 4\%$. Il suffit de calculer l'intégrale précédente pour $t_1 = 0$ et $t_2 = 30$.

$$E = \int_0^{30} 70,8 \times 10^{18} \exp(0,04 t) dt = 4,11 \times 10^{21} \text{ J.}$$

En regard de ce chiffre faramineux, il serait intéressant de connaître la durée de vie des réserves mondiales de l'énergie la plus utilisée, en l'occurrence le pétrole. En 1979,

l'estimation des réserves mondiales de pétrole était évaluée à environ $11,7 \times 10^{21}$ J. En supposant que les chiffres précédents reflètent la réalité de la consommation énergétique mondiale, nous pouvons déterminer l'année où le stock de pétrole serait complètement épuisé. Les données de ce problème sont donc :

$$i = 0,04, P_0 = 101,5 \times 10^{18} \text{ J/an (obtenu en calculant } P(9))$$

$$t_1 = 0 \text{ (1979) , } E = 11,7 \times 10^{21} \text{ J}$$

$$E = \frac{P_0}{i} \exp(it) \Big|_{t_1}^{t_2}$$

$$t_2 = \frac{1}{i} \ln \frac{Ei}{P_0}$$

Tout calcul fait, nous obtenons environ 38 ans ! Sans être très précis, le calcul que nous venons de réaliser illustre une situation qui demeure quand même proche de la réalité : en l'an 2017 les stocks actuels de pétrole seraient complètement épuisés. Bien entendu, cette date serait retardée si l'on découvrait d'autres gisements importants de pétrole.

Il est donc impératif que de nouvelles sources d'énergie voient le jour afin de répondre à la demande énergétique. Cependant, le développement de ces énergies doit se faire avec un souci particulier pour la protection de l'environnement. De plus, avant d'introduire une nouvelle forme d'énergie dans la vie quotidienne d'une société donnée, il faut s'assurer que les trois critères suivants soient respectés :

- i) la production d'énergie doit être techniquement réalisable,
- ii) l'énergie doit être offerte à un prix compétitif et
- iii) la nouvelle forme d'énergie doit être socialement acceptée.

Les réserves terrestres d'énergie qui offrent un potentiel d'exploitation peuvent être regroupées en plusieurs catégories : les énergies renouvelables, non-renouvelables (fuels à base de fossiles, etc.) et l'énergie nucléaire (fission et fusion d'isotopes). Sans entrer dans les détails de comparaison entre ces différentes sources d'énergie, mentionnons que l'énergie solaire présente certainement un potentiel d'application, même à l'échelle planétaire. Nos connaissances actuelles, tant au niveau scientifique que technologique, nous permettent de confirmer que le solaire est techniquement faisable et peut être économiquement compétitif dans beaucoup d'applications. Si de plus, nous considérons la "propreté" et les réserves quasi infinies de cette forme d'énergie, nous ne pouvons qu'être confiant quant à son avenir comme énergie de remplacement. L'implantation de systèmes d'énergie solaire est d'ailleurs de plus en plus répandue dans beaucoup de pays à travers le monde. Pour ne citer que l'exemple des États-Unis d'Amérique, mentionnons que le solaire actif prend de plus en plus d'ampleur dans la production d'électricité. À l'heure actuelle, la production américaine d'électricité par l'entremise du solaire actif est évaluée à environ 300 MW. Les experts estiment que cette production grimperait à 700 MW au tournant de l'an 2000. Cette électricité commence à atteindre le seuil de compétitivité, au niveau du prix du kWh, surtout durant les heures de pointe. Toutefois, les travaux de recherche se poursuivent pour réduire les coûts d'environ 30%. Cela permettra de rendre cette technologie encore plus compétitive par rapport aux coûts de production d'électricité en vigueur aux États-Unis d'Amérique.

2. Approche biophysique pour une solution énergétique

Fort de leur expertise dans le domaine de la photosynthèse, les chercheurs de notre laboratoire ainsi que d'autres à travers le monde, ont voulu exploiter le phénomène de transduction énergétique qui se produit dans les plantes à des fins plus appliquées, en

l'occurrence, à l'énergie solaire et plus particulièrement, aux piles photovoltaïques. Mais tout d'abord, nous allons ouvrir une petite parenthèse afin d'expliquer quelques notions élémentaires de la photosynthèse. La définition de la photosynthèse que donne le Petit Robert (dictionnaire de la langue française) est la suivante : *"production de glucides par les plantes à partir du gaz carbonique de l'air qu'elles peuvent fixer grâce à la chlorophylle, en employant comme source d'énergie la lumière solaire"*. Cette définition, parce que globalisante, peut sembler extravagante au profane mais elle regroupe un grand nombre de mécanismes, scindés eux-mêmes en de nombreuses réactions, chacune faisant l'objet de nombreux articles scientifiques. Ce n'est qu'avec le temps que les scientifiques obtiennent une vue de plus en plus claire du phénomène de la photosynthèse. La perspective historique est donc nécessaire à la compréhension de ce phénomène très important de conversion énergétique.

En effet, les développements scientifiques de la photosynthèse ont débuté lorsque l'on a commencé à s'interroger suite à des observations très élémentaires, telle la formation de bulles sur un feuillage laissé suffisamment longtemps sous l'eau en présence de la lumière. Cette expérience, ainsi que d'autres, ont ouvert un champ d'étude très vaste et très varié où actuellement, quasi toutes les disciplines scientifiques s'y retrouvent. Quant à la physique, elle y trouve un grand défi, car l'étude de la photosynthèse requiert la caractérisation de systèmes biologiques très complexes.

Il est présentement admis que le siège de la photosynthèse est situé dans le chloroplaste et plus précisément, dans un organite ayant pour nom le thylacoïde. La figure 1.1 fournit une représentation schématique du chloroplaste. Nous remarquons que le chloroplaste est un organite cellulaire entouré de deux membranes. L'intérieur du chloroplaste est rempli d'une

phase liquide appelée stroma, constituée d'eau ainsi que d'autres substances organiques et minérales dans laquelle se retrouvent des amas de matière relativement condensée que l'on appelle grana, eux mêmes reliés par des lamelles (membranaires) appelées lamelles stromatiques. Le granum est un ensemble de saccules superposés nommés thylacoïdes. La figure 1.2 montre une coupe schématique de l'ultrastructure du thylacoïde où nous pouvons identifier trois zones distinctes : la première représente l'intérieur du saccule, appelée la lumière; la seconde est le compartiment extérieur du saccule (stroma) et la troisième est constituée de l'interface elle-même, la "peau" ou membrane du thylacoïde.

Comme toute membrane biologique, la membrane thylacoïdienne est formée essentiellement de lipides et de protéines. Parmi les lipides, nous trouvons des phospholipides et des galactolipides. Quant aux pigments lipidiques tels que la chlorophylle a et b et les caroténoïdes, ils sont associés avec certaines protéines pour former ce qui est appelé les complexes pigment-protéine. Habituellement, nous distinguons deux sortes de complexes pigment-protéine dans la membrane du thylacoïde des plantes vertes : le photosystème I ou PS I et le photosystème II ou PS II. Chacun de ses complexes contient une paire de chlorophylle particulière initiant le transfert électronique appelée aussi centre réactionnel. Dans le cas du PS II, le centre réactionnel absorbe à 680 nm (on l'appelle aussi P680) alors que pour le PS I le maximum d'absorption se situe à 700 nm (P700). Le mécanisme de la photosynthèse est déclenché à partir du PS II. La description qualitative suivante nous donne une idée de ce processus :

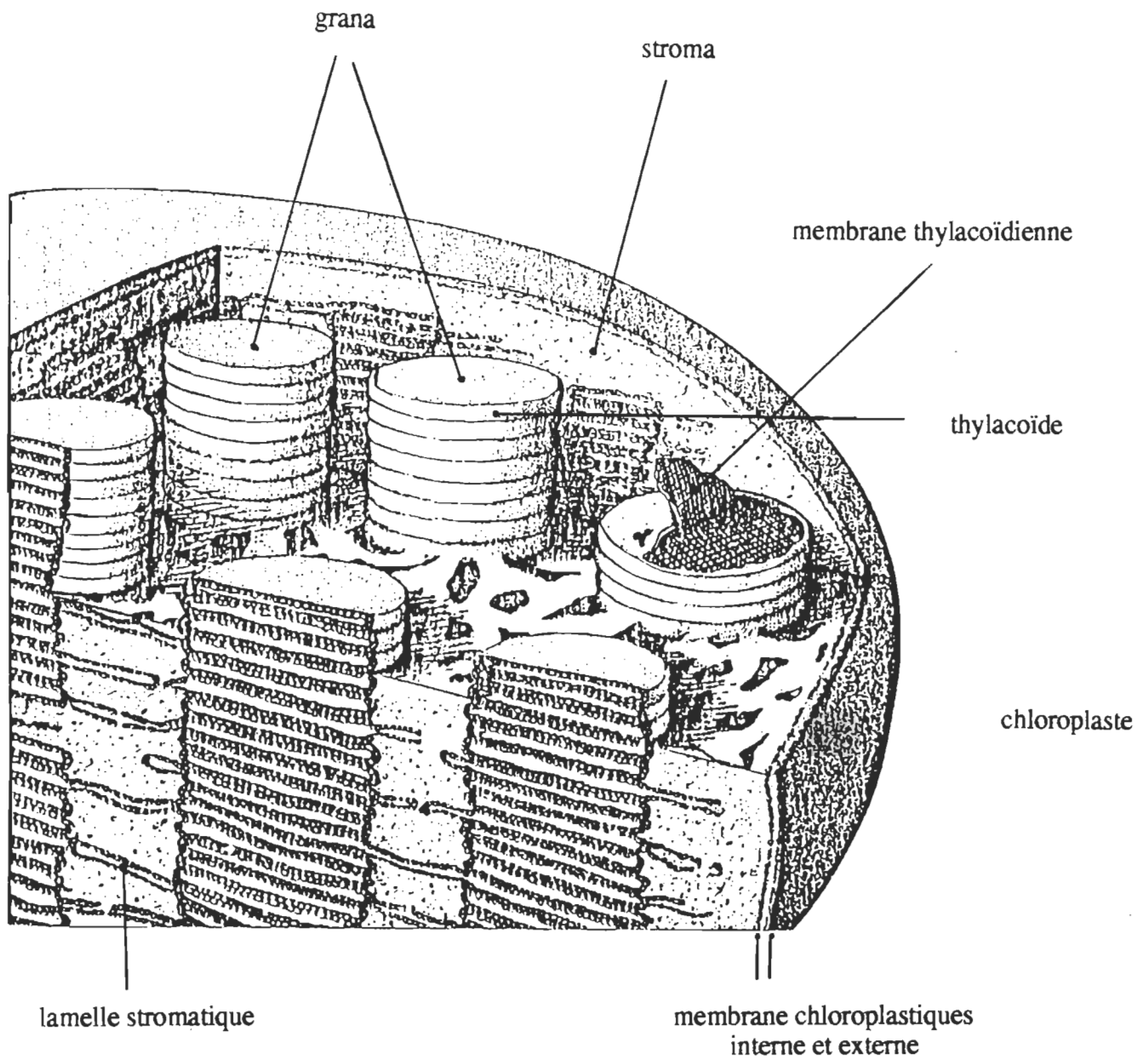


Figure 1.1 : Représentation schématique du chloroplaste

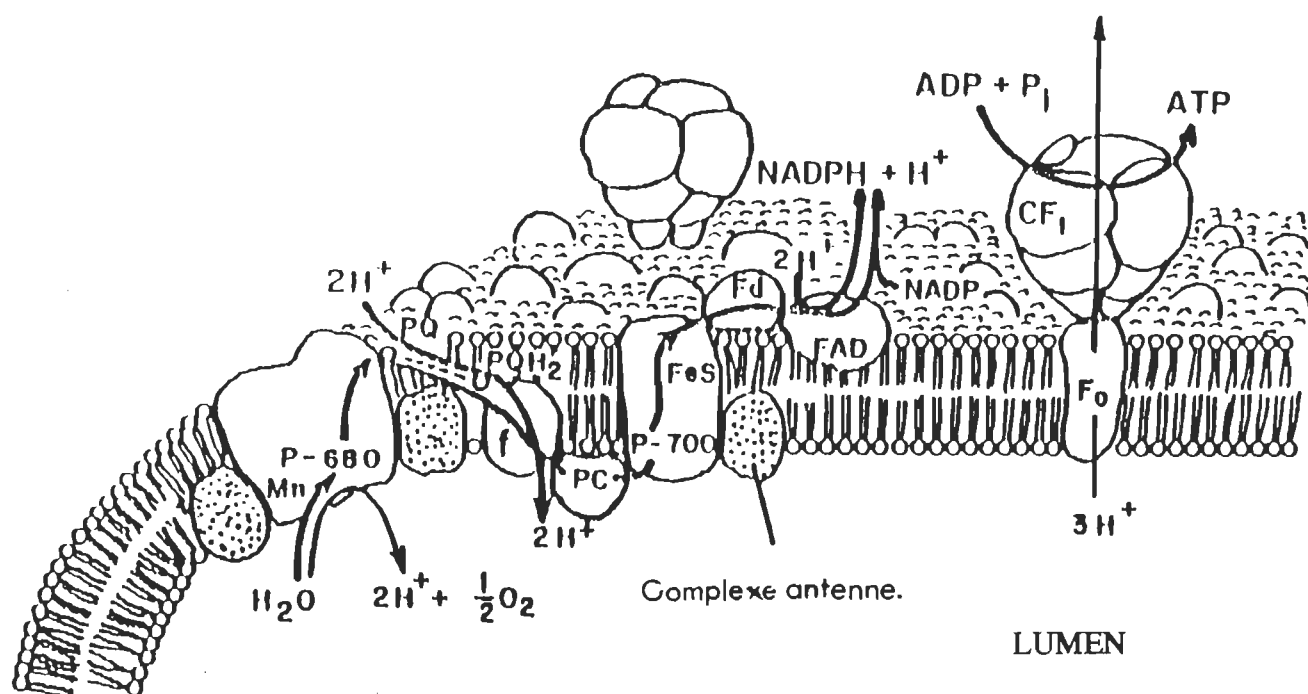


Figure 1.2 : Schéma en perspective de la membrane du thylacoïde. Le photosystème II est représenté à gauche tandis que le photosystème I se trouve plus au centre de la figure (en aval dans la chaîne de transfert d'électrons). Une autre protéine transmembranaire, l'ATP synthétase, est représentée à l'extrême droite.

- a) absorption de la lumière et formation d'états électroniques excités dans les pigments accessoires et dans les paires spéciales de chlorophylle (centre réactionnel),
- b) transfert de l'excitation électronique (via les excitons) des pigments accessoires vers le centre réactionnel,
- c) intégration de l'excitation au niveau du centre réactionnel,
- d) piégeage d'un électron par une molécule de phéophytine,
- e) transfert de l'électron vers la quinone A , puis la quinone B.

Moins d'une milliseconde après l'absorption du photon, l'électron quitte ensuite le PSII lorsqu'il est accepté par une autre quinone, libre, qui l'acheminera à une autre protéine. Cet électron (et il en sera de même que ceux qui suivent) se rend finalement au PS I pour réduire son centre réactionnel, le P700. Mentionnons que de façon analogue, le PS I subit le même effet que le PS II suite à l'absorption de la lumière. Toutefois, l'électron capturé par un accepteur dans le centre réactionnel du PSI déclenche une série de réactions chimiques aboutissant à la formation d'une substance réductrice : le NADPH. Ce dernier est responsable de la réduction du CO_2 conduisant à la formation des glucides. Donc, l'oxydation du PS II conduit à la réduction du PS I. Le PS II récupère son électron perdu à partir de l'oxydation de l'eau. Lors de cette dernière réaction, il se produit un dégagement d'oxygène. La figure 1.3 montre le modèle de Hill et Bendal (1960) connu sous le nom de schéma en Z. Ce dernier résume de façon sommaire le processus de la photosynthèse.

Les différents travaux de recherche que nous retrouvons dans la littérature peuvent être regroupés selon trois écoles de pensée. Ainsi, nous retrouvons des chercheurs adoptant une approche purement théorique (où l'expérimentation au sens du laboratoire est quasi absente), d'autres qui manipulent directement des systèmes complexes complets, c'est l'approche *in vivo* et finalement, ceux qui abordent la thématique de la photosynthèse de façon discrète dans le but d'édifier et de comprendre la membrane photosynthétique, c'est

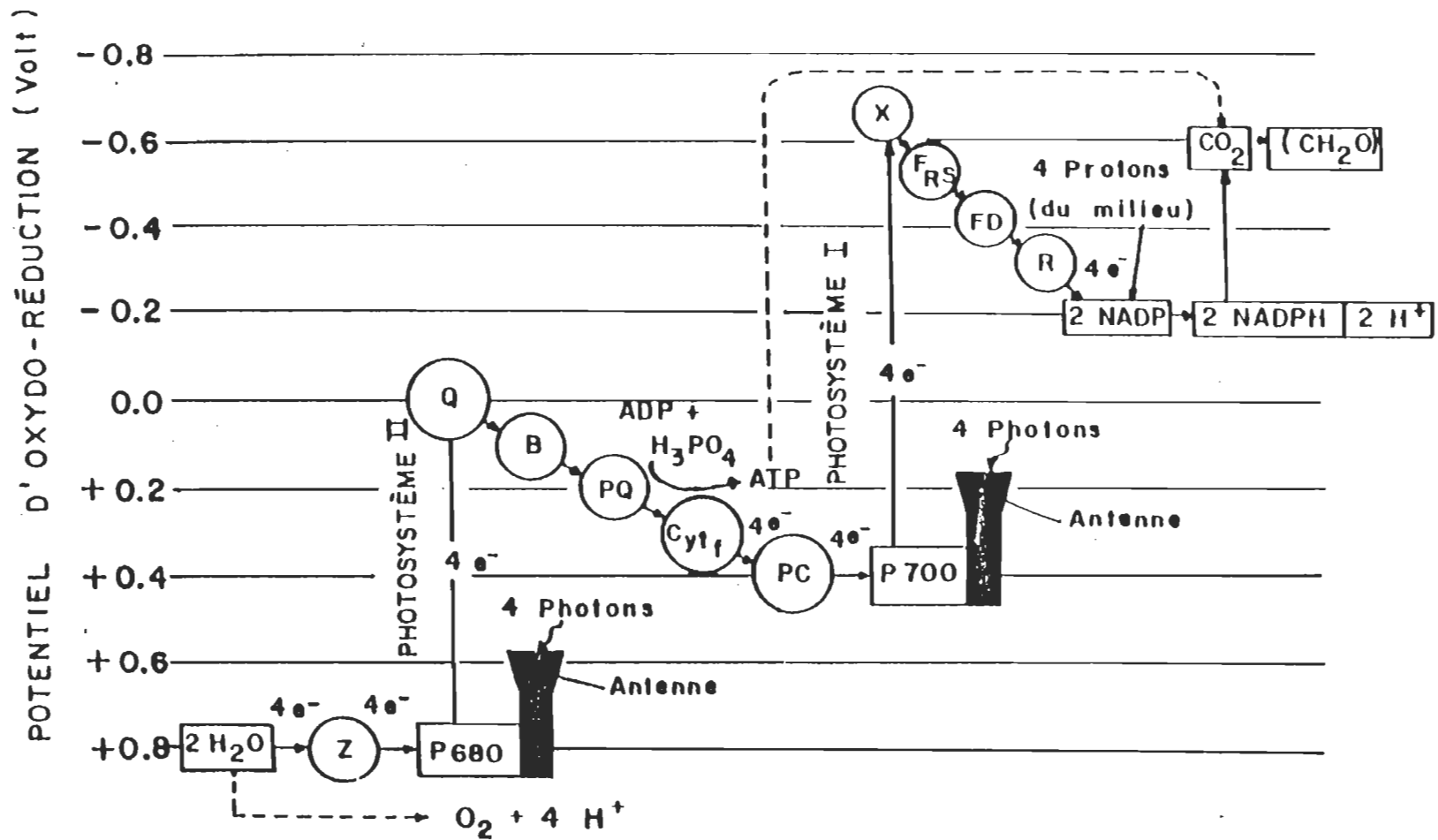


Figure 1.3 Potentiels d'oxydo-réduction des principaux accepteurs et donneurs d'électrons photosynthétiques (représentation dite en Z). Naturellement, les électrons sont transférés vers des molécules ayant des potentiel redox de plus en plus positifs (bons accepteurs d'électrons).

l'expérimentation *in vitro*. Personnellement, je fais partie des chercheurs qui ont adopté cette dernière approche. Mentionnons que l'approche *in vitro* se base sur une caractérisation approfondie de chacun des constituants du système photosynthétique et des différentes interactions entre ces constituants. Cela dans le but de comprendre la structure et la (ou les) fonction (s) du complexe que nous voulons édifier. Afin de fabriquer des piles photovoltaïques à l'aide de pigments photosynthétiques, il serait important de bien caractériser les propriétés photoélectriques de chacun des différents pigments qui interviennent dans la photosynthèse.

3. But de cette thèse

Le but de ce travail est d'étudier le mécanisme de séparation des charges, ainsi que celui de leur transport dans un agrégat de chlorophylle a microcristalline. Le choix de la chlorophylle a microcristalline a été fait pour l'importance de la présence de molécules d'eau dans cet état d'agrégation. En considérant le fait que le centre photochimique PS I possède un état d'agrégation particulier de la chlorophylle a et que les molécules d'eau auraient un rôle à jouer dans l'organisation de cet assemblage supramoléculaire, il est pertinent de viser notre étude sur la chlorophylle a microcristalline. En effet, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés dans le but de déterminer la structure du centre réactionnel du PS I. Un modèle qui a été proposé est la structure (chlorophylle a•H₂O)₂ (Fong et Koester, 1975; Fong et Winograd, 1976; Fong et Koester, 1976). Cette constatation étant faite, mentionnons que la problématique de l'organisation du PSI et de façon générale, celle de l'organisation des complexes chlorophylle-protéine, représentent un champ d'étude qui déborde de l'objectif de cette thèse. Passons maintenant

aux méthodes d'investigation employées dans la caractérisation des propriétés photoélectriques des dispositifs photovoltaïques.

Parmi les différentes techniques d'investigation des matériaux, nous pouvons citer les mesures spectroscopiques classiques telles que l'absorption, la fluorescence et la spectroscopie photoacoustique. Il existe aussi d'autres mesures, telles, les mesures d'isotherme de pression, de potentiel, et d'ellipsométrie de surface de films monomoléculaires. Toutes ces techniques fournissent des informations pour comprendre les différentes interactions moléculaires. Cependant, aucune d'elles ne permet d'étudier le transport des porteurs de charge dans un matériau. La méthode de photoconduction, selon ses différents modes de mesure, représente un outil très puissant pour caractériser les matériaux photoconducteurs et en particulier les semiconducteurs. Les principaux modes de cette technique sont les suivants : les mesures photovoltaïques, les mesures courant-tension, et les mesures transitoires. Les mesures photovoltaïques nous informent sur plusieurs paramètres tels que l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, le spectre d'action et le mode photonique de photogénération des porteurs de charge du système étudié. Les mesures courant-tension (I-V) en modes DC et AC nous renseignent généralement sur le mécanisme de conduction du courant à l'interface métal-semiconducteur. Ces deux dernières techniques ont contribué avec beaucoup de succès à la compréhension des semiconducteurs inorganiques et ce, depuis le début du siècle. Toutefois, à cause du mode quasi statique de la mesure, les informations que nous soustrions de ces techniques ne s'approprient pas de façon directe à la caractérisation de processus aussi importants que le transport des porteurs de charge dans la masse "bulk" du semiconducteur et le mécanisme de photogénération des porteurs de charge. Avec l'avènement de dispositifs électroniques plus performants, il est devenu possible de réaliser des mesures

transitoires de plus en plus rapides. Hecht, fut l'un des pionniers de la technique de photoconductivité transitoire (Hecht, 1932). Cependant, à cette époque, les dispositifs électroniques n'étaient pas encore très rapides pour enregistrer la forme complète du signal. Cette dernière n'a pu être réalisée que vers les années cinquante. Spear fut le premier à mettre au point un circuit électronique lui permettant de mesurer le temps de transit des porteurs de charge (Spear, 1957). Cette technique a été baptisée sous différentes appellations dont la technique de photoconductivité pulsée (ou transitoire) et la technique de temps de vol (TDV)¹. Depuis sa mise au point, la TDV s'est grandement améliorée. En effet, de nos jours, nous disposons d'une électronique hautement performante ainsi que de lasers pulsés offrant des durées d'excitation dans le domaine de la femtoseconde.

L'étude photoélectrique de la chl a a débuté avec les travaux de Nelson (Nelson, 1957). En effet, il fut le premier à avoir observé la photoconductivité dans un film de chl a. Terenin et ses collaborateurs, ensuite Rosenberg, ont interprété cette photoconduction en se basant sur le modèle d'un semiconducteur de type p (Terenin *et al.*, 1959; Rosenberg, 1961). Plusieurs travaux se sont succédé par la suite, pour vérifier davantage cette propriété. Ainsi, grâce à des mesures courant-tension en mode DC, plusieurs auteurs ont mis en évidence le caractère rectifiant de la chl a à la jonction Al/ chl a (Gosh *et al.*, 1974; Tang et Albrecht, 1975; Fan et Faulkner, 1978; Dodelet *et al.*, 1979). Les mesures des spectres d'action prises sur des piles ayant la configuration Al/ Chl a / (Ag, Au ou Hg) et éclairées d'un côté ou de l'autre, corroborent la présence d'un contact bloquant au niveau de l'électrode d'aluminium (Tang et Albrecht, 1975). De façon générale, la jonction Al/ chl a a été identifiée comme étant une barrière de Schottky. Cela a été confirmé récemment dans

¹Pour la suite de cette thèse j'ai adopté cette dernière appellation et pour alléger la lecture du texte je l'écrirai TDV

une étude que nous avons publié (Ouériagli *et al.*, 1992). Quant à l'efficacité de conversion énergétique, Dodelet et ses collaborateurs l'ont évalué à environ $8 \times 10^{-3} \%$ pour une longueur d'onde égale à 740 nm. Dans notre laboratoire, nous avons réussi à mesurer une efficacité approchant 0,1% à 745 nm. Cependant, malgré cette performance, nous demeurons très loin de l'efficacité de conversion de la chlorophylle *in vivo* que l'on estime à environ 16%. Certains auteurs ont attribué cette piètre performance à l'état de la surface de l'électrode d'aluminium (Lawrence *et al.*, 1984). Dans le présent travail, nous nous servons de la TDV et de la technique de courant-tension en mode courant limité par la charge d'espace pour étudier, comme nous l'avons mentionné plus haut, les paramètres de transport ainsi que le mécanisme de photogénération des porteurs de charge dans un agrégat de chl a microcristalline. Selon les résultats obtenus, nous tenterons d'apporter des éléments de réponse permettant de comprendre la faible efficacité de conversion d'énergie par la chl a en mode photovoltaïque.

Dans le prochain chapitre, nous aborderons le matériel et la méthode expérimentale utilisés. Le chapitre 3 sera consacré à une revue bibliographique des différents modèles de transport ayant été utilisés dans l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux amorphes. Les résultats expérimentaux obtenus sur la chlorophylle a microcristalline seront exposés dans le chapitre 4. Dans le chapitre 5, nous exposerons une courte description du mécanisme de photogénération selon Onsager et les résultats expérimentaux concernant la photogénération obtenus sur la chlorophylle a et finalement, nous terminerons cette thèse avec une conclusion et certaines perspectives pour le futur.

§ 2

MATÉRIEL ET MÉTHODE

1. Préparation des échantillons

La chlorophylle a a été achetée de la compagnie Sigma, St-Louis, MO, USA, et elle fut livrée sous atmosphère d'argon dans une ampoule scellée. La préparation d'une suspension à base de chl a s'effectue de la manière suivante : dans un ballon jaugé de volume convenable, nous introduisons les cristaux de chl a sur lesquels nous versons de l'iso-octane selon la proportion de un milligramme de chl a pour environ dix millilitres de solvant; le ballon est ensuite plongé dans un bain à ultrasons pendant environ une heure. La température du bain est maintenue à environ 10°C en y mettant continuellement de la glace. La suspension chl a-solvant est jugée convenable pour l'électrodéposition lorsqu'elle est homogène et que le maximum de la bande à 750 nm est d'au moins cinq fois plus élevé que celui correspondant à l'absorbance à 660 nm. Sur une lamelle de microscope nettoyée à l'acide chromique et à l'eau distillée, nous évaporons sous vide (10^{-6} torr) une première électrode d'aluminium (ou d'or) ayant une transparence d'environ 20%.

La solution de chl a ainsi préparée est ensuite électrodéposée selon la méthode de Tang et Albrecht (Tang et Albrecht, 1975). La figure 2.1 montre le montage expérimental de cette technique. L'anode et la cathode sont insérées dans une cuvette, en Téflon, offrant un espacement de trois millimètres entre les électrodes. Ces dernières sont ensuite polarisées à l'aide d'un champ électrique d'environ 3×10^5 V/m. Dans ce cas, l'électrode réceptrice représente la cathode puisque la suspension de chl a est chargée positivement. La procédure d'électrodéposition est ensuite répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée. La deuxième électrode, en aluminium, est ensuite évaporée dans les mêmes conditions que la première. La figure 2.2 montre une illustration des échantillons utilisés. La surface active est contrôlée par la deuxième électrode qui est égale à 0,43 cm².

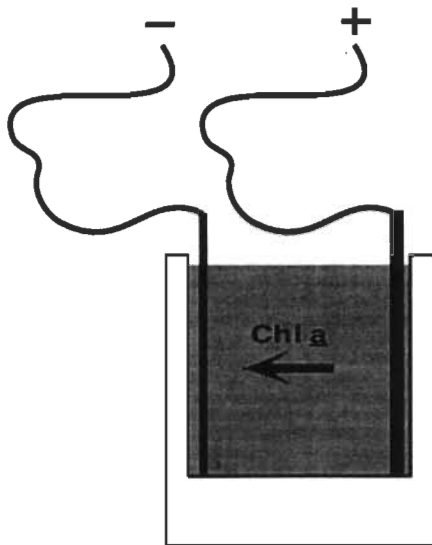


Figure 2.1: Montage expérimental de la technique d'électrodéposition

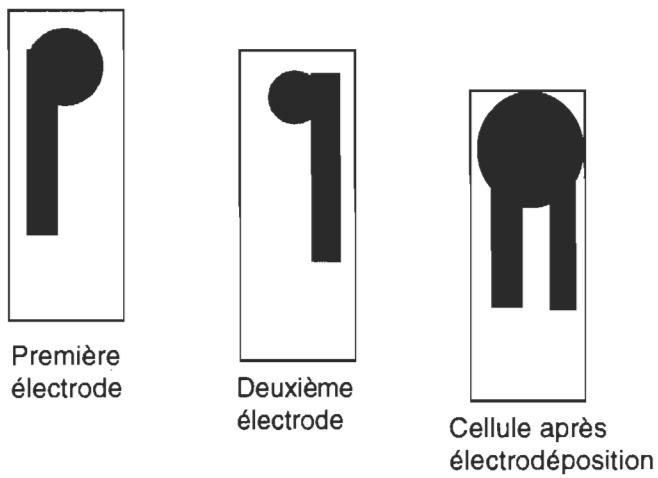


Figure 2.2 : Illustration des différentes étapes de préparation d'un échantillon

Le système de mesure regroupe deux montages différents qui serviront à la réalisation de cette thèse, soit, la technique de temps de vol et la technique de courant-tension.

2. Technique de temps de vol (TDV)

2.1. Principe de la technique

L'arrangement expérimental montré à la figure 2.3 illustre la technique de temps de vol introduite par Spear (1957), Le Blanc (1960, 1961) et Kepler (1966). Le matériau que nous désirons caractériser à l'aide de cette technique est généralement un semiconducteur pris en sandwich entre deux métaux qui peuvent être de même nature ou non. De façon générale, ces derniers sont choisis de façon à obtenir un contact rectifiant ou bloquant du côté de l'électrode polarisée et un contact ohmique du côté de l'électrode collectrice. En procédant de cette manière, nous minimisons l'injection électronique du métal au semiconducteur. Un champ électrique pulsé d'une durée variable est ensuite appliqué sur l'une des deux électrodes. Après un délai de temps que nous fixons au préalable, une impulsion laser très brève, d'environ 1 ns, et fortement absorbée arrive sur l'électrode polarisée. L'intervalle de temps entre le champ électrique et le déclenchement du laser est choisi de sorte qu'il soit le plus court possible. En principe, ce délai devrait être inférieur à la constante de relaxation diélectrique $D\epsilon_0\rho_b$, où ρ_b est la résistivité du film et D sa constante diélectrique (Street, 1985). Cela restreint l'application de la technique de temps de vol aux matériaux à faible conductivité. Dans notre cas, la constante de relaxation diélectrique est inconnue. Afin de contourner cette difficulté, nous avons toujours déclenché le laser dès que le courant capacitif atteint l'équilibre. Nous avons constaté que cet équilibre dépend de l'échantillon et il est généralement atteint après une période allant de quelques millisecondes à quelques dizaines de millisecondes. Des porteurs de charge électrons-trous sont ainsi générés à proximité de la

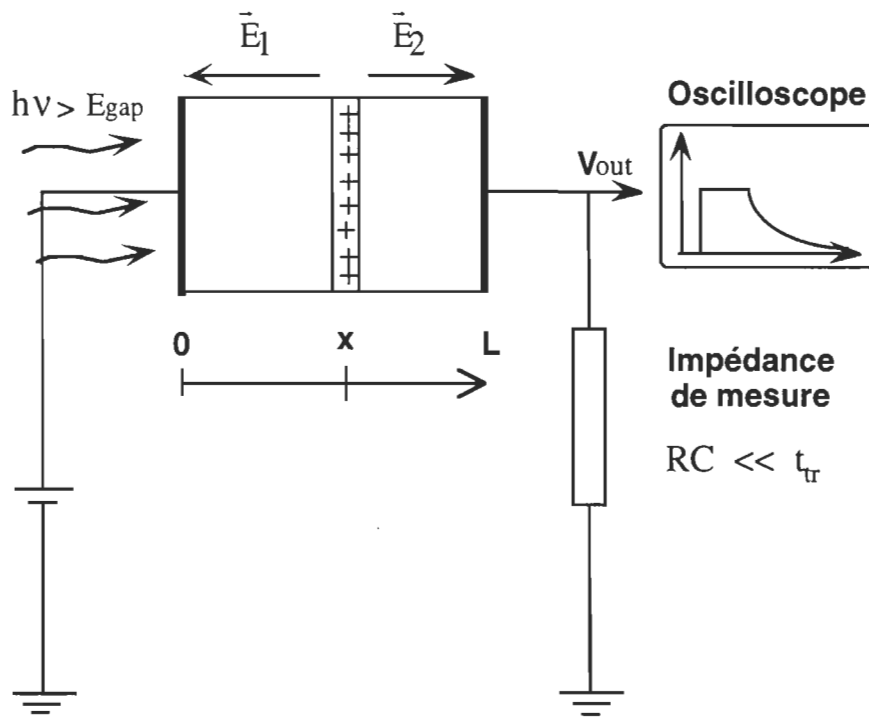


Figure 2.3 : Principe de la technique de temps de vol

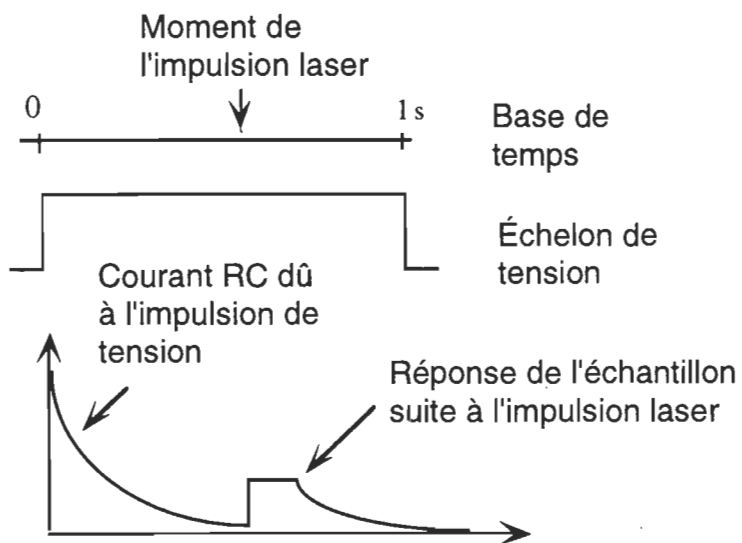


Figure 2.4 : Illustration des différentes séquences mises en jeu lors d'une expérience de temps de vol

surface de l'électrode éclairée. Selon la polarité de la tension appliquée, les trous ou les électrons traversent l'épaisseur du film en induisant un courant transitoire. La figure 2.4 illustre les différents événements mis en jeu lors d'une expérience de temps de vol.

La forme du signal obtenu à l'aide de la technique de temps de vol est intimement liée à la densité des porteurs de charge photogénérés. En effet, lorsque la densité de charges photogénérées est élevée, elle induit un champ électrique interne. À cause des conditions expérimentales fixées par la forte absorption de la lumière, ce champ se répartit à travers la masse de l'échantillon de façon non uniforme. Le champ électrique résultant appliqué sur l'échantillon est donc la superposition des champs électriques interne et externe. Par conséquent, le champ résultant est non seulement non uniforme mais aussi inconnu. Pour contourner cette difficulté expérimentale nous ajustons l'éclairage à de faible intensité. Cette condition est remplie lorsque la quantité de charges transportées est inférieure au produit $C \times V$ où C est la capacité de l'échantillon et V la tension appliquée. Cette contrainte est généralement respectée dans toute la plage où la charge varie de façon linéaire par rapport à l'intensité lumineuse du laser. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 4 afin de montrer comment la forme du signal peut être affectée par l'intensité lumineuse. La mesure de courant obtenue est répétée cinq à dix fois afin d'en faire une moyenne pour obtenir un rapport signal sur bruit convenable. De plus, nous effectuons un court-circuit de l'échantillon tout en l'éclairant par un train d'impulsions laser d'une longueur d'onde faiblement absorbée avant chaque mesure de courant. Finalement, précisons que le signal mesuré est la superposition du courant à l'obscurité et du photocourant. Afin de séparer le photocourant du signal total, nous avons effectué la mesure en alternant la lumière et l'obscurité tout en gardant la même base de temps; le courant à l'obscurité est ensuite soustrait du courant total.

La théorie d'électromagnétisme élémentaire montre qu'en appliquant le théorème de Gauss, nous pouvons déduire la variation des champs électriques \vec{E}_1 et \vec{E}_2 induits par le déplacement du paquet de charges selon les expressions suivantes :

$$\vec{E}_1(t) = -\frac{l}{DA} Q \left(1 - \frac{x(t)}{L}\right) \quad (2.1)$$

et

$$\vec{E}_2(t) = \frac{l}{DA} Q \frac{x(t)}{L}, \quad (2.2)$$

où, A est l'aire de l'échantillon, L son épaisseur, Q la charge transportée et $x(t)$ la position du paquet de charges en fonction du temps. Le déplacement du paquet de charges cause la variation temporelle de \vec{E}_1 et \vec{E}_2 . Cela induit un courant de déplacement que nous pouvons calculer grâce à la formule suivante :

$$\vec{j}(t) = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

où \vec{D} est le vecteur déplacement. Il est donné par la relation suivante :

$$\vec{D} = D\vec{E}. \quad (2.4)$$

Dans notre cas, le courant que nous mesurons dans le circuit externe est donc :

$$i(t) = j(t) A = \vec{D} A \frac{\partial E}{\partial t} = \vec{D} A \frac{\partial E_2}{\partial t},$$

par conséquent,

$$i(t) = \frac{Q}{L} v, \quad (2.5)$$

où $v = \frac{\partial x}{\partial t}$ est la vitesse du paquet de charges.

Comme le mouvement est uniforme, alors :

$$L = v \times t_{tr}.$$

Après substitution, nous obtenons l'expression suivante :

$$\boxed{i = \frac{Q}{t_{tr}}}, \quad (2.6)$$

où $Q = n(t) e$. Q et $n(t)$ représentent respectivement, la charge transportée et sa densité. Dans la figure 2.5, nous montrons la forme du courant dans le cas idéal d'un cristal parfait. Puisqu'il n'y a ni perte ni diffusion de charges, ces dernières restent conservées sous leur forme originale durant tout le temps de transit. Une impulsion de courant rectangulaire est ainsi obtenue. Cette figure résulte de l'équation de courant montrée plus haut, que nous traduisons de la manière suivante :

$$i(t) = \begin{cases} \frac{N_0 e}{t_{tr}} & \text{si } t < t_{tr} \\ 0 & \text{si } t > t_{tr} \end{cases},$$

où N_o est le nombre total de porteurs créés à l'excitation. Connaissant t_{tr} , nous pouvons calculer la mobilité à l'aide de la formule suivante :

$$\boxed{\frac{I}{t_{tr}} = \mu \frac{E}{L}} \quad (2.7)$$

Le transport dans un solide peut donc être étudié en caractérisant la mobilité en fonction de paramètres externes tels que le champ électrique, la température, la pression, le dopage, etc. À partir de l'aire sous la courbe du courant en fonction du temps, la photogénération peut être étudiée de la même manière puisque la charge est proportionnelle au rendement quantique :

$$\boxed{q(E, T) = \int_0^{\infty} i(t, E, T) dt \propto \Phi(E, T)} \quad (2.8)$$

où Φ est le rendement quantique pour produire la dissociation d'une paire électron-trou.

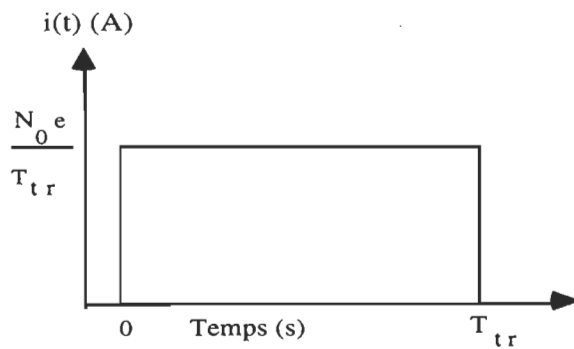


Figure 2.5 : Réponse en courant du signal transitoire dans le cas d'un cristal idéal

2.2. Instrumentation

La figure 2.6 illustre le montage expérimental utilisé dans la technique de temps de vol. Il comporte un laser à colorant à impulsions, une source permettant de générer des tensions sous forme d'échelons, un oscilloscope à échantillonnage, un système pour contrôler la température de l'échantillon et une interface électronique permettant de relier ces différents appareils à un micro-ordinateur.

Le laser à colorant (modèle LN 1000) a été fourni par la compagnie Photochemical Research Associates Inc., Ontario, Canada. Il présente des caractéristiques parfaitement compatibles à nos mesures. En effet, en plus d'offrir une gamme spectrale allant de l'ultraviolet jusqu'au rouge lointain, il génère des impulsions lumineuses de durée se situant dans le domaine de la nanoseconde ($t_{ex} \sim 0,8$ ns) et des intensités convenables pour nos conditions expérimentales. Ce temps d'excitation est au moins dix mille fois plus court que le temps de transit mesuré dans le cas de la chl *a*. Une des exigences de la technique de TDV se trouve ainsi satisfaite. Le champ électrique appliqué sur l'échantillon est fourni par une source de tension achetée de la compagnie AVTECH, Ontario, Canada. L'impulsion de tension a une durée maximale d'une seconde et peut atteindre une amplitude d'environ 200 V. L'oscilloscope utilisé est le modèle 4094 de la compagnie Nicolet, Wisconsin, USA. Il permet un échantillonnage sur une plage allant de 0.5 μ s/point jusqu'à plusieurs secondes/point. Cette gamme temporelle est particulièrement intéressante car elle nous permet de focaliser la mesure soit sur le temps de transit, soit sur le signal au complet. Dans le premier cas, la mesure permet d'étudier le transport alors que dans le second cas elle permet de caractériser la photogénération. Le détecteur pyroélectrique utilisé est le modèle J3-02 de la compagnie Molelectron, Portland, OR, USA.

La détection du photocourant a été réalisée à l'aide d'un circuit électronique que nous avons conçu dans notre laboratoire. Comme le montre la figure 2.7, ce circuit est composé d'une résistance variable de mesure, R_m , reliée à la terre et de trois étages d'amplification. Ces étages d'amplification sont discrets et chacun offre un facteur d'amplification de 5. Cela a été réalisé en choisissant des résistances de précision ayant les valeurs $R_1 = 1,5 \text{ k}\Omega$ et $R_2 = 7,5 \text{ k}\Omega (\pm 1 \%)$. Selon la sortie sélectionnée, nous obtenons les possibilités d'amplification suivante: un gain de 5 pour la sortie S_1 , un gain de 25 pour la sortie 2 et un gain de 75 pour la sortie. L'OP 37 est l'amplificateur opérationnel ayant été utilisé pour chaque étage d'amplification.

La valeur du photocourant à une sortie donnée peut être déterminée si nous calculons la constante de conversion (A/V) qui tient compte de tous les éléments électroniques présents dans le circuit. Le calcul suivant permet de trouver cette constante aux bornes de la sortie S_1 .

$$V_{S1} = GV_{in},$$

où G est le gain d'un amplificateur inverseur, il est donné par,

$$G = -\frac{R_2}{R_{in}}.$$

Dans notre cas, R_{in} est une résistance équivalente à R_1 en parallèle avec R_m . D'autre part nous pouvons écrire,

$$V_{in} = \frac{R_l \times R_m}{R_l + R_m} i,$$

où i est le courant que nous cherchons. En tenant compte des expressions de G et de V_{in} , nous obtenons,

$$i = C \times V_{SI},$$

où C est la constante de conversion, elle est égale à,

$$C = \frac{R_m + R_1}{G \times R_m \times R_1} \text{ (A/V)}$$

En combinant les différentes valeurs de la résistance de mesure avec les différents étages d'amplification, nous obtenons une sensibilité allant de quelques nanoampères à quelques milliampères. La conception de ce système de détection a été réalisée avec le souci de minimiser le bruit électronique tout en maximisant sa sensibilité et son temps de réponse. Nous avons fait subir différents tests à ce circuit afin de s'assurer de son bon fonctionnement. Ainsi, en remplaçant l'échantillon par un court-circuit, nous avons injecté une tension sinusoïdale à l'entrée du circuit et nous avons effectué un balayage en fréquence. De cette manière, nous avons pu déterminer la fréquence de coupure et l'atténuation correspondante en dB. Le bruit électronique a été caractérisé par rapport à une fréquence nulle. Les tests ont été effectués pour une tension de sortie de 300 mV pour tous les étages d'amplification. Les résultats de ces tests sont résumés dans le tableau suivant:

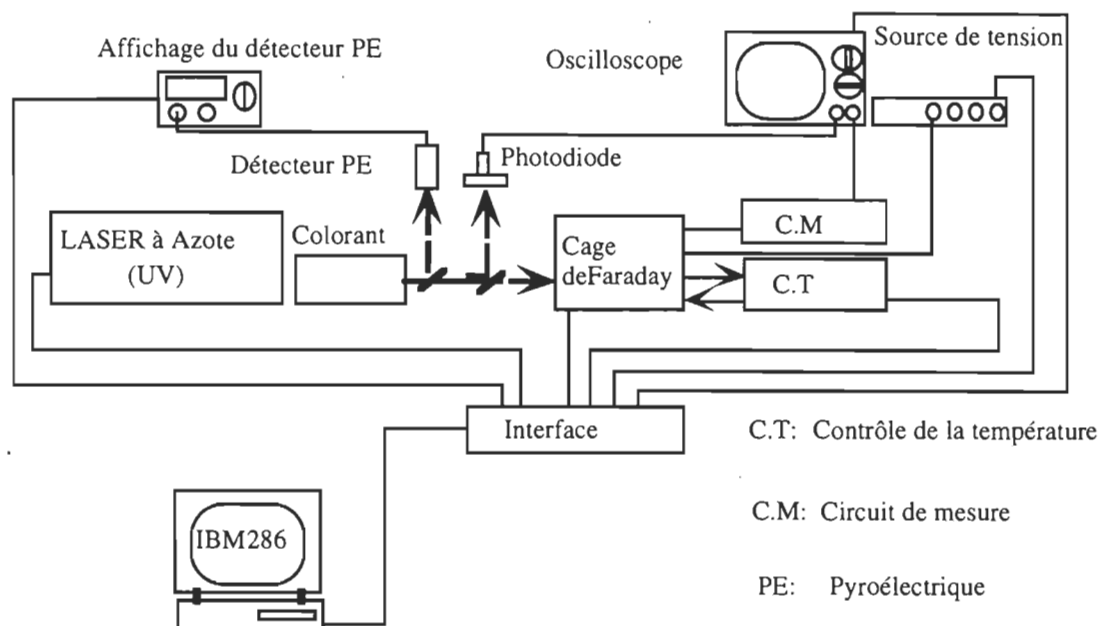


Figure 2.6 : Montage expérimental de la technique de temps de vol

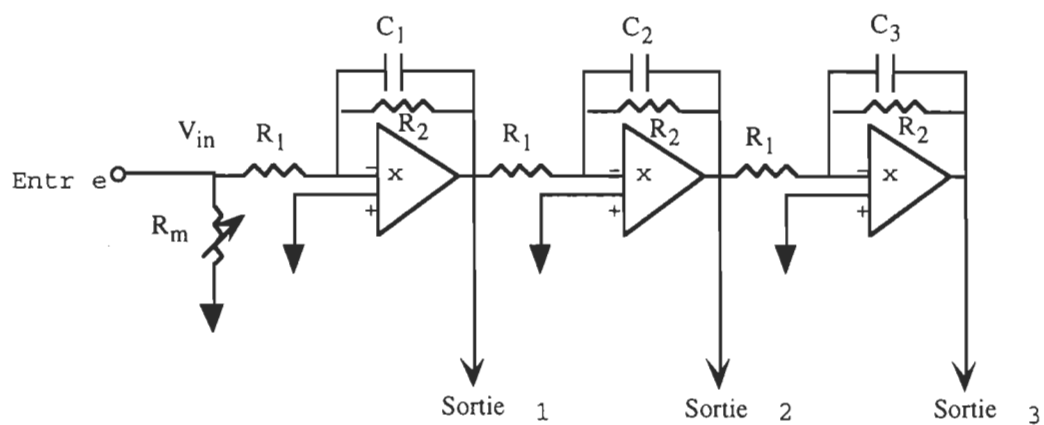


Figure 2.7: Circuit électronique utilisé pour la mesure du courant transitoire dans une expérience de TDV

Tableau 2.1 : Résultats des tests du circuit de mesure de la technique de temps de vol.

	Tension injectée	Atténuation en dB	Fréquence de coupure	Bruit ramené à l'entrée (à 0 V)
S1	94,0 mV	-10	3 MHz	1,56 mV
S2	19,0 mV	- 9	2,4 MHz	1,65 mV
S3	3,0 mV	-12	1,7 MHz	3,13 mV

§ 3

TRANSPORT DANS LES MATÉRIAUX AMORPHES: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'utilisation de la technique de temps de vol (TDV) a permis de faire avancer les connaissances fondamentales à grands pas dans les domaines de la photogénération et du transport de porteurs de charge dans les matériaux à faible mobilité. À travers ce chapitre, nous parcourons les principales théories (ou modèles) qui permettent d'expliquer le transport dans les matériaux amorphes. Quelques exemples de matériaux organiques et inorganiques seront donnés à cet égard. Mentionnons que l'étude des mécanismes de transport électronique représente un domaine très vaste que nous ne pouvons pas couvrir à l'intérieur de cette revue. Toutefois, nous avons retenu les principales théories sur lesquelles nous baserons l'analyse des résultats obtenus sur la chl a microcristalline. Avant d'aborder tous ces sujets, nous allons ouvrir une parenthèse afin de donner quelques définitions et rappels généraux concernant la théorie des bandes.

1. Définitions et rappels généraux : théorie des bandes

Un cristal parfait est composé d'atomes ou de groupes d'atomes, appelés motifs, arrangés dans l'espace tridimensionnel de façon périodique et infinie. En se basant sur cette définition, la mécanique quantique a pu expliquer pourquoi il existe des matériaux isolants, semiconducteurs et métalliques.

Le mouvement d'un électron dans un réseau tridimensionnel peut être décrit par l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

où H est l'hamiltonien agissant sur la fonction d'onde électronique Ψ et E désigne les niveaux d'énergie permis pour l'électron, appelés aussi valeurs propres de l'énergie. De

façon générale, l'hamiltonien d'un électron peut être décrit par la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. Ainsi, H peut s'écrire de la manière suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r), \quad (3.2)$$

où m représente la masse de l'électron et V le potentiel dû au réseau. Grâce à la périodicité du réseau cristallin, le potentiel V peut s'écrire de la manière suivante :

$$V(r + a) = V(r), \quad (3.3)$$

où a est la distance interatomique. En se servant de cette dernière équation, il devient très simple de résoudre l'équation 3.1. En effet, le théorème de Bloch nous permet d'obtenir des solutions de la forme suivante :

$$\Psi(k, r) = U(k, r) \exp(ik \cdot r), \quad (3.4)$$

où la fonction $U(k, r)$ possède la périodicité du réseau cristallin et peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$U(k, r + R) = U(k, r). \quad (3.5)$$

Ainsi, le déplacement de l'électron dans un réseau cristallin peut être décrit par la propagation d'une fonction d'onde plane, $\{\exp(ik \cdot r)\}$, modulée par la fonction $U(k, r)$. Cette fonction d'onde possède des solutions réelles dans certains intervalles d'énergie appelés bandes d'énergie. Les intervalles d'énergie où cette solution n'est pas réelle sont dits bandes

interdites. D'où l'appellation, *théorie des bandes*. Ces bandes sont d'autant plus larges que l'interaction interatomique est grande. Cela est le cas des matériaux covalents et ioniques. À l'inverse, dans le cas des cristaux organiques, ces bandes deviennent très étroites à cause des faibles interactions intermoléculaires. Le cas de l'anthracène en est un exemple typique. La bande de valence et la bande de conduction à elles seules régissent toutes les propriétés électriques des matériaux. Rappelons qu'indépendamment de la température, ces deux bandes résultent de la nature des orbitales liantes dans le cas de la bande de valence et des orbitales antiliantes pour la bande de conduction. L'énergie entre le niveau supérieur de la bande de valence et le niveau inférieur de la bande de conduction détermine la largeur de la bande interdite, communément notée E_g . La largeur de la bande interdite et la densité d'états disponibles dans chacune des deux bandes jouent un rôle crucial dans les propriétés de conduction électronique des matériaux. Ainsi, la différence entre l'isolant et le semi-conducteur est moins nette que celle entre l'isolant et le conducteur. Cette différence est reliée au rapport existant entre la bande interdite du matériau et l'énergie d'agitation thermique des électrons à la température ambiante. Lorsque E_g est très grand, l'énergie thermique à la température ambiante n'est pas suffisante pour exciter un nombre conséquent d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, le matériau est isolant lorsque $E_g > 200 \text{ kT}$. Par contre, lorsque la bande interdite n'est pas très large, $E_g < 100 \text{ kT}$, un certain nombre d'électrons sont excités dans la bande de conduction par agitation thermique et le matériau présente une conductivité qui, sans être comparable à celle d'un métal, devient appréciable. Dans ce cas le matériau est dit *semiconducteur*. Dans le cas d'un matériau métallique, on assiste à un chevauchement de la bande de valence et de la bande de conduction.

Sans entrer dans les détails mathématiques de la théorie des bandes, mentionnons que l'on pose deux hypothèses essentielles à la résolution de l'équation de Schrödinger :

- i. on suppose que le réseau est statique et se répète de manière périodique, ce qui revient à négliger l'interaction électron-phonon;
- ii. on néglige l'interaction électron(s)-électron(s) réduisant ainsi le problème à l'interaction d'un électron avec un potentiel périodique.

En restant dans le cadre de ces approximations représentant le cas hypothétique d'un cristal parfait, nous pouvons imaginer ce dernier comme étant une immense molécule dans laquelle les électrons de la bande de conduction se déplacent librement. Le signal qui en résulterait en utilisant la TDV serait, comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, une impulsion de courant ayant une forme rectangulaire dont la largeur est une mesure directe du temps de transit. Dans les prochaines sections, nous aborderons les principaux modèles de bande qui ont été élaborés dans le cas des semiconducteurs amorphes.

2. Structure de bandes dans les matériaux amorphes

Par opposition aux matériaux cristallins, *les matériaux amorphes ou désordonnés se caractérisent par l'absence de l'ordre, ou de la périodicité atomique à longue portée*. Cela a pour conséquence de rendre la théorie des bandes et en particulier le théorème de Bloch inapplicable aux matériaux amorphes. Si cela est vrai dans un sens strict, l'étude des matériaux amorphes montre toutefois l'existence de bandes d'états accessibles aux électrons, séparées par des bandes d'énergie interdites. Devant cette énigme, les physiciens étaient incapables d'expliquer ces observations dans le cadre de la théorie classique des bandes où l'ordre atomique à grande échelle est nécessaire. Il a fallu attendre les années cinquante pour que les russes, et spécialement le groupe de Kolomiets, marquent le début d'une ère nouvelle dans le domaine de la recherche sur les matériaux amorphes et notamment sur les calcogènes,

tels le As_2Se_3 et le As_2Te_3 . Le potentiel considérable des applications technologiques que présentaient ces matériaux (dispositifs photovoltaïques, photodétecteurs, etc.) a stimulé les chercheurs à travers le monde pour étudier les principes physiques régissant l'état amorphe des matériaux et d'en comprendre particulièrement la structure des bandes. Une question peut alors se poser : pourquoi étudier une structure amorphe, alors que par définition, cette dernière est non périodique et donc sujette à des fluctuations aléatoires et chaotiques ? Autrement dit, comment peut-on établir une théorie universelle alors que la structure du matériau diffère d'un matériau à l'autre en plus de dépendre aussi des conditions expérimentales de préparation ? Pour répondre à cette question, il est important de mentionner que l'expérience montre qu'il n'existe pas réellement de matériau amorphe absolu au sens chaotique du terme. Le degré de désordre d'un matériau dépend de l'échelle où l'on se situe. Dans la majorité des semiconducteurs amorphes, il existe un ordre atomique bien défini, similaire à celui de l'état cristallin, lorsque l'on se place au niveau de certains sites comme le montre la figure 3.1 (Elliott, 1989). Cette caractéristique représente la clé pour expliquer certaines propriétés physiques typiques des matériaux cristallins qui persistent à l'état amorphe, et plus spécifiquement la forme grossière de la structure des bandes.

Il est naturel de penser que la densité des défauts dans le cas des semiconducteurs amorphes est suffisamment élevée pour causer des pseudo-bandes d'états localisés dans la bande interdite. De plus, à cause de la position aléatoire de chaque défaut, il faut s'attendre à ce que cela se manifeste de la même manière sur les niveaux d'énergie correspondants. Le niveau inférieur de la bande de conduction et le niveau supérieur de la bande de valence seront donc accidentés comme cela est illustré dans la figure 3.2 (Fritzsche, 1971). En se référant à cette figure, il est intéressant de remarquer que la bande interdite est bien définie en tout point.

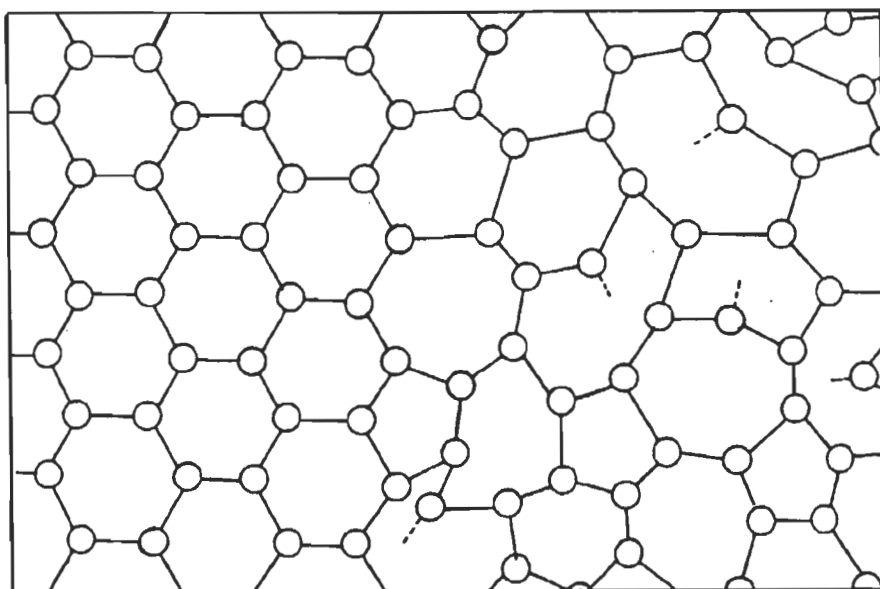


Figure 3.1 : Schéma d'un réseau atomique bi-dimensionnel où l'ordre local (à gauche) et le désordre à longue portée (à droite) sont présents (Elliott, 1989)

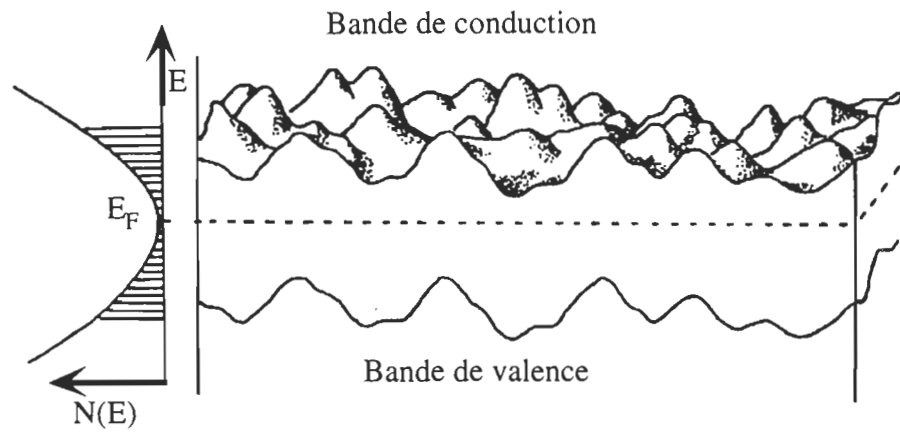


Figure 3.2 : Influence du désordre sur la structure de bande d'un semi-conducteur.
Modèle des "Alpes", Fritzsche (1971)

Le degré de désordre dans un semiconducteur a donc une influence directe sur la structure de bande. Dans un réseau cristallin bien ordonné, les défauts sont tellement faibles qu'ils se présentent selon un ou quelques niveaux énergétiques se trouvant dans la bande interdite. Au fur et à mesure que les défauts augmentent, la densité d'états localisés s'accroît et l'identification de la bande interdite devient difficile. À la limite, lorsque le désordre est total dans le matériau, ce modèle prévoit une disparition complète des états localisés (Marshall *et al.*, 1974). L'illustration de ce modèle est montrée dans la figure 3.3. La figure 3.4 illustre différents modèles ayant été proposés pour expliquer différentes propriétés électroniques des semiconducteurs amorphes. Le modèle de Cohen *et al.*, communément appelé modèle de Cohen-Fritzsche-Ovshinsky, envisage une situation où le désordre dans les matériaux amorphes est tellement élevé que la bande interdite disparaît. Des tentatives ont été effectuées afin d'appliquer ce modèle aux cas de certains matériaux réels, mais, sans grand succès. Cela provient du fait que ce modèle ne tient pas compte de l'ordre à courte portée que l'on rencontre dans la plupart des solides amorphes. Une alternative à ce modèle a été proposée par Mott et Davis (1971). Dans cette théorie, se référer à la figure 3.4, les bandes de conduction et de valence possèdent une queue qui se prolonge dans la bande interdite. La queue a été choisie de façon linéaire afin de faciliter les calculs. Une approche différente a été proposée par le groupe d'Edinburgh, (Marshall et Owen, 1975, 1976; Fisher *et al.*, 1976), se référer à la figure 3.4. Dans ce modèle, la fonction de distribution de la densité d'états localisés présente des maxima bien identifiés. Ces derniers ont été identifiés expérimentalement en leur attribuant les énergies d'activation correspondantes. Ce modèle a été confirmé par l'équipe de Spear dans le cas du silicium amorphe. Cela est illustré dans la figure 3.4 (Madan *et al.*, 1976).

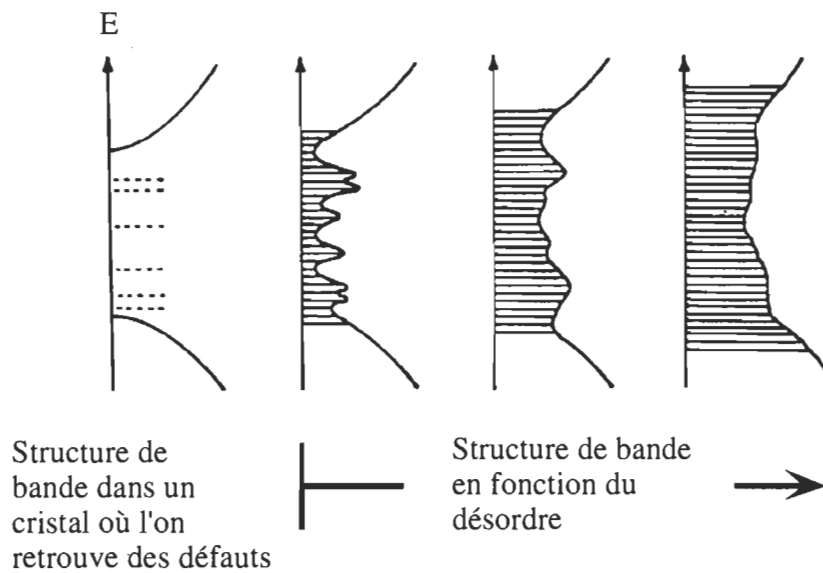


Figure 3.3 : Effet du désordre sur la structure de bande d'un solide (Marshall *et al.*, 1974)

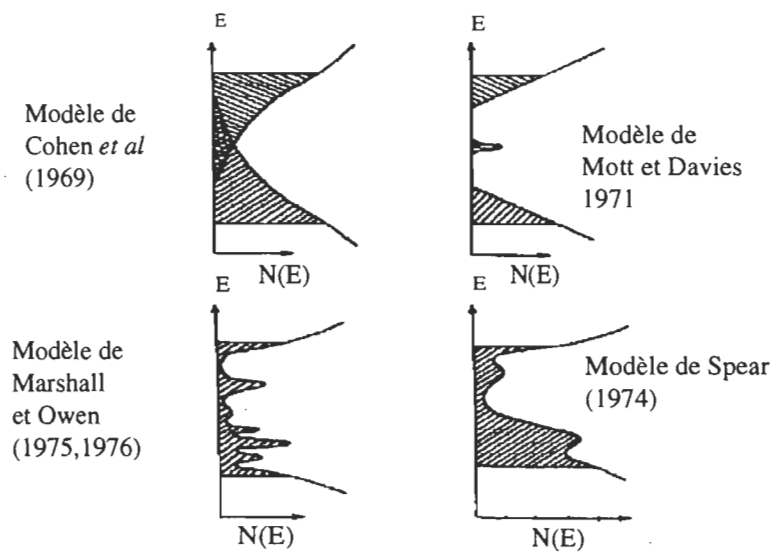


Figure 3.4 : Modèles de structure de bande de matériaux amorphes

3. Transport dispersif et non gaussien

3.1. Analyse du signal de la TDV dans le cas du transport dispersif

L'étude du calcogène binaire, $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ communément appelé arsenure de sélénium amorphe, a révélé certaines anomalies dans ses propriétés physiques, habituellement interprétées dans le cadre de la théorie conventionnelle du transport dans les semiconducteurs (Scharfe, 1970; Pai et Scharfe, 1972). Comme le montre la figure 3.5, nous remarquons que le signal transitoire est dispersif et nous pouvons le décrire à travers trois régions différentes : un signal très rapide sous forme d'un "pic" suivi d'un plateau ayant une certaine pente et finalement une longue queue qui retourne très lentement à zéro. L'expérience a montré que le plateau pouvait disparaître complètement du signal si l'électrode éclairée était en aluminium. Toutes ces constatations ont rendu l'analyse du signal très difficile du fait de l'absence de l'impulsion de courant classique qui présentait un temps de transit bien défini. De manière intuitive, nous pouvons penser que la dispersion du courant serait la conséquence d'une distribution très large des temps de transit correspondant à chacun des porteurs de charge. En d'autres termes, cela revient à dire que le paquet de charges se déforme de façon appréciable au fur et à mesure que les porteurs se déplacent. Toutefois, comme le temps de transit n'est pas bien défini, la distribution du paquet de charges ne peut pas être une gaussienne et par conséquent, la largeur à mi-hauteur n'obéit pas à une évolution en \sqrt{t} . La création d'une nouvelle théorie ou d'un nouveau modèle s'impose donc. Les premières tentatives pour expliquer la dispersion observée dans la forme du courant ont été rapportées en 1971. Marshall et Owen (1971) ainsi que Silver *et al.* (1971) ont proposé un modèle de transport où les porteurs de charge voyagent dans des états délocalisés, de la

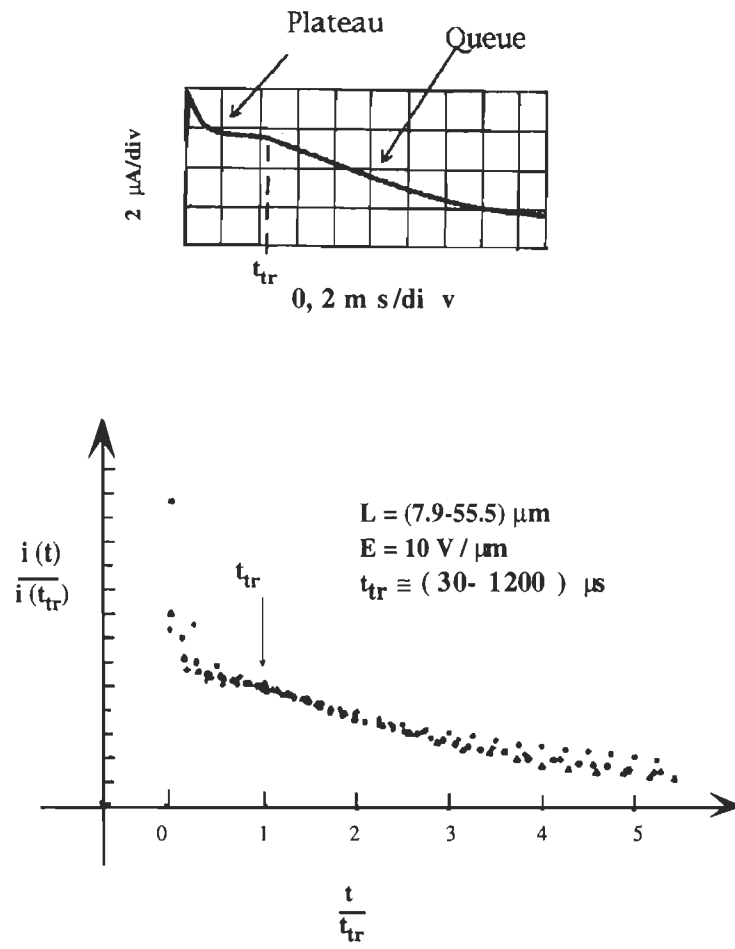


Figure 3.5 : Superposition de transitoires de courant. Le courant et le temps sont normalisés par rapport au temps de transit pour différentes épaisseurs, Scharfe (1970)

bande de conduction ou de la bande de valence, avec la possibilité qu'une proportion de ces charges subisse des événements de piégeage alors qu'une autre n'en subirait pas. Ce mécanisme de conduction a pour conséquence de générer des temps de transit qui diffèrent de façon importante d'un porteur de charge à un autre. Cela expliquerait alors la dispersion constatée dans la forme du courant. Toutefois, ce modèle ne permet pas d'expliquer la caractéristique de l'universalité observée dans la forme du courant lorsque ce dernier et la base de temps sont normalisés par rapport au temps de transit. Nous verrons dans le paragraphe prochain ce que l'on entend par universalité. En 1975, Scher et Montroll ont développé une théorie basée sur les processus stochastiques qu'engendrent les porteurs de charge lors de leur déplacement dans un milieu amorphe (Scher et Montroll, 1975). Cela leur a permis, entre autres, d'expliquer le transport dispersif des porteurs de charge non seulement dans le cas du $a\text{-As}_2\text{Se}_3$, mais aussi pour une large gamme de matériaux amorphes organiques et inorganiques.

3.2. Modèle de Scher-Montroll

Le modèle théorique de Scher-Montroll (SM) décrit le mouvement dynamique d'un paquet de charges effectuant des sauts aléatoires en fonction du temps, en présence d'un champ électrique et d'une frontière absorbante représentée par l'électrode collectrice. Ce modèle ne fait que décrire le mouvement d'un porteur selon une fonction de distribution très étendue. Cette distribution est généralement notée $\Psi(t)$. *Elle englobe les caractéristiques essentielles du transport par sauts en faisant abstraction de son origine microscopique et elle permet en particulier de démontrer la relation superlinéaire existant entre le champ électrique et l'épaisseur de l'échantillon ainsi que l'universalité de la forme du courant. Ces deux*

propriétés sont la conséquence directe de l'échec de la statistique gaussienne dans le cas du transport dispersif. Les paragraphes qui suivront seront consacrés au modèle de transport développé par Scher et Montroll.

Dans la figure 3.6, nous avons repris le même schéma que celui rapporté par Pfister et Scher (1977) où l'on illustre le déplacement par sauts d'une charge à travers une distribution de sites disposés de manière aléatoire. Chaque ligne décrit un taux de transition $W(r)$ où,

$$W(r) = W_0 \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right) \exp\left(\frac{-\Delta}{kT}\right). \quad (3.6)$$

À cause des exponentielles présentes dans l'expression de la fonction $W(r)$, cette dernière devient une mesure très sensible à la distance des intersites, r , de leurs énergies potentielles, Δ , ainsi que de la distribution spatiale de la charge locale, r_0 . Par conséquent, toute fluctuation rencontrée au niveau de r ou de Δ se traduirait par des variations très importantes dans le temps mis par une charge pour sauter d'un site à un autre. *Lorsque les fluctuations sont attribuées à r on parle d'un désordre spatial ou géométrique. Le désordre devient énergétique si les fluctuations sont attribuées à Δ .* La figure 3.6 permet d'illustrer les processus électroniques qui se produisent lors du déplacement de charges dans un système désordonné. À l'instant t_0 , tout juste après l'absorption de la lumière et la séparation de charges, les électrons (ou les trous) prennent place dans des sites distribués selon différents environnements, figure 3.6 a. Certains de ces environnements permettent un déplacement immédiat des porteurs. Cependant, une population très importante de porteurs de charge (porteurs lents) demeurent proches de leur position initiale. À un instant $t > 0$, les charges "rapides" peuvent rencontrer à leur tour des sites qui les retarderont dans leurs mouvements. Si le retard cumulé par les porteurs lents est de l'ordre du temps mis par les

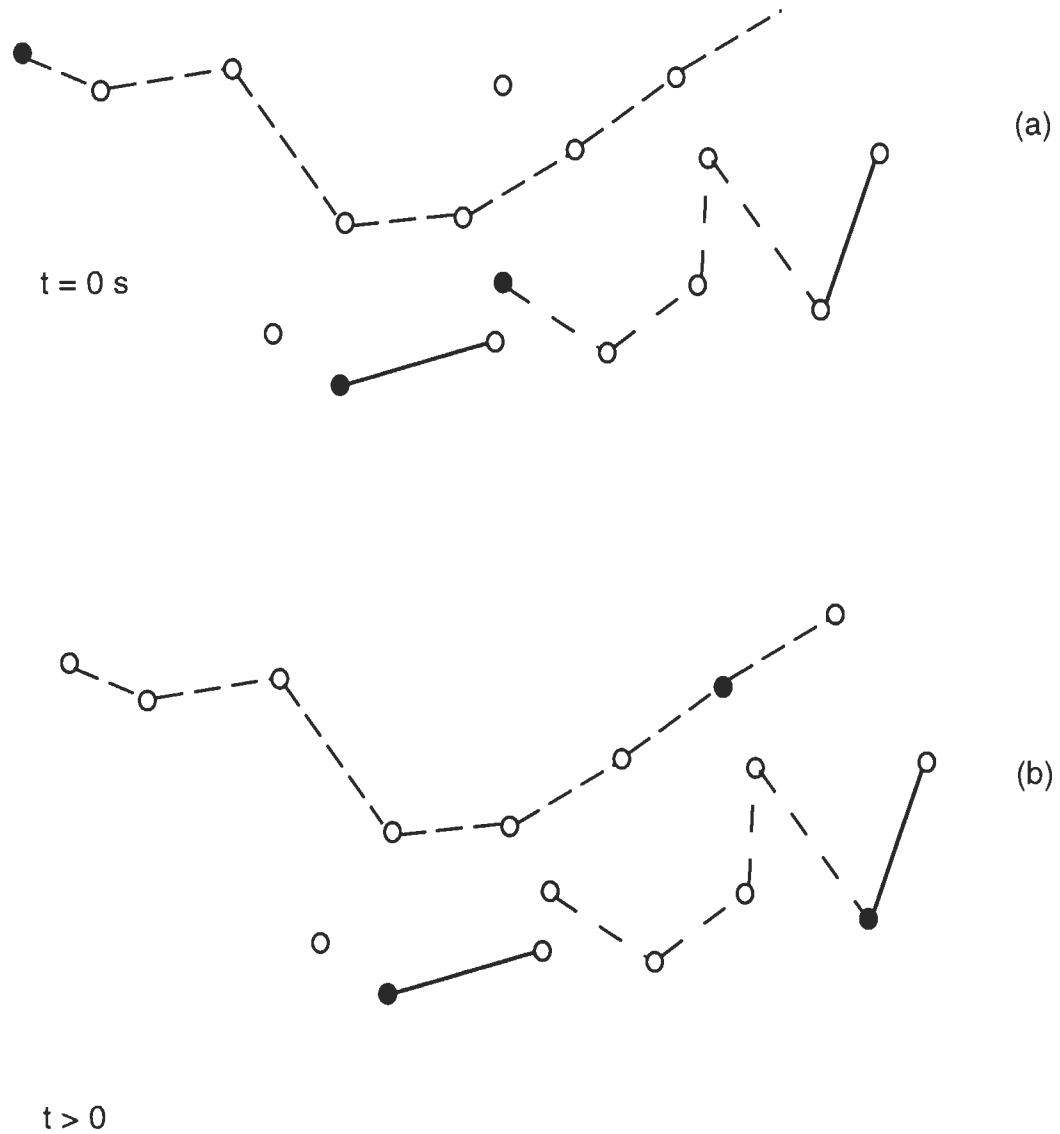


Figure 3.6 : Représentation schématique des sauts des porteurs de charge à travers un réseau aléatoire de sites. (a) La position des porteurs de charge, en cercles pleins, à un instant initial, (b) la position des mêmes porteurs de charge à un instant plus tard. Pfister et Scher (1977)

porteurs rapides pour traverser l'épaisseur de l'échantillon, alors il faudrait s'attendre à ce que les propriétés de propagation du paquet de charges soient très différentes des propriétés usuelles. Cette situation provoque en particulier, une dispersion très prononcée du temps de transit de chacun des porteurs. Cela a pour conséquence de rendre la vitesse du paquet de charges non constante. De plus, comme les porteurs libres seront de plus en plus retardés dans le temps, la vitesse moyenne du paquet de charges :

$$\bar{v} = \sum n_i v_i, \quad (3.7)$$

devient alors une fonction décroissante en fonction du temps. À partir de cette dernière conséquence, nous devrions nous attendre à ce que le courant décroisse en fonction du temps avant même que les premiers porteurs ne soient absorbés par l'électrode collectrice. Le modèle de SM prévoit que la décroissance du courant devient plus rapide lorsque les premières charges touchent l'électrode collectrice. Les calculs montrent que la forme du courant s'exprime de la manière suivante :

$$i(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)} & \text{si } t < t_{tr} \\ t^{-(1+\alpha)} & \text{si } t > t_{tr} \end{cases} \quad \text{avec } 0 < \alpha < 1, \quad (3.8)$$

où α est le paramètre qui mesure la dispersion. Il est relié à la fonction d'onde de recouvrement et à la distance des sauts des porteurs de charge. Lorsque α est égal à un, nous assistons à un ordre cristallin parfait. Par contre, si α est égal à zéro, nous avons un désordre cristallin complet. La représentation log-log du courant en fonction du temps, se traduit par l'intersection de deux droites dont la somme des deux pentes est égale à -2. Le

point d'intersection de ces deux droites représente le temps de transit. Les calculs montrent que ce dernier peut s'exprimer de la manière suivante :

$$t_{tr} \propto \left(\frac{L}{\bar{l}(E)r} \right)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (3.9)$$

où $\bar{l}(E)$ représente la distance moyenne qu'une charge effectue lors d'un saut en présence du champ électrique externe. En supposant, comme première approximation, que $\bar{l}(E) \propto E$, nous obtenons :

$$t_{tr} \propto \left(\frac{L}{E} \right)^{\frac{1}{\alpha}}. \quad (3.10)$$

Ainsi, nous remarquons que t_{tr} varie de façon superlinéaire en fonction de L si E est constant et inversement. En se rappelant que la mobilité est reliée au temps de transit par la relation 2.8, nous obtenons alors la relation de proportionnalité suivante :

$$\mu \propto \left(\frac{L}{E} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}. \quad (3.11)$$

Cette dernière relation nous apprend que la mobilité selon la théorie de Scher et Montroll, n'est plus une constante intrinsèque au matériau. La mobilité est plutôt un paramètre qui dépend de l'épaisseur, du champ électrique appliqué et du paramètre α . Pour conclure cette section, mentionnons que le résultat le plus surprenant du transport dispersif de Scher et Montroll réside dans l'universalité de la forme du courant lorsque ce dernier et la base de temps sont normalisés par rapport au temps de transit. Cette universalité est valide quelles

que soient les conditions expérimentales dans lesquelles se trouve l'échantillon. D'un point de vue microscopique, Scher et Montroll expliquent leur modèle de transport en se basant sur le désordre géométrique. En effet, comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, le désordre spatial provoque la création d'états localisés dans la bande interdite. Selon Scher et Montroll, le transport des porteurs de charge s'effectue par effet tunnel à travers les différents états localisés. La dispersion observée dans le transport prend son origine dans l'irrégularité spatiale que les porteurs de charge rencontrent lors de leurs sauts entre les différents états localisés (Tiedje, 1984).

Scharfe fut le premier auteur ayant mis en évidence l'universalité de la forme du courant dans le cas du α -As₂Se₃ (Scharfe, 1970). D'ailleurs, son analyse des résultats expérimentaux a été sans aucun doute une inspiration pour Scher et Montroll. En effet, comme le montre la figure 3.5, Scharfe a pu montrer qualitativement l'universalité de la forme du courant lorsque ce dernier et la base de temps sont normalisés par rapport au temps de transit. Cela a été observé quel que soit le champ électrique appliqué et l'épaisseur de l'échantillon. Un autre aspect remarquable de l'analyse de Scharfe est la linéarité obtenue, dans une représentation log-log, de t_{tr}^{-1} en fonction de E et de L^{-1} . La pente de cette droite est pratiquement égale à 2, ce qui correspond au paramètre d'ordre prévu par le modèle de SM, soit $\alpha = 0,5$. Une autre analyse révélatrice de la validité du modèle de Scher et Montroll a été rapportée par Pfister (Pfister, 1974). Le travail a été repris sur l'As₂Se₃ en mesurant le courant transitoire à différentes pressions. Encore une fois, l'universalité de la forme du courant a été observée dans une représentation logarithmique, i.e. $\log(i(t)/i(t_{tr}))$ vs $\log(t/t_{tr})$. Les résultats expérimentaux de la figure 3.7, montrent clairement deux droites avec des pentes respectives de -0,55 et -1,45. Ces valeurs sont en parfait accord avec le modèle de SM car leur somme est égale à -2, dans ce cas $\alpha = 0,45$. D'autres travaux en accord avec la théorie de SM ont été

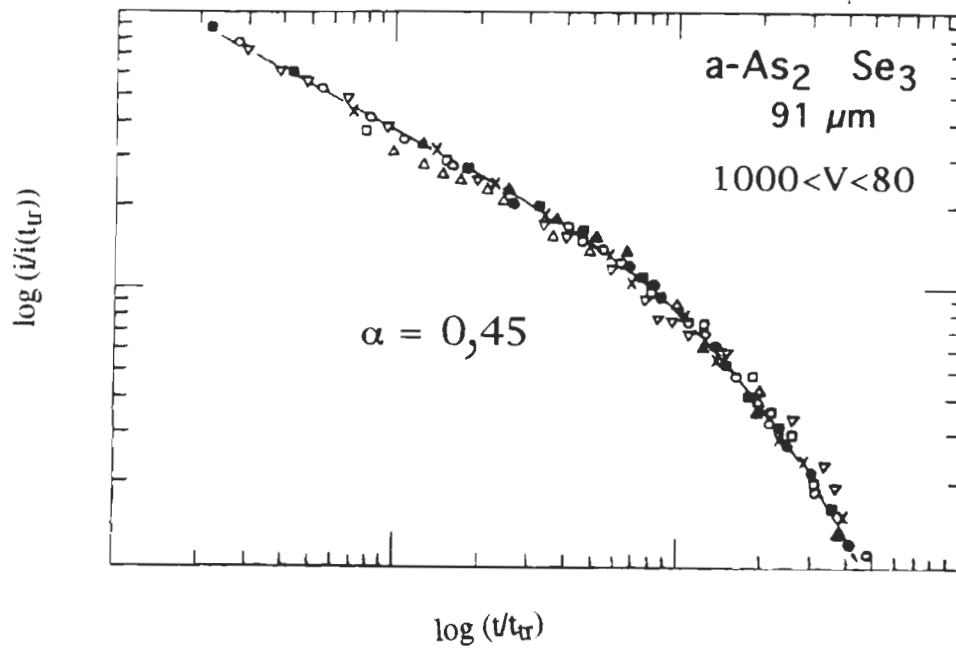


Figure 3.7 : Représentation $\log(i/i(t_{tr})) - \log(t/t_{tr})$ pour différents champs électriques appliqués. La courbe en trait plain correspond au calcul théorique selon le modèle de Scher-Montroll. Scher et Montroll (1975)

rapportés dans le cas des matériaux organiques tel que le complexe à transfert de charge, le PVK-TNF (Gill, 1972; N.B. l'analyse a été reprise par Scher et Montroll, 1975). Les résultats rapportés par Gill (1972) ont permis de montrer, entre autre, que le transport s'effectue réellement par sauts. En effet, en faisant varier la concentration du TNF dans le PVK l'auteur a montré que la mobilité varie de façon exponentielle en fonction de la distance de séparation entre les molécules de TNF. Le tableau 3.1 résume l'ensemble des travaux ayant été interprétés dans le cadre de la théorie de SM.

Tableau 3.1 : Résumé des différents travaux ayant été interprétés dans le cadre de la théorie de Scher et Montroll

Matériau	Références	α_I	α_2	α_E	α_L
As ₂ Se ₃	Scharfe 1970			0,5	
	Pfister 1974	0,45	0,45		
	Scher et Montroll 1975			0,45	0,45
TNF-PVK	Gill ² , 1972	0,8	0,8		

3.3. Modèle de bande limité par les pièges : interaction bande de conduction - pièges

Le modèle de SM tel qu'il a été décrit jusqu'à maintenant a montré des faiblesses pour expliquer le transport dans certains matériaux. Le transport des trous dans le cas du sélénium amorphe en est un exemple. En effet, Marshall et Owen (1972) ainsi que Pfister (1976) ont montré que l'effet de la température pouvait avoir des conséquences draconiennes sur le degré de dispersion. En se référant à la figure 3.8, nous remarquons que lorsque l'on effectue des mesures à haute température, l'impulsion de courant présente une forme

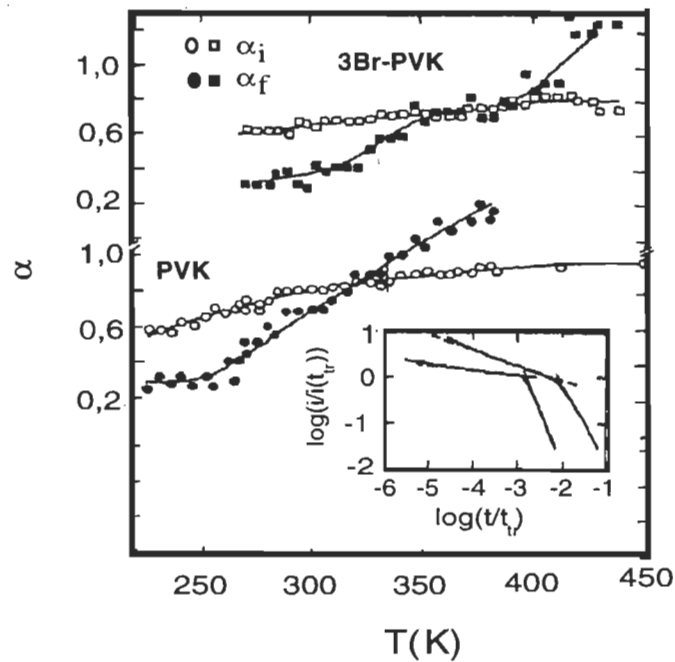
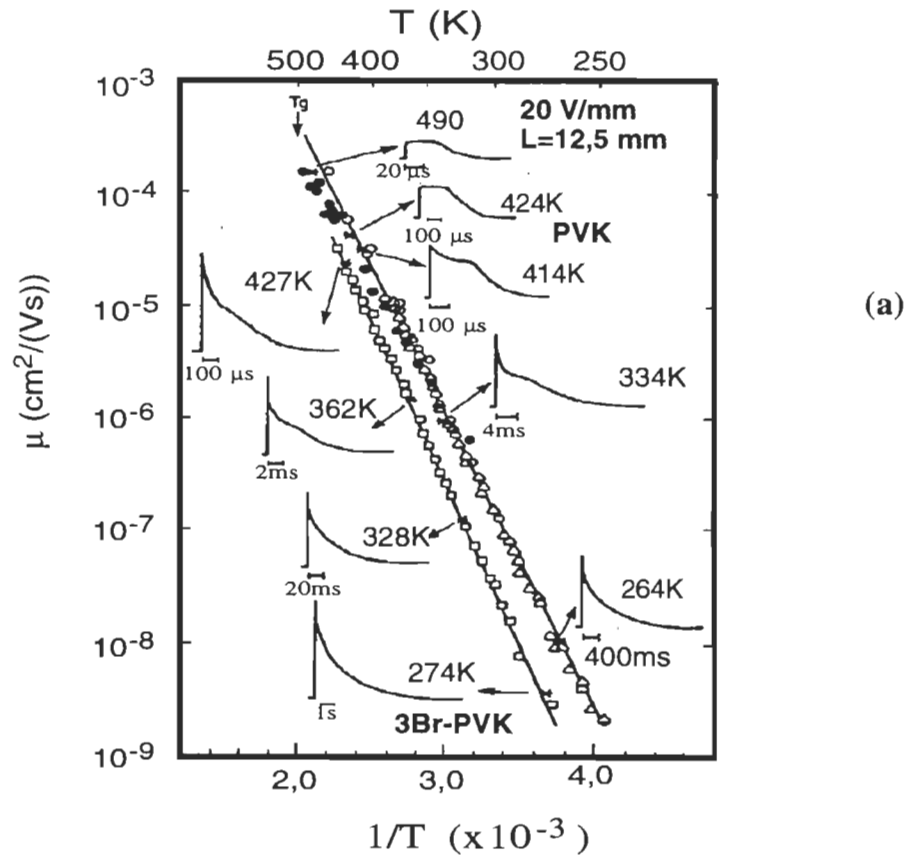


Figure 3.8 : (a) Variation semilogarithmique de la mobilité en fonction de l'inverse de la température. Cette figure montre aussi l'effet de la température sur la forme du courant transitoire, ce qui provoque la variation du paramètre α en fonction de la température (b). Pfister et Griffiths (1978).

conventionnelle où le temps de transit est bien défini. Toutefois, à mesure que la température diminue, la forme du courant devient de plus en plus dispersive et à la limite, lorsque la température est de 150 K, il devient impossible d'identifier le temps de transit sans passer par une représentation log-log. De plus, nous pouvons facilement remarquer que les pentes situées de part et d'autre du temps de transit changent en fonction de la température. Cela montre que $\alpha(t < t_{tr})$ est différent de $\alpha(t > t_{tr})$. Par conséquent, l'universalité de la forme du courant en fonction de la température ne peut être valide dans ce cas.

Plusieurs travaux se sont succédé par la suite démontrant tous un désaccord entre les données expérimentales et les prédictions de la théorie de Scher et Montroll; et cela, même dans le cas du As_2Se_3 . Comme le montre la figure 3.9, les paramètres α_1 et α_2 dépendent de la température à un point tel que la condition de Scher et Montroll voulant que α soit compris entre 0 et 1 est violée (Marshall, 1983). Cela est particulièrement vrai dans le cas de α_2 . En effet, selon la figure 3.9 on constate que α_2 peut prendre des valeurs qui excèdent l'unité. Ainsi, même l'interprétation physique du paramètre α perd son sens. Rappelons que α était relié au concept de l'ordre et du désordre du réseau atomique d'un matériau donné. On passe d'un réseau ordonné lorsque $\alpha = 1$ à un réseau de plus en plus désordonné lorsque α tend vers zéro.

Comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, le modèle de SM a été développé pour expliquer la dispersion observée dans une impulsion de courant en faisant abstraction de son origine microscopique. Tout mécanisme pouvant générer une distribution assez large, $\Psi(t)$, d'événements dans le temps, donne naissance à un transport dispersif (Scher et Montroll, 1975; Pfister et Scher, 1978). Comment peut-on donc identifier le (ou les) mécanisme(s) microscopique(s) mis en jeu lors d'un déplacement de charges dans un

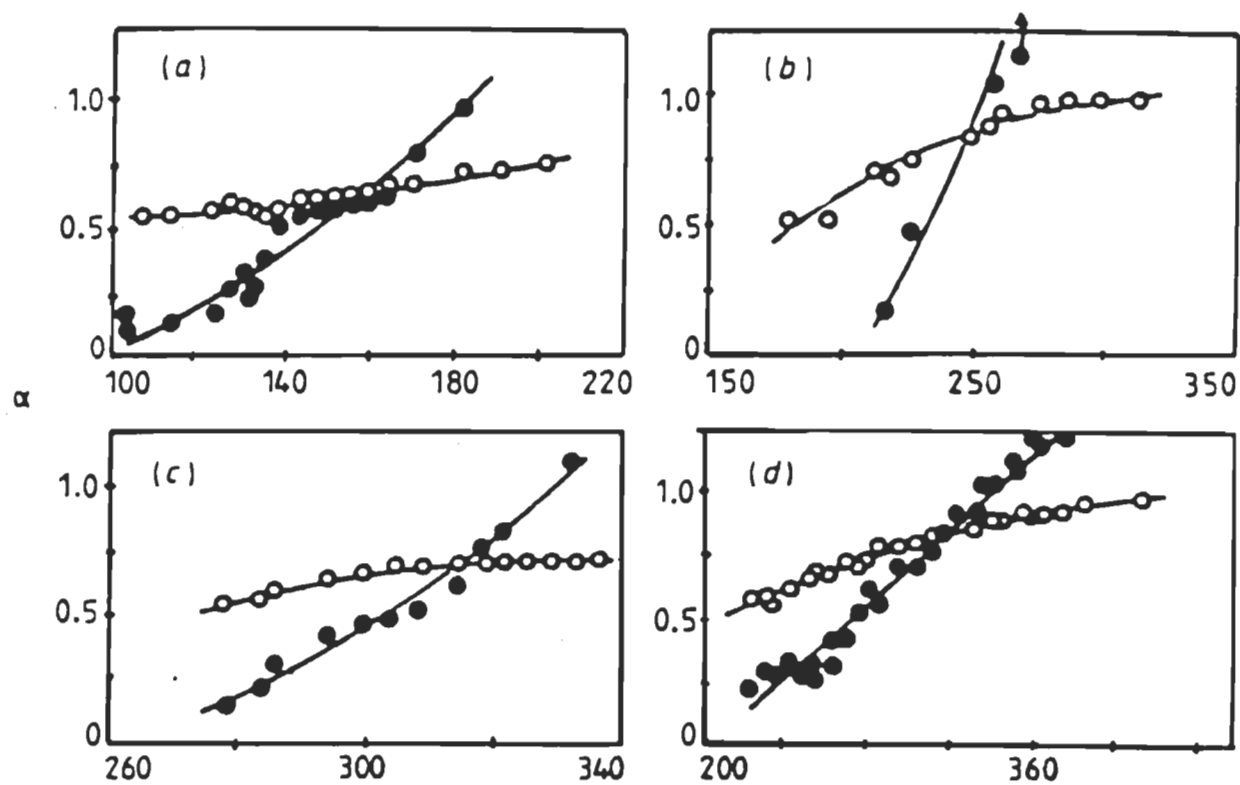


Figure 3.9 : Variation du paramètre α en fonction de la température pour différents matériaux : a-Se (a), a-Si (b), a-As₂Se₃ (c), PVK (d). $\circ \alpha_1$, $\bullet \alpha_2$
Marshall (1983)

solide amorphe ? Le transport par sauts, selon l'interprétation de Scher et Montroll, était très défendu par Pfister (1976), Pfister et Scher (1977, 1978) ainsi que Pfister et Griffiths (1978). Cependant, la controverse grandissait et une autre théorie permettant d'expliquer le transport dans les matériaux amorphes à l'aide du modèle de bandes en présence de phénomènes de piégeage multiple paraissait plausible.

Plusieurs articles théoriques traitant du modèle de bande en présence de phénomènes de piégeage ont été publiés en 1977. Tous ces travaux montrent que le transport peut devenir dispersif si l'on suppose que les déplacements des porteurs de charge, dans la bande appropriée, sont retardés par des pièges dont la durée de relâchement est équivalente au temps de transit. Marshall (1977 a, b) ainsi que Silver et Cohen (1977) ont exploré le problème en utilisant la technique de Monte Carlo. Le principe de cette technique est relativement simple. Le déplacement d'un porteur d'un site à un autre ainsi que son relâchement d'un piège sont modulés par des fonctions qui génèrent des nombres aléatoires.

Différentes distributions de pièges ont été étudiées mais celle qui a connu le plus de succès pour interpréter les résultats expérimentaux est la distribution exponentielle. Schmidlin (1977a, b, 1980) et Noolandi (1977a, b) ont utilisé quant à eux une démarche analytique. Les deux auteurs ont démontré théoriquement l'équivalence entre le modèle de SM et le piégeage multiple. Cela a été réalisé en résolvant l'équation généralisée du transport linéaire d'une densité de charges libres qui interagissent avec différents niveaux de piège. Les deux auteurs ont utilisé la transformée de Laplace pour résoudre leurs équations respectives en supposant que la densité d'états prend une forme exponentielle. En comparant son modèle aux résultats expérimentaux, Noolandi a pu interpréter le transport des trous dans le sélénium amorphe en résolvant le système d'équations qui régit les phénomènes de piégeage en

supposant seulement trois niveaux de pièges. Dans ce dernier mécanisme le mouvement du paquet de charges se passe dans une bande de conduction très étroite où la mobilité de chacun des porteurs est sujette à des processus de piégeage et de relâchement, selon la loi de Boltzmann, à partir d'une distribution exponentielle d'états localisés situés en dessous de la bande de conduction (Haarer, 1990). Dans ce modèle, on néglige l'interaction entre les différents niveaux de piège. La mobilité des porteurs libres est celle qu'ils prennent dans leur bande de transport. Dans ce modèle, la dispersion du transport apparaît lorsque le temps de relâchement de chacun des états localisés devient comparable à celui du temps de transit. Cela devient plus prononcé si l'on abaisse la température. En effet, comme la probabilité de relâchement d'un piège est proportionnelle à $\exp(-\epsilon/kT)$ alors il devient facile de constater que cette dernière tend vers des valeurs proches de zéro au fur et à mesure que la température est élevée. Cela rend le temps de relâchement de plus en plus comparable au temps de transit, d'où le mode dispersif du transport. La conséquence principale de ce mécanisme est la transition du transport du mode gaussien à haute température au mode dispersif à basse température. Cela se manifeste par la variation du coefficient d'ordre en fonction de la température. Les travaux de Schmidlin (1977 a, b) et de Noolandi (1977a, b) ont montré que cette variation suit la relation suivante :

$$\boxed{\alpha(T) = \frac{T}{T_0}}, \quad (3.12)$$

où T_0 est la température caractéristique. Elle représente la largeur caractéristique de la distribution exponentielle des états localisés. Il est important de noter que le modèle de piégeage multiple tel que décrit par Schmidlin et Noolandi prévoit que $\alpha(t < t_{tr})$, α_i , est égal à $\alpha(t > t_{tr})$, α_f . Le modèle de piégeage multiple a été appliqué pour interpréter le transport des porteurs de charge dans le cas du silicium amorphe hydrogéné, a-Si : H, (Tiedje *et al.*,

1980, 1984). Cependant, cette théorie a montré certaines faiblesses pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Notamment, ce modèle ne permet pas de bien expliquer pourquoi α_i et α_f ne varient pas de la même manière comme cela est prévu par la relation (3.12). De plus, la variation de chacun des paramètres, α_i et α_f , n'obéit pas à la linéarité envisagée par le modèle. Cela a été rapporté par plusieurs auteurs (Pfister et Griffiths (1978), Pfister et Scher (1978), Tiedje *et al.* (1981)). Différents modèles ont été alors proposés pour tenter d'expliquer la variation de α_i et α_f en fonction de la température. Certains auteurs ont attribué le désaccord entre l'expérience et la théorie à la forme exponentielle de la densité d'état (Marshall (1977), Marshall (1983), Michiel *et al.* (1985), Marshall *et al.* (1986), Vanderhagen (1988), Nebel et Bauer (1989)).

Comme nous pouvons le constater, les modèles théoriques exposés jusque là, ont tous échoué pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux concernant le transport des porteurs de charge dans tous les semiconducteurs amorphes. Cet échec d'une théorie globalisante, est probablement dû à un manque de considérations physiques liées aux interactions intermoléculaires. Faudrait-il peut-être, dans un premier temps, élaborer des modèles qui se limitent à expliquer le transport dans certains semiconducteurs amorphes ayant des propriétés physico-chimico-structurelles similaires. Dans la section prochaine, nous verrons comment Bäessler et ses collaborateurs ont pu expliquer de façon très satisfaisante, le transport des porteurs de charge dans la catégorie des semiconducteurs organiques amorphes.

4. Transport gaussien et non dispersif : Cas des matériaux organiques amorphes.

4.1. Problématique

La largeur de la bande de conduction et de la bande de valence est très étroite lorsque les interactions intermoléculaires sont faibles. Cela est généralement le cas des cristaux organiques lorsque ces interactions sont de type van der Waals. La largeur typique de ces bandes est de l'ordre de 10 meV (Silinsh, 1970). Le transport dans ce type de matériaux peut encore être interprété dans le cadre de la théorie des bandes. Lorsque l'on utilise des procédés de fabrication moins coûteux, comme l'évaporation de solvant, on obtient des matériaux qui présentent des fluctuations de leur énergie potentielle intermoléculaire. Cela conduit vers des irrégularités spatiales de l'arrangement moléculaire. Nous obtenons ainsi des matériaux amorphes où sont présents, tant le désordre spatial qu'énergétique. Cependant, il arrive qu'on obtienne une structure polycristalline lorsque la masse moléculaire est faible. La taille de ces cristaux dépend du taux d'évaporation du solvant et de la tendance de cristallisation du matériau. La sublimation des matériaux organiques est une autre technique de déposition couramment utilisée. Sous certaines conditions expérimentales, du taux d'évaporation des molécules et de la température du substrat, nous parvenons à contrôler plus ou moins le degré de désordre de la structure du matériau. Toutefois, il est important de noter que la structure globale du matériau demeure amorphe. Il est donc important que l'optimisation des caractéristiques spécifiques d'un matériau donné se fasse avec une attention particulière au degré de désordre présent dans la structure du matériau.

Tous les chercheurs qui travaillent dans le domaine du transport électronique dans les matériaux organiques amorphes, s'entendent pour affirmer que les porteurs de charge se

déplacent par sauts d'un site à un autre (Abkowitz, 1992; Schein, 1988; Shein *et al.*, 1989; Mack *et al.*, 1989; Bäessler, 1984; Pai *et al.*, 1984 a, b; Bäessler, 1993). D'un point de vue chimique, ce mode de transport est un processus redox faisant intervenir des molécules identiques; d'un point de vue physique, le processus microscopique régissant le transport est relativement plus complexe. On se pose généralement la question suivante : le désordre local joue-t-il un rôle de premier ou de second ordre dans la caractérisation du transfert de charge d'un site à un autre ? La réponse à cette question suscite encore beaucoup de débats et de controverses. *Comme nous l'avons constaté plus haut, le modèle de Scher et Montroll considère que le désordre joue un rôle de premier plan. Le modèle de Bäessler, que nous décrirons dans le sous chapitre suivant, en est un autre. Les théories qui supposent que le désordre est d'une importance secondaire dans le transport gravitent généralement autour du modèle des polarons* (Holstein, 1959; Spear, 1974; Schein et Mack, 1988; Mack *et al.*, 1988; Schein *et al.*, 1990; Schein, 1992). Pour élucider la différence fondamentale entre ces deux écoles de pensée, il est important de se situer à l'échelle moléculaire afin de comprendre comment se font les déplacements d'un porteur de charge à travers une molécule (intramoléculaire), et d'une molécule à une autre (intermoléculaire).

Lorsque le couplage entre le porteur de charge et son environnement immédiat est élevé, on assiste à un changement conformationnel (des) ou de la molécule (s) concernée (s). Très souvent, il en résulte une forte interaction entre la charge et un des modes vibrationnels de la molécule. Le système ainsi formé constitue une nouvelle particule que l'on nomme polaron. Le déplacement d'un polaron d'un site à un autre se traduit par le déplacement du porteur de charge tout en étant accompagné par le changement conformationnel qu'il a provoqué. En pratique, les processus intra- et intermoléculaires sont caractérisés par rapport à leur énergie d'activation. Dans le cas du modèle de Bäessler, cela correspond aux sauts qu'un

porteur de charge effectue pour surmonter la différence d'énergie résultant du désordre énergétique statique entre les différents sites. Dans le cas du modèle des polarons, l'énergie d'activation est attribuée à l'énergie de déformation de la conformation électronique suite à l'oxydation ou à la réduction de la molécule mise en jeu dans le processus du transport. Cela est généralement étudié à l'aide d'un observable macroscopique que l'on caractérise en fonction du champ électrique et de la température. De façon générale, la mobilité représente l'observable idéal pour étudier les processus que nous venons de mentionner.

4.2. Théorie du désordre (modèle de Bäessler et collaborateurs)

Le modèle de l'équipe de Bäessler a été développé spécifiquement dans le but d'interpréter le transport électronique dans les solides organiques. L'inspiration de Bäessler et de ses collaborateurs vient principalement de l'analyse qu'ils ont effectuée sur les données spectroscopiques de certains matériaux organiques obtenus par la méthode d'évaporation. Ainsi, en analysant le profil de la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$, dans le cas des polymères (Rokwitz et Bäessler, 1982) et dans le cas de certains matériaux vitreux dopés avec des chromophores (Elschner et Bäessler, 1987), les auteurs ont constaté que cette bande s'élargit et prend la forme d'une distribution gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 0,1 eV (se référer à la figure 3.10). Les auteurs attribuent l'élargissement de cette bande au désordre spatial et énergétique existant entre les différentes molécules qui constituent le matériau. *L'origine du désordre énergétique provient des fluctuations des potentiels intermoléculaires dipôle-dipôle et ion-dipôle (Borsenberger et al., 1991; Borsenberger et Bäessler, 1991; Pautmeier et al., 1991; Borsenberger, 1990) alors que le désordre spatial résulte de la méthode de préparation des échantillons qui, mentionnons-le, n'assure pas une*

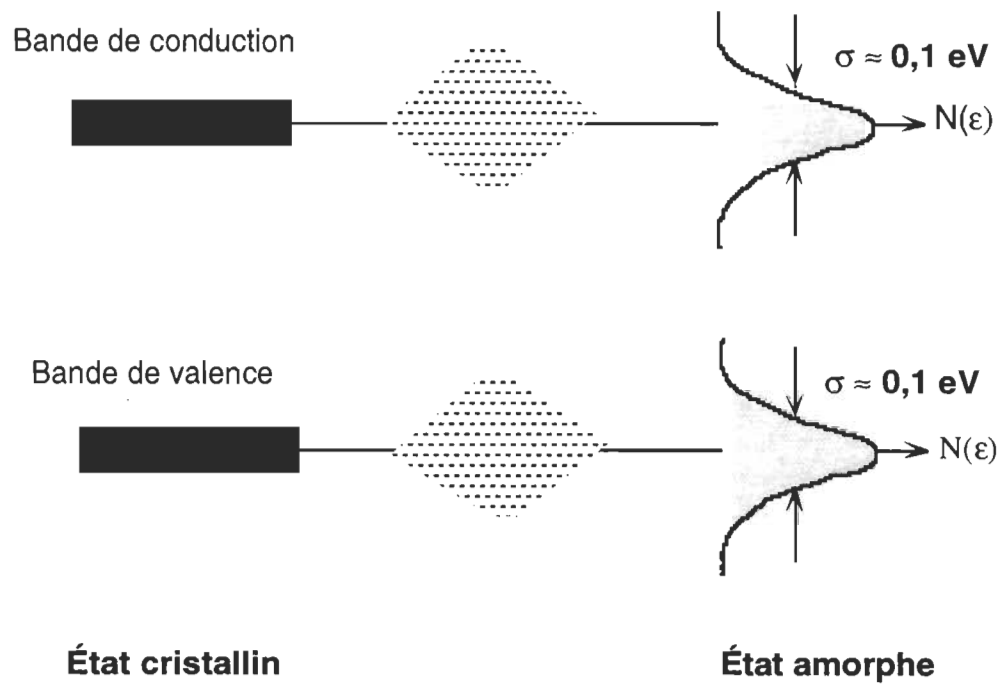


Figure 3.10 : Représentation énergétique du modèle de Bässler

(Silinsh, 1980; Bässler, 1981)

structure cristalline bien ordonnée. En se basant sur ces observations expérimentales, l'équipe de Bäessler a établi un modèle de transport où les porteurs de charge voyagent par sauts à l'intérieur d'une distribution gaussienne d'états localisés. En effet, des calculs très simples montrent que *lorsque les fluctuations relatives $\frac{\Delta R_{ij}}{a}$ sont supérieures à 10^{-3} , les bandes de valence et de conduction perdent leur confinement pour devenir des distributions gaussiennes d'états localisés* comme cela est illustré dans la figure précédente (Bäessler, 1981).

À travers chacune des distributions, les porteurs de charge se déplacent par sauts d'un site à un autre selon une fréquence V_{ij} , que les auteurs décrivent à l'aide du modèle de Miller-Abrahams (1960). Dans ce modèle, la fréquence de transition V_{ij} , résulte du produit de la fréquence de relâchement, V_o , de la fonction d'onde de recouvrement, $\exp(-\Gamma_{ij}a^{-1}R_{ij})$ et du facteur de Boltzmann, $\exp(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{kT})$. L'équation régissant ce modèle s'écrit donc de la manière suivante :

$$v_{ij} = v_o \exp(-\Gamma_{ij} \frac{\Delta R_{ij}}{a}) \begin{cases} \exp(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{kT}) & \text{si } \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1 & \text{si } \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases}, \quad (3.13)$$

L'application d'un champ électrique externe, E , affecte le facteur de Boltzmann. En effet, la barrière de potentiel entre les sites i et j s'abaisse d'un facteur égal à $eE(x_j - x_i)$. Ainsi, sous l'effet d'un champ électrique externe, la fréquence de transition V_{ij} devient :

$$v_{ij} = v_o \exp(-\Gamma_{ij} \frac{\Delta R_{ij}}{a}) \begin{cases} \exp(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i - eE(x_j - x_i)}{kT}) & \text{si } \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1 & \text{si } \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases}. \quad (3.14)$$

Notons que l'application d'un champ électrique externe n'accélère pas le mouvement de la charge lorsque cette dernière subit une transition vers le bas, $\epsilon_j < \epsilon_i$. L'interprétation des différents paramètres introduits dans l'équation précédente se lit de la manière suivante : Γ_{ij} est un paramètre sans dimension qui caractérise la fonction d'onde de recouvrement, il est égal à $2\gamma_{ij} a$. Ce paramètre permet de mesurer les échanges électroniques résultants de l'interaction entre deux sites i et j séparés par une distance ΔR_{ij} . Afin de simuler le désordre spatial entre les différents sites, l'équipe de Bäessler propose que le paramètre Γ_{ij} soit la superposition de deux fonctions indépendantes, Γ_i et Γ_j ($\Gamma_{ij} = \Gamma_i + \Gamma_j$). Leurs valeurs sont choisies de façon aléatoire et non corrélées à partir de la distribution gaussienne suivante :

$$g(\Gamma) = \frac{1}{\delta_\Gamma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\Gamma - \Gamma_0)^2}{2\delta_\Gamma^2}\right), \quad (3.15)$$

où δ_Γ représente la variance de cette distribution. La variance de la fonction de distribution Γ_{ij} est Σ . Cette dernière est reliée à δ_Γ par la relation $\Sigma = \delta_\Gamma \sqrt{2}$. *Physiquement, Σ représente une mesure reflétant le désordre spatial. L'origine microscopique de ce dernier réside dans les fluctuations aléatoires observées, soit entre les interstices, soit entre les fonctions d'onde de recouvrement rencontrées lorsque l'orientation mutuelle de molécules non sphériques adjacentes varie. Notons toutefois, que le paramètre Σ ne représente pas une image directe de la structure microscopique. Par contre, le désordre énergétique existant à l'échelle microscopique peut être caractérisé directement à l'aide du paramètre $\hat{\sigma}$, ce dernier étant égal à $\frac{\sigma}{kT}$, où σ représente la déviation standard de la distribution gaussienne qui permet le choix énergétique des différents sites de transport. Cette distribution est généralement donnée par la relation suivante :*

$$\rho(\epsilon) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.16)$$

Il est malheureusement presque impossible d'obtenir des solutions analytiques au problème de transport par sauts dans des systèmes organiques amorphes lorsque la densité d'états est représentée par une distribution gaussienne. La seule théorie analytique valable que l'on trouve dans la littérature est celle de Movaghar et ses collaborateurs (1986). Malheureusement, la solution obtenue par cette théorie est très complexe et ne permet pas une exploitation directe des données expérimentales. Afin de contourner cette difficulté, Bäessler et ses collaborateurs ont développé un algorithme basé sur la technique de Monte Carlo afin de simuler une expérience de temps de vol. Cette méthode permet un contrôle complet des conditions expérimentales et de tous les paramètres physiques d'un échantillon "théorique" donné. Une expérience idéale de ce type permet de vérifier l'influence de chacun des paramètres physiques sur l'observable expérimentale obtenue. Cette approche permet aussi, lorsque les principes physiques sont similaires, de vérifier les différentes approximations effectuées lors d'un traitement analytique. L'algorithme de Monte-Carlo est relativement simple. Il est généralement décrit de la manière suivante.

La probabilité, P_{ij} , pour qu'une charge passe du site i au site j est donnée par la relation suivante :

$$P_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sum_{i \neq j} v_{ij}}. \quad (3.17)$$

Le site j , vers lequel la charge effectuera son prochain saut, est déterminé à partir d'une distribution uniforme. Le temps requis pour effectuer ce saut est calculé de la manière suivante :

$$t_{ij} = \frac{l}{\sum_{l \neq i} v_{il}} x_{ei}, \quad (3.18)$$

où x_{ei} est un nombre aléatoire choisi à partir d'une distribution exponentielle. La procédure de calcul est répétée lorsque la particule atteint le site j . Un autre site est ensuite choisi jusqu'à ce que la particule arrive à la frontière. Cet algorithme permet, lorsque l'on intègre par rapport à toutes les particules et à tous les sites visités, de générer le courant transitoire créé par le déplacement d'un paquet de charges. Le programme de calcul permet de mettre en mémoire le déplacement moyen, $\langle x \rangle$, la vitesse moyenne, $\langle v \rangle$, et le nombre de sites nouvellement visités. À partir de ces paramètres, des simulations numériques sont ainsi réalisées afin d'analyser la forme du signal, $i(t)$ et la mobilité d'entraînement par rapport aux paramètres reliés à l'ordre énergétique, $\hat{\sigma}$, et l'ordre géométrique, Σ , tout en faisant varier la température et le champ électrique appliqué.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'application d'un champ électrique externe abaisse la barrière de potentiel qu'un porteur de charge doit franchir pour passer d'un site à un autre. Par conséquent, cela aura un effet direct sur la variation de la mobilité par rapport au champ électrique appliqué. De plus, comme le facteur de Boltzmann intervient dans l'équation (3.14), il faut s'attendre à ce que la mobilité dépende aussi de la température de l'échantillon. Il sera donc important de caractériser la réponse de la mobilité par rapport au champ électrique et à la température pour différentes configurations de l'ordre géométrique, Σ et de l'ordre énergétique, $\hat{\sigma}$.

La figure 3.11 montre, sur une échelle semi-logarithmique, la variation de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique appliqué. En analysant sommairement cette

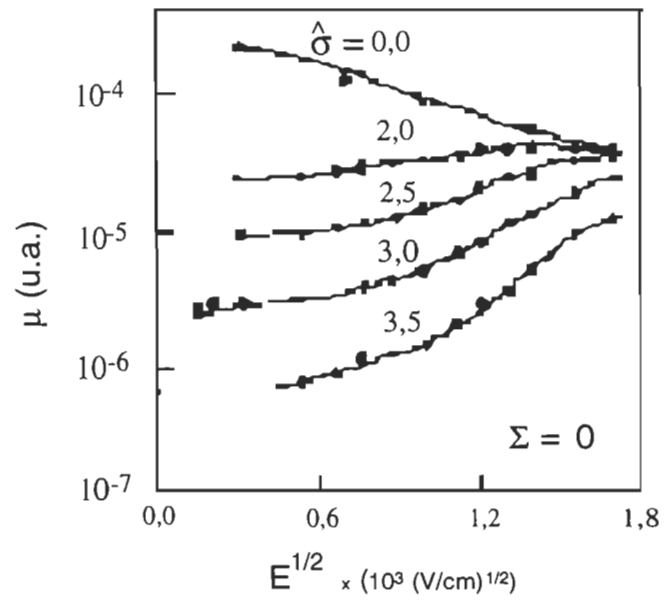


Figure 3.11 : Représentation semi-logarithmique de la variation de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique pour différentes valeurs de $\hat{\sigma}$. $\Sigma=0$

courbe, nous constatons que la mobilité varie de façon décroissante par rapport au champ électrique appliqué lorsque les désordres, spatial et énergétique, sont nuls. Cette situation correspond à un système où tous les sites sont au même niveau d'énergie. Autrement dit, les barrières de potentiel n'existent plus et par conséquent, le champ électrique n'a plus d'influence sur la fréquence de transition entre les différents sites. La décroissance de la mobilité, par rapport au champ électrique, correspond tout simplement à l'effet de saturation. La figure illustre aussi que la mobilité diminue lorsque le désordre énergétique augmente. Par contre, la pente de la mobilité croît au fur et à mesure que le désordre énergétique augmente et à la limite des champs élevés, la mobilité peut se décrire selon la relation $\ln(\mu) = S\sqrt{E}$ rappelant ainsi le comportement de Poole-Frenckel (Frenckel, 1938). Le signe de la pente S dépend du paramètre $\hat{\sigma}$. Le comportement de la mobilité que nous venons de montrer est en accord avec la théorie analytique de Movaghar et ses collaborateurs (1990). En effet, ces derniers auteurs ont établi que la variation de la mobilité, par rapport au champ électrique, suit la relation $\ln(\mu) \propto E^n$ où n dépend du choix de la densité d'états.

Lorsque le désordre est purement spatial, les simulations montrent que la mobilité croît avec le désordre spatial. Cependant, peu importe la valeur de Σ , la mobilité décroît avec l'accroissement du champ électrique. Ce résultat est montré dans la figure 3.12. Dans le cas des matériaux réels, nous assistons souvent à une situation où le désordre spatial et énergétique sont présents. Ainsi, l'équipe de Bäessler a effectué des simulations où l'on superpose un désordre énergétique équivalent à $\hat{\sigma}=3$ à différents degrés de désordre spatial. Le résultat est illustré dans la figure 3.13. Cette dernière illustre trois caractéristiques principales du modèle de Bäessler : une augmentation du désordre spatial s'accompagne par, (i) une augmentation de la mobilité et cela de façon indépendante du champ électrique, (ii) une augmentation de la mobilité lorsque l'on diminue le champ électrique dans

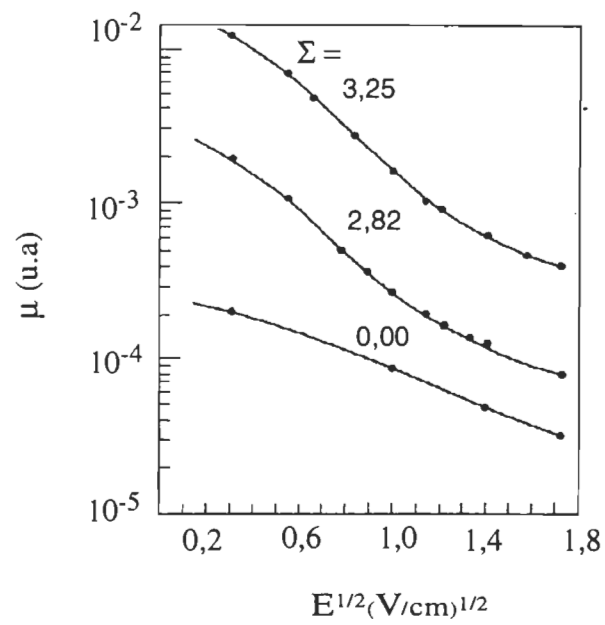


Figure 3.12 : Représentation semi-logarithmique de la variation de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique pour différentes valeurs de Σ . $\hat{\sigma}=0$

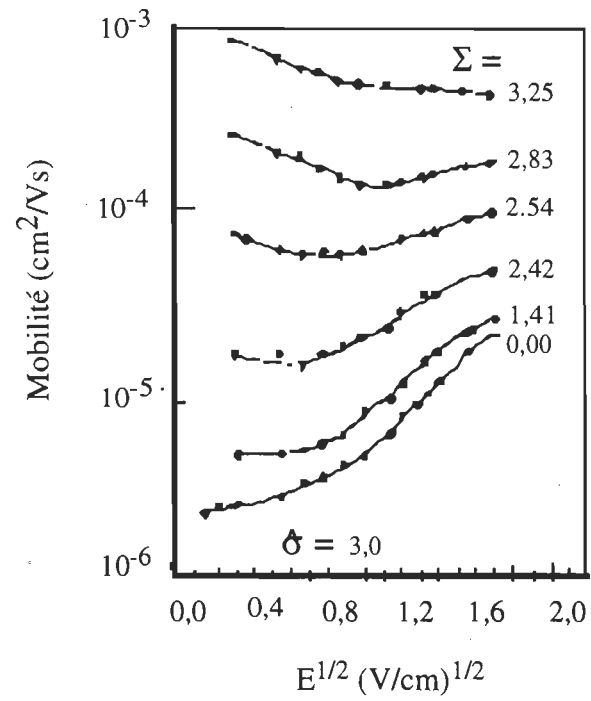


Figure 3.13 : Représentation semi-logarithmique de la variation de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique pour différentes valeurs de Σ . $\hat{\sigma}=3$. Bäessler (1993).

la zone des champs faibles et finalement, (iii) une diminution de la pente de la mobilité, S , dans la zone des champs élevés tout en respectant la loi $\ln(\mu) \propto \sqrt{E}$.

L'effet de Σ sur la pente de la mobilité est interprété dans le cadre de la théorie de la percolation. Pendant que des chemins directs, pour passer d'un site A à un site B, sont fermés à cause du couplage qui diminue lorsque Σ augmente, la charge effectue des détours pour se rendre au point B. Ce phénomène a évidemment pour effet de retarder le déplacement des charges. Cela se traduit par une diminution de la pente de la mobilité par rapport au champ électrique à chaque fois que l'on augmente le paramètre Σ . À la limite, cette variation devient négative lorsque Σ est très élevé et cela est observé même dans la zone des champs forts. Notons cependant que ce phénomène est observé pour de faibles valeurs de Σ lorsque l'on se situe dans la zone des champs faibles. Dans ce cas, l'effet énergétique du champ électrique n'est pas suffisamment élevé pour permettre l'abaissement de barrières de potentiel que les porteurs de charge doivent franchir pour poursuivre leurs déplacements. Les simulations montrent qu'une description plus exacte de la variation de la mobilité en fonction du champ électrique est donnée par l'expression suivante:

$$\mu(\bar{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_0 \exp\left(-\frac{2}{3} \bar{\sigma}^2\right) \times \begin{cases} \exp(C(\bar{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}) & \text{si } \Sigma > 1,5 \\ \exp(C(\bar{\sigma}^2 - 2.25)\sqrt{E}) & \text{si } \Sigma < 1,5 \end{cases} \quad (3.19)$$

où C est une constante égale à $2,9 \times 10^{-4} \text{ (cm/V)}^{1/2}$.

Le modèle de Bässler a été appliqué avec beaucoup de succès pour interpréter le transport des trous et des électrons dans une foule de matériaux organiques. À titre d'exemple nous pouvons citer : le complexe à transfert de charge le poly(N-vinylcarbazole)-2,4,7-trinitro-9-fluorenone et le polycarbonate dopé au triphénylamine (Bässler, 1984). Notons que

l'interprétation du transport, dans le cas de ces deux derniers matériaux, avait été réalisée respectivement, selon le modèle de Scher-Montroll (Gill, 1972) et le modèle de bande contrôlé par les pièges (Pfister, 1977). D'autres matériaux viennent s'ajouter à cette liste : le mélange (4-n-butoxycarbonyl-9-fluorénylidène) malonitrite et polyester (Borsenberger et Bäessler, 1991), le tri-p-tolylamine mélangé à différents polymères (Borsenberger, 1990). La liste des publications est très longue et d'autres s'ajoutent en ce moment même.

3.4. Modèle des polarons

Malgré le succès du modèle de Bäessler pour expliquer le transport des porteurs de charge dans les polymères dopés, certaines questions demeurent néanmoins légitimes. Notamment, nous pouvons nous demander quelle est l'importance de l'interaction du porteur de charge avec les modes phononiques de la (ou les) molécule (s) qu'il rencontre sur son chemin. En effet, cette interaction, si elle est significative, peut provoquer un changement conformationnel à chaque fois que la molécule est oxydée ou réduite par le porteur de charge. Les physiciens de l'état solide associent cette interaction à une particule que l'on nomme *polaron*. *Il existe deux types de polarons : il est courant de parler de grands et de petits polarons. L'électron associé avec un grand polaron se déplace dans une bande d'énergie. Ce cas est rencontré surtout dans les cristaux ioniques. L'électron associé avec un petit polaron est piégé par un ion la plus grande partie du temps.* La formation d'un polaron peut être décrite de façon relativement simple à l'aide de la figure 3.14. Le diagramme du haut montre la variation parabolique, de l'énergie d'une molécule, en fonction d'une coordonnée de configuration. Cela peut être considéré comme un des modes d'oscillation d'une molécule diatomique en fonction de la distance, q , entre les noyaux. Si on place un électron dans

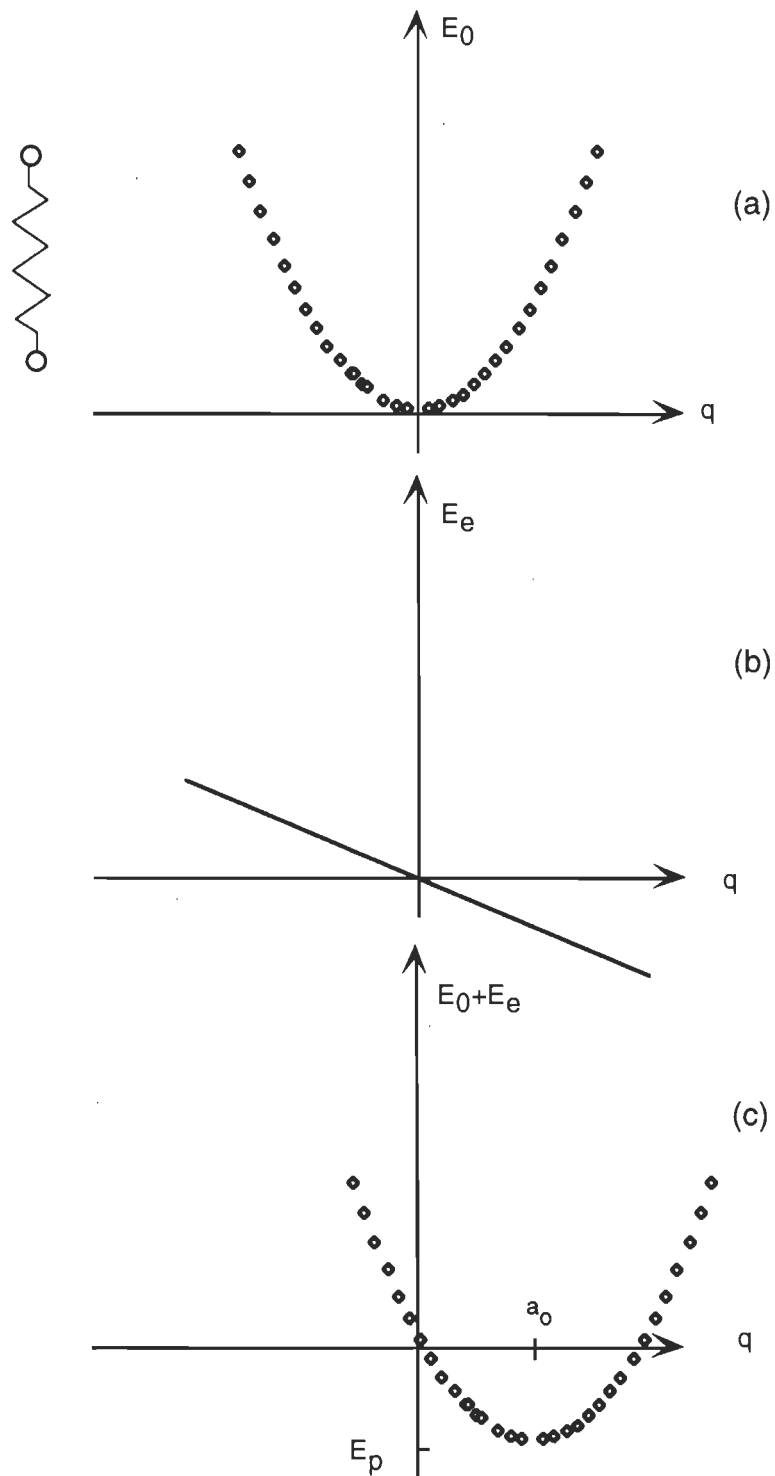


Figure 3.14 : Illustration de la formation d'un petit polaron. L'ordonnée représente l'énergie de la molécule alors que l'abscisse est une coordonnée de configuration, elle peut représenter, par exemple, la variation de la distance entre les noyaux d'une molécule diatomique. Inspiré de Spear (1974).

le champ de cette molécule et que l'on suppose que cette interaction est linéaire, alors nous pouvons écrire que l'énergie totale du système est égale à :

$$E = Aq^2 - Bq. \quad (3.20)$$

où $Aq^2 (= E_0)$ représente l'énergie potentielle de la molécule diatomique. Dans ce cas le paramètre A est égal à $\frac{1}{2}m\omega^2$. $-Bq (= E_e)$ est l'énergie potentielle de l'électron où $B = eE(t)$ et $E(t)$ est le champ électrique associé à l'interaction entre les deux atomes de la molécule. Cela correspond au troisième diagramme (c) de la figure 3.14. On constate que l'énergie d'interaction entre l'électron et la molécule est maintenant caractérisée par une parabole dont le minimum d'énergie, E_p , est situé à une distance a_0 . E_p correspond à l'énergie de liaison d'un polaron. Ce simple modèle illustre deux propriétés physiques d'un petit polaron : (i) *le polaron est un porteur de charge où cette dernière s'auto-piège dans son champ de polarisation*, (ii) *la distorsion locale de la molécule intervient dans l'interaction*.

La probabilité de transition d'un site à un autre d'un petit polaron est obtenue en calculant le produit de la probabilité de coïncidence par la probabilité de transfert lorsque la coïncidence a été effectuée. Cette probabilité est généralement donnée à l'aide de l'expression suivante (Spear, 1974):

$$P = \frac{\omega_o}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_p}{2kT}\right)p, \quad (3.21)$$

où $\frac{\omega_o}{2\pi}$ représente le facteur prédominant de la fréquence du phonon, le terme en exponentiel est le facteur de Boltzmann qui indique le minimum d'énergie, $\frac{E_p}{2}$, pour qu'une coïncidence se produise à un site donné. La probabilité p est donnée selon le régime de transport. On

distingue généralement deux cas : le régime adiabatique et le régime non adiabatique. Dans ce dernier cas, les calculs montrent que p prend l'expression suivante:

$$p = \frac{2\pi}{\hbar\omega_o} \sqrt{\frac{\pi}{2E_p kT}} J^2, \quad (3.22)$$

où J représente l'intégrale de transfert qui mesure la fonction d'onde de recouvrement entre les plus proches voisins des différents états de conduction. Le paramètre J est directement proportionnel à $\exp(-a/a_o)$ où a représente la distance intersite et a_o le rayon de localisation de la charge à un site donné. Connaissant P , à la limite des champs faibles, nous déduisons l'expression de la mobilité via l'expression suivante (Spear, 1974) :

$$\mu = \frac{qa^2}{kT} P. \quad (3.23)$$

En substituant par l'expression de P on obtient la relation suivante :

$$\mu = \frac{qa^2}{kT} \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2E_p kT}} J^2 \exp\left(-\frac{E_p}{2kT}\right). \quad (3.24)$$

Le régime adiabatique est défini en remplaçant dans l'expression 3.21 p par 1 et E_p par $E_p - J$. Dans ce régime, le recouvrement électronique est tellement élevé que le saut est assuré à tout coup. Cela fait baisser l'énergie d'activation de E_p à $E_p - J$. L'expression de la mobilité dans le cas de ce régime devient donc:

$$\mu = \frac{qa^2}{kT} \exp\left(-\frac{E_p - J}{2kT}\right). \quad (3.25)$$

Les deux relations de mobilité que nous venons d'exposer dans les cas du régime adiabatique et du régime non adiabatique, à champ électrique nul, expriment une variation exponentielle par rapport à l'inverse de la température. Rappelons que dans le cas du modèle de Bässler la mobilité varie de façon exponentielle par rapport à l'inverse du carré de la température. Nous reviendrons sur ce modèle dans le chapitre suivant afin de l'évaluer plus à fond par rapport au modèle de Bässler. Dans la section suivante, nous présenterons la technique courant-tension, (I-V), en mode courant limité par la charge d'espace (CLCE). Nous verrons ainsi comment cette technique peut servir comme outil pour caractériser les pièges et leur distribution.

5. Caractéristique I-V en mode courant limité par la charge d'espace

L'allure de la densité d'états d'énergie où voyagent les porteurs de charge représente une caractéristique fondamentale de tout mécanisme de transport électronique. Il existe différentes méthodes pour étudier la spectroscopie de la densité d'états, dont la technique de temps de vol. Bien que les porteurs de charge voyagent à travers des états localisés qui ont les mêmes propriétés physiques que l'image classique des pièges, ces charges peuvent à leur tour, subir des retards additionnels en étant piégé à des niveaux d'énergie plus profonds. C'est ce que nous appellerons *super-pièges*. Ces super-pièges peuvent être distribués selon une densité d'états quelconque. Dans cette section, nous présenterons la technique courant-tension en mode courant limité par la charge d'espace ainsi que son application dans la détection des superpièges.

5.1. Cas d'un matériau idéal: loi de Child

Le premier traitement théorique de l'injection de charges dans un isolant a été réalisé par Mott et Gurney en 1948. En se basant sur cette théorie, Lampert et Rose (1959) ont développé

une théorie simplifiée du courant limité par la charge d'espace. Cette théorie a été introduite par la suite dans le domaine des cristaux organiques par Helfrich et Mark (1962 a, 1962 b, 1963).

Le courant total qui traverse un isolant est déterminé par le champ électrique appliqué et par le gradient de concentration de charges présentes dans le matériau. Ces deux contributions sont communément appelées de façon respective, courant de conduction et courant de diffusion. Dans le cas de la théorie du CLCE, le courant de diffusion peut être négligé puisqu'il n'est important que dans le cas des champs faibles. Cette situation peut être écartée puisque l'on travaille à des champs très élevés. Avant de décrire l'essentiel de cette analyse, nous allons dans un premier temps exposer la loi de Child (Mott et Gurney, 1940).

Supposons que la densité des porteurs libres ainsi que le champ électrique appliqué soient dépendant de la position, autrement dit, $\rho = \rho(x)$ et $E = E(x)$ où x est mesuré à partir d'une électrode de référence. Le problème est considéré unidimensionnel. Si on fixe les conditions expérimentales pour un régime stationnaire, la densité de courant, J , ne dépend pas de la position i.e., $J \neq J(x)$. Si en plus on suppose que le courant de diffusion est négligeable, alors nous pouvons écrire la relation suivante :

$$J = en(x)\mu E(x), \quad (3.26)$$

où $n(x)$ est la densité de porteurs de charge libres et J est la densité surfacique du courant. Remarquons que l'équation précédente représente la loi d'Ohm lorsque $n(x)$ et $E(x)$ ne dépendent pas de la position. Selon l'équation de Poisson $n(x)$ et $E(x)$ sont reliés à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{en(x)}{D}. \quad (3.27)$$

Comme le champ électrique dérive du potentiel, alors nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$E(x) = -\frac{dV}{dx}. \quad (3.28)$$

À partir de ces trois équations, nous pouvons définir la caractéristique courant - tension pour n'importe quelles conditions aux frontières. En isolant $n(x)$ de l'équation 3.27 et en le substituant dans l'équation 3.26, nous obtenons la relation suivante :

$$J = D\mu E(x) \frac{dE(x)}{dx}. \quad (3.29)$$

En intégrant de chaque côté de cette équation, nous obtenons la relation suivante :

$$Jx = \frac{D\mu}{2} E^2. \quad (3.30)$$

Le champ électrique peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$E(x) = \sqrt{\frac{2Jx}{D\mu}}. \quad (3.31)$$

En substituant cette relation dans l'équation 3.28 et en intégrant sur toute l'épaisseur de l'échantillon, nous obtenons l'équivalent de la loi de Child dans le cas de l'état solide :

$$J = \frac{9}{8} \frac{D\mu}{L^3} V^2. \quad (3.32)$$

La déviation de la loi d'Ohm se produit lorsque le matériau est incapable de transporter tous les porteurs de charge. Cela provoque une accumulation de charges tout proche de l'électrode qui permet l'injection de charges. Par conséquent, nous assistons à une redistribution spatiale du champ électrique et de la densité des charges libres. À partir des équations précédentes, nous pouvons constater facilement que les distributions de $n(x)$ et $E(x)$ sont données par les équations suivantes :

$$n(x) = \frac{3 \epsilon V}{4 e \sqrt[3]{L} \sqrt{x}} \quad (3.33)$$

$$E(x) = \frac{3 V}{2 \sqrt[3]{L}} \sqrt{x} \quad (3.34)$$

La technique de CLCE offre beaucoup d'informations sur le transport des porteurs de charge. À ce sujet, mentionnons que la littérature scientifique nous offre plusieurs analyses permettant d'obtenir les différents paramètres caractérisant le transport des porteurs de charge (Haman, 1966; Hwang et Kao, 1972; Nespurek et Silinish, 1976; Bäessler, 1981; Hassan et Gould, 1989). Dans le cas simple où la loi de Child s'applique, nous pouvons constater par exemple que la mobilité peut être calculée à partir de la pente de la courbe $J - V^2$. Ainsi, en calculant la dérivée de J par rapport à V^2 , J' , nous obtenons facilement l'expression suivante de la mobilité :

$$\mu = \frac{8L^3 J'}{9D} \quad (3.35)$$

5.2. Cas d'un matériau réel : présence de pièges

Lorsque le solide comporte des pièges, l'intensité du courant diminue de plusieurs ordres de grandeur et la forme de la caractéristique courant-tension change de façon typique par rapport à la distribution de pièges présents dans le matériau. Afin de décrire mathématiquement la forme de la caractéristique I-V, nous introduisons le paramètre θ dans l'équation de Child de la manière suivante :

$$J = \frac{9}{8} \frac{D\mu}{L^3} \theta V^2, \quad (3.36)$$

où le paramètre θ est donné par la relation suivante :

$$\theta \equiv \frac{n_l}{n_l + n_p}, \quad (3.37)$$

n_l et n_p représentent respectivement, la densité des porteurs de charge libres et la densité des porteurs de charge piégés. Selon la distribution de pièges présents dans le matériau, θ prend différentes expressions mathématiques. Selon la littérature, deux distributions sont couramment utilisées pour caractériser la dispersion des pièges dans les matériaux organiques. La distribution exponentielle introduite par Rose (1955) et la distribution gaussienne proposée par Silinsh (1970). La distribution exponentielle est définie de la manière suivante :

$$g(\epsilon_p) = \frac{g_p}{kT\ell} \exp\left(-\frac{\epsilon_p}{kT\ell}\right), \quad (3.38)$$

où $g(\varepsilon_p)$ est la distribution exponentielle des pièges au niveau énergétique ε_p , g_p est la densité totale des pièges et ℓ est un paramètre d'ajustement. Certains auteurs définissent ℓ par rapport à la température caractéristique de la formation des pièges de la manière suivante :

$$\ell = \frac{T_c}{T}, \quad (3.39)$$

où T_c peut se situer dans l'intervalle $600 < T_c < 2000$ K. Quant à la distribution gaussienne, elle est définie selon l'expression suivante :

$$g(\varepsilon_p) = \frac{g_p}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon_p - \varepsilon_m)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.40)$$

où σ est la dispersion de la densité d'états des pièges autour de ε_m .

Pour calculer θ dans le cas de chacune des deux distributions mentionnées plus haut, il faut introduire la fonction de Fermi-Dirac afin d'évaluer la probabilité d'occupation F du niveau ε_p . Cela est donné par la relation suivante :

$$F(\varepsilon_p) = \frac{1}{\left[\vartheta^{-1} \exp\left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_F}{kT}\right) \right] + 1}, \quad (3.41)$$

où ϑ représente le poids statistique de chaque piège. Si nous supposons que la différence $\varepsilon_p - \varepsilon_F$ est beaucoup plus grande que kT , alors nous pouvons écrire la relation précédente de la manière suivante :

$$F(\varepsilon_p) = \vartheta \exp\left(-\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_F}{kT}\right). \quad (3.42)$$

Physiquement, cette dernière approximation correspond à la condition des pièges peu profonds. Le calcul des densités de charge libres, n_l , et des charges piégées, n_p , s'effectue de la manière suivante :

$$n_l = N_v \exp\left(\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_F}{kT}\right), \quad (3.43)$$

où N_v est la densité d'états se trouvant dans une tranche d'énergie égale à kT du niveau supérieur de la densité d'états de valence. La densité d'états de piège s'écrit de la façon suivante :

$$dn_p = 2 g(\varepsilon_p) F(\varepsilon_p) d\varepsilon_p, \quad (3.44)$$

$$\therefore n_p = 2 \int_{\varepsilon_i}^{\varepsilon_s} g(\varepsilon_p) F(\varepsilon_p) d\varepsilon_p, \quad (3.45)$$

où ε_i et ε_s désignent respectivement, la borne inférieure et la borne supérieure de l'intégrale. En choisissant ces bornes du maximum de la densité d'états de valence, que nous fixons comme origine, $\varepsilon_i = 0$, jusqu'au niveau de Fermi que nous approximations par l'infini, $\varepsilon_s = \infty$, nous pouvons calculer n_p dans le cas de la distribution exponentielle de la manière suivante :

$$n_p = \frac{2g_p}{kT\ell} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{\varepsilon_p}{kT\ell}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_F}{kT}\right) d\varepsilon_p. \quad (3.46)$$

Après quelques manipulations algébriques, nous obtenons la relation suivante :

$$n_p = \frac{2g_p}{1-\ell} \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{kT}\right). \quad (3.47)$$

Si nous supposons que $n_p \gg n_l$, c'est le cas des matériaux amorphes, nous obtenons la relation suivante pour le paramètre θ :

$$\theta = \frac{(1-\ell)N_v}{2g_p} \exp\left(-\frac{2\varepsilon_F}{kT}\right), \quad (3.48)$$

Lorsque la distribution utilisée est une gaussienne, n_p s'écrit selon l'intégrale suivante :

$$n_p = \frac{2g_p}{\sqrt{2\pi\sigma_{pm}^2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(\varepsilon_p - \varepsilon_{pm})^2}{2\sigma_{pm}^2}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_F}{kT}\right) d\varepsilon_p. \quad (3.49)$$

Cette intégrale est relativement plus difficile à résoudre que celle correspondant à la distribution exponentielle. Toutefois, avec un peu de patience et quelques manipulations algébriques nous parvenons à trouver l'expression suivante :

$$n_p = g_p \exp\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{pm}}{kT}\right)^2 - \frac{\varepsilon_{pm}}{kT} + \frac{\varepsilon_F}{kT}\right). \quad (3.50)$$

Ainsi, en supposant que $n_p \gg n_l$, le paramètre θ dans le cas d'une distribution gaussienne devient :

$$\theta = \frac{N_v}{H_p} \exp\left(+\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{pm}}{kT}\right)^2 - \frac{\varepsilon_{pm}}{kT}\right) \quad (3.51)$$

§ 4

TRANSPORT DANS LA CHLOROPHYLLE a MICROCRISTALLINE

Dans ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats concernant le transport électronique dans la chlorophylle a microcristalline. Dans un premier temps, nous préciserons certains détails reliés à la fabrication des échantillons et à la validité de l'applicabilité de la technique de temps de vol. Nous aborderons ensuite les résultats obtenus à l'aide de cette dernière, tout en faisant varier les conditions expérimentales par rapport au champ électrique et à la température. Vers la fin de ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus à l'aide de la caractéristique courant-tension en mode courant limité par la charge d'espace. Tous les résultats seront accompagnés de discussions et de comparaisons avec des travaux publiés afin d'élucider la structure de bande d'énergie ainsi que le (ou les) mécanisme(s) de transport des trous dans un film de chl a microcristalline. Les résultats expérimentaux seront discutés à la lumière des modèles théoriques développés dans le chapitre 3. Mentionnons que les résultats présentés dans cette thèse sont originaux et n'ont pas fait l'objet de publications par d'autres équipes à ce que je sache.

1. Caractérisation préliminaire des échantillons de chlorophylle a

1.1. Préparation des échantillons et mesure de l'épaisseur

La figure 4.1 montre les spectres d'absorption, avant et après électrodéposition, d'une suspension de chlorophylle a microcristalline (chl a) dans l'iso-octane. Lorsque nous analysons le spectre avant électrodéposition, entre 600 nm et 800 nm, nous remarquons qu'il se distingue par deux bandes particulièrement importantes à 750 nm et à 660 nm. Le rapport de leur intensité respective est d'environ cinq. Rappelons que la bande à 660 nm représente l'état monomérique alors que la bande à 750 nm représente l'état microcristallin de la chl a. L'expérience montre que l'intensité de la bande à 750 nm peut être influencée

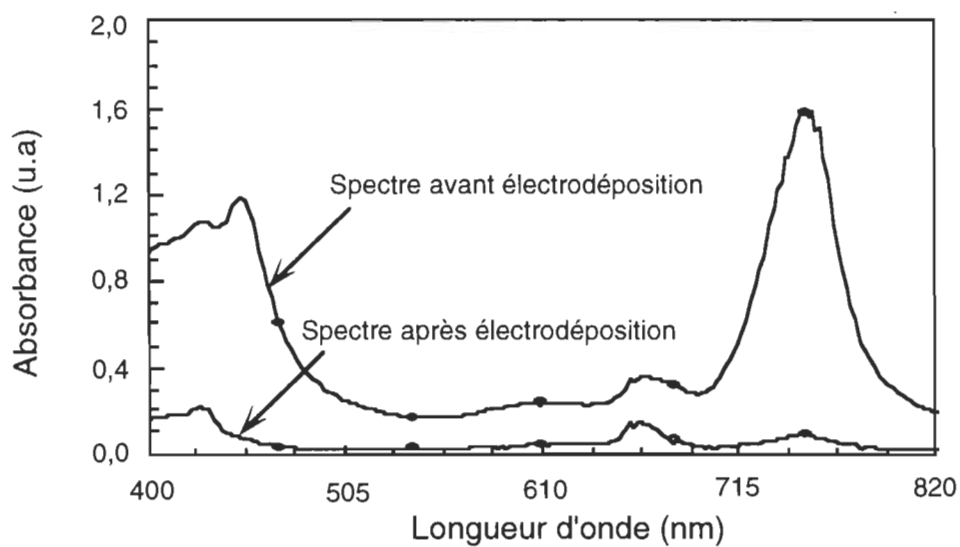


Figure 4.1: Spectre d'absorption d'une suspension de chlorophylle *a* microcristalline dans l'iso-octane (1 mg / 10 ml)

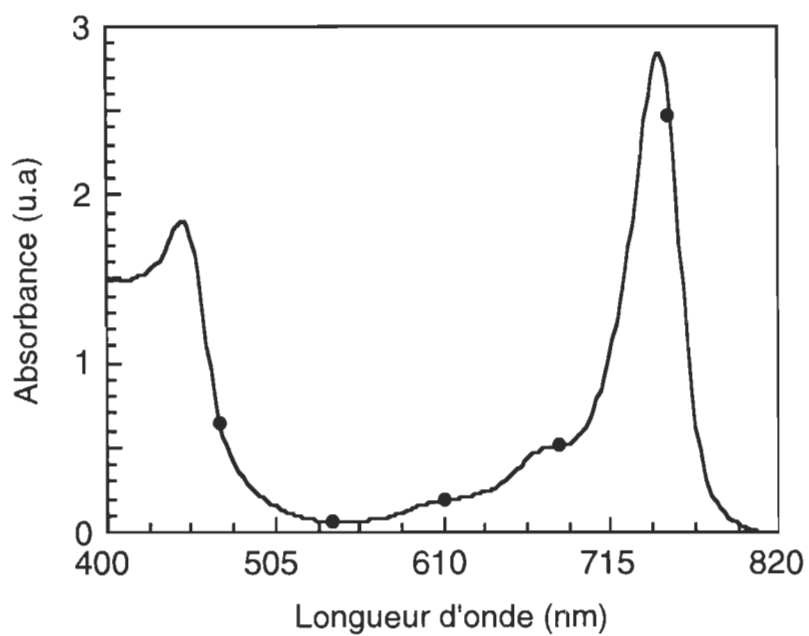


Figure 4.2 : Spectre d'absorption d'un film de chl *a* électrodéposé. L'épaisseur du film est estimée à environ 2800 Å

par la durée de sonication. En effet, jusqu'à une certaine limite, l'intensité de la bande située à 750 nm augmente avec le temps de sonication. Au cours du temps, les ultrasons parviennent probablement à briser les grosses particules de chl a se trouvant dans des états d'agrégation autres que ceux correspondant à la bande située à 750 nm. Nous pouvons passer de l'état microcristallin à l'état monomérique en procédant à l'évaporation des molécules d'eau. Cela peut se faire par l'intermédiaire de la chaleur (Douglas et Albrecht, 1972) ou à l'aide d'un système à vide (Dodelet *et al.*, 1979). Lorsque nous procédons à l'électrodéposition de la chl a et que nous analysons le spectre d'absorption du surnageant (figure 4.1), nous remarquons que l'intensité de la bande à 750 nm a diminué de façon radicale. Cela montre que la quasi-totalité des microcristaux de chl a ont été électrodéposés sur l'électrode collectrice. La figure 4.2 montre le spectre d'absorption d'un film de chl a électrodéposé. Nous constatons un élargissement de la bande à 750 nm vers les petites longueurs d'onde de telle sorte que la structure fine de la bande à 660 nm disparaît. Dodelet et ses collaborateurs (1979) ont montré à l'aide de la technique de la déconvolution du spectre d'absorption que la bande à 750 nm est formée d'une seule composante, soit, celle responsable de la structure cristalline de la chl a. Une fois que la deuxième électrode est évaporée, nous obtenons la configuration (Al ou Au ou Ag) / chl a / Al.

La figure 4.3 montre un enregistrement typique qui illustre la topographie de la surface de notre échantillon. Cette mesure a été réalisée à l'aide d'un profilomètre Dektak 3030, Sloan (USA). Mentionnons que cette mesure a été réalisée dans les laboratoires de l'INRS - Énergie grâce à la courtoisie des professeurs Marcus Lawrence et Jean-Paul Dodelet. En analysant de plus près la figure 4.3, nous remarquons que le saut qui délimite la ligne de base, prise à partir de la première électrode, et l'épaisseur de l'échantillon est bien résolu

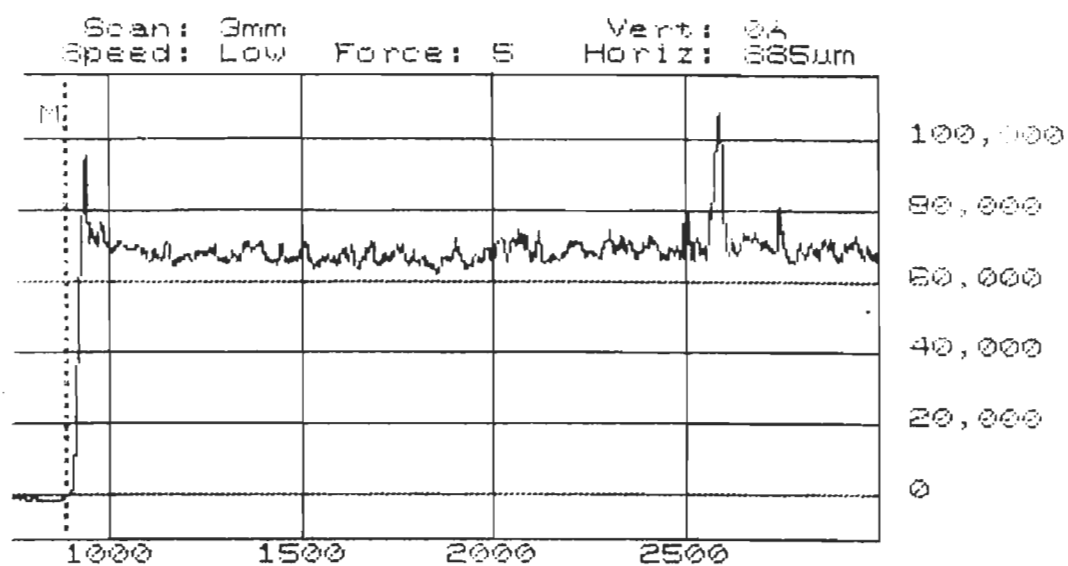


Figure 4.3: Enregistrement typique de la topographie d'un film de chl α électrodéposé.

selon l'échelle choisie sur cette figure. Cela témoigne des faibles fluctuations topographiques de la surface du film de chl a par rapport à son épaisseur. Les mesures d'épaisseur obtenues sur l'ensemble des échantillons considérés dans cette thèse varient entre 2 et 7 μm .

1.2. Critères d'applicabilité de la technique de temps de vol

1.2.1. Effet du vieillissement

Il est très difficile de bien caractériser tous les mécanismes qui interviennent lors du processus de vieillissement des dispositifs à base de matériaux organiques. Cela est dû à la forte action du milieu environnant (oxygène, azote, vapeurs d'eau, électrodes, etc.) sur les molécules du dispositif. La vitesse du vieillissement est encore plus importante lorsque le matériau utilisé est fabriqué à partir de molécules intervenant dans la photosynthèse. C'est le cas qui nous concerne ici. Il est donc important de bien s'assurer que les mesures expérimentales ne soient pas affectées de manière significative par le vieillissement de notre dispositif.

Dans le cas de la chlorophylle a, nous avons constaté que la reproductibilité des résultats n'est possible qu'après une période de stabilisation électrique qui prend généralement environ douze heures. Cela correspond probablement à un arrêt de l'oxydation de l'électrode d'aluminium. Mentionnons que la formation de la couche d'oxyde ne nuit guère aux mesures de photoconduction obtenues à l'aide de la technique de temps de vol. Dans cette technique les charges doivent être photogénérées dans le film de chl a et par conséquent, la propriété isolante de la couche d'oxyde devrait aider à bloquer toute injection électronique à partir de l'électrode d'aluminium. Précisons que la reproductibilité

des résultats est toujours vérifiée par rapport à une mesure de contrôle prise au début de l'expérience tout juste après la stabilité électrique. Le contrôle est généralement une mesure de courant transitoire prise dans des conditions expérimentales bien déterminées. L'expérience nous montre toutefois que la durée totale de l'étude expérimentale dépend fortement de l'électrode collectrice utilisée. Nous avons remarqué que lorsque cette dernière est en or ou en argent, nous obtenons une bonne reproductibilité du signal sur une période nettement plus longue que dans le cas où l'électrode collectrice est en aluminium. Cette période peut être aussi longue que trois à quatre jours si l'échantillon est conservé sous un vide partiel à une température d'environ 10°C. Cela nous indique de façon certaine, que l'oxydation d'aluminium affecte de façon très significative la collection des charges. Dans un précédent travail (Ouériagli *et al.*, 1992), nous avons établi que l'oxydation d'aluminium pouvait atteindre une épaisseur de l'ordre de 60 Å à l'intérieur de vingt-quatre heures. Comme nous le savons, tous les bons oxydes forment de bons isolants. En conséquence, plus le temps passe, plus la résistance associée à l'oxyde augmente. Cela provoque une diminution constante et assez prononcée de l'intensité du signal. Ce que nous venons d'exposer ne représente qu'une forme de vieillissement que nous pouvons contrôler en remplaçant l'électrode d'aluminium par une électrode en or ou en argent. D'autres formes plus complexes de vieillissement sont possibles. Notamment, la dégradation des molécules de chl *a*. Toutefois, cela ne semble pas provoquer d'inconvénients majeurs par rapport aux mesures de temps de vol.

1.2.2. Évaluation de la longueur de pénétration de l'onde d'excitation

D'après la théorie de la technique de temps de vol, l'épaisseur de l'échantillon doit être beaucoup plus grande que la longueur de pénétration de la lumière. Afin de satisfaire cette

condition, il faudrait tout d'abord évaluer la longueur de pénétration de la lumière. Cela peut être réalisé à l'aide de la loi de Beer-Lambert (Streetman,1972). Supposons qu'une lumière incidente d'intensité I_o arrive perpendiculairement sur une surface absorbante, la lumière transmise, I_t , peut être décrite à l'aide de la loi de Beer-Lambert:

$$I_t = I_o \exp(-\zeta L), \quad (4.1)$$

où ζ est le coefficient d'absorption et L est l'épaisseur de l'échantillon. L'intensité de la lumière absorbée est donnée par :

$$I_{ab} = I_o - I_t. \quad (4.2)$$

Donc:

$$\frac{I_{ab}}{I_o} = 1 - \exp(-\zeta L). \quad (4.3)$$

Si nous considérons que la lumière à 750 nm est absorbée à 90%, et que le coefficient d'absorption est égal à $2,3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, nous en déduisons que la profondeur de pénétration de la lumière est d'environ 0,1 μm . Il est donc important que l'épaisseur de l'échantillon soit beaucoup plus élevée que 0,1 μm . Afin d'éviter toute confusion dans l'interprétation des résultats, nous n'avons considéré que les échantillons dont l'épaisseur est supérieure à 2 μm .

1.2.3. Effet de l'intensité de la lumière

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2, l'intensité de la lumière a un effet très important sur la forme du signal obtenu par la technique de temps de vol. Non seulement l'amplitude du signal mais aussi sa forme dépend fortement de l'intensité de la lumière utilisée. Cette particularité de la technique permet son utilisation selon deux modes : le mode de forte injection et le mode de faible injection. Dans le cas qui nous concerne ici, nous nous intéressons plutôt au mode de faible injection. Ce régime est particulièrement intéressant car il permet de réduire la dégradation des molécules de chl a que causeraient les fortes intensités de la lumière incidente du laser. En pratique, il faut trouver l'intensité de lumière qui permet de maximiser l'amplitude du signal sans affecter son allure. La condition de faible injection se traduit généralement par la relation $Q_c < CV/10$, où Q_c est la charge collectée durant la mesure, C la capacité de l'échantillon et V la tension appliquée (Vanderhaghen, 1988).

La figure 4.4 illustre les phénomènes de charges d'espace que nous pouvons rencontrer dans des mesures de temps de vol sur des échantillons de chl a. Comme nous pouvons le constater, l'intensité lumineuse a un effet très apparent sur la forme du début du signal. En effet, ce dernier est de plus en plus déformé lorsque nous augmentons l'intensité lumineuse. À l'inverse, lorsque cette dernière est suffisamment faible, le signal reprend une forme qui ne dépend plus de l'intensité lumineuse. C'est dans cette condition limite que nos mesures ont été prises. Le paragraphe suivant traitera de l'effet du champ électrique sur les mesures de temps de vol prises sur la chl a.

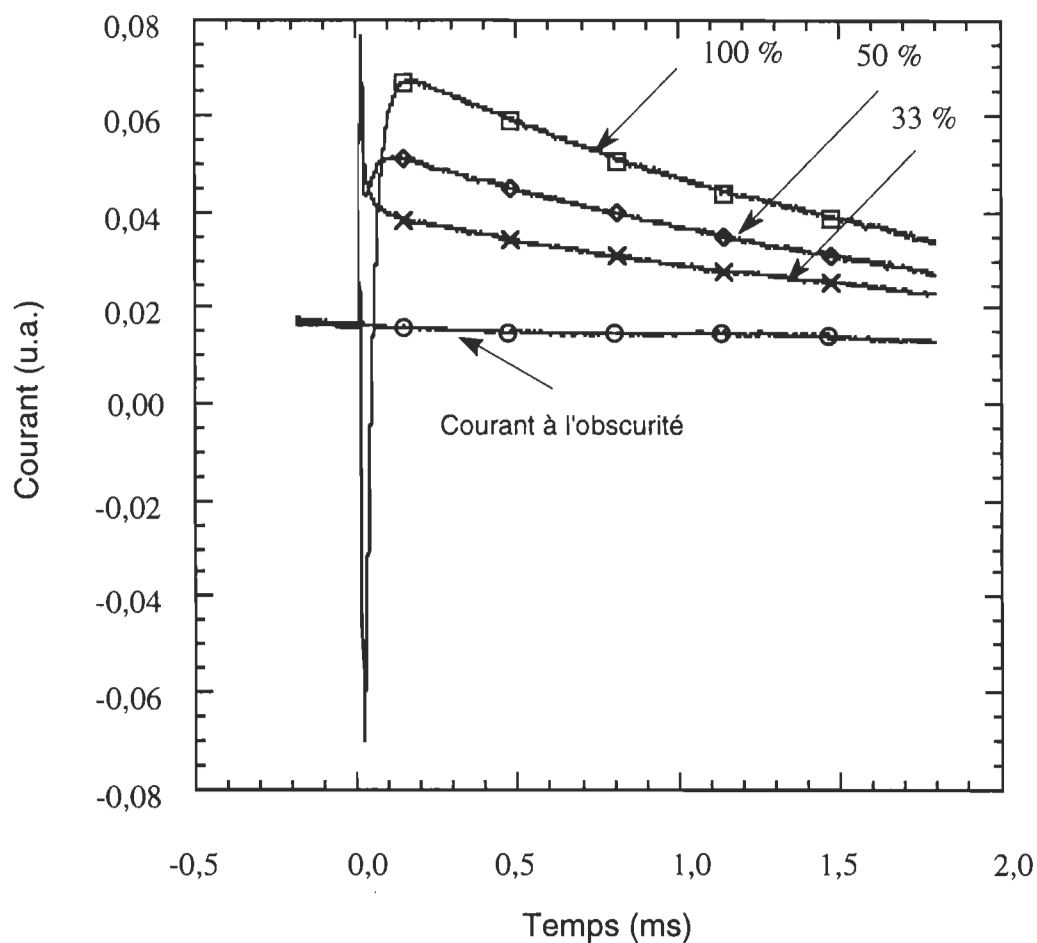


Figure 4.4 : Illustration des phénomènes de la charge d'espace par rapport à l'intensité lumineuse dans le cas d'un échantillon de type Al / chl a / Ag. Notons particulièrement la déformation du signal lorsque l'on change l'intensité relative de 33% à 100%. La tension appliquée est 9,22 V, T = 4°C.

2. Effet du champ électrique

La figure 4.5 montre des exemples typiques du signal transitoire qui reflète le déplacement des trous dans un film électrodéposé de chl α (Kassi *et al.*, 1991, Kassi *et al.*, 1993). Ces mesures ont été prises à différents champs électriques pour la configuration (Al ou Au ou Ag) / chl α / Al. Rappelons que l'électrode éclairée et polarisée est celle qui a été évaporée à la dernière étape de préparation de l'échantillon, soit celle en Al. Comme nous pouvons le constater sur la figure 4.5, le signal est caractérisé par une décroissance très rapide, dans le domaine de la microseconde, suivie d'une variation très lente dans le domaine de la milliseconde. Nous constatons ainsi que nous sommes très loin de la situation idéale d'une impulsion carrée de courant. Il serait donc très difficile d'obtenir un temps de transit, t_{tr} , à partir de ces courbes. Cela suggère que le transport serait probablement dispersif.

Afin de vérifier si le transport est réellement dispersif ou non, il faudrait dans un premier temps retracer une des courbes de la figure 4.5 en utilisant une échelle logarithmique par rapport au courant et au temps. Cela est illustré dans la figure 4.6. Nous remarquons que le signal mesuré peut être décrit par deux droites se rencontrant au point t_{tr} . À la lumière des différents modèles théoriques présentés dans le chapitre 3, nous constatons que le genre de signal présenté dans les figures 4.5 et 4.6 peut être interprété selon différents modèles. Les modèles de Scher-Montroll (1975), de piégeage multiple (Marshall, 1983, 1977; Silver et Cohen, 1977; Schmidlin, 1977a, b; Noolandi, 1977a, b), de sauts contrôlés par les pièges, de Bässler (Bässler, 1984, 1993), et le modèle des petits polarons (Schein et Mack, 1988; Mack *et al.*, 1988; Schein *et al.*, 1990; Schein, 1992), peuvent tous, selon des conditions expérimentales bien définies, générer des réponses similaires à celles des figures 4.5 et 4.6. La forme du signal, seule, n'est donc pas suffisante pour interpréter le

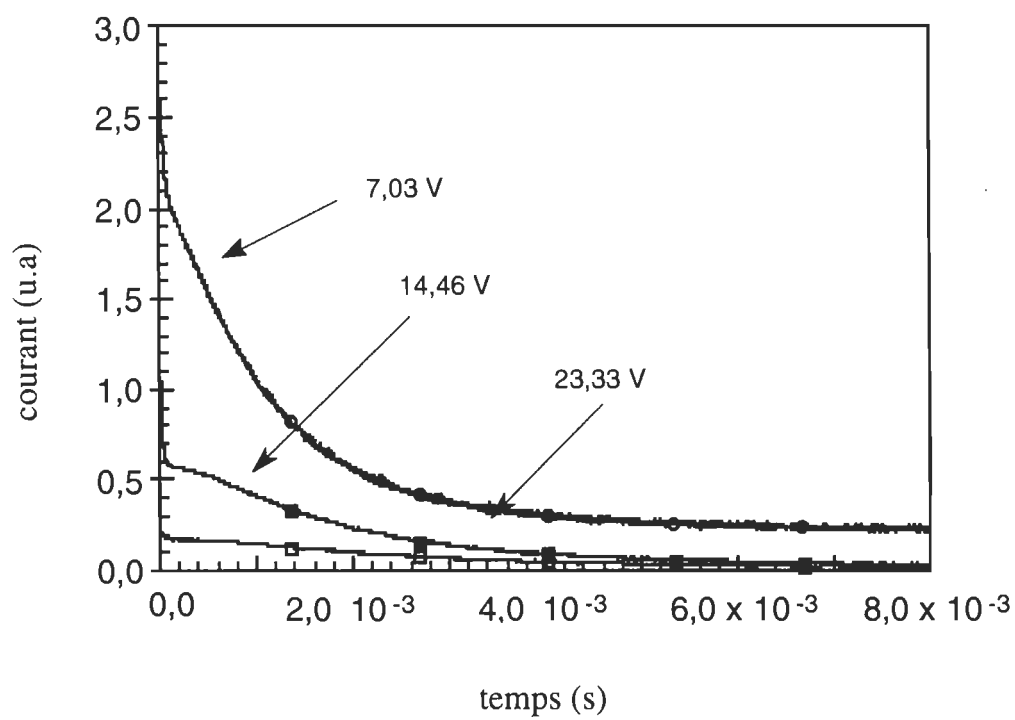


Figure 4.5: Variation du courant transitoire en fonction de la tension appliquée. $\lambda = 750$ nm, $T = 22$ °C, $L = 6$ μ m.

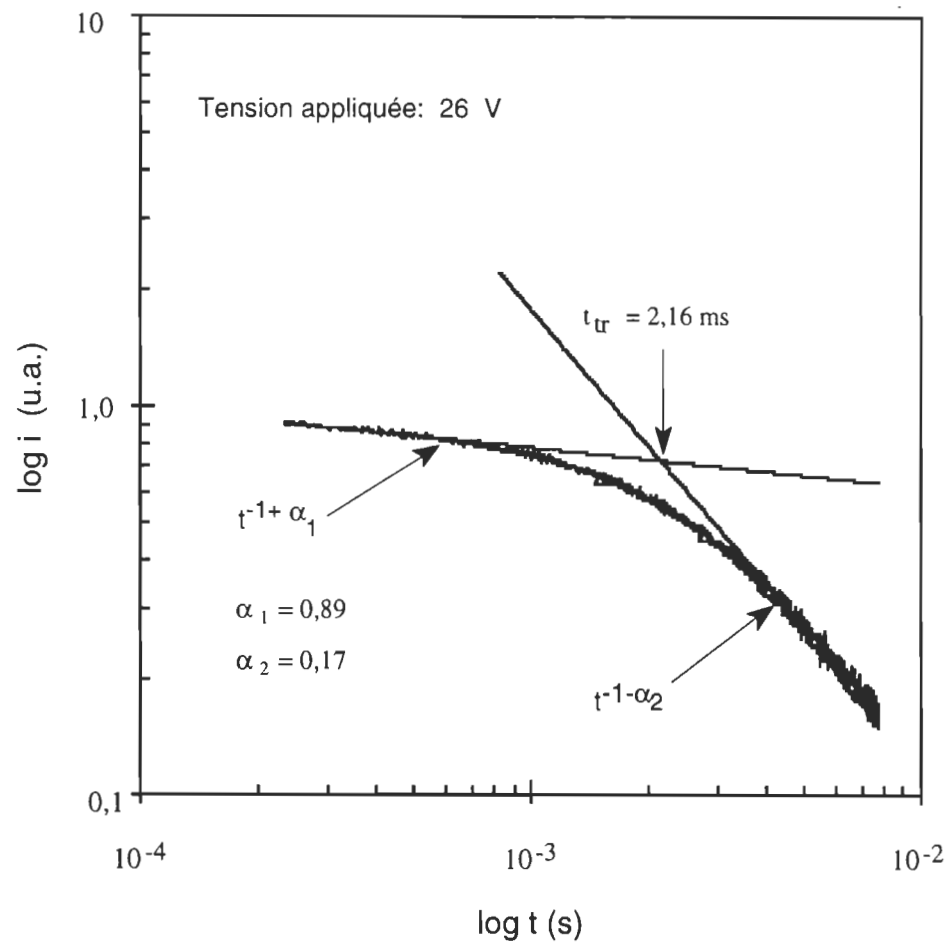


Fig 4.6 : Illustration de la technique de détermination du temps de transit selon la représentation $\log i - \log t$. $\lambda = 745 \text{ nm}$, $L = 6\mu\text{m}$, $T = 22^\circ\text{C}$

transport des trous dans la chl a. Une analyse plus détaillée incluant d'autres mesures est donc nécessaire afin de vérifier si l'un des modèles cités plus haut est applicable dans le cas de la chl a. L'observable qui donne un accès direct aux déplacements des porteurs de charge est la mobilité. *La mobilité est par définition une grandeur positive, elle mesure l'aptitude des porteurs de charge à se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. La mobilité est d'autant plus grande que le cristal est pur et que la masse des porteurs est faible* (Mathieu, 1987). La caractérisation de la mobilité en fonction de certaines conditions expérimentales externes permet d'étudier de façon très détaillée le déplacement des porteurs de charge à travers un réseau quelconque. Dans le cas de la chl a, la mobilité sera étudiée en fonction du champ électrique et de la température.

Dans le cadre de la technique de temps de vol, nous avons montré au chapitre 2 que la mobilité est obtenue à partir du temps de transit selon la relation 2.8 soit :

$$\boxed{\frac{1}{t_{tr}} = \mu \frac{E}{L}} \quad (2.8)$$

Mais comment peut-on obtenir le temps de transit à partir des courbes montrées dans la figure 4.5 ? Cette dernière relation nous apprend que lorsque la mobilité est constante, l'inverse du temps de transit varie de façon linéaire par rapport au champ électrique appliqué. Cela est généralement le cas des semiconducteurs cristallins. Avant d'aborder l'étude de la mobilité dans le cas de la chl a, mentionnons qu'une analyse préliminaire de la forme du courant permet dans un premier temps d'éliminer certains modèles. Commençons par le modèle de Scher-Montroll.

Dans le cadre de cette théorie, nous nous rappelons que la variation du courant prend la forme de $t^{-(1-\alpha)}$ si $t < t_{tr}$ et $t^{(1+\alpha)}$ si $t > t_{tr}$ où, le paramètre α est compris entre 0 et 1. Le paramètre α décrit les détails microscopiques des processus de transport et représente une mesure du désordre spatial local. Ce dernier est d'autant plus important que α s'approche de 0. À l'inverse, lorsque le désordre local devient de moins en moins important, α prend des valeurs qui s'approchent de l'unité. La théorie de SM décrit donc la forme entière du courant à l'aide d'un seul paramètre d'ajustement, soit α . Vérifions donc si la théorie de Scher-Montroll s'applique dans le cas de la chl a.

En se référant à la figure 4.6, nous constatons que le signal de la chl a peut être décrit à l'aide de deux droites de pentes différentes. L'intersection de ces deux droites correspond bel et bien au temps de transit puisque, selon la figure 4.7, ce dernier diminue au fur et à mesure que la tension augmente. Cette observation expérimentale nous permet donc d'assigner le signal mesuré au déplacement des trous dans le film de chlorophylle a. Toutefois, cela ne confirme pas nécessairement l'applicabilité du modèle de Scher-Montroll. En effet, si le modèle de SM explique réellement le transport dans la chl a, nous devons obtenir une courbe maîtresse universelle lorsque le temps et le courant sont normalisés par rapport au temps de transit. Cette universalité ne dépend ni du champ électrique, ni de la température, ni de la pression (Pfister et Scher, 1978). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons retracé les courbes de la figure 4.7 en normalisant le courant et le temps par rapport au temps de transit. Le résultat est montré dans la figure 4.8. En analysant cette courbe, nous constatons que les courbes divergent après le temps de transit. Cela montre que le paramètre $\alpha(t > t_{tr})$, α_f , dépend du champ électrique appliqué. Comme le montre la figure 4.9, le paramètre $\alpha(t < t_{tr})$, α_i , ne dépend pratiquement pas du champ électrique alors que α_f en dépend de manière très importante. En tenant compte de

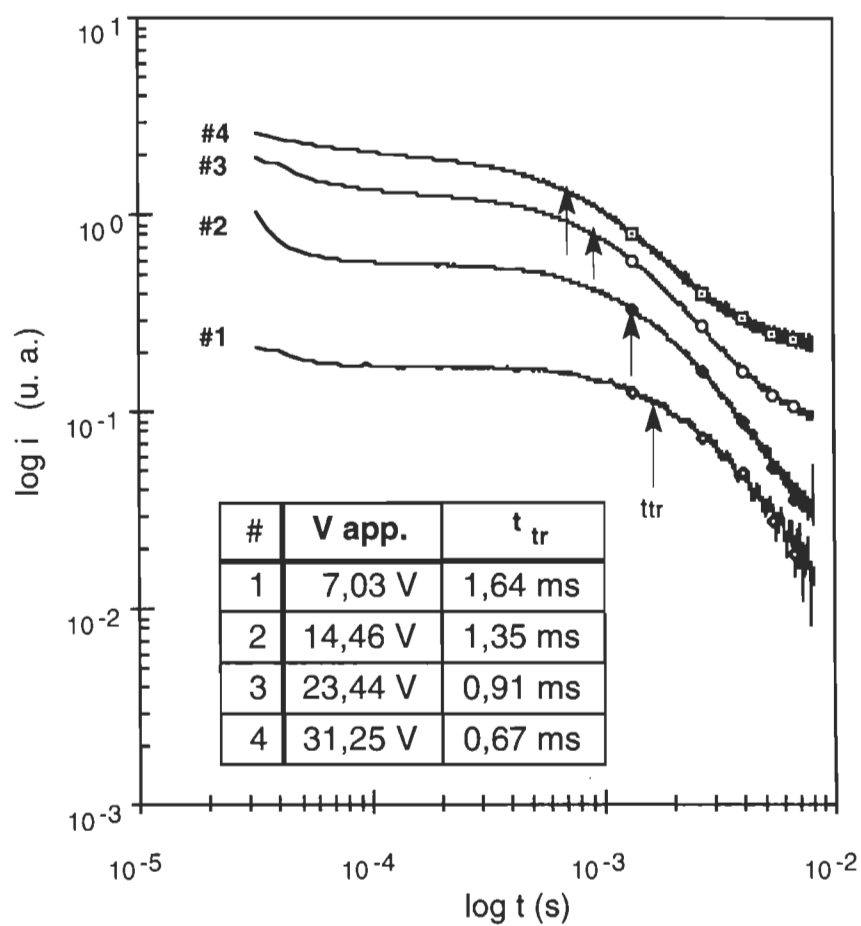


Figure 4.7 : Représentation $\log i$ - $\log t$ du courant transitoire des trous à différentes tensions. $\lambda = 745$ nm, $T = 22$ °C, $L = 6$ μ m.

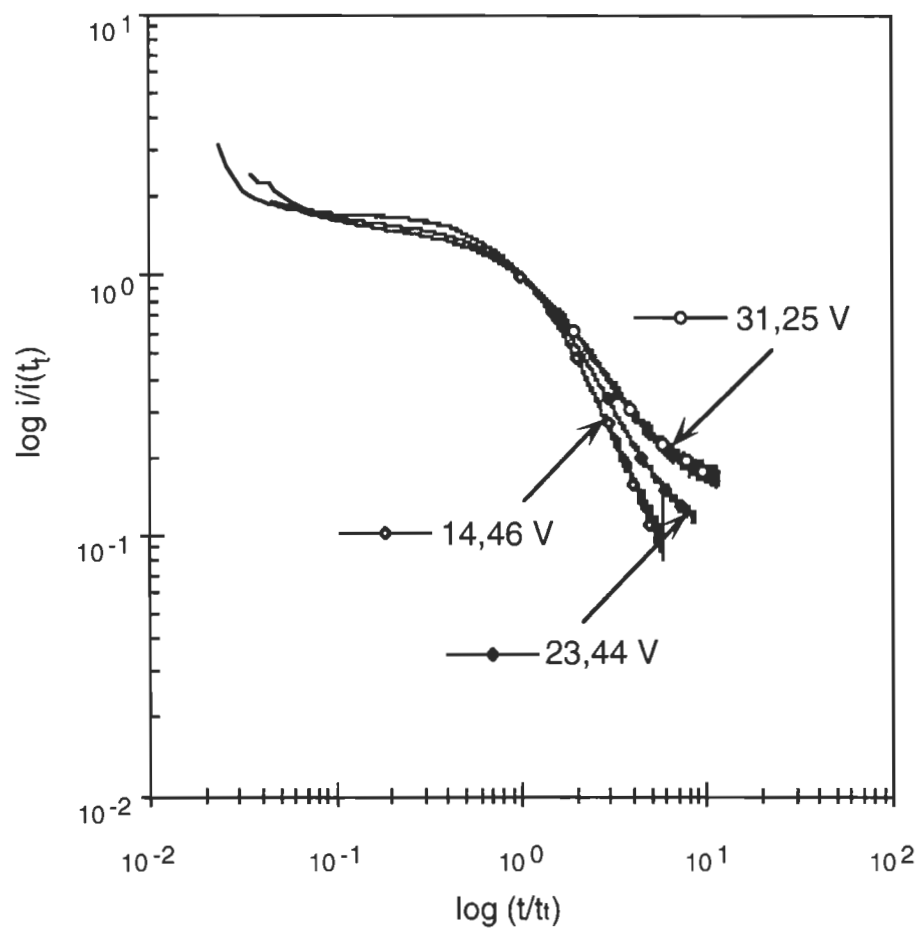


Figure 4.8 : Vérification de la loi d'universalité du modèle de Scher-Montroll.

$\lambda = 745 \text{ nm}$, $L = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

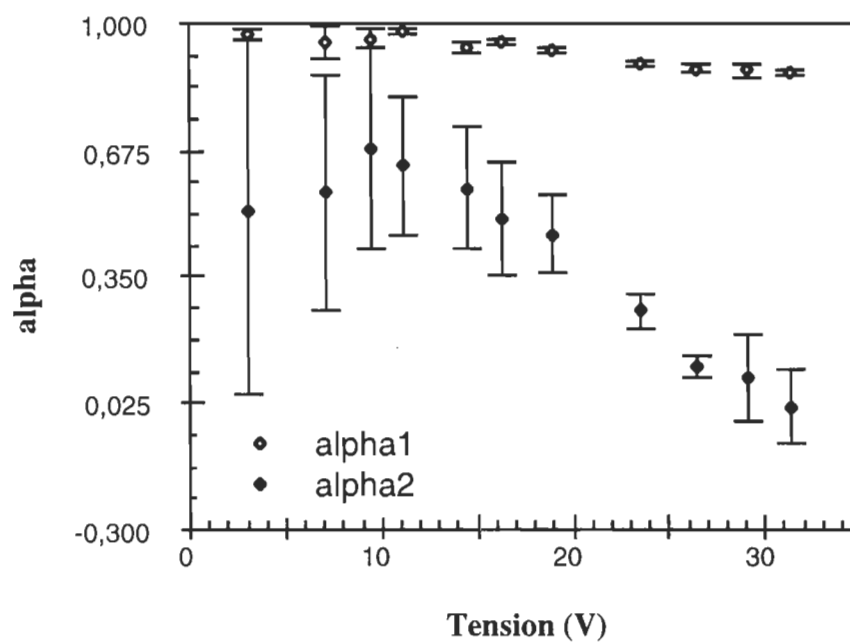


Figure 4.9 : Variation du paramètre α en fonction de la tension appliquée.
 $\lambda = 750 \text{ nm}$, $L = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

l'erreur expérimentale commise sur α_f dans la région des faibles tensions, nous constatons que α_f varie de façon linéaire au fur et à mesure que la tension augmente pour changer de signe à environ 4 MV/m. Le fait que α_f dépende du champ électrique suggère que ce dernier influence très fortement la position du quasi-niveau de Fermi et la distribution d'états localisés. Cela serait causé probablement par une distribution très étendue d'états localisés dans la bande interdite de la chl a. Une telle variation de α_f en fonction du champ électrique a déjà été observée dans le cas de la phthalocyanine de cuivre (Mycielsky *et al.*, 1982). À partir de cette "anomalie" apparente dans le coefficient de dispersion, nous croyons qu'il serait plus approprié de décrire le transport des porteurs par la partie pré-transit du courant. En effet, pour les temps supérieurs à t_{tr} , le photocourant est généralement fortement influencé par le relâchement des charges auparavant piégées dans des états profonds. Il est donc plus approprié de décrire le transport par la partie pré-transit (Seynhaeve *et al.*, 1989). Dans ce cas, le transport serait presque normal puisque α_i oscille autour de 0,9. Autrement dit, le transport du paquet de charges serait une distribution gaussienne se propageant à une vitesse de groupe relativement constante.

À partir du temps de transit correspondant à chaque tension, nous avons tracé la courbe I/t_{tr} en fonction de la tension appliquée sur l'échantillon, le résultat est montré à la figure 4.10. Nous remarquons que les points expérimentaux peuvent être ajustés par une régression linéaire à partir d'un certain champ électrique. Nous pourrions donc en déduire que la mobilité est indépendante du champ électrique. La déviation de la linéarité de I/t_{tr} dans la région des faibles tensions est généralement attribuée aux pièges profonds. Dans le cadre de cette interprétation, une extrapolation asymptotique de la courbe I/t_{tr} à $E = 0$, approche un temps fini que l'on associe à la durée de vie des porteurs de charge (Schein, 1977). Dans notre cas nous trouvons une valeur d'environ 2 ms.

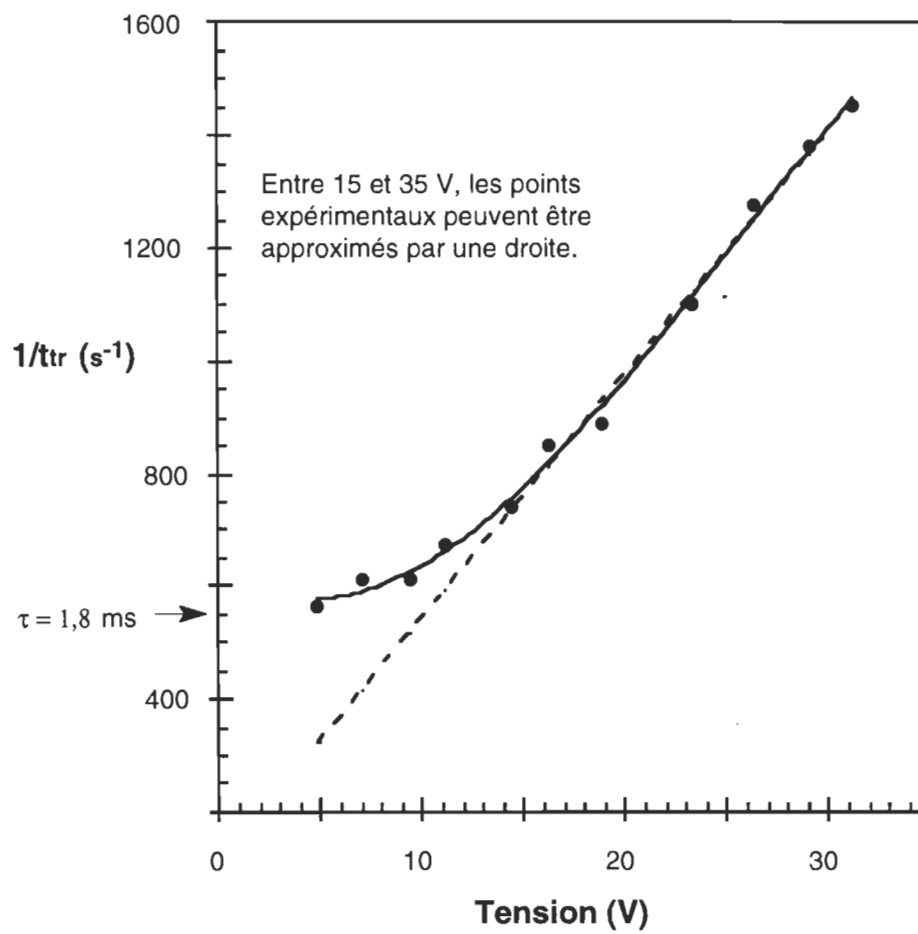


Figure 4.10 : Variation de $1/t_{tr}$ en fonction de la tension appliquée.
 $\lambda = 750 \text{ nm}$, $L = 6 \mu\text{m}$, $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'analyse que nous venons d'effectuer est généralement utilisée pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux qui présentent une structure de bande définie selon la théorie des bandes. Cela est le cas des matériaux cristallins, ou plus généralement, des matériaux qui présentent des liaisons interatomiques fortes. Dans le cas des films électrodéposés de chlorophylle *a* microcristalline, nous pensons que la théorie des bandes ne s'applique pas car les interactions intermoléculaires sont de type van der Waals. La question que l'on se pose alors est : selon quelle théorie les résultats que nous avons obtenus peuvent-ils être interprétés ? Pour tenter de répondre à cette question, nous suggérons de reprendre les résultats de la figure 4.10 mais, en représentant cette fois la mobilité en fonction du champ électrique dans une représentation semilogarithmique tout en prenant en considération l'ensemble des points expérimentaux. Cela est montré dans la figure 4.11. Rappelons que la mobilité représente l'observable macroscopique qui permet d'accéder aux processus qui se déroulent à l'échelle microscopique.

En analysant la figure 4.11, nous constatons que la mobilité décroît très rapidement au fur et à mesure que le champ électrique augmente, et tend à atteindre un plateau à partir d'un champ électrique d'environ $3,2 \times 10^4$ V/cm. Cette observation suggère que l'hypothèse voulant que la mobilité soit un paramètre indépendant du champ électrique n'est pas tout à fait justifiée sur l'ensemble des points expérimentaux. Serait-il plus approprié d'interpréter nos résultats dans le cadre de la théorie de Bäessler ? Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 3, le modèle de Bäessler, communément appelé modèle du désordre, a été appliqué avec beaucoup de succès pour interpréter particulièrement le transport des porteurs de charge dans les polymères dopés. Rappelons que ce modèle défend la thèse voulant que le désordre spatial et énergétique ont pour effet de désagréger les bandes de conduction et de valence en densité d'états localisés. De plus, la théorie présuppose que les distances et les

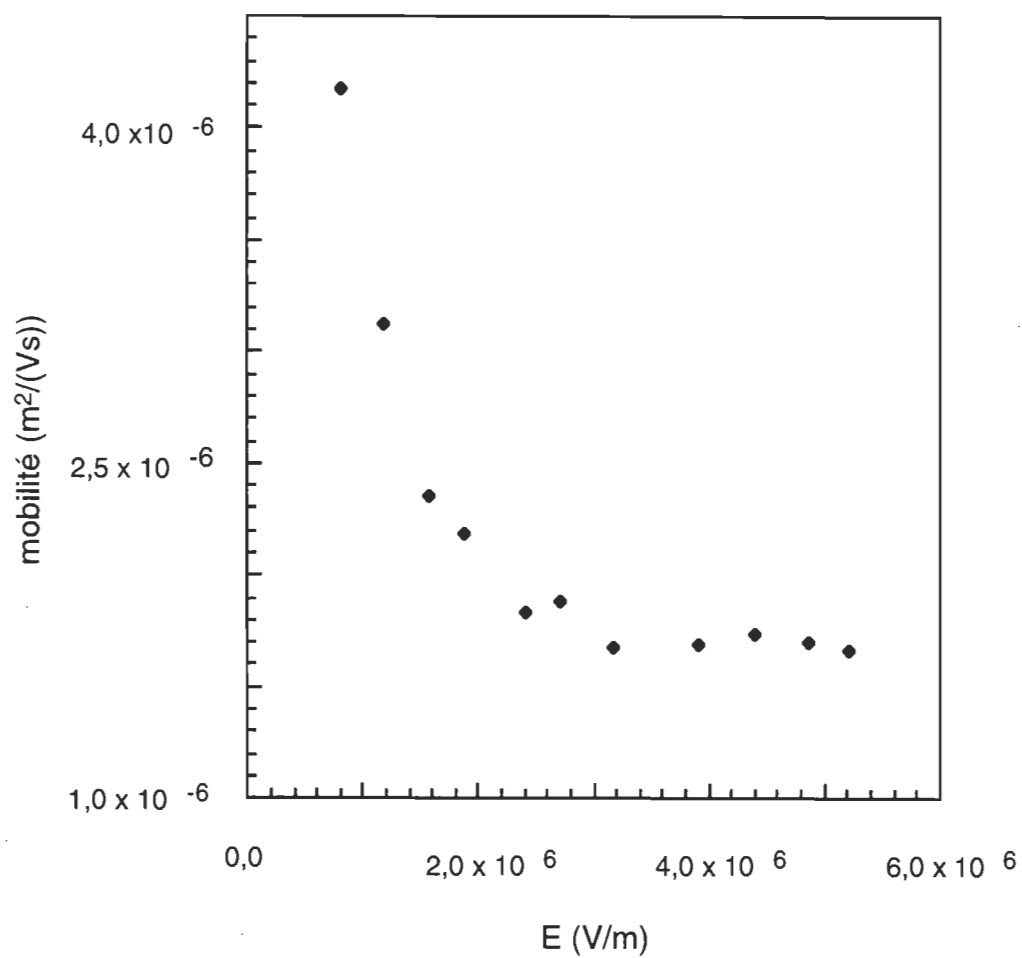


Figure 4.11 : Variation de la mobilité par rapport au champ électrique appliqué.
 $\lambda = 750 \text{ nm}$, $L = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

énergies qui existent entre ces états localisés sont réparties selon des distributions gaussiennes. Le déplacement des porteurs de charge à travers ces états peut être influencé de façon très importante par rapport aux paramètres $\hat{\sigma}$ et Σ . Cela est illustré de façon très claire grâce aux simulations numériques réalisées par Borsenberger et Bäessler (1991) que nous avons montré dans la figure 3.10. Afin de pouvoir tester nos résultats par rapport à ce modèle, il faudrait représenter les résultats de la figure 4.11 selon le logarithme de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique. Cela est présenté dans la figure 4.12. L'observation la plus frappante à relever de cette courbe est l'absence du régime linéaire et croissant de $\log \mu$ par rapport à \sqrt{E} . En se référant aux simulations de Pautmeier et ses collaborateurs (1991), nous pouvons en déduire que le désordre géométrique domine de façon très importante le transport dans la chl a. Toutefois, soulignons que le régime linéaire et croissant de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique peut être atteint dans certains cas. Notamment, lorsque le paramètre du désordre énergétique est plus important et que le champ électrique appliqué est beaucoup plus élevé. Malgré toutes les précautions que nous avons pu prendre, nous n'avons pas été en mesure de contrôler les paramètres σ et Σ à partir de la technique d'électrodéposition. De plus, à cause du claquage diélectrique, il est difficile d'atteindre des champs électriques très élevés.

La figure 4.13 montre une courbe typique de la variation du logarithme de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique. Elle montre de façon tout à fait remarquable la variation de la mobilité en passant par deux régimes. Celui où nous observons un phénomène de saturation qui se manifeste par une décroissance de la mobilité lorsque le champ électrique appliqué augmente, puis, par un régime où le logarithme de la mobilité

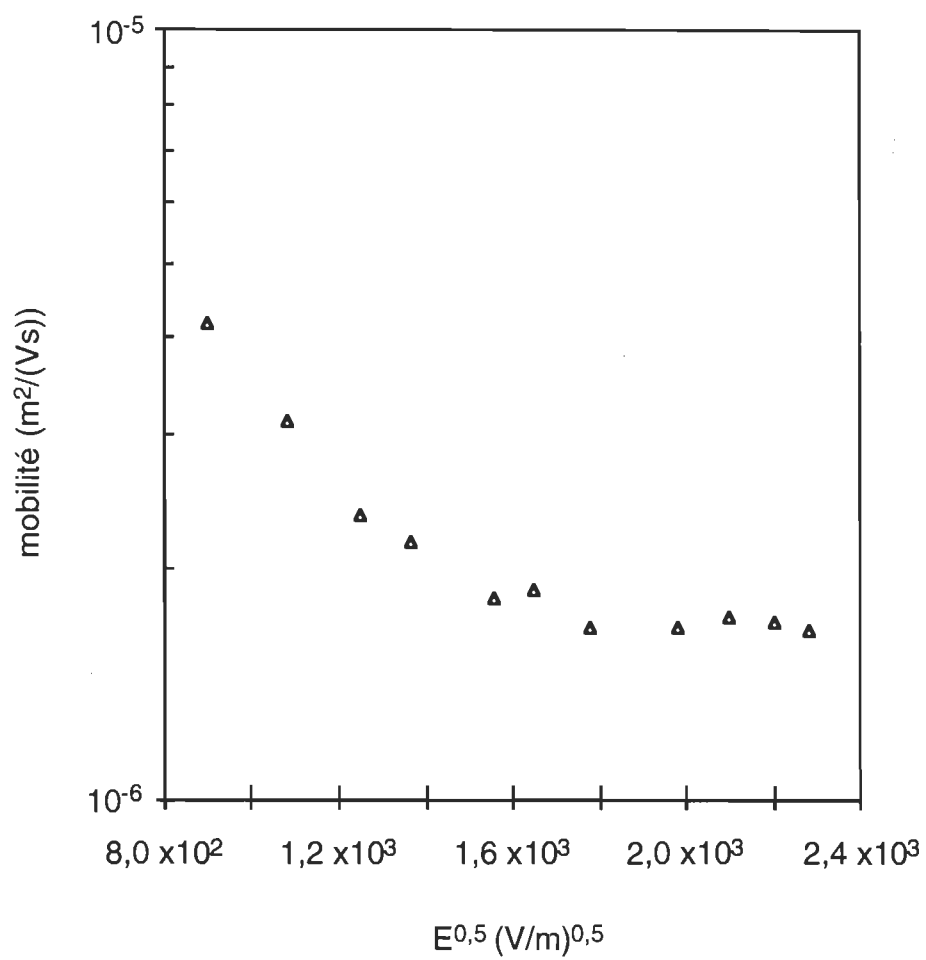


Figure 4.12: Variation du logarithme de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique. $\lambda = 750 \text{ nm}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

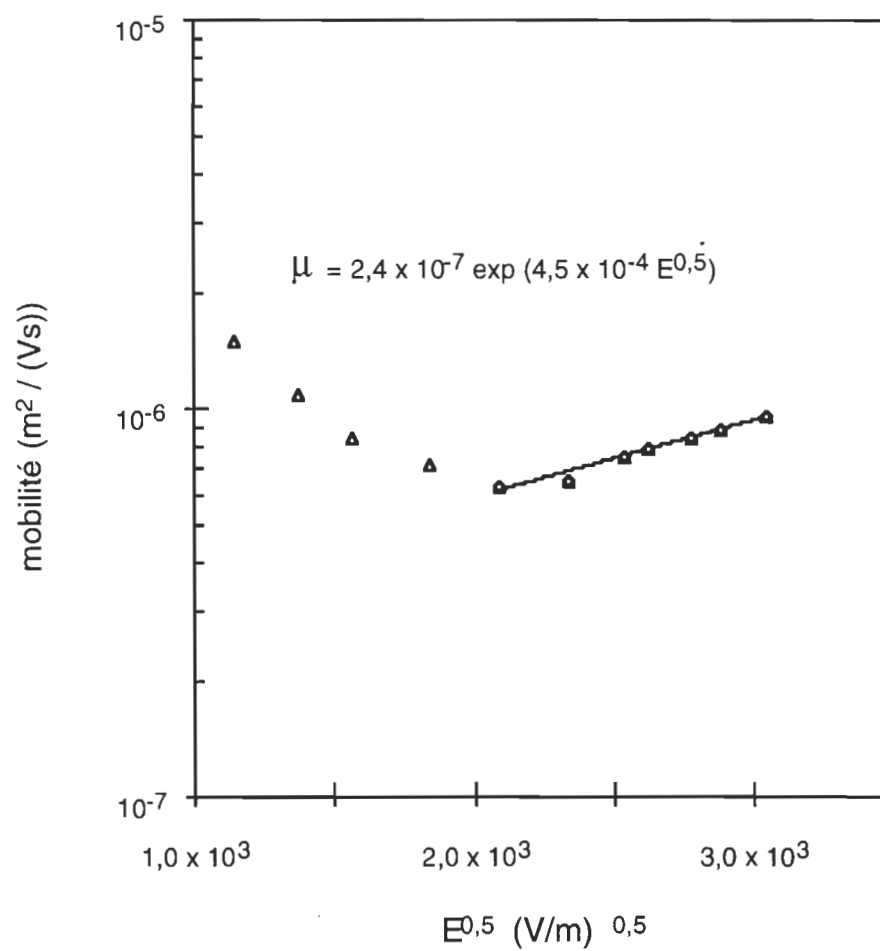


Figure 4.13 : Variation du logarithme de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique. Le cas où la mobilité passe par le régime décroissant suivi du régime croissant. $\lambda = 750 \text{ nm}$

croît linéairement par rapport à la racine carrée du champ électrique. Nous reviendrons sur l'interprétation microscopique de ce mode de transport un peu plus tard.

Pour le moment, nous allons continuer notre analyse de la figure 4.13 afin de vérifier la validité du modèle de Bässler dans le cas du transport de charges dans la chl a. À partir de la variation linéaire du logarithme de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique, nous pouvons déterminer la pente de la droite. En se référant à l'équation 3.19 nous constatons que cette pente pourrait être attribuée soit au cas où $\Sigma > 1,5$ ou bien au cas où $\Sigma < 1,5$. Rappelons que l'équation 3.19 s'écrit de la manière suivante:

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_0 \exp\left(-\frac{2}{3}\hat{\sigma}^2\right) \times \begin{cases} \exp(C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}) & \text{si } \Sigma > 1,5 \\ \exp(C(\hat{\sigma}^2 - 2,25)\sqrt{E}) & \text{si } \Sigma < 1,5 \end{cases} \quad (3.19)$$

où $\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{kT}$ et $C = 2,9 \times 10^{-4} \text{ (cm/V)}^{1/2}$. Les simulations numériques de la figure 3.13 laissent croire toutefois, que les régimes décroissant et croissant de la mobilité ne peuvent être observés que si Σ est supérieur à 2,45. Ainsi, même en supposant que la constante C porte, à priori, la valeur de $2,9 \times 10^{-4} \text{ (cm/V)}^{1/2}$, nous demeurons néanmoins devant une équation à deux inconnues, ces dernières étant $\hat{\sigma}^2$ et Σ^2 . Fort heureusement, le modèle de Bässler offre une caractéristique typique de la mobilité par rapport à la température. À champ électrique constant, le modèle de Bässler prévoit une variation linéaire entre le logarithme de la mobilité et l'inverse du carré de la température. La pente de cette droite est égale à une constante près, à $\hat{\sigma}^2$; d'où nous pouvons calculer $\hat{\sigma}^2$. Notons aussi que lorsque nous nous situons dans la région des champs faibles, nous pouvons déduire la mobilité μ_0 . Cette dernière représente la mobilité qu'auraient les porteurs de charge s'ils se

déplaçaient dans un réseau où les désordres spatial et énergétique sont absents. Afin de procéder à une vérification plus approfondie du modèle de Bäessler, nous devons donc vérifier la variation de la mobilité en fonction de la température. Cela fera l'objet de la section suivante.

3. Effet de la température

La figure 4.14 montre des courbes caractéristiques de la variation temporelle du courant à différentes températures. Comme nous pouvons le constater, ces courbes montrent un comportement similaire à celui observé par rapport au champ électrique. C'est-à-dire, (i) une descente très rapide dans la zone de la microseconde suivie d'une variation très lente qui s'étend jusqu'au domaine de la milliseconde, (ii) une dépendance très marquée de l'intensité du courant par rapport à la température et finalement (iii), une absence totale d'un point d'inflexion qui permet de déterminer le temps de transit. De la même manière que dans le cas de l'effet du champ électrique, nous constatons que la forme du courant montre un comportement typique d'un transport dispersif quelle que soit la température utilisée. Soulignons que dans le cas de beaucoup de matériaux amorphes, nous avons noté une transition très prononcée dans la forme du courant lorsque la température varie sur une grande plage. En effet, lorsque nous augmentons la température, les porteurs de charge acquièrent une énergie potentielle qui leur permet de passer de la densité d'états située dans la bande interdite à la bande de conduction (ou à la bande de valence dans le cas des trous). Cela a pour effet de passer d'un mode de transport dispersif à un mode de transport cohérent (Pfister et Griffiths, 1978).

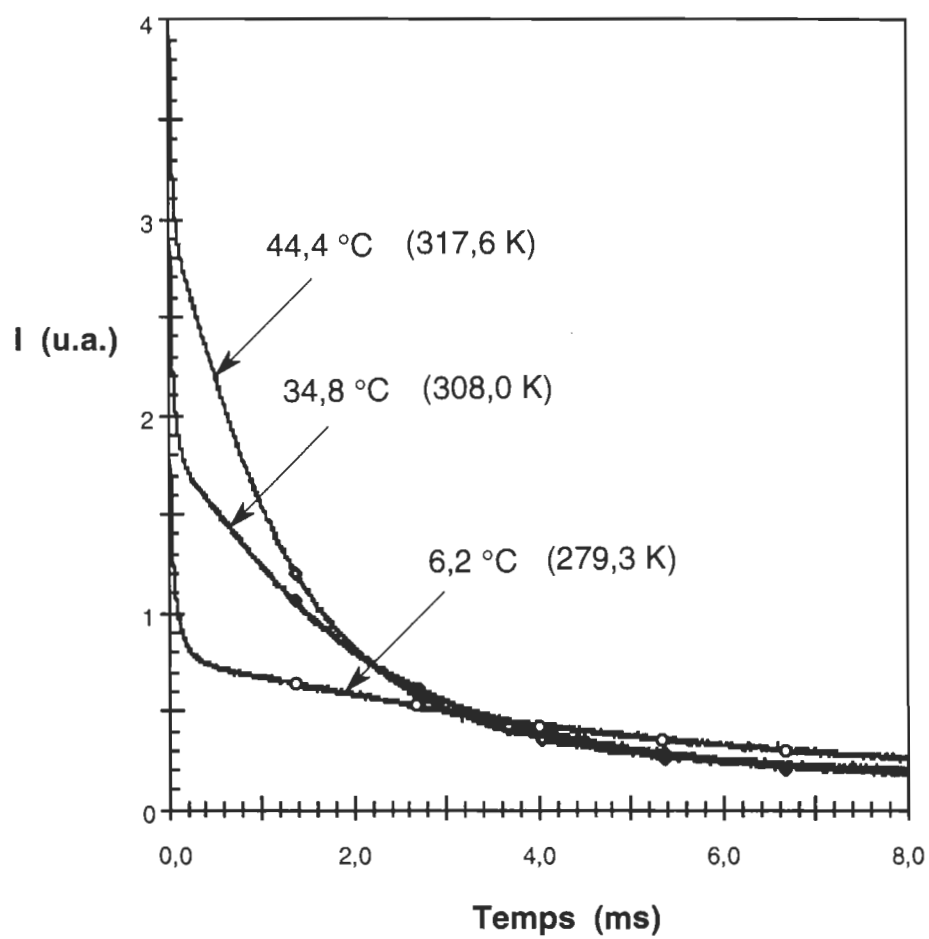


Figure 4.14 : Effet de la température sur la variation temporelle du courant. $\lambda = 750$ nm, $L = 6$ μ m.

Afin de caractériser l'effet du champ électrique sur le transport des porteurs de charge, nous allons dans un premier temps retracer les transitoires de courant montrées à la figure 4.14 sous une représentation $\log i - \log t$. Comme nous nous en rappelons, cette représentation permet non seulement de déterminer le temps de transit, mais elle permet aussi de vérifier la validité de certains modèles de transport dispersif. Les modèles de Scher-Montroll et le modèle de transport contrôlé par les pièges en sont des exemples typiques.

La figure 4.15 montre le résultat de la courbe 4.14 dans une représentation $\log i - \log t$. Nous constatons, comme dans le cas de l'effet du champ électrique, que le courant peut être représenté à l'aide de deux droites se coupant au point t_{tr} . Mais la remarque la plus importante à souligner réside dans la variation très marquée de t_{tr} en fonction de la température. Ainsi, nous notons que t_{tr} augmente au fur et à mesure que la température diminue. Cela nous permet de confirmer sans aucun doute que t_{tr} correspond bel et bien au temps de transit. En effet, comme la probabilité d'échappement d'un porteur de charge d'un puits de potentiel est proportionnelle à $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$, il est très facile d'imaginer que la vitesse de diffusion des porteurs de charge est de plus en plus retardée lorsque ces derniers ont de moins en moins d'énergie potentielle pour franchir des barrières de type Boltzmann. À l'inverse, les porteurs de charge deviennent plus rapides lorsqu'ils absorbent de l'énergie. *À partir de ce résultat expérimental, nous pouvons donc confirmer que le transport des porteurs de charge est un phénomène activé thermiquement. Cela nous permet alors de rejeter tout mécanisme de transport rattaché à la théorie de l'effet tunnel.* De ce fait même, le modèle de Scher-Montroll devient donc encore une fois de plus, non applicable dans l'interprétation des résultats obtenus sur la chl a puisqu'il considère que les porteurs de charge diffusent par effet tunnel d'un site localisé à un autre.

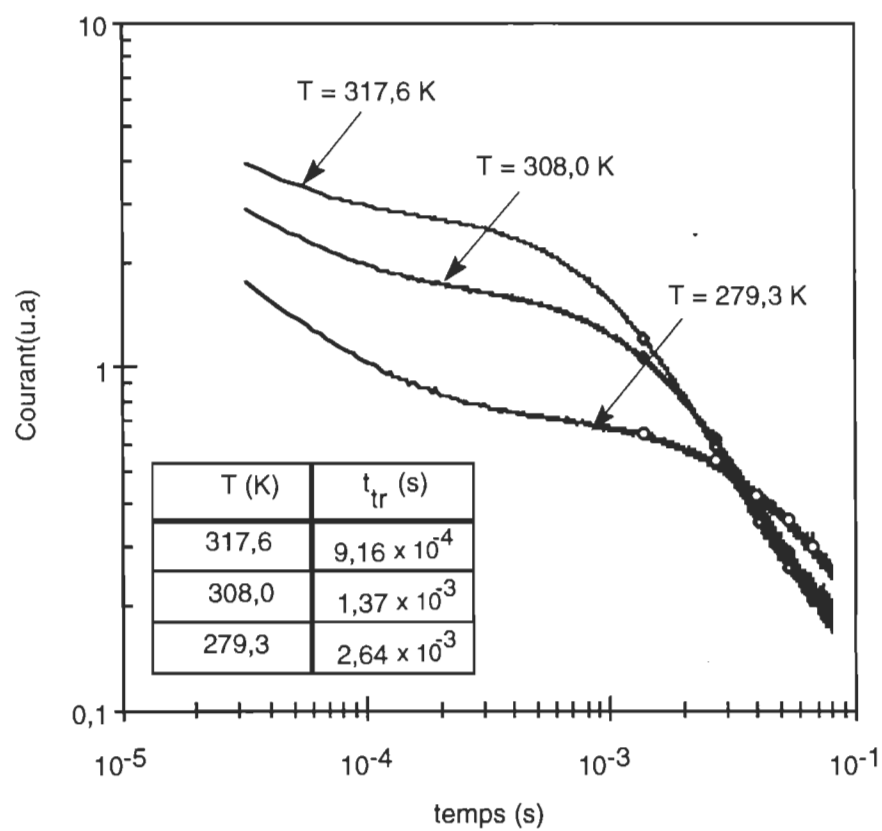


Figure 4.15 : Effet de la température sur la variation temporelle du courant. Représentation $\log i - \log t$. $\lambda = 750 \text{ nm}$, $L = 6 \text{ }\mu\text{m}$.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, la dispersion du signal peut aussi prendre son origine au niveau d'une dispersion des temps de relâchement des pièges. En effet, Marshall (1977, 1983) ainsi que Silver et Cohen (1977), ont montré à l'aide de simulations basées sur l'algorithme de Monte Carlo, que le transport peut devenir dispersif si nous supposons que les déplacements des porteurs de charge dans la bande appropriée, sont retardés par des pièges dont la durée de relâchement est équivalente au temps de transit. Différentes distributions de piège ont été étudiées; mais celle qui a connu le plus de succès pour interpréter les résultats expérimentaux est la distribution exponentielle. La conséquence principale de ce mécanisme est la variation du coefficient d'ordre en fonction de la température. Les travaux de Schmidlin (1977 a, b) et de Noolandi (1977 a, b) ont montré que cette variation obéit à la relation suivante :

$$\alpha(T) = \frac{T}{T_o}, \quad (3.12)$$

où T_o est la température caractéristique. Elle représente la largeur caractéristique de la distribution exponentielle des états localisés. Il est important de noter que le modèle de piégeage multiple tel que décrit par Schmidlin et Noolandi prévoit que le paramètre α possède une valeur unique à chaque température. Autrement dit, $\alpha(t < t_{lr})$, α_b est égal à $\alpha(t > t_{lr})$, α_f . La figure 4.16 montre la variation des paramètres α_i et α_f en fonction de la température. Comme dans le cas de la figure 4.9, nous remarquons que α_i varie faiblement avec la température, alors que α_f en dépend très fortement. Ainsi, nous notons que α_f croît linéairement en fonction de la température, en partant de valeurs négatives, pour atteindre un maximum autour de 0,3 puis, se met à décroître pour des températures plus élevées. À cause de la différence observée dans les variations de α_i et α_f , nous prouvons que le modèle de piégeage multiple comme nous l'avons décrit plus haut, ne peut pas expliquer de façon

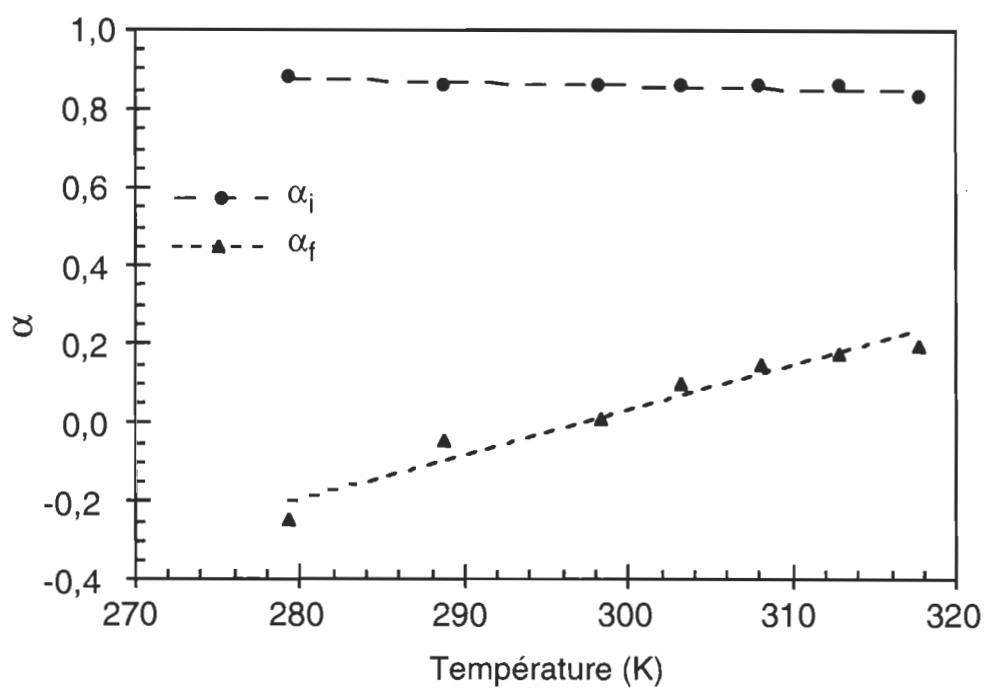


Figure 4.16 : Variation typique de α_i et α_f par rapport à la température. $\lambda = 750$ nm, $L = 6$ μ m.

satisfaisante le résultat de la figure 4.16. Les propriétés conductrices des échantillons de chl a microcristalline s'accordent difficilement avec les prédictions des théories de Scher-Montroll et des pièges (Schmidlin (1977 a, b); Noolandi (1977 a, b)) mais cela est-il vrai dans le cas de la théorie de Bässler? La réponse à cette question fera l'objet des pages qui suivront.

La figure 4.17 montre la variation de la mobilité par rapport à l'inverse de la température, (a), et par rapport à l'inverse du carré de la température, (b). Ces deux courbes ont été calculées à partir de la figure 4.15. Nous déterminons le temps de transit à partir de l'intersection des deux droites, puis, nous le rapportons dans la formule 2.8 pour calculer la mobilité à un champ électrique donné. En portant notre attention sur la figure 4.17 (b), nous remarquons qu'il existe une bonne corrélation entre le logarithme de la mobilité et l'inverse du carré de la température, comme cela est prévu par l'équation 3.19. Nous pouvons donc déterminer le paramètre σ à partir de la pente de la droite. Selon la figure que nous présentons ici, σ est égal à environ 77 meV. En normalisant cette valeur par rapport à kT , à la température ambiante, nous obtenons une valeur égale à environ 3 du coefficient du désordre énergétique $\hat{\sigma}$. Notons toutefois que cette analyse peut être critiquée. Le calcul de $\hat{\sigma}$ que nous venons de réaliser suppose l'approximation des champs faibles. En effet, la valeur de $\hat{\sigma}$ que nous venons de trouver n'est valide que dans le cas où l'expression $C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}$ est égale ou du moins très proche de zéro. Comme le paramètre C est différent de zéro, alors cette condition n'est possible que dans le cas où la différence $(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)$ est égale à zéro ou dans le cas où le champ électrique appliqué est nul. Or dans le cas de la chl a, non seulement nous ne connaissons pas, à priori, la valeur de l'expression $(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)$, mais en plus, pour des raisons expérimentales liées à la qualité du

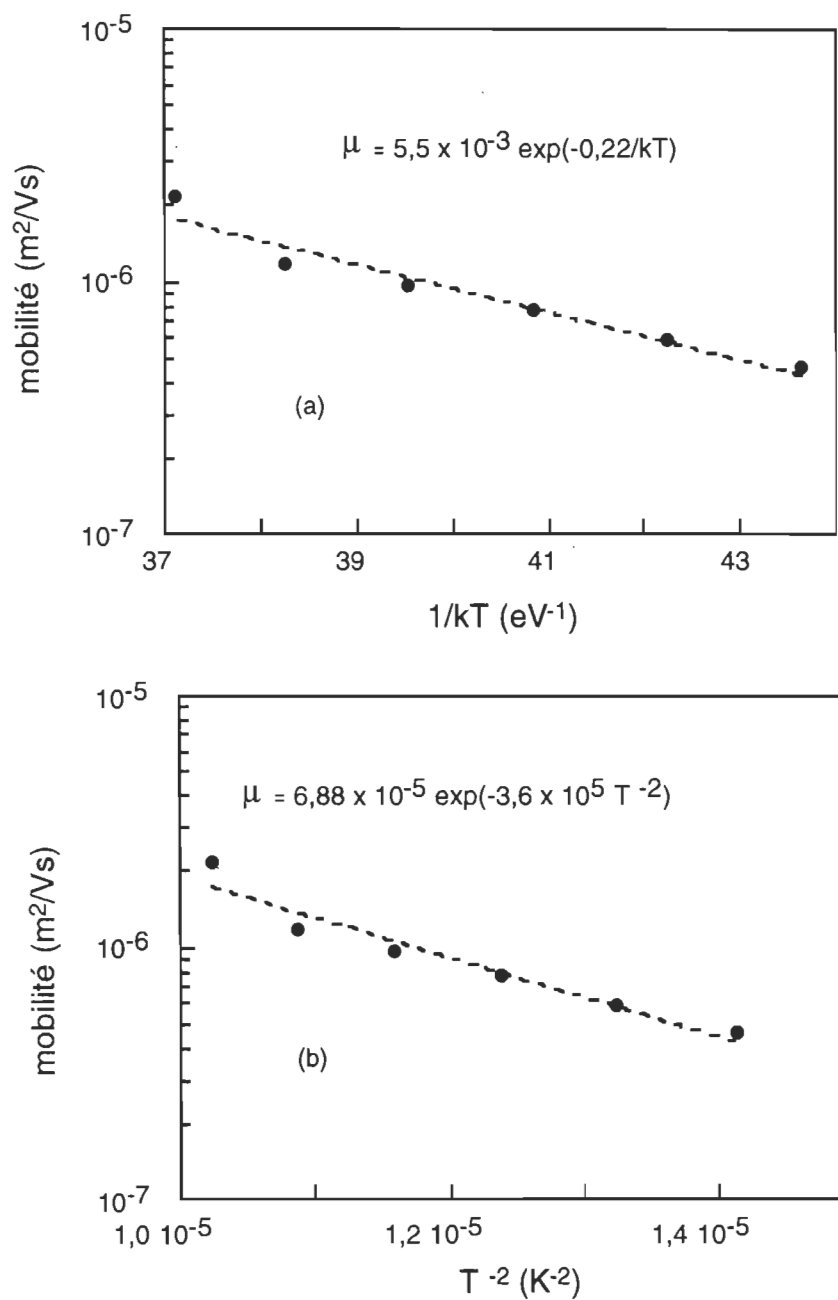


Figure 4.17 : Représentation semi-logarithmique de la mobilité par rapport à (a) l'inverse de la température et par rapport à (b) l'inverse du carré de la température.
 $\lambda = 745 \text{ nm}$, $L = 6 \text{ }\mu\text{m}$.

signal mesuré, nous avons dû prendre des mesures à des champs non négligeables. Il existe une méthode, couramment utilisée, pour calculer simultanément la constante C et le paramètre Σ . Pour la décrire, nous sommes amenés à réarranger l'équation 3.19 afin de déduire une expression mathématique qui permet de vérifier directement les données expérimentales. Réécrivons alors l'équation 3.19 dans le cas où $\Sigma > 1,5$,

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_o \exp\left(-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right) \exp(C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}). \quad (3.20)$$

En dérivant cette équation par rapport à la racine carrée du champ électrique, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{\partial \mu}{\partial \sqrt{E}} = \mu_o C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2) \exp\left(-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right) \exp(C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}). \quad (4.1)$$

En posant $S = C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)$, l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial \mu}{\partial \sqrt{E}} = \mu_o S \exp\left(-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right) \exp(S\sqrt{E}). \quad (4.2)$$

Comme nous pouvons le remarquer, S représente tout simplement la pente de la courbe $\mu(\sqrt{E})$. Ainsi, nous pouvons étudier la variation de S , en fonction de la température et plus particulièrement en fonction de $\hat{\sigma}^2$. À partir de la fonction $S(\hat{\sigma}^2)$ nous pouvons déduire la constante C à partir de $\partial S / \partial \hat{\sigma}^2$ et le paramètre Σ à partir de la limite qui fait tendre S vers zéro. Ce dernier cas correspond, bien entendu, à $\hat{\sigma}^2 = \Sigma^2$. Cette méthode de détermination des paramètres C et Σ a été appliquée dans le cas de beaucoup de travaux expérimentaux sur des matériaux organiques. Notamment dans le cas des polymères dopés (Borsenberger et Bäessler, 1992; Borsenberger et Bäessler, 1991ab; Borsenberger *et al.*, 1991abc). Il est

malheureusement difficile d'appliquer cette méthode dans le cas de la chl a. Cette méthode nécessite une collecte de données très importante. Cela est pratiquement impossible à réaliser dans notre cas à cause de l'effet de vieillissement et de fatigue des cellules de chl a. En effet, pour avoir des mesures fiables et reproductibles entre le début et la fin d'une expérience, nous avons constaté que cela n'est possible que dans le cas où l'on minimise la durée d'expérience et les taux d'impulsions de tension et d'éclairement de l'échantillon. Suite à cette constatation, nous avons dû faire un compromis en effectuant beaucoup moins de mesures par rapport au champ électrique. Afin d'analyser nos mesures expérimentales, nous avons préféré utiliser l'expression 3.19 sous une forme plus appropriée à nos conditions expérimentales. Ainsi, nous constatons que nous pouvons réécrire l'expression 3.19 sous la forme suivante :

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_o \mu_I \exp(-\frac{P}{T^2}), \quad (4.3)$$

où μ_I est donnée par l'expression suivante :

$$\mu_I = \exp(-C\Sigma^2 \sqrt{E}) \quad (4.4)$$

et P est donné par la relation suivante :

$$P = \sigma^2 \frac{I}{k^2} (\frac{4}{9} - C\sqrt{E}). \quad (4.5)$$

À partir de cette dernière expression, nous remarquons que P varie de manière linéaire par rapport à la racine carrée du champ électrique. Ainsi, en prenant une série de mesures par rapport au champ électrique à différentes températures, nous pouvons déduire

simultanément, σ^2 et C à partir de l'extrapolation de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite donnée par l'équation 4.5. Cette méthode est particulièrement intéressante car en plus de permettre le calcul de σ^2 et de C , elle permet aussi de tester le modèle de Bässler. Ce dernier suppose que C et σ^2 ne dépendent pas du champ électrique. La variation de la pente expérimentale par rapport à la racine carrée du champ électrique doit donc être linéaire. Toute déviation de cette linéarité remettrait en doute l'applicabilité du modèle de Bässler dans le cas de la chl a.

La figure 4.18 montre une série de mesures du logarithme de la mobilité par rapport à l'inverse du carré de la température pour différents champs électriques appliqués. Nous constatons que la pente de chacune de ces droites présente une dépendance par rapport au champ électrique appliqué. La pente de ces différentes droites est de moins en moins élevée lorsque nous augmentons le champ électrique. La figure 4.19 montre la variation de cette pente en fonction de la racine carrée du champ électrique appliqué. Ainsi, pour une variation du champ électrique allant d'environ 6×10^5 à 48×10^5 V/m, nous remarquons que P varie de façon linéaire par rapport à la racine carrée du champ électrique comme cela est prévu par la relation 4.5. En faisant l'équivalence entre les données expérimentales de la figure 4.19 et l'équation 4.5, nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{4}{9} \frac{\sigma^2}{k^2} = 3,5 \times 10^5 \\ C \frac{\sigma^2}{k^2} = 24,4 \end{cases}$$

En résolvant ce système d'équations pour C et σ , nous obtenons les valeurs suivantes :

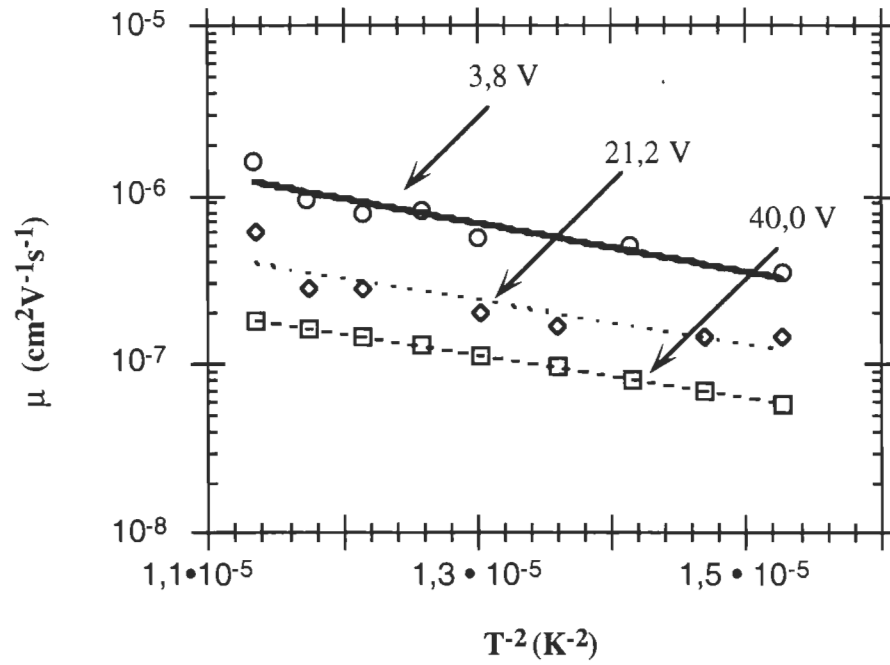


Figure 4.18: Représentation semi-log de la mobilité par rapport à l'inverse du carré de la température à différentes tensions appliquées. $\lambda = 745 \text{ nm}$, $L = 6 \text{ }\mu\text{m}$.

Les équations de lissage des différentes courbes sont :

- 3,8 V : $\mu = 5,25 \times 10^{-5} \exp(-3,34 \times 10^5 \times T^{-2}) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
- 21,2 V : $\mu = 1,32 \times 10^{-5} \exp(-3,08 \times 10^5 \times T^{-2}) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
- 40,0 V : $\mu = 0,50 \times 10^{-5} \exp(-2,91 \times 10^5 \times T^{-2}) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

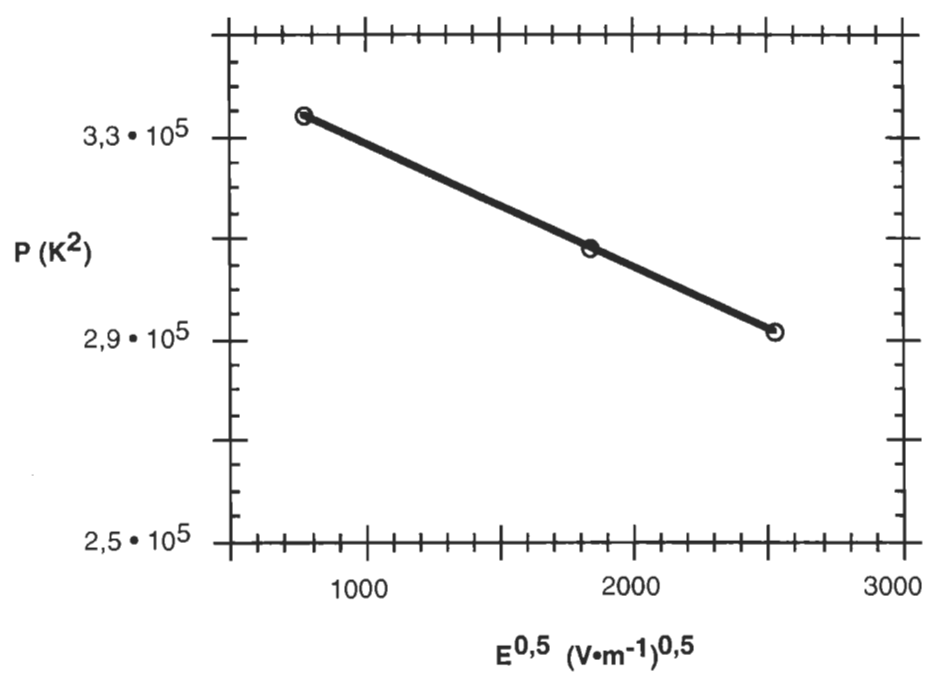


Figure 4.19 : Variation de P par rapport à la racine carrée du champ électrique.

Lissage: $P = 3,5 \times 10^5 - 24,4 \sqrt{E}$

$$\sigma_{(chl \underline{a})} = 76,8 \text{ meV} \quad \text{et} \quad C_{(chl \underline{a})} = 3,07 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{cm}{V}}$$

La valeur de $C_{(chl \underline{a})}$ que nous venons d'obtenir est un autre test, très important, qui démontre encore une fois de plus la validité du modèle de Bäessler pour expliquer le transport des porteurs de charge positifs dans le cas de la chl a. Rappelons que la valeur prévue par le modèle de Bäessler est de $2,9 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{cm}{V}}$. L'importance de ce test réside dans le fait que C ne contient aucun paramètre d'ajustement. Le calcul de $C_{(chl \underline{a})}$ et de $\sigma_{(chl \underline{a})}$ que nous venons d'effectuer selon cette méthode nous permet de conclure que l'erreur commise sur l'approximation que nous avons supposée un peu plus haut est négligeable. En partant de cette constatation, nous pouvons calculer le paramètre de désordre spatial, Σ , à partir de la courbe de $\mu(\sqrt{E})$ à une température donnée.

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous avons obtenu deux catégories de résultats expérimentaux : ceux dont la pente S est négative et ceux dont cette dernière est positive. Une interprétation de cette observation sera proposée à la section prochaine. Il est donc très important de faire le calcul des paramètres dans chacun des cas. Dans un premier temps, nous allons effectuer les calculs dans le cas où la mobilité est une fonction décroissante par rapport à la racine carrée du champ électrique. Le cas de l'échantillon que nous avons analysé jusqu'ici en est un. Ainsi, en se référant à la figure 4.12, nous constatons que pour des champs supérieurs à $2,25 \times 10^6 \text{ V/m}$, la mobilité peut être ajustée selon l'équation :

$$\mu(\sqrt{E}) = 2.72 \times 10^{-6} \times \exp(-2.25 \times 10^{-4} \sqrt{E}).$$

En comparant cette équation à l'équation 3.19, nous déduisons les valeurs suivantes :

$$\Sigma_{(chl\ a)} = 4,06$$

$$\mu_o (chl\ a) = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Les paramètres suivants ont été utilisés dans le calcul : $kT = 24,5 \text{ meV}$, $\sigma_{(chl\ a)} = 76,8 \text{ meV}$ et $C_{(chl\ a)} = 3,07 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{cm}{V}}$

Dans le cas où la chl a présente le régime où le logarithme de μ croît par rapport à la racine carrée du champ électrique, le calcul des paramètres est effectué à partir de la courbe 4.11 et de la courbe $\log \mu (1/T^2)$ correspondante. Cette dernière a été prise à un champ électrique égal à $9,25 \cdot 10^6 \frac{V}{m}$. Le résultat expérimental de cette courbe indique une pente égale à $-3,6 \cdot 10^5 \text{ K}^2$. En utilisant la formule 4.5, nous obtenons que σ est égal à $87,3 \text{ meV}$. En considérant la valeur de C trouvée et en utilisant la pente de la droite $\log \mu (\sqrt{E})$ de la figure 4.11, nous déduisons que l'application de l'équation 3.9 ne peut être possible que dans le cas où Σ est inférieur à 1.5. Cette constatation corrobore les simulations numériques montrées dans la figure 3.13, selon lesquelles, la pente de $\log \mu$ en fonction du champ électrique augmente au fur et à mesure que Σ diminue.

4. Transport dans la chlorophylle a: Modèle du désordre ou modèle des petits polarons ?

Finalement, cette étude nous a permis de nous pencher vers le modèle de Bäessler pour interpréter le mécanisme de transport des porteurs majoritaires dans un film électrodéposé de chl a. Comme le présuppose ce modèle, le transport des trous dans un film de chl a serait un processus de diffusion où les charges voyagent par sauts dans un réseau présentant des fluctuations au niveau des énergies et de l'intensité de couplage des intersites. La

probabilité de transition d'un site à un autre est régie par le modèle de Miller-Abrahams (Miller et Abrahams, 1960). Toutefois, malgré le succès de ce modèle, certaines questions demeurent néanmoins légitimes. Notamment, nous pouvons nous demander quelle est l'importance de l'interaction du porteur de charge avec les modes phononiques de la (ou les) molécule (s) qu'il rencontre sur son chemin ? En effet, si cela est vrai, alors l'interprétation des résultats présentés jusque là serait plus appropriée dans le cadre de la théorie des petits polarons.

Le modèle des polarons présente un comportement très attrayant sur le plan expérimental. Nous pouvons, en principe, faire la transition d'un régime à un autre en faisant varier la distance des sauts. Les polymères dopés offrent un outil très approprié pour vérifier cette hypothèse. En effet, en faisant varier la concentration du dopant nous pouvons augmenter, à haute concentration, le recouvrement électronique des orbitales concernées ou le diminuer à faible concentration. En se basant sur cette constatation, l'équipe d'IBM de San José fut la première à mettre en évidence de façon expérimentale la transition du régime adiabatique au régime non-adiabatique (Schein *et al.*, 1990). La motivation de Schein et de ses collaborateurs à travailler sur ce projet vient probablement de l'énigme que posait l'interprétation du transport dans les systèmes DEH¹:polycarbonate et TPD²:polycarbonate. On a remarqué que l'énergie d'activation variait très différemment d'un système à un autre lorsque l'on augmente la distance entre les dopants. L'énergie d'activation dans le cas du système TPD:polycarbonate ne montrait aucune variation par rapport à la distance de séparation des molécules TPD (Stolka *et al.*, 1984). Cependant, l'énergie d'activation dans le cas du système DEH:polycarbonate augmentait lorsque la séparation entre les molécules

¹ DEH : p-diethylaminobenzaldehyde-diphenyl hydrazone

² TPD : N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3-methylphenyl)-[1, 1'-bi-phenyl]-4, 4' diamine)

de DEH devenait importante (Schein et Mack, 1988; Mack *et al.* 1989). L'équipe de Schein a proposé une explication à cette observation expérimentale. En effet, en utilisant le système (tri-p-tolylamine) TTA:polycarbonate, Schein et ses collaborateurs ont montré expérimentalement la transition du régime adiabatique au régime non-adiabatique. Cela a été mis en évidence en constatant le changement de pente de l'énergie d'activation. En effet, l'expérience montre qu'à champ nul, l'énergie d'activation augmente de façon monotone puis devient constante après une certaine concentration de TTA. Cette transition correspond à une distance de sauts d'environ 15 Å (Schein *et al.*, 1990). Suite à ce travail, Schein et ses collaborateurs ont imaginé que le transport dans les systèmes TPD:polycarbonate et DEH:polycarbonate pouvait s'expliquer, respectivement, selon le régime adiabatique et le régime non-adiabatique.

Malgré le bien fondé et la cohérence que nous pouvons relever de l'application de la théorie des petits polarons aux systèmes mentionnés plus haut, les critiques n'ont pas tardé à venir du côté des chercheurs qui défendent la thèse d'un modèle microscopique basé sur l'ordre et le désordre. Ainsi, cinq mois plus tard, Borsenberger publie sur le même système mais en proposant une interprétation basée sur la théorie du désordre selon le modèle de Bäessler et ses collaborateurs (Borsenberger, 1990). En 1993, Bäessler a publié un article où il a repris les données de Schein et de Borsenberger pour montrer que les mobilités obtenues, à champ nul, en extrapolant T à l'infini étaient trop élevées lorsque les résultats sont analysés selon la théorie des petits polarons. Les mesures expérimentales montrent que lorsque l'on calcule μ_0 ($E = 0$, $T \rightarrow \infty$) à partir de la loi d'Arrhenius on obtient des valeurs de mobilité qui saturent autour de $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Cette limite correspond au cas d'un cristal parfait. Toutefois, de telles mobilités ne peuvent être atteintes même dans un cas idéal (Bäessler, 1993). Par contre, les résultats présentés dans la publication de Borsenberger sont

beaucoup plus réalistes. Les mesures expérimentales montrent que $\mu_0 = 0,15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à une concentration de 50% de TTA et une valeur de $\mu_0 = 6,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à une concentration de 10% de TTA (Borsenberger, 1990). À la lumière de ces résultats, on constate que le modèle des petits polarons montre certaines faiblesses. Ce modèle ne peut expliquer convenablement toutes les observations expérimentales que l'on peut obtenir sur les polymères dopés ou de façon générale sur un matériau organique quelconque. Le succès du modèle du désordre- ou l'échec du modèle des petits polarons peut être corroboré par l'observation suivante : *l'interprétation du transport selon le modèle du désordre et des petits polarons est basée, respectivement, sur un processus intermoléculaire et un processus intramoléculaire. Par conséquent, la mobilité devrait être fortement dépendante du polymère utilisé comme matrice, dans le premier cas, et l'inverse, dans le second cas.* Différents chercheurs ont exploré cette voie pour étudier la variation de la mobilité par rapport au polymère utilisé. Sasakawa *et al.* a rapporté que la mobilité du cyclobutane trans-1, 2-bis(9H-carbazole-9-yl) est très dépendante du polymère utilisé (Sasakawa *et al.*, 1989). Yuh et Pai ont rapporté la même constatation par rapport aux mobilités des trous dans le polymère N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1-biphenyl)-4,4' dopé par une diamine (Yuh et Pai, 1990). Kanemitsu et Einami ont mesuré les mobilités des trous dans différents polymères dopés au 2-(p-dipropylaminophenyl)-4-(p-dimethylaminophenyl)-5-(o-chlorophenyl)-1,3-oxazole. Ils ont observé eux aussi que la mobilité était fortement dépendante du type de polymère utilisé (Kanemitsu et Einami, 1990). D'autres travaux ont confirmé les mêmes observations mentionnées plus haut. Notamment, les travaux de Borsenberger et de Vanikov qui ont démontré très clairement l'influence de la polarité du matériau sur la mobilité des porteurs de charge. Borsenberger a montré que les mobilités des trous étaient beaucoup plus élevées dans un polymère non polaire comme le polystyrène, en comparaison à un système polaire comme le polycarbonate (Borsenberger

1991; Borsenberger et Bässler 1992). Vanikov a montré que l'ajout de molécules polaires dans un polymère dopé réduisait de façon importante la mobilité (Vanikov *et al.*, 1989). Tous ces travaux démontrent clairement que le processus de transport des porteurs de charge est fortement influencé par la nature du polymère dopé. Cela prouve par conséquent que le transport des porteurs de charge est un phénomène intermoléculaire. Ces travaux démontrent encore une fois la solidité du modèle de Bässler pour expliquer le transport des porteurs de charge dans les matériaux organiques et en particulier dans le cas de la chl a.

Si nous admettons que le modèle de Bässler explique avec succès tous les résultats présentés jusqu'ici, alors nous pouvons nous inspirer de la publication de Borsenberger et de Bässler (1992) pour donner une explication au comportement de la mobilité par rapport au champ électrique appliqué. Borsenberger et Bässler ont montré que l'ajout de molécules polaires dans le polymère-matrice augmente le désordre spatial et le désordre énergétique. Ainsi, telle que présentée à la figure 4.20, les auteurs montrent clairement comment la variation de la mobilité par rapport au champ électrique appliqué dans le cas du TAPC pur [1,1-bis(di-4-tolylaminophenyl)-cyclohexane] est similaire à celle du polystyrène dopé au TAPC. Rappelons que le polystyrène est un polymère non polaire. Par contre, lorsque le polystyrène est substitué par un polymère plus polaire comme le polycarbonate, nous constatons que non seulement la mobilité diminue d'au moins un ordre de grandeur, mais nous notons aussi que la variation de la mobilité par rapport au champ électrique change. Le comportement de la mobilité dans ce cas nous rappelle celui de la chl a montré dans la figure 4.13. L'allure de la variation de la mobilité par rapport au champ électrique est affectée davantage lorsque l'on ajoute des molécules très polaires comme le méta-dinitrobenzène. Dans ce cas, nous remarquons que la mobilité devient une fonction décroissante par rapport au champ électrique appliqué. Cette observation expérimentale

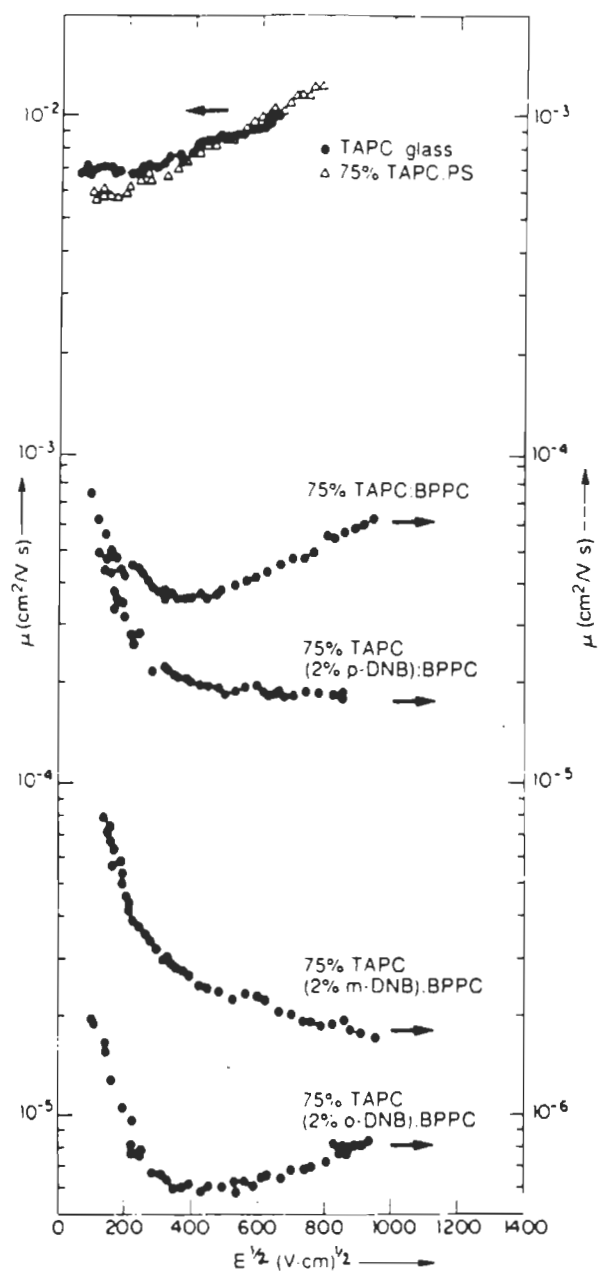


Figure 4.20 : Effet de molécules polaires sur la variation de la mobilité par rapport à la racine carrée du champ électrique. (Borsenberger et Bässler, 1992).

pourrait probablement expliquer pourquoi nous avons rencontré beaucoup de difficultés à reproduire exactement les mesures de mobilité d'un échantillon à un autre. Nous avons déjà soulevé que la majorité de nos mesures expérimentales présentent un comportement typique de celui de la figure 4.12. Autrement dit, une pente négative de la mobilité, ($\partial\mu / \partial\sqrt{E} < 0$), quel que soit le champ électrique appliqué. Nous avons toutefois noté qu'à de rares occasions, cette pente pouvait devenir positive comme cela est montré dans la figure 4.13. Or la chl a microcristalline est une molécule qui contient des molécules d'eau. Comme nous le savons, l'eau est une molécule relativement polaire. Par analogie avec le travail de Borsenberger et Bäessler, nous pouvons imaginer que la diminution ou l'augmentation de la mobilité par rapport au champ électrique serait causée principalement par la densité, plus ou moins grande, des molécules d'eau contenues dans nos échantillons. Plusieurs paramètres, hors de notre contrôle, influent sur la quantité des molécules d'eau présentes dans un film électrodéposé de chl a. Cela commence par le procédé de cristallisation de la chl a. Bien que le manufacturier ait un contrôle très précis de la quantité de molécules injectées lors du procédé de cristallisation, cela ne peut pas empêcher une évaporation partielle de ces molécules surtout lors de la fabrication des échantillons. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2, les films de chl a microcristalline peuvent être séchés lorsque nous les mettons sous vide pour l'évaporation de la deuxième électrode. Nous avons déjà observé cela au point où la bande d'absorption à 745 nm disparaît pour être remplacée par la bande à 680 nm. Le séchage relatif des films électrodéposés de chl a représente donc une hypothèse très vraisemblable pour expliquer la variation de la pente, $\partial\mu / \partial\sqrt{E}$, d'un échantillon à un autre. Le cas de la figure 4.13 correspondrait probablement à une situation où le film de chl a serait très pauvre en eau.

5. Caractérisation des superpièges présents dans la chl a par la technique de la caractéristique courant-tension en mode courant limité par la charge d'espace (CLCE)

Comme nous avons pu le montrer à travers les pages précédentes, le modèle de Bässler, qui présuppose que les porteurs de charge voyagent par sauts à travers une densité d'états d'énergie de forme gaussienne, nous a permis d'interpréter les résultats obtenus à l'aide de la technique de temps de vol. Précisons, que la notion de densité d'états d'énergie que nous utilisons ici remplace l'image classique de bande d'énergie où les porteurs de charge voyagent de façon quasiment libre.

Durant leurs déplacements dans la densité d'états d'énergie, les porteurs de charge peuvent subir des retards ou des recombinaisons provoqués par des pièges situés à des niveaux d'énergie plus profonds. Ces pièges, que l'on nomme superpièges, peuvent être répartis en énergie selon différentes distributions. Afin de les sonder, nous avons entrepris des mesures à l'aide de la technique courant-tension (I-V) en mode courant limité par la charge d'espace (CLCE). Dans un travail précédent, nous avons utilisé cette technique pour caractériser la jonction Al/chl a des cellules photovoltaïques de type Al/chl a/Ag (Ouériagli *et al.*, 1992). Suite à cette étude, nous avons noté qu'il était possible d'observer le mode de courant limité par la charge d'espace lorsque le champ électrique appliqué est supérieur à environ $4 \cdot 10^6$ V/m. Cela nous a motivé pour explorer de façon systématique cette voie afin de caractériser convenablement la spectroscopie de la densité d'états d'énergie des superpièges dans un film de chl a microcristalline.

La figure 4.21 montre des mesures expérimentales typiques, en fonction de la tension pour différentes températures d'une cellule de type Al / Chl a / Ag. Mentionnons que la chl a

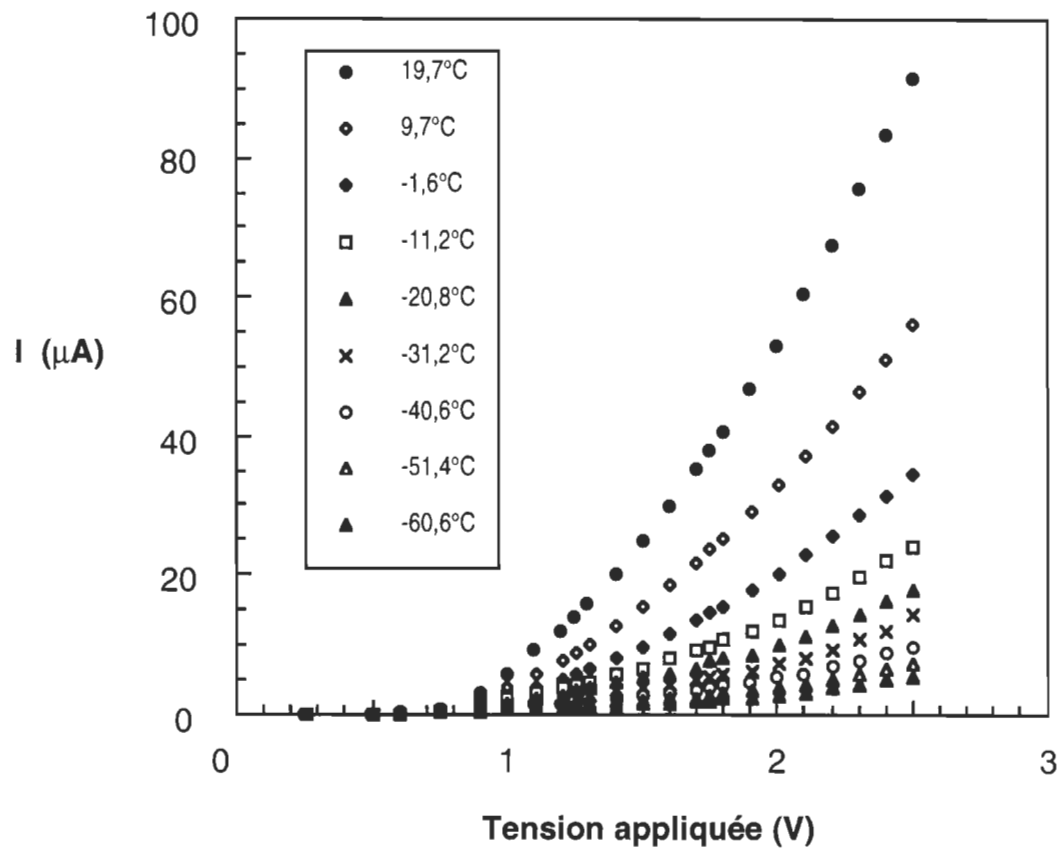


Figure 4.21 : Mesure expérimentale typique de la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque de type Al / chl a / Ag à différentes températures

utilisée dans ces expériences a été fournie par la compagnie allemande Trifolio. Une analyse sommaire de ces différentes courbes montre, que lorsque nous fixons la température, le courant croît de manière non linéaire en fonction de la tension appliquée. La même observation expérimentale est vérifiée lorsque nous faisons varier la température et que nous fixons la tension. À la lumière des modèles théoriques présentés dans le chapitre 3, nous avons élaboré une analyse approfondie de ces données expérimentales que nous présenterons dans les pages qui suivront.

5.1. Effet de la tension appliquée

Comme nous l'avons mentionné plus haut, cette analyse sera consacrée seulement au courant limité par la charge d'espace que nous observons généralement lorsque l'échantillon est soumis à de hautes tensions. Dans un travail déjà publié, nous avons caractérisé les mécanismes de transport rentrant en jeu dans les régions des faibles tensions et des tensions en polarisation inverse (Ouériagli *et al.*, 1992).

Lorsque la tension est suffisamment élevée en polarisation directe, on atteint un régime où la barrière de Schottky disparaît. Nous assistons alors, à une forte injection des porteurs de charge à partir de l'électrode. Cela conduit à une accumulation de charges près de cette même électrode. Par conséquent, les forces de répulsion deviennent importantes et la caractéristique I-V est alors affectée de façon draconienne. Cependant, ce comportement de la caractéristique I-V peut être mis à profit pour soutirer des informations fondamentales sur la nature et la distribution des pièges qui dominent le transport. De façon générale, le courant limité par la charge d'espace est caractérisé par la relation suivante :

$$i \propto V^n, \quad (4.6)$$

où n est généralement supérieur ou égal à 2. Le paramètre n peut être obtenu à partir de la pente d'une représentation $\log i - \log V$ (Hassan et Gould, 1989).

La figure 4.22 montre une représentation $\log i - \log V$ pour un échantillon de type Al /chl a / Ag. Nous constatons qu'au delà d'une certaine tension, nous observons une variation linéaire entre le logarithme de i et le logarithme de V . La valeur typique de la pente de cette droite pour l'ensemble des échantillons oscille autour de 2 ($2,0 \pm 0,5$). Par conséquent, cela rend l'application de la formule 4.22, développée dans le chapitre 3, valide. Nous sommes donc devant une situation de pièges peu profonds. Soulignons que dans le cas de la chlorophylle a obtenue de la compagnie Sigma, n était environ égal à 4. Cela est un indicatif de pièges très profonds. Cette différence est probablement reliée à la méthode expérimentale de la purification et de la cristallisation de la chl a.

5.2. Effet de la température

L'effet de la tension, seul, ne nous permet pas de déterminer la forme de la distribution de pièges présents dans le matériau. Toutefois, en se référant aux expressions développées dans le chapitre 3, nous constatons qu'une étude en fonction de la température nous permet de discerner entre la distribution exponentielle et la distribution gaussienne. Pour cela, il suffit de fixer la tension puis de mesurer le courant à différentes températures. Ainsi, dans une représentation semilogarithmique du courant en fonction de l'inverse de la température, nous devons observer une variation polynomiale qui peut être de premier degré, si la distribution est exponentielle, ou de second degré, si la distribution est gaussienne. Afin de

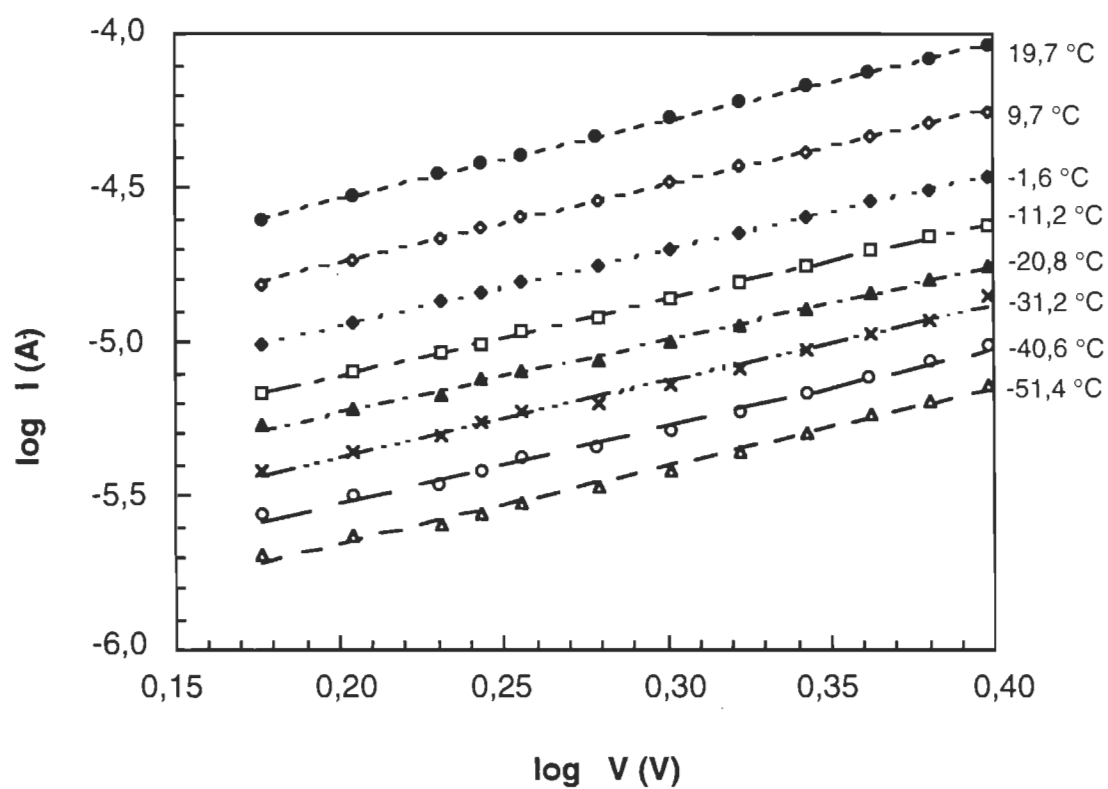


Figure 4.22 : Représentation $\log i - \log V$ de la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque de type Al / chl a / Ag à différentes températures. Mesures prises entre 1,5 V et 2,5 V. $L \approx 300$ nm.

vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la variation de $\log i$ en fonction de l'inverse de la température que nous montrons dans la figure 4.23. Nous avons constaté que nos données expérimentales pouvaient être bien décrites à l'aide d'un polynôme de second degré. Le coefficient de corrélation dans ce cas est égal à 0,999 et la courbe approximée rejoint les points expérimentaux avec un coefficient de variation de 0,5 %. Toutefois, nous avons observé d'autres échantillons qui donnent une précision de calcul plus faible (1,5 %), et ce, pour un nombre de points équivalent. La forme théorique du courant peut donc s'exprimer à l'aide des équations suivantes :

$$J = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon \mu}{L^3} \theta V^2, \quad (3.36)$$

où,

$$\theta = \frac{N_v}{g_p} \exp\left(+\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{pm}}{kT}\right)^2 - \frac{\varepsilon_{pm}}{kT}\right). \quad (3.51)$$

Remarquons le bon accord au niveau des signes des coefficients du polynôme théorique et du polynôme expérimental. Il semble donc que les porteurs de charge se déplaçant dans la densité d'états de valence interagissent avec une densité de superpièges répartis selon une distribution gaussienne. À cause de la convention des signes associée aux trous, la densité d'états des superpièges serait située dans la bande interdite tout juste au-dessus de la densité d'états de valence. Les paramètres de la densité d'états des superpièges peuvent être déduits à partir des coefficients du polynôme d'ajustement et des équations 3.36 et 3.57. Pour l'échantillon que nous étudions ici, σ_p est égal à 80 meV. Quant au maximum de la densité d'états, il est situé à $\varepsilon_{pm} = 385$ meV du niveau maximal de la

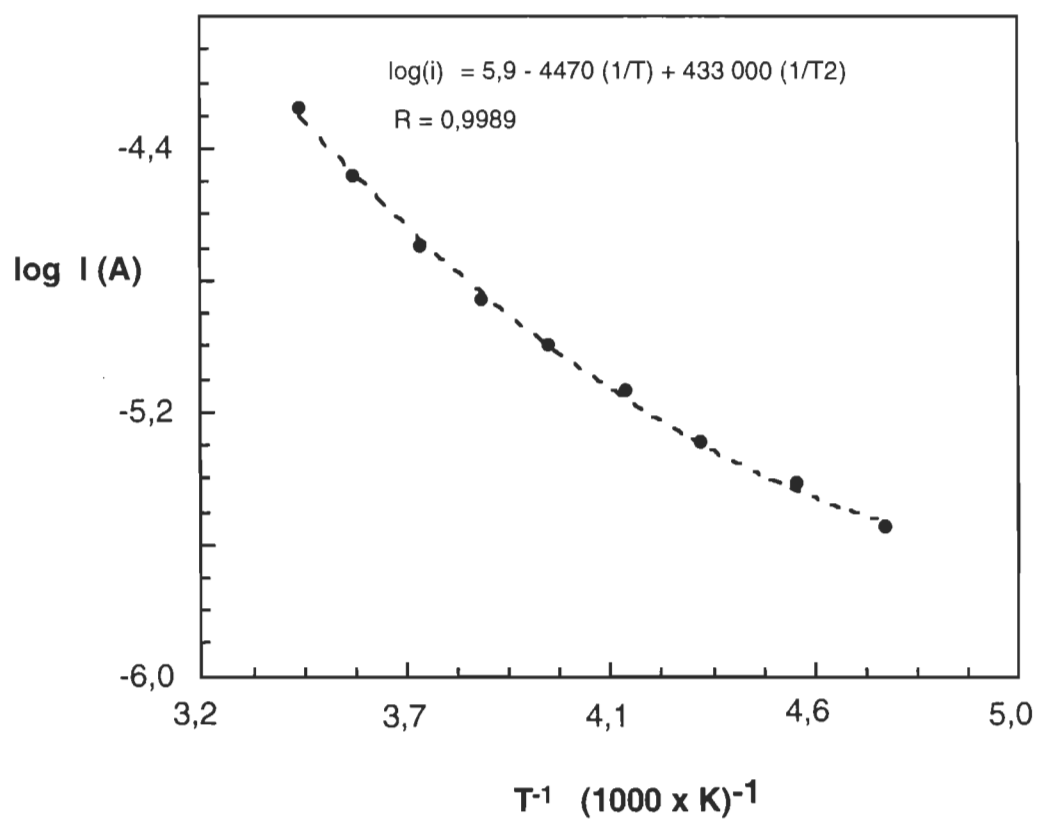


Figure 4.23 : Représentation semilogarithmique du courant en fonction de l'inverse de la température d'une cellule photovoltaïque de type Al / chl a / Ag, tension appliquée 2V, $L \approx 300$ nm.

densité d'états de valence. Rappelons que ce niveau a été choisi comme étant l'origine des énergies.

6. Structure de bande de la chl a microcristalline

À la lumière des résultats obtenus à l'aide des techniques de temps de vol et de la caractéristique I-V en mode courant limité par la charge d'espace, nous pouvons dresser le diagramme énergétique des densités d'états responsables des propriétés électriques (et photo-électriques) d'un film de chl a microcristalline. Mentionnons que tous les résultats présentés jusque là sont attribués aux trous, porteurs de charge majoritaires. Dans la construction de ce diagramme d'énergie, nous considérons que l'origine correspond au maximum de la densité d'états de valence. Ainsi, en remplaçant $\mathcal{E} = 0$ dans la formule 3.16, nous remarquons que le maximum de la distribution gaussienne se situe à $\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}$. En considérant que σ est d'environ 77 meV, nous obtenons une valeur de 5,18 pour le maximum de la densité d'états de valence. De la même manière, sachant que le maximum de la densité d'états des superpièges est situé à 385 meV du maximum de la densité d'états de valence et que σ est égale à 80 meV, alors, le maximum de la densité d'états des superpièges est égal à 4,97. À partir de ces données, nous avons calculé le profil énergétique d'un film électrodéposé de chl a microcristalline. Afin de compléter ce diagramme, il faut évaluer la largeur de la bande interdite, s'il en existe une. Une manière simple, cependant grossière, qui permet d'estimer la largeur de la bande interdite est l'énergie associée au minimum de photocourant du spectre d'action d'une pile photovoltaïque à base de chl a microcristalline que nous présentons dans la figure 4.24. Cette méthode a d'ailleurs déjà été utilisée par Nakata *et al.* (1977) dans le cas de la chl a microcristalline. En se référant à cette figure, nous constatons que le minimum de

photocourant est observé à environ 820 nm soit une énergie égale à 1,51 eV. Cette valeur représente donc une estimation de la largeur de la bande interdite. Selon la définition de cette dernière, cela correspond à l'énergie entre le niveau supérieur de la densité d'états de valence (bande de valence), et le niveau inférieur de la densité d'états de conduction (bande de conduction). En supposant la symétrie des orbitales liantes et antiliantes, nous pouvons représenter la densité d'états de conduction de façon identique à la densité d'états de valence. À partir de toutes les informations quantitatives que nous avons établies, nous avons calculé le diagramme d'énergie de la chl a microcristalline que nous présentons dans la figure 4.25.

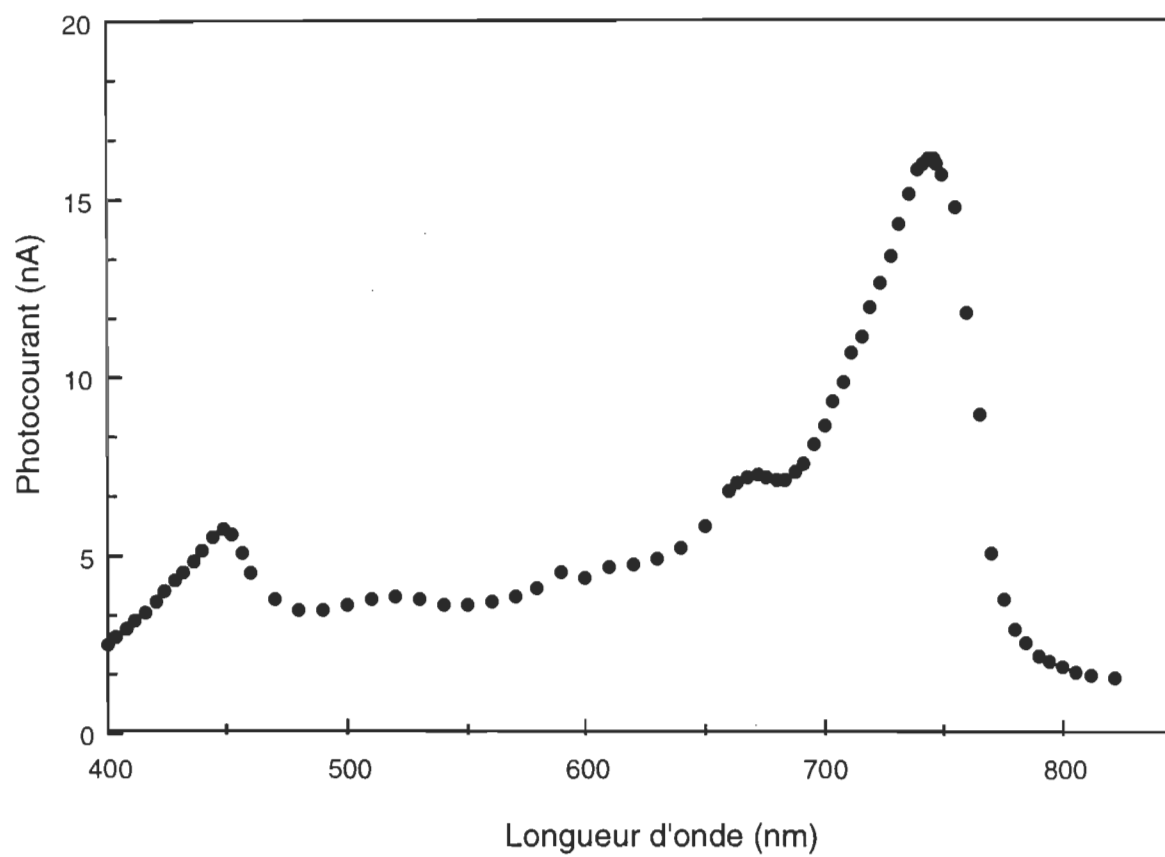


Figure 4.24 : Spectre d'action d'une cellule photovoltaïque à base de chl a microcristalline.
L'épaisseur du film de chl a électrodéposé est d'environ 300 nm.

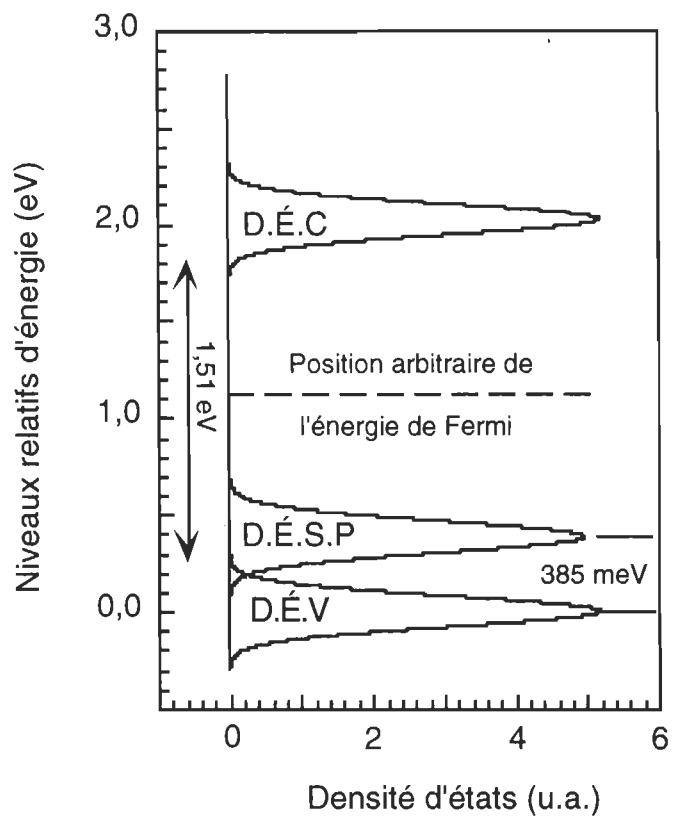


Figure 4.25 : Calcul du diagramme d'énergie de la chl a microcristalline. D.É.C (densité d'états de conduction), D.É.V (densité d'état de valence), D.É.S.P (densité d'états des superpièges).

§ 5

PHOTOGÉNÉRATION DANS
LA CHLOROPHYLLE a MICROCRISTALLINE

Il est bien établi que le rendement quantique pour générer des charges au sein des matériaux amorphes par l'intermédiaire d'une excitation électromagnétique dépend très fortement du champ électrique. Cela est vrai aussi bien pour les matériaux inorganiques que pour les matériaux organiques. En effet, l'absorption de la lumière par un matériau organique provoque la formation d'excitons. Sous l'influence du champ électrique, ces derniers peuvent se dissocier pour former des électrons et des trous libres (Popovic, 1983). Dans la littérature, nous retrouvons différentes théories pour expliquer la dépendance de la dissociation d'un exciton en fonction du champ électrique. Les modèles les plus populaires sont les suivants (Chamberlain, 1983) : l'émission de Schottky, la théorie de Poole-Frenkel, la théorie de Noolandi et Hong (Noolandi et Hong, 1979; Hong et Noolandi, 1978 a, b, c) et la théorie d'Onsager (1934). Mais le modèle qui a connu le plus de succès est sans aucun doute le modèle d'Onsager. Nous pensons que ce modèle explique de façon satisfaisante les résultats obtenus sur la chl a microcristalline. C'est pourquoi nous nous limitons dans ce chapitre à ce modèle afin d'en décrire le principe et les applications. Le diagramme d'énergie illustrant ce modèle est montré dans la figure 5.1.

1. Mécanisme d'Onsager (1934, 1938)

La théorie de recombinaison géminée (recombinaison de la charge par sa contre-charge) se réduit à l'étude du mouvement brownien sous l'effet combiné d'une attraction coulombienne et d'un champ électrique appliqué. En se basant sur ce principe, Onsager a calculé la probabilité $f(r, \theta, E)$ pour qu'une paire électron-trou ayant atteint l'équilibre thermique se dissocie dans un milieu isotrope de constante diélectrique ϵ . La distance de séparation entre l'électron et le trou, r , forme un angle, θ , par rapport au champ électrique appliqué, E . La probabilité de dissociation selon Onsager est donnée par l'expression suivante :

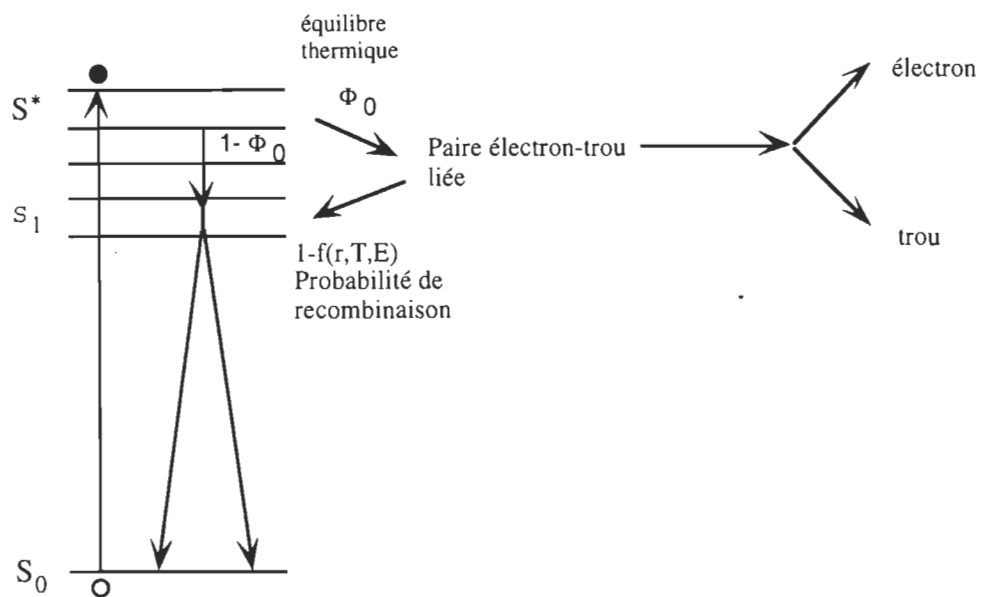


Figure 5.1 : Diagramme énergétique du modèle d'Onsager (Noolandi et Hong, 1979)

$$f(r, \theta, E) = \exp(-A) \exp(-B) \times \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \frac{B^{m+n}}{(m+n)!}, \quad (5.1)$$

où

$$A = \frac{2q}{r}, \quad B = \beta r(1 + \cos \theta),$$

$$q = \frac{e^2}{2\epsilon kT}, \quad \beta = \frac{eE}{2kT}.$$

Supposons que Φ_o est l'efficacité pour générer, dans l'espace tridimensionnel, une distribution de paires électrons-trous, $g(r, \theta)$. Dans ce cas, le rendement quantique peut être calculé par (Geacintov et Pope, 1971) :

$$\Phi(E) = \Phi_o \int f(r, \theta, E) g(r, \theta) d^3r. \quad (5.2)$$

La solution de $\Phi(E)$ dépend du choix de $g(r, \theta)$.

Hypothèse (Batt *et al.*, 1969): considérons que $g(r, \theta)$ est une fonction Delta de Dirac,

$$g(r, \theta) = \frac{\delta(r - r_o)}{4\pi r_o^2}, \quad (5.3)$$

où r_o est la distance initiale de séparation de la paire électron-trou avant que cette dernière n'évolue vers un état d'équilibre thermique. Alors l'expression de $\Phi(r_o, E)$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$\phi(r_o, E) = \frac{\phi_o}{2\beta r_o} \exp(-A) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \times \sum_{n=0}^{\infty} (1 - \exp(-2\beta r_o)) \sum_{k=0}^{m+n} \frac{(2\beta r_o)^k}{k!} \quad (5.4)$$

Par un calcul numérique, Melz (1972) a étudié la variation du rendement quantique, donné par l'expression précédente, en fonction du champ électrique appliqué et de la séparation initiale r_o des paires électrons-trous. Pour évaluer la triple sommation, l'auteur a mis au point un algorithme permettant d'incrémenter les indices m et n jusqu'à ce que la différence entre la dernière et l'avant dernière sommation ne soit différente de plus de 0,2%. L'auteur a trouvé que cette condition est atteinte après 88 itérations. Le résultat de son calcul est montré dans la figure 5.2. Deux propriétés importantes peuvent être soulignées en se référant à cette figure : nous constatons que le rendement quantique varie très peu aux faibles champs et augmente très rapidement à partir de 10^4 Vcm^{-1} puis atteint le plateau de saturation aux champs très élevés; nous remarquons aussi qu'à champ électrique constant, le rendement quantique augmente au fur et à mesure que la distance de séparation initiale entre l'électron et le trou croît et à la limite, lorsque r_o est suffisamment grand, le rendement quantique devient une fonction quasiment indépendante du champ électrique, c'est la deuxième propriété du modèle d'Onsager. D'un point de vue expérimental, *cela veut dire que le rendement quantique d'un matériau donné devrait dépendre de la longueur d'onde d'excitation. Plus l'énergie d'excitation du laser est élevée plus r_o est grand, et plus le rendement quantique s'approche de son maximum, soit 100 %.*

En 1975, Pai et Enck ont réarrangé l'équation 5.4 afin de la rendre sous une forme plus simple et surtout plus appropriée pour être exploitée par rapport aux données expérimentales.

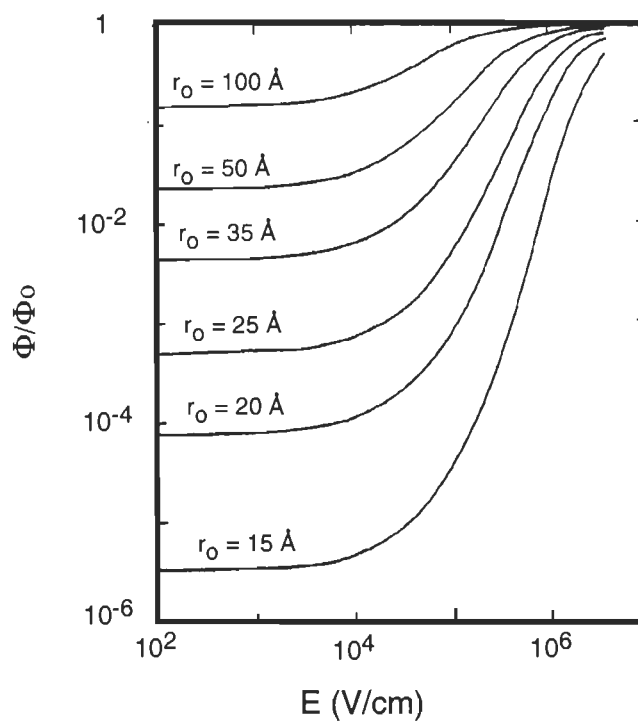


Figure 5.2 : Variation du rendement quantique en fonction de la distance initiale de séparation, r_0 , de la paire électron-trou et du champ électrique appliqué selon la théorie d'Onsager. $D = 3,0$, $T = 23$ °C. Melz (1972).

Ainsi, en appliquant certaines propriétés élémentaires des fonctions Σ , les auteurs ont pu réécrire l'équation 5.4 de la manière suivante :

$$\Phi(r_o, E) = \Phi_o \frac{kT}{eEr_o} \exp(-C) \exp\left(-\frac{eEr_o}{kT}\right) \times \sum_{m=0}^{\infty} \frac{C^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=m+n+l}^{\infty} \left(\frac{eEr_o}{kT}\right)^k \frac{1}{k!}, \quad (5.5)$$

$$\text{où } C = \frac{e^2}{4\pi D\epsilon_o kTr_o}.$$

Comme l'électron et le trou interagissent ensemble selon l'attraction de Coulomb, nous pouvons définir le rayon critique $r_c(T)$ qui les sépare lorsque l'énergie coulombienne est égale à kT :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi D\epsilon_o kT}. \quad (5.6)$$

Une valeur théorique de r_c peut donc être calculée pour chaque matériau. En substituant r_c dans C et dans l'équation du rendement quantique et en développant ce dernier selon les premiers termes de la sommation, nous obtenons (Pai et Enck, 1975) :

$$\Phi(r_o, E) = \Phi_o \exp\left(-\frac{r_c}{r_o}\right) \left[1 + \left(\frac{e}{kT}\right) \frac{1}{2!} r_c E + \left(\frac{e}{kT}\right)^2 \frac{1}{3!} r_c \left(\frac{1}{2} r_c - r_o\right) E^2 + \left(\frac{e}{kT}\right)^3 \frac{1}{4!} r_c (r_o^2 - r_o r_c + \frac{1}{6} r_c^2) E^3 + \dots \right] \quad (5.7)$$

Une des propriétés intéressantes de l'équation précédente est son comportement aux champs faibles. À partir de cette équation, nous remarquons qu'aux *champs faibles*, l'expression du rendement quantique devient tout simplement :

$$\Phi \equiv \Phi_o \exp\left(-\frac{r_c}{r_o}\right) \left(1 + \frac{er_c}{2kT} E\right). \quad (5.8)$$

Cette relation prédit une relation linéaire entre le rendement quantique et le champ électrique. La pente de cette droite est égale à la quantité $\frac{er_c}{2kT}$. Nous pouvons donc obtenir une évaluation expérimentale du paramètre r_c que l'on comparera avec la valeur théorique calculée à partir de l'équation 5.6. Cela représente un moyen quantitatif pour tester la validité du mécanisme d'Onsager.

Le mécanisme d'Onsager a été appliqué avec succès dans le cas de beaucoup de matériaux organiques et inorganiques. L'exemple le plus convaincant est sans aucun doute celui du Sélénium amorphe (Pai et Enck, 1975). En effet, en se référant à la figure 5.3, nous remarquons que le paramètre r_0 est directement relié à l'énergie d'excitation : r_0 et le rendement quantique augmentent en fonction de l'énergie d'excitation. Nous notons aussi qu'à l'exception des champs très faibles, il y a un bon accord entre la théorie et les résultats expérimentaux. L'écart entre la théorie et l'expérience est généralement attribué aux phénomènes de recombinaisons dans la masse du matériau. D'autres travaux ont été rapportés en utilisant une analyse basée sur la limite des champs faibles. Twarowski a réalisé avec succès cette analyse dans le cas de la phtalocyanine de zinc (Twarowski, 1982). Par la structure de son anneau porphérique, la phtalocyanine est probablement la molécule qui se compare le mieux à la chl a. La liste des travaux ayant utilisé la théorie d'Onsager dans l'interprétation des résultats est très longue. J'ai choisi d'énumérer quelques exemples de matériaux organiques ayant différentes applications potentielles au niveau

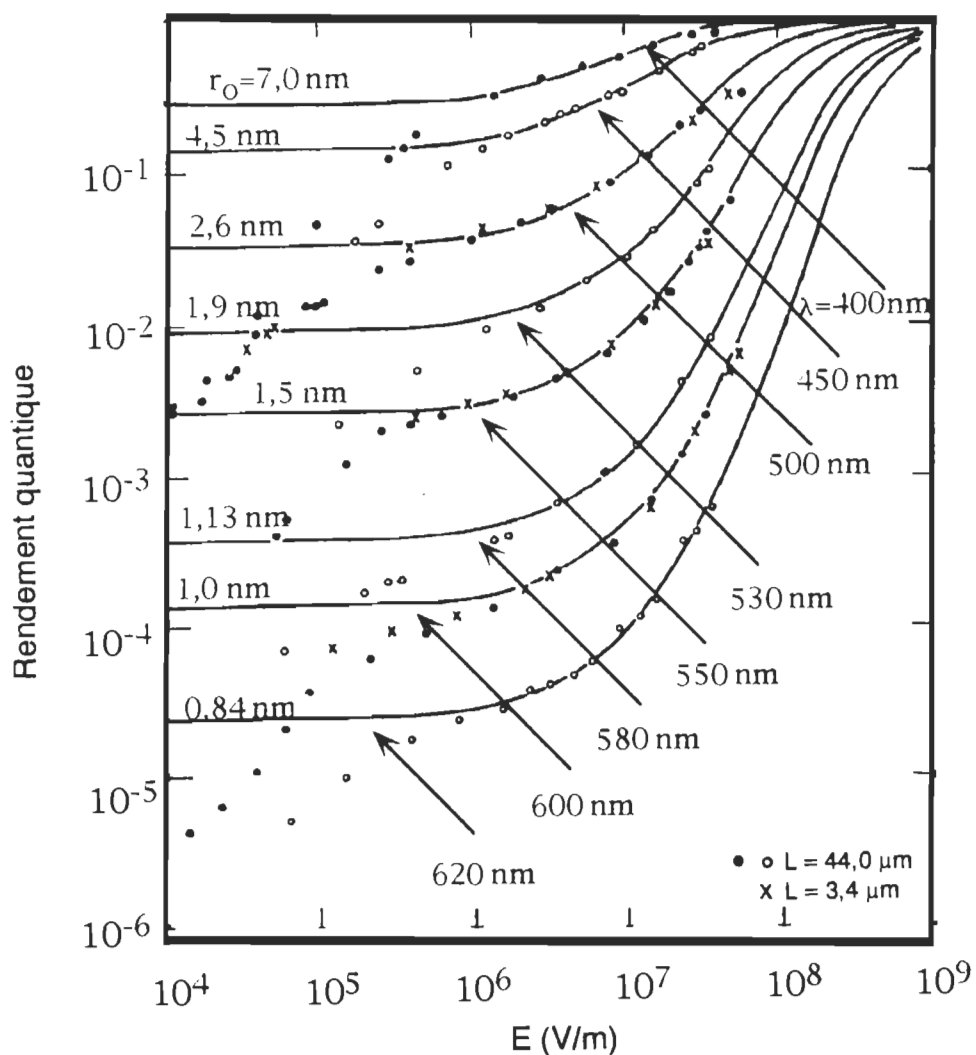


Figure 5.3 : Variation du rendement quantique en fonction du champ électrique appliqué à différentes longueurs d'onde. Les courbes à trait plein représentent le calcul théorique selon le modèle d'Onsager où Φ_0 est égal à un. Pai et Enck (1975)

industriel : l'anthracène (Batt et Braun, 1967; Chance et Braun, 1976), le naphthalène (Joshi et Costillo, 1977), le poly(N-vinyl-carbazole) (Yokoyama *et al.*, 1981; Yokoyama *et al.*, 1982), le poly(9,6-di(N-carbazolyl-2,4-hexadyne)) (Lochner *et al.*, 1981), les matériaux photoréfringents (Twarowski, 1989). Dans les sections qui suivront, nous analyserons les résultats expérimentaux obtenus sur les mêmes échantillons de chl a que ceux ayant servi dans l'étude du transport des porteurs de charge.

2. Photogénération dans la chlorophylle a microcristalline.

Le mécanisme de photogénération dans la chl a n'a jamais été étudié de façon systématique en utilisant la technique de temps de vol. Une connaissance fine de ce mécanisme apportera une contribution au niveau fondamental avec une incidence particulière sur la compréhension des faibles performances des piles photovoltaïques à base de chl a. Les techniques les plus utilisées pour caractériser la photogénération se basent sur des méthodes de mesures radiatives ou des mesures électriques. De façon générale, nous cherchons à caractériser la probabilité de recombinaison ou de dissociation d'une paire électron-trou. Dans le cas des techniques radiatives, nous nous intéressons à mesurer une radiation fluorescente ou acoustique alors que dans le cas des techniques électriques nous utilisons des méthodes où l'on mesure la charge transportée d'une électrode à une autre. Quelle que soit la technique utilisée, nous cherchons à établir le rapport entre la radiation émise ou la charge collectée et le nombre de photons ayant servi à l'excitation.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, la technique de temps de vol permet d'opérer en mode de collection de charge en effectuant une simple intégration du courant mesuré. Cette intégration peut se faire de manière électronique ou par simple calcul numérique. Indépendamment de la technique utilisée, il faut que le temps d'intégration soit

suffisamment long afin de collecter le maximum de charges photogénérées. Dans ce travail, nous avons opté pour la méthode d'intégration numérique. Les résultats obtenus seront analysés par rapport à l'intensité lumineuse d'excitation, au champ électrique et à la température.

2.1. Effet de l'intensité lumineuse sur la charge collectée.

L'étude de la charge transportée en fonction de l'intensité lumineuse apporte une information très pertinente par rapport au mécanisme de photogénération. En effet, la mesure nous permet en particulier de déterminer le nombre de photons impliqués dans la génération d'une paire électron-trou. De façon générale, la charge est reliée à l'intensité lumineuse selon une fonction puissance (I^γ). Le mécanisme de photogénération est monophotonique si γ est égal à un et il est biphotonique si γ est égal à 0,5.

La figure 5.4 montre la variation du logarithme de la charge en fonction du logarithme de l'intensité relative de la lumière arrivant sur l'électrode polarisée positivement. Nous constatons que cette variation est linéaire et que la pente est égale à un. Par conséquent, cela nous permet de conclure que la photogénération de paires électron-trou dans la chl a est un processus à un photon. Ce résultat est en accord avec les mesures effectuées sur la chl a dans notre laboratoire, et dans d'autres laboratoires, du courant en court circuit en fonction de l'intensité lumineuse (Ségui *et al.*, 1991; Diarra *et al.*, 1986, Tang et Albrecht, 1975).

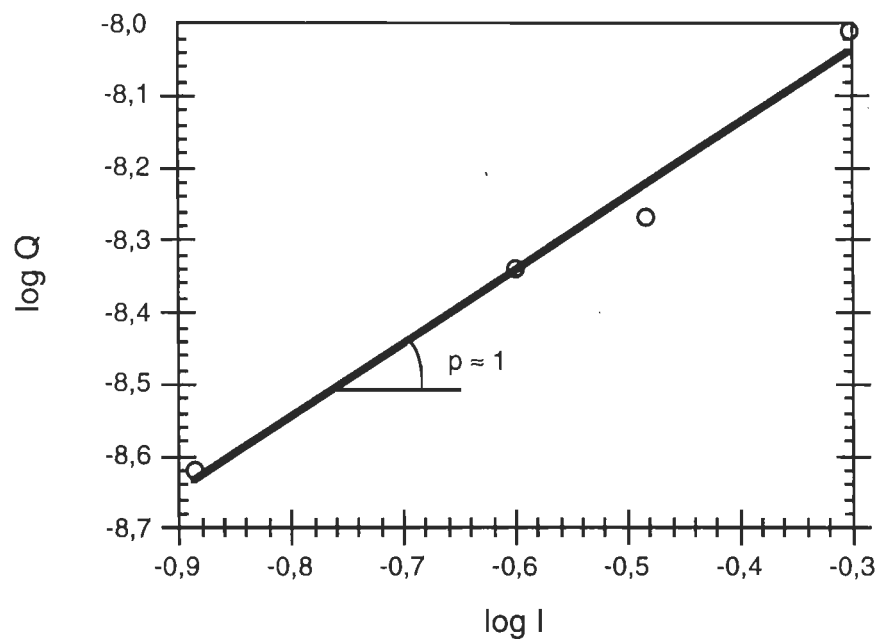


Figure 5.4 : Représentation log-log de la charge en fonction du pourcentage d'intensité lumineuse arrivant sur l'échantillon. La tension appliquée est 30 V, $\lambda = 745$ nm et $L = 9$ μm .

2.2. Effet du champ électrique sur la charge collectée.

La figure 5.5 illustre un signal typique d'une mesure transitoire de courant obtenu à l'aide de la technique de temps de vol lorsque le temps d'échantillonnage est suffisamment long. Dans ce cas, nous constatons que lorsque le temps de la mesure est très prolongé, le photocourant tombe pratiquement à zéro. Pour obtenir la charge totale déplacée d'une électrode à l'autre, il suffit de calculer l'aire en dessous de la courbe. Cela se fait par simple intégration :

$$Q = \int_0^{\infty} i \, dt. \quad (5.9)$$

D'un point de vue pratique, l'intégration s'effectue jusqu'à ce que l'intensité du courant tombe pratiquement à zéro. C'est cette limite qui détermine la borne infinie dans l'intégrale de l'équation 5.9. En pratique, cela correspond à quelques millisecondes. Comme nous pouvons le constater sur la figure 5.6, la variation de Q par rapport au champ électrique (ou tension) appliqué (ϵ) peut être décrite par un polynôme. Le calcul d'ajustement montre que la courbe peut être décrite de façon très satisfaisante à l'aide d'un polynôme de deuxième degré. Cela laisse croire que le modèle d'Onsager, décrit par la relation 5.8, serait probablement applicable. Rappelons que cette représentation découle de l'approximation des champs faibles. Pour des raisons liées à des difficultés expérimentales, il nous a été très difficile de réaliser la mesure du rendement quantique à 745 nm. Pour effectuer une mesure fiable, il faudrait opérer selon le schéma du montage expérimental montré dans la figure 2.6. Dans notre cas, nous faisons malheureusement face à une situation où l'intensité du laser à colorant est très faible et ne peut être détectée de façon fiable par le joulemètre

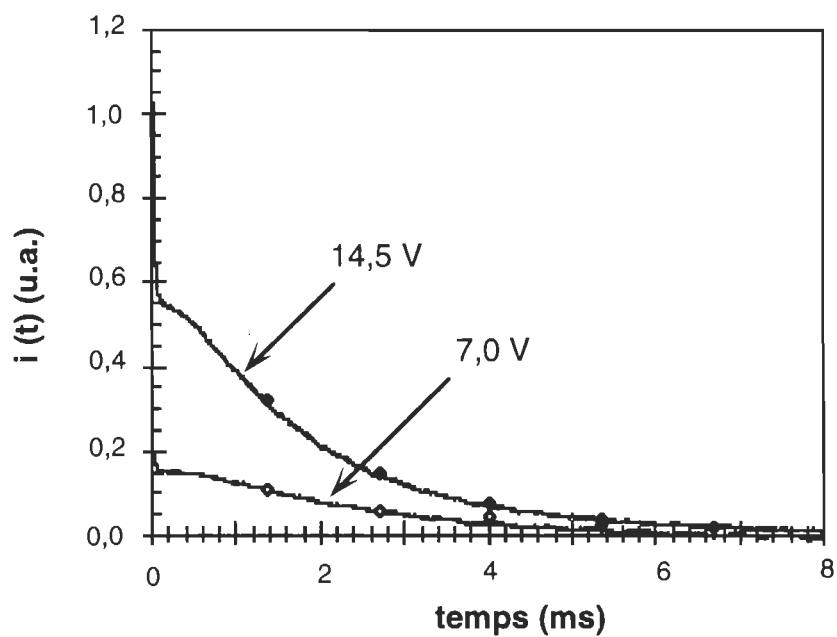


Figure 5.5 : Variation temporelle du courant à deux tensions différentes. Cette figure est celle montrée à la page 91. $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 745\text{ nm}$, $L = 6\text{ }\mu\text{m}$.

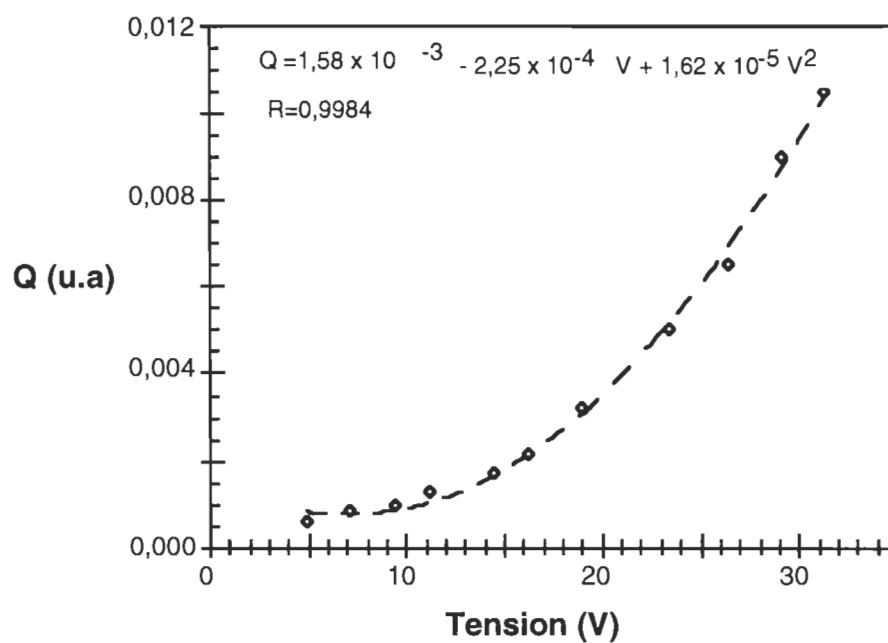


Figure 5.6 : Variation de la charge collectée en fonction du champ électrique appliqué.
 $\lambda = 745 \text{ nm}$, $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, épaisseur = $6 \text{ }\mu\text{m}$.

en même temps que la mesure. Afin de contourner cette difficulté, il nous a paru plus simple d'envoyer toute l'intensité lumineuse sur l'échantillon et d'étudier le mécanisme de photogénération par rapport à la charge et non par rapport au rendement quantique. Après le processus de photogénération, les porteurs de charge positifs voyagent de l'électrode polarisée positivement à l'électrode collectrice où les charges se recombinaient dans le circuit extérieur. La balance finale des porteurs de charge peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{dn}{dt} = G - R, \quad (5.10)$$

où n est la densité des porteurs de charge libres, G , le taux de photogénération et R le taux de recombinaison des porteurs de charge. R peut s'écrire de la manière suivante :

$$R = \frac{n}{\tau_r}, \quad (5.11)$$

où τ_r^{-1} représente la probabilité de recombinaison par unité de temps des porteurs de charge.

En substituant l'équation 5.11 dans 5.10 et en intégrant cette dernière de zéro à l'infini, nous obtenons la relation suivante :

$$\int_0^{\infty} dn = \int_0^{\infty} G dt - \int_0^{\infty} \frac{n}{\tau_r} dt \quad (5.12)$$

En pratique, les porteurs de charge sont créés seulement après l'impulsion lumineuse et disparaissent quelques instants plus tard après un temps que l'on note t_{exp} (temps

d'expérience). L'intégrale sur dn est donc nulle, i.e., $n(\infty) - n(0) = 0 - 0$. L'équation 5.12 peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\int_0^{t_{exp}} G dt = \frac{1}{\tau_r} \int_0^{t_{exp}} n dt. \quad (5.13)$$

Connaissant le nombre de photons atteignant l'échantillon et le rendement quantique, l'intégrale précédente devient :

$$\int_0^{t_{exp}} n dt = \tau_r \left(\frac{I_0 \Phi}{LA} \right), \quad (5.14)$$

où A est l'aire active irradiée et L l'épaisseur de l'échantillon. D'autre part, la densité de courant mesurée à partir de l'électrode collectrice peut toujours être représentée par la loi de Maxwell suivante (Kirby et Paul, 1984; Street, 1985) :

$$J = \tilde{\sigma} E, \quad (5.15)$$

où la conductivité électrique, $\tilde{\sigma}$, est donnée par la relation suivante,

$$\tilde{\sigma} = e n \mu. \quad (5.16)$$

En substituant 5.15 et 5.16 dans 5.14, nous obtenons :

$$\int_0^{t_{exp}} J dt = \frac{I_0 e \mu \tau_r \Phi}{A L} E \quad (5.17)$$

Sachant que le courant induit par le déplacement des porteurs de charge est $J \cdot A$, alors, en substituant l'équation 5.9 dans l'équation 5.17, nous obtenons la relation suivante :

$$Q = \frac{I_0 e \mu \tau_r \Phi}{L} E. \quad (5.18)$$

En substituant l'équation 5.8 dans l'équation 5.18, nous obtenons la relation reliant la charge collectée au champ électrique appliqué dans le cas des champs faibles :

$$Q \cong \frac{\Phi_0 I_0 e \mu \tau_r}{L} \exp\left(-\frac{r_c}{r_0}\right) \left(1 + \frac{er_c}{2kT} E\right) E \quad (5.19)$$

Comme nous pouvons le constater, l'équation précédente montre que la charge divisée par le champ électrique est une fonction linéaire par rapport au champ électrique. La pente de cette droite divisée par l'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{e r_c}{2k T}$. Connaissant la température à laquelle l'expérience a été réalisée, nous pouvons déterminer le paramètre r_c . Or ce dernier peut être calculé théoriquement selon la relation 5.6. Ce paramètre représente donc un moyen quantitatif pour tester la validité de la théorie d'Onsager.

La figure 5.7 représente la variation de la charge divisée par le champ électrique en fonction du champ électrique appliqué des données expérimentales montrées dans la figure 5.6. Comme nous pouvons le constater, cette représentation permet d'obtenir une variation linéaire de Q/E en fonction du champ électrique appliqué. Afin de vérifier la conformité de ce résultat par rapport au modèle d'Onsager, il faut calculer le paramètre expérimental r_c et le comparer au paramètre théorique correspondant à la chl a. Selon la courbe de régression linéaire, le rapport de la pente divisée par l'ordonnée à l'origine est égal à $1,03 \cdot 10^{-6} \text{ m/V}$. Dans le cas de la phtalocyanine de zinc, Twarowski (1982) a obtenu une valeur

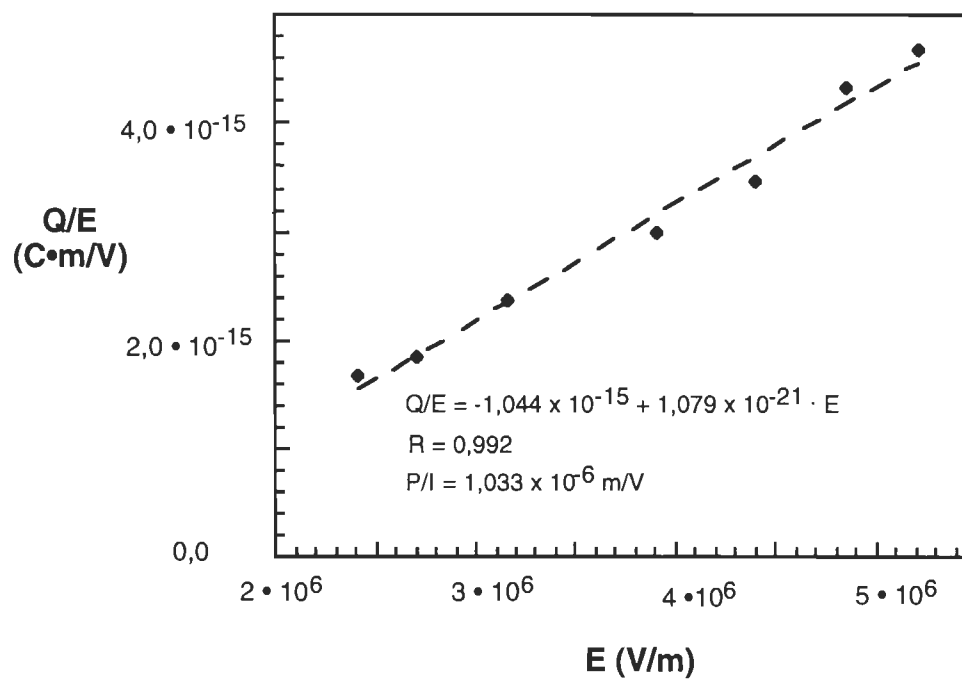


Figure 5.7 : Variation de la charge collectée divisée par le champ électrique en fonction du champ électrique appliqué. $\lambda = 745 \text{ nm}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $L = 6 \text{ }\mu\text{m}$.

moyenne de $5,75 \cdot 10^{-7}$ m/V, résultat comparable à celui de la chl a. De cette valeur nous déduisons le rayon critique expérimental de la chl a. Dans le cas du résultat montré dans la figure 5.7, nous avons obtenu la valeur de 52,5 nm. Calculons maintenant la valeur théorique de r_c dans le cas de la chl a. Rappelons que r_c est un paramètre qui peut être calculé indépendamment des données expérimentales selon l'équation suivante :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi D\epsilon_0 kT}. \quad (5.6)$$

En supposant que la constante diélectrique de la chl a est de 3,5 (Tang et Albrecht, 1975), nous obtenons une valeur théorique égale à 16,2 nm ($T = 22^\circ\text{C}$). Comme nous pouvons le constater, cette valeur est relativement différente de celle obtenue expérimentalement; toutefois, en refaisant le calcul avec $D = 2,5$, valeur publiée par Corker et Lundstrom (1978), nous obtenons un rayon critique de 22,7 nm. Ainsi, nous constatons que la donnée expérimentale de r_c montrée ici est relativement différente des prédictions théoriques. Si toutefois nous considérons l'ensemble des échantillons analysés, environ 15, nous remarquons que la valeur de r_c varie d'environ 20 nm à 54 nm. Cet énorme écart observé dans nos données expérimentales est en quelque sorte "normal" étant donné la nature du matériau utilisé. Pour terminer cette section, notons que peu importe la valeur de la constante diélectrique choisie pour la chl a, 3,5 ou 2,5, nous obtenons un rayon critique du même ordre de grandeur que celui obtenu expérimentalement. Nous pensons que ce test confirme selon toute vraisemblance la validité du modèle d'Onsager. Afin de consolider cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de la charge en fonction de la température. Cela fera l'objet de la section prochaine.

2.3. Effet de la température sur la charge collectée

Si le modèle d'Onsager s'applique réellement dans le cas de la chl a, alors il serait intéressant de mesurer la distance initiale, r_0 , de séparation de l'électron et du trou suite à l'absorption de l'énergie lumineuse. En se référant à l'équation 5.19, nous remarquons que la charge varie de façon exponentielle par rapport à l'inverse de la température. Par conséquent, une représentation semilogarithmique de la charge en fonction de l'inverse de la température donnerait en principe une droite dont la pente est égale à r_0 . La figure 5.8 montre la variation du logarithme de la charge par rapport à l'inverse de la température. Nous constatons ainsi, que cette variation est linéaire comme cela est prédit par le modèle d'Onsager. Cela renforce davantage la validité de ce modèle pour expliquer les résultats obtenus sur la chl a microcristalline. À partir de la pente de la droite présentée dans la figure 5.8, nous avons calculé le paramètre r_0 . Nous avons trouvé une valeur de 1,24 nm. Le paramètre r_0 que nous venons de calculer correspond approximativement à la longueur d'une molécule de chl a (1,4 nm). Cela implique que la paire électron-trou formée initialement occupe à tout point de vue, la frontière des plus proches voisins de la molécule excitée.

3. Photogénération et performances des piles photovoltaïques

Les performances des piles photovoltaïques peuvent être contrôlées par plusieurs paramètres dont, les paramètres de transport, les paramètres de fabrication, et les paramètres de photogénération. Dans ce qui suivra, nous analyserons comment les paramètres de photogénération peuvent affecter les performances des piles photovoltaïques à base de chl a microcristalline. Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, le processus de création de porteurs de charge libres passe par une étape intermédiaire

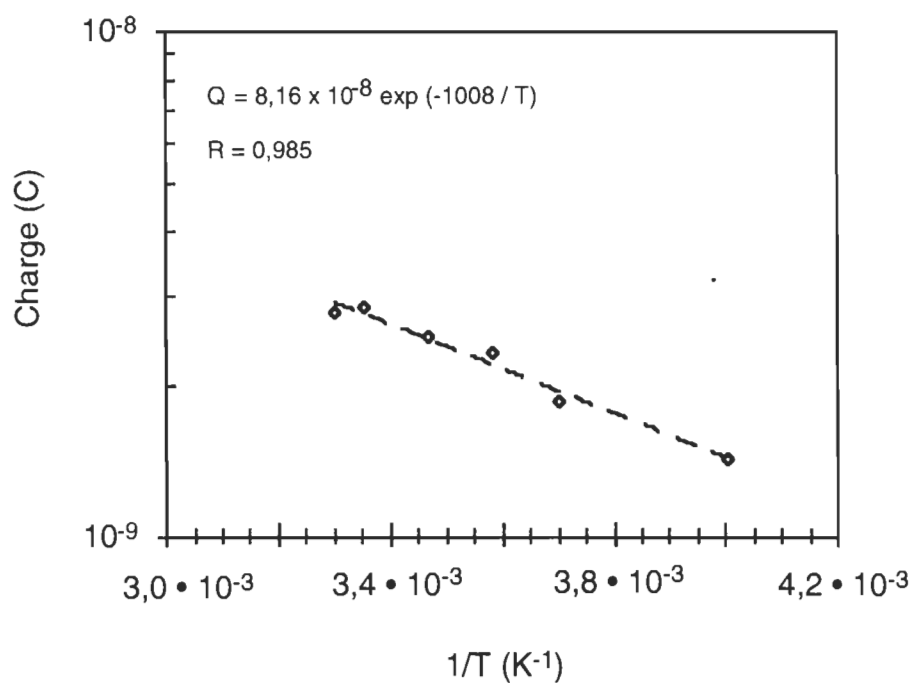


Figure 5.8 : Variation du logarithme de la charge collectée en fonction de l'inverse de la température. La tension appliquée est 31,3 V, $\lambda = 745 \text{ nm}$, $L = 6 \text{ }\mu\text{m}$.

où les électrons et les trous sont liés par une interaction coulombienne pour former des excitons. Nous avons exposé dans le chapitre précédent comment la probabilité de dissociation d'un exciton augmente en fonction du champ électrique appliqué. Si nous admettons que le mécanisme de photogénération peut être expliqué à l'aide du modèle d'Onsager, alors nous pouvons évaluer le champ électrique interne qu'une cellule photovoltaïque devrait développer pour provoquer une dissociation efficace des paires électron-trous.

La figure 5.9 montre la variation des rendements quantiques, expérimental et théorique, en fonction du champ électrique appliqué. Pour représenter les données expérimentales, nous avons effectué une série de mesures directes de l'intensité lumineuse émise à 745 nm puis nous avons retenu une moyenne de l'intensité émise. Nous avons estimé que le nombre de photons arrivant sur l'électrode polarisée de l'échantillon est égal à $9,12 \times 10^{15}$ photons/m² ($\pm 15\%$). Connaissant le nombre de photons, nous pouvons définir le rendement quantique de photogénération, Φ , selon la relation suivante (Melz, 1972) :

$$\Phi = \frac{Q}{eN}, \quad (5.20)$$

où N est le nombre de photons, de chaque impulsion laser, qui arrivent sur la surface active de l'électrode de l'échantillon. Quant à la courbe théorique, elle a été calculée à partir de l'équation 5.5 en utilisant les paramètres suivants : $m = 24$, $n = 115$, $k = 140$, $r_c = 5,25 \cdot 10^{-8}$ m, $r_0 = 1,24 \cdot 10^{-9}$ m et $\Phi_0 = 0,331$. En analysant de plus près la figure 5.9, nous constatons que les données expérimentales correspondent relativement bien aux prédictions théoriques surtout dans la zone des champs élevés. Dans le cas des champs faibles, il a été montré expérimentalement dans le cas de plusieurs matériaux tels le sélénium amorphe, montré dans la figure 5.3 (Pai et Enck, 1975), que les données

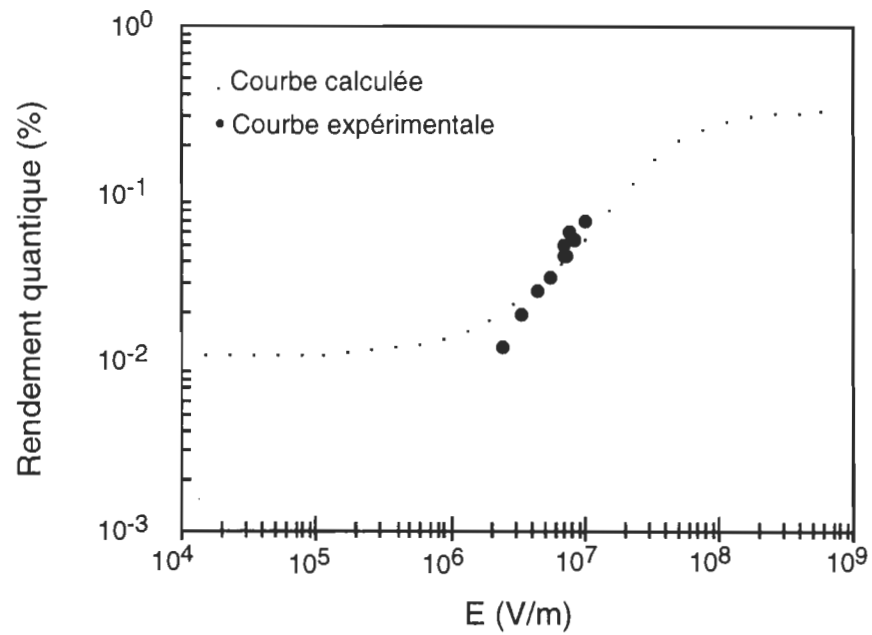


Figure 5.9 : Superposition de la variation du rendement quantique théorique et expérimental en fonction du champ électrique appliqué.

(Paramètres de calcul : $n = 24$, $m = 115$, $k = 140$, $r_c = 5,25 \times 10^{-8}$ m,
 $r_0 = 4,74 \times 10^{-9}$ m, $\Phi_0 = .331$, $T = 296$ K)

expérimentales et théoriques ne concordaient pas très bien. Nous avons observé un écartement des données expérimentales vers des rendements quantiques beaucoup plus faibles que les prédictions théoriques du mécanisme d'Onsager. Cela a été attribué principalement aux pertes de charges par recombinaisons. Cela représente d'ailleurs une faiblesse non négligeable des techniques électriques dans l'étude du mécanisme de photogénération. À cet effet, mentionnons que les techniques basées sur les mesures radiatives sont beaucoup plus fiables surtout dans la zone des champs faibles. En effet, si le système de détection est suffisamment sensible, il est plus approprié d'étudier la photogénération par l'intermédiaire de mesures transitoires de fluorescence ou de photoacoustique car cela permet d'éviter toutes les pertes dues aux phénomènes de piégeage et de recombinaison lors du déplacement des charges. Mentionnons que les paramètres utilisés dans la courbe calculée sont ceux obtenus expérimentalement à partir des figures 5.6 et 5.7. Comme mentionné ci-haut, le rendement quantique calculé a été ajusté aux données expérimentales en prenant Φ_0 égal à 0,33. Rappelons que Φ_0 est le rendement quantique initial avant que l'équilibre thermique ne soit atteint. À titre de comparaison, le rendement quantique initial du sélénium amorphe et de l'antracène sont respectivement de 1 et 10^{-3} (Pai et Enck, 1975).

À partir de la figure 5.9 et de la loi de Beer-Lambert, nous pouvons évaluer l'efficacité de conversion maximale d'une cellule photovoltaïque à base de chl a microcristalline. Pour se faire, nous avons dû effectuer des mesures C-V à basse fréquence (capacité-tension) afin de déterminer les paramètres de jonction et en particulier le champ électrique interne d'une cellule photovoltaïque à base de chl a microcristalline. Les échantillons préparés à cette fin et ceux utilisés dans les mesures de temps de vol provenaient de la même solution. Les résultats obtenus à l'aide des mesures C-V indiquent que la tension interne ainsi que la zone d'espace de charge d'une pile photovoltaïque typique, sont respectivement égales à 700 mV

et 20,5 nm. Par conséquent, le champ électrique moyen interne peut être évalué à $3,42 \cdot 10^7$ V/m (Nasr *et al.*, 1995). Ainsi, connaissant le champ électrique interne, nous pouvons évaluer le rendement de transduction énergétique maximal d'une cellule photovoltaïque. En effet, à partir de la loi de Beer-Lambert, nous pouvons évaluer la quantité de lumière absorbée à l'intérieur d'une épaisseur équivalente à la zone d'espace de charge. Comme le champ électrique interne d'une cellule photovoltaïque est connu, nous pouvons déterminer, à partir de la figure 5.9, le rendement quantique équivalent. L'efficacité de conversion maximale d'une cellule photovoltaïque est le produit du rendement quantique par la fraction de lumière absorbée. En employant l'expression 4.3 et en prenant en considération que le coefficient d'extinction de la chl a est égal à $2,3 \cdot 10^5$ cm⁻¹ et que l'épaisseur est 205×10^{-8} cm, nous trouvons une fraction de lumière absorbée égale à 0,38. Sachant que le champ électrique interne est égal à $3,42 \cdot 10^7$ V/m, alors le rendement quantique de conversion peut être évalué à partir du graphique montré dans la figure 5.9 à environ 0,2 %. L'efficacité de conversion maximale d'une cellule photovoltaïque est donc d'environ 0,08 %. *Ce résultat corrobore les résultats expérimentaux obtenus dans notre laboratoire. En effet, le maximum d'efficacité de conversion que nous avons réussi à atteindre expérimentalement est de l'ordre de 0,1 %. Cette limite maximale nous permet donc de conclure que nous avons atteint le maximum de performance d'une cellule photovoltaïque à base de chl a microcristalline.*

§ 6

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude nous a finalement permis d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes de transport et de photogénération des porteurs de charge dans un film de chl a microcristalline. Ainsi, à l'aide de la technique de temps de vol, nous avons pu mettre en évidence la validité du modèle de Bäessler et ses collaborateurs. Ce modèle stipule que le déplacement des porteurs de charge s'effectue par sauts à travers des sites situés dans une structure désordonnée aussi bien spatialement qu'énergétiquement. La fréquence de transition, V_{ij} , pour qu'un porteur passe d'un site à un autre est décrite à l'aide du modèle de Miller-Abrahams (1960). Dans ce modèle, la fréquence de transition V_{ij} , résulte du produit de la fréquence de relâchement, V_0 , de la fonction d'onde de recouvrement, $\exp(-\Gamma_{ij}a^{-1}R_{ij})$, et du facteur de Boltzmann, $\exp(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{kT})$. Afin de mimer le désordre spatial entre les différents sites, l'équipe de Bäessler propose que la fonction d'onde de recouvrement est une superposition de deux fonctions indépendantes, Γ_i et Γ_j dont les valeurs sont choisies de façon aléatoire à partir de distributions gaussiennes. L'origine microscopique du désordre spatial réside dans les fluctuations aléatoires observées, soit entre les interstices, soit entre les fonctions d'onde de recouvrement rencontrées lorsque l'orientation mutuelle de molécules non sphériques adjacentes varie. Quant au désordre énergétique existant à l'échelle microscopique, il est caractérisé directement à l'aide du paramètre $\hat{\sigma}$. Ce dernier étant égal à $\frac{\sigma}{kT}$, où σ représente la déviation standard de la distribution gaussienne qui fixe le choix énergétique des différents sites de transport. Afin de caractériser le transport des porteurs majoritaires dans un film de chl a électrodéposé, nous avons mis au point la technique de temps de vol grâce à laquelle nous avons effectué des mesures directes de la mobilité en fonction du champ électrique et de la température. Rappelons que la mobilité représente l'observable macroscopique qui permet d'accéder aux processus qui se déroulent à l'échelle microscopique. Selon le modèle de Bäessler, la mobilité est exprimée à l'aide de l'équation suivante :

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_o \exp\left(-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right) \times \begin{cases} \exp(C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}) & \text{si } \Sigma > 1,5 \\ \exp(C(\hat{\sigma}^2 - 2,25)\sqrt{E}) & \text{si } \Sigma < 1,5 \end{cases} \quad (3.19)$$

où $\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{kT}$ et $C = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ (cm/V)}^{1/2}$. Les mesures expérimentales obtenues sur les films de chl a ont permis de déterminer l'ensemble des paramètres du modèle. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant. Notons, que pour des raisons de reproductibilité, nous avons jugé qu'il était plus prudent de ne présenter dans ce tableau que les résultats obtenus sur les mesures où la mobilité décroît en fonction du champ électrique. *Rappelons qu'environ 85% des échantillons que nous avons analysés ont donné un comportement similaire. Il est très important de souligner que la reproductibilité des résultats sur un même échantillon n'est atteinte qu'après une période, nécessaire à la stabilisation électrique, d'environ 24 heures. À l'intérieur de l'intervalle de temps de mesure, l'incertitude sur les résultats obtenus varie d'environ 5%. Toutefois, cette incertitude devient beaucoup plus importante d'un échantillon à un autre. Sur un échantillonnage d'environ 20 cellules, nous avons constaté que la la mobilité pouvait atteindre une variabilité aussi élevée que 50%.*

Tableau 6.1 : Paramètres expérimentaux régissant le transport des porteurs de charge majoritaires dans la chl a. Paramètres obtenus à l'aide de la TDV

$\mu_o \left(\frac{m^2}{Vs} \right)$	$C \left(\sqrt{\frac{cm}{V}} \right)$	$\sigma \text{ (meV)}$	$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{kT}$	Σ
$1,57 \times 10^{-4}$	$3,07 \times 10^{-4}$	76,81	3,01	4,06

Bien que les porteurs de charge se déplacent à travers des états localisés qui ont les mêmes propriétés physiques que l'image classique des pièges, ces charges peuvent néanmoins subir des retards additionnels en étant piégé à des niveaux d'énergie encore plus profonds. C'est ce que nous avons appelé *superpièges*. Ces superpièges peuvent être à leur tour distribués selon une densité d'états quelconque. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures courant-tension en mode courant limité par la charge d'espace à différentes températures. Les résultats obtenus montrent la présence d'une distribution gaussienne d'états localisés (ou superpièges). Le maximum de cette distribution est égal à 4,97 et il est situé à 385 meV du maximum de la bande principale (de valence). La largeur à mi-hauteur est égale à 80 meV. Là encore, nous avons constaté un écart dans les paramètres lorsque l'on change d'échantillon. Cependant, cet écart n'est que de l'ordre de 10% dans le cas de la largeur à mi-hauteur mais devient plus important par rapport au maximum de la densité d'états (40%). Grâce à ces données expérimentales nous avons dressé une estimation de la structure de bande de la chl a microcristalline. Dans cette structure, nous avons supposé que la bande interdite, s'il en existe une, est égale à 1,51 eV (820 nm). Cette valeur correspond au minimum de photocourant observé lorsque l'on utilise de faibles énergies.

L'une des expériences à mettre en perspective dans un avenir proche est le dopage des polymères à l'aide de molécules de chl a. D'un point de vue technologique, l'intérêt majeur du dopage des polymères à l'aide de transporteurs de charges réside dans la facilité du procédé de fabrication, dans la malléabilité du produit obtenu et dans les faibles coûts de fabrication de plaques photosensibles utilisées généralement dans les procédés xérogaphiques. Il serait intéressant d'évaluer les performances de la chl a comme agent photosensible dans les photocopieurs...D'un point de vue fondamental, le dopage de polymères à la chl a permettra de confirmer plusieurs hypothèses que nous avons supposées

dans cette thèse. Ainsi, en faisant varier la concentration de chl a dans le polymère nous pouvons affirmer, ou le cas échéant, infirmer le mode de transport par sauts des porteurs de charge dans la chl a. En effet, l'expérience montre qu'à champ constant, la mobilité diminue de cinq ordres de grandeur lorsque la fraction volumique relative des molécules transportant les porteurs de charge passe de 1 à 0,1. Cela peut être interprété dans le cadre de l'effet d'une dilution homogène. La dilution, de plus en plus importante, des molécules permettant la migration des charges provoque une augmentation de la distance moyenne selon la relation suivante (Bässler, 1993) :

$$\langle R \rangle = ac^{-1/3},$$

où a est la distance moyenne du plus proche voisin dans un système non dilué et c la fraction volumique relative. En se référant à l'équation 3.13, nous constatons que le facteur correspondant à la fonction d'onde de recouvrement décroît selon la relation $\exp(-2gac^{-1/3})$ lorsque c augmente. Comme la mobilité est proportionnelle au carré du déplacement moyen alors le facteur responsable de la variation de la mobilité par rapport à la concentration des transporteurs de charge peut s'écrire de la manière suivante :

$$\mu_0(c) \propto c^{-2/3} \exp(-2\gamma ac^{-1/3}).$$

La formulation complète de la mobilité peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\mu(E, T, c) = \mu_0 \bullet (c) \bullet f_1(T, c) \bullet f_2(E, T, c).$$

Ainsi, si on fixe E et T et que l'on fait varier la concentration, nous pouvons remarquer une relation linéaire entre $\log(\mu c^{2/3})$ et $c^{-1/3}$. Toutefois, les simulations de Monte Carlo montrent que cette linéarité devient non valide lorsque c est inférieur à 0,1 (Bässler, 1993). Le dopage de polymères par la chl a permettra aussi de bien comprendre l'effet des molécules d'eau sur le mécanisme de transport des porteurs de charge. En effet, en choisissant un polymère dont le moment dipolaire est très faible comme le polystyrène (0,4 D selon Young *et al.*, 1995) et en le dopant à l'aide de molécule de chl a à l'état monomérique, nous pourrions vérifier l'effet du moment dipolaire sur la variation de la mobilité par rapport au champ électrique. Ainsi, en l'absence d'un moment dipolaire important comme celui de l'eau (1,84 D), la mobilité devrait varier de façon croissante par rapport à la racine carrée du champ électrique. Rappelons que cette relation a été vérifiée dans le cas d'environ 15% de nos échantillons et que nous avons attribué cette observation à l'évaporation importante des molécules d'eau lorsque l'échantillon est mis dans le système à vide pour l'évaporation de la seconde électrode. Finalement, si le concept de Bässler et ses collaborateurs s'applique réellement dans le cas de la chl a microcristalline alors l'emploi des notions de la théorie des bandes devient inappropriée. Il faudrait utiliser plutôt la notion de densité d'états localisés, qui à mon avis, est beaucoup plus fondamentale.

En utilisant la technique de temps de vol en mode d'intégration de charge, nous avons réussi à caractériser le mécanisme de photogénération des porteurs de charge dans la chl a microcristalline. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un relatif accord entre le modèle d'Onsager et la charge mesurée dans la région des champs faibles. En effet, dans la limite des champs faibles, le modèle d'Onsager prévoit que la charge divisée par le champ électrique est une fonction linéaire par rapport au champ électrique, i.e., $Q/E \propto E$. La

pente de cette droite divisée par la valeur du point à l'origine donne la quantité $\frac{e r_c}{2k T}$, où r_c est un paramètre qui peut être calculé indépendamment des données expérimentales. Dans le cas de la chl a, nous avons estimé ce paramètre à 16 nm en considérant que la permittivité relative de la chl a est égale à 3,5 et à environ 23 nm si ϵ est égale à 2,5, valeur publiée par Corker et Lundstrom (1978). Les mesures expérimentales montrent que ce même paramètre est d'environ égal à 23 nm. Afin de consolider cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de la charge par rapport à la température. Là encore, nous avons constaté qu'une représentation semilogarithmique de la charge en fonction de l'inverse de la température suivait une relation linéaire comme cela est prévu par le modèle d'Onsager. Cette expérience nous a permis aussi de déterminer le paramètre r_0 . Ce paramètre représente la distance initiale de séparation de l'électron et du trou suite à l'absorption de l'énergie lumineuse. Selon la mesure expérimentale, nous avons estimé ce paramètre à 1,2 nm. Cette valeur correspond approximativement à la longueur d'une molécule de chl a (1,4 nm). Cela implique que la paire électron-trou formée initialement occupe à tout point de vue la frontière des plus proches voisins de la molécule excitée. Toujours dans l'hypothèse du modèle d'Onsager, nous avons montré que le maximum d'efficacité de transduction énergétique des cellules photovoltaïques à base de chl a microcristalline est pratiquement atteint ($\approx 0,1\%$).

Que faut-il donc faire pour atteindre des performances supérieures à ce que nous avons atteint jusqu'à présent? La réponse à cette question n'est pas simple! À la lumière du travail que nous avons présenté dans cette thèse, le lecteur a pu se rendre compte que l'optimisation d'une pile photovoltaïque passe par trois étapes principales : la formation d'excitons, leur dissociation en électrons et trous libres et finalement le transport de ces charges jusqu'à leur recombinaison dans le circuit extérieur. La formation d'exciton passe

par une excitation appropriée et ne limite d'aucune manière cette étape. Quant à la dissociation de ces excitons, elle est reliée à l'intensité du champ électrique interne. En se référant à la figure 5.8, nous remarquons que pour tripler le rendement quantique il faut augmenter le champ électrique interne d'environ un ordre de grandeur, cela correspond à $2 \cdot 10^8$ V/m. Pour y parvenir, nous pouvons soit diminuer la zone d'espace de charge tout en maintenant la tension de jonction, soit augmenter cette dernière tout en maintenant, constante, l'épaisseur de la zone d'espace de charge. Or l'épaisseur de la zone d'espace de charge et la tension de jonction sont reliées à l'aide de l'équation suivante (Mathieu, 1987) :

$$W = \sqrt{V_j \frac{2 D \epsilon_0}{e N_a}},$$

où V_j est la tension de jonction et N_a la densité d'accepteurs d'électrons. Ainsi, nous constatons que pour avoir une zone d'espace de charge plus mince, il faut augmenter N_a . Dans le cas de la chl a, comme d'ailleurs dans le cas de plusieurs matériaux organiques, cela peut se faire à l'aide d'un dopage approprié à l'oxygène. En effet, les molécules d'oxygène peuvent accepter facilement des électrons des molécules de la chl a, ce qui rend cette dernière riche en trous. Comme la chl a est prise en sandwich entre une électrode ohmique et une électrode d'aluminium (ou une autre électrode rectifiante) et comme le niveau de Fermi doit demeurer égal partout dans l'échantillon, alors il en résulte une augmentation de la densité de la charge d'espace lorsque l'on soumet l'échantillon à des concentrations de plus en plus élevées d'oxygène. Cela a déjà été observé par Twarowski et Albrecht (1982) dans le cas de la phtalocyanine de zinc. Toutefois, ce genre de dopage peut avoir des conséquences néfastes sur la qualité des molécules de chl a. À mon avis, nous devons quand même exploiter cette voie de recherche afin d'élucider de façon claire le mécanisme d'oxydo-réduction mis en jeu entre l'oxygène et la chl a. La connaissance de

ce mécanisme pourrait probablement nous aider à identifier les sites responsables du transport des porteurs de charge dans un film de chl a microcristalline.

§ 7

BIBLIOGRAPHIE

- ABKOWITZ M. (1992). *Electronic Transport in Polymers*. Phil. Mag. B., 65, 817-829.
- BÄSSLER H. (1981) *Localized States and Electronic Transport in Single Component Organic Solids with Diagonal Disorder*. Phys. Stat. Sol. (b), 107, 9-53.
- BÄSSLER H. (1984). *Charge Transport in Molecularly Doped Polymers*. Phil. Mag. B, 50, 347-362.
- BÄSSLER H. (1993). *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors*. Phys. Stat. Sol. (b), 175, 15-56.
- BATT R. H., BRAUN C.L., AND HORNING J.R. (1969). *Field and Temperature Dependent Recombination in Anthracene*. Appl. Optics Suppl., 20, 20-24.
- BORSENBARGER P. M. (1990a). *Hole Transport in Tri-p-Tolylamine-Doped Polymers*. J. Appl. Phys., 68, 5188-5194.
- BORSENBARGER P. M. (1990b). *Hole Transport in Mixtures of 1,1-bis(di-4-Tolylaminophenyl) Cyclohexane and Bisphenol-A-Polycarbonate*. J. Appl. Phys., 68, 5682-5686.
- BORSENBARGER P. M. (1990c). *Hole Transport in Tri-p-Tolylamine-Doped Bisphenol-A-Polycarbonate*. J. Appl. Phys., 68, 6263-6273.
- BORSENBARGER P. M., AND BÄSSLER H. (1991a). *Concerning the Role of Dipolar Disorder on Charge transport in Molecularly Doped Polymers*. J. Chem. Phys., 95, 5327-5331.
- BORSENBARGER P. M., AND BÄSSLER H. (1991b). *Electron Transport in Disordered Molecular Solids*. Journal of Imaging Science, 35, 79-86.
- BORSENBARGER P. M., AND BÄSSLER H. (1992). *The Role of Polar Additives on Charge Transport in Molecularly Doped Polymers*. Phys. Stat. Sol. (b), 170, 291-302.
- BORSENBARGER P. M., KUNG T. M., AND VREELAND W. B. (1990a). *Electron Transport in Fluorenylidene Malnonitrile Doped Polyester*. J. Appl. Phys., 1990a, 68, 4100-4105.

- BORSENBARGER P. M., PAUTMEIER L., AND BÄSSLER H. (1991a). *Charge Transport in Disordered Molecular Solids*. J. Chem. Phys., 94, 5447-5454.
- BORSENBARGER P. M., PAUTMEIER L., AND BÄSSLER H. (1991b). *Hole Transport in bis(4-N, N-Diethylamino-2-Methylphenyl)-4-Methylphenylmethane*. J. Chem. Phys., 95, 1258-1265.
- BORSENBARGER P. M., PAUTMEIER L., RICHERT R., AND BÄSSLER H. (1991c). *Hole Transport in 1,1-bis(di-4-Tolylaminophenyl) Cyclohexane*. J. Chem. Phys., 94, 8276-8281.
- CHAMBERLAIN G.A. (1983). Organic solar cells. Solar cells, 8, 47-83.
- CHANCE R. R., AND BRAUN C. L. (1976). *Temperature Dependence of Intrinsic Carrier Generation In Anthracene Single Crystals*. J. Chem. Phys., 64, 3573-3581.
- COHEN M.H., FRITZSCHE H., AND OVSHINSKY S.R. (1969). Phys. Rev. Lett., 22, 1065-1068.
- CORKER G. A., AND LUNDSTRÖM I. (1978). *Trapped-Electron Doping of Photovoltaic Sandwich Cells Containing Microcrystalline Chlorophyll a*. J. Appl. Phys., 49, 686-700.
- DIARRA A., HOTCHANDANI S., MAX J. J., AND LEBLANC R. M. (1986). *Photovoltaic Properties of chl a and Carotenoid Canthaxanthin*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, 2217-2231.
- DODELET J. P., LEBRECH J., AND LEBLANC R. M. (1979). *Photovoltaic Efficiencies of Microcrystalline and Anhydrous Chl a*. Photochem. Photobiol., 29, 1135-1145.
- DOUGLAS F., AND ALBRECHT A. C. (1972). *Photoelectric Response from Chlorophyll a Microcrystals Suspension*. Chem. Phys. Lett., 14, 150-154.
- ELLIOTT S.R. (1989). Physics of Amorphous Materials. Harow, Longman.
- ELSCHNER A., AND BÄSSLER H. (1987). *Photovoltaic Effects of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines. II. Properties of Illuminated Thin-Film Cells*. Chem. Phys., 112, 285.

- FAN F. R., AND FAULKNER L. R. (1978). *Photovoltaic Effects of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines. II. Properties of Illuminated Thin-Film Cells*. J. Chem. Phys., 69, 3341-3349.
- FISHER F.D., MARSHALL J.M., AND OWEN A.E.(1976), *Transport properties and electronic structure of glasses in the arsenic-selenium system*. Phil. Mag., 33, 261-275.
- FONG F. K., AND KOESTER V. J. (1975). *Bonding Interactions in Anhydrous and Hydrated Chlorophyll a*. J. Am. Chem. Soc., 97, 6888-6890.
- FONG F. K., AND KOESTER V. J. (1976). *In Vitro Preparation and Characterization of Absorbing Chlorophyll-Water Adduct According to the Proposed Primary Molecular Unit in Photosynthesis*. Biochim. Biophys. Acta., 423, 52-64.
- FONG F. K., AND WINOGRAD N. (1976). *In Vitro Solar Conversion after the Primary Light Reaction in Photosynthesis. Reversible Photogalvanic Effects of Chlorophyll-Quinhydrone Half-Cell Reactions*. J. Am. Chem. Soc., 98, 2287-2289.
- FRENKEL J. (1938). *On Pre-Breakdown Phenomena in Insulator and Electronic Semiconductors*. Phys. Rev., 54, 647-648.
- FRITZSCHE H. (1971). *Optical and Electrical Energy Gaps in Amorphous Semiconductors*. J. Non Cryst. Solids, 6, 49-71.
- GEACINTOV N. E., AND POPE M. (1971). *Intrinsic Photoconductivity in Organic Crystals* In Warter J. P., Proceedings of the Third International Conference on Photoconductivity, Pergamon, N.Y., 289-295.
- GILL W. D. (1972). *Photovoltaic and Rectification Properties of Al/ Mg Phthalocyanine /Ag Schottky-Barrier Cells*. J. Appl. Phys., 43, 5033-
- GOHSH A. K., MOREL D. L., AND FENG T. (1974). *Photovoltaic and Rectification Properties of Al/ Mg Phthalocyanine /Ag Schottky-Barrier Cells*. J. Appl. Phys., 45, 230-236.
- GOVINDJI (1975). In Bioenergetics of Photosynthesis, Academic Press, N.Y.

- HAARER D. (1990). *Photoconductive Polymers : Structure, Mechanisms and Properties*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 183, 197-220.
- HAMAN C. (1968). *On the Trap Distribution in Thin Films of Copper Phthalocyanine*. Phys. Stat. Sol., 26, 311-318.
- HASSAN A. K., AND GOULD R. D. (1989). *The Electrical Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films Using Indium Electrodes*. J. Phys. D: Appl. Phys., 22, 1162-1168.
- HECHT V. K. (1932). *Zum Mechanismus des Lichtelektrischen Primärstromes In Isolierten Kristallen*. Z. Phys., 77, 235-245.
- HELFRICH W., AND MARK P. (1962a). Z. Physik., 166, p. 370. In Pope M., and Swenberg C. E., Electronic Processes in Organic Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1982, chapitre II.
- HELFRICH W., AND MARK P. (1962b), Z. Physik, 168, p. 495. In Pope M., and Swenberg C. E., Electronic Processes in Organic Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1982, chapitre II.
- HELFRICH W., AND MARK P. (1963). Z. Physik., 171, p. 527. In Pope M., and Swenberg C. E., Electronic Processes in Organic Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1982, chapitre II.
- HOLSTEIN T. (1959). *Studies of Polaron Motion, Part II. The Small Polaron*. Ann. Phys., 8, 343-389.
- HONG K. M., AND NOOLANDI J. (1978a). *Solution of the Time-Dependent Onsager Problem*. J. Chem. Phys., 69, 5026-5039.
- HONG K. M., AND NOOLANDI J. (1978b). *Solution of the Smoluchowski Equation with a Coulomb Potential. I. General Results*. J. Chem. Phys., 68, 5163-5171.
- HONG K. M., AND NOOLANDI J. (1978c). *Solution of the Smoluchowski Equation with a Coulomb Potential. II. Application to Fluorescence Quenching*. J. Chem. Phys., 68, 5172-5176.

- HWANG W., AND KAO K. C. (1972). *A Unified Approach to the Theory of Current Injection in Solids with Traps Uniformly and Non-Uniformly Distributed in Space and Energy, and Size Effects in Anthracene Films*. Solid-State Electronics, 15, 523-529.
- JOSHI V. N., AND CASTILLO M. N. (1977). *Electric Field Dependence of Photoconductivity in Naphtalene Crystal*. Chem. Phys. Lett., 46, 317-318.
- KANEMITSU Y., AND EINAMI J. (1990). *Effect of Polymer Matrices in Hopping Charge Transport in Molecularly Doped Polymers*. Appl. Phys. Lett., 57, 673-
- KASSI H., HOTCHANDANI S., AND LEBLANC R. M. (1993). *Hole Transport in Microcrystalline Chlorophyll a*. Appl. Phys. Lett., 62, 2283-2285.
- KASSI H., HOTCHANDANI S., LEBLANC R. M., BEAUDOIN N., AND DÉRY M. (1991). *Pulsed Photoconductivity of Chlorophyll a*, SPIE., 436, 58-67.
- KEPLER R. G., AND COPAGE F. N. (1966). *Generation and Recombination of Holes and Electrons in Anthracene*. Phys. Rev., 2, 610-614.
- KIRBY P. B., AND PAUL W. (1984). *Transient-Photocurrent Studies in a-Si:H*. Phys. Rev. B29, 826-835.
- LAMPERT M. A., AND ROSE A. (1959). *Transient Behavior of the Ohmic Contact*. Phys. Rev., 113, 1236-1239.
- LAWRENCE M. F., DODELET J. P., AND DAO L. H. (1984). *Improvement of Al/Al₂O₃/Multilayer Array of Chla/Ag Photovoltaic Cell Characteristics by Treatment of the Aluminium Electrode*. J. Phys. Chem., 88, 950-955.
- LE BLANC O. H. (1960). *Hole and Electron Drift Mobilities in Anthracene*. J. Chem. Phys., 38, 626.
- LE BLANC O. H. (1961). *Band Structure and Transport of Holes and Electrons in Anthracene*. J. Chem. Phys., 45, 1275-1280.

- LOCHNER K., BÄSSLER H., SEBASTIAN G., WEGNER G., AND ENKELMAN V. (1981). *Sensitized Photoconduction in Polydiacetylene Crystal (DCHD)*. Chem. Phys. Lett., 78, 366-370.
- MADAN A., LE COMBER P. G., AND SPEAR W. E. (1976). *Investigation of the Density of Localized States in α -Si Using the Field Effect Technique*. J. Non Cryst. Solids, 20, 239-257.
- MARSHALL J. M. (1977). *A Trap-Limited Model for Dispersive Transport in Semiconductors*. Phil. Mag., 36, 959-975.
- MARSHALL J. M. (1983). *Carrier Diffusion in Amorphous Semiconductors*. Rep. Prog. Phys., 46, 1235-1282.
- MARSHALL J. M., AND OWEN A. E. (1971). *Drift Mobility Studies in Vitreous Arsenic Triselenide*. Phil. Mag., 24, 1281-1306.
- MARSHALL J. M., AND OWEN A. E. (1975). *The Mobility of Photo-Induced Carriers in Disordered As_2Te_3 and $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$* . Phil. Mag., 31, 1341-1356.
- MARSHALL J. M., AND OWEN A. E. (1976). *Field Effect Measurements in Disordered $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$ and As_2Te_3* . Phil. Mag., 33, 457-474.
- MARSHALL J. M., FISHER F. D., AND OWEN A. E. (1974). Phys. Stat. sol. (a), 25, 419-428.
- MARSHALL J.M., AND OWEN A.E. (1972). *The Hole Drift Mobility of Vitreous Selenium*. Phys. Stat. sol. (a), 12, 181-191
- MATHIEU H. (1987). Physique des Semiconducteurs et des Composants Électroniques, Paris, Masson.
- MELZ P. (1972). *Photogeneration in Trinitrofluorenone-Poly(N-Vinylcarbazole)*. J. Chem. Phys., 57, 1694-1699.
- MILLER A., AND ABRAHAMS E. (1960). *Impurity Conduction at Low Concentrations*. Phys. Rev., 120, 745-755.

- MOTT N. F., AND GURNEY R. W. (1940). *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford Univ. Press, Oxford.
- MOVAGHAR B., GRÜNEWALD M., RIES B., BÄSSLER H., AND WÜRTZ D. (1986). *Diffusion and Relaxation of Energy in Disordered Organic and Inorganic Materials*, Phys. Rev. B., 33, 5545-5554
- MOVAGHAR B., YELON A., AND MEUNIER M. (1990). *High Field Transport in Disordered Materials*. Chem. Phys., 146, 389-
- MYCIELSKI W., ZIOLKOWSKA B., AND LIPINSKI A. (1982). *Transient Currents in Copper Phthalocyanine Layers*. Thin Solid Films, 91, 335-338.
- NAKATA J., IMURA T., AND KAWABE K. (1977). *Energy Levels and Charge Carrier Generation in Crystalline Chlorophyll-a Studied by Photoconduction and Fluorescence*. J. Phys. Soc. Jpn., 42, 146-150.
- NASR C, HOTCHANDANI S., KASSI H., NSENGIYUMVA S., LEBLANC R.M. (1995). *Depletion Layer Characteristics of Al / Microcrystalline Chlorophyll a / Ag Sandwich Cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 36, 261-270.
- NEBEL C. E., AND BAUER G. H. (1989). *Tail-State Distribution and Trapping Probability in a-Si:H Investigated by Time-Of-Flight Experiments and Computer Simulations*. Phil. Mag. B, 59, 463-479.
- NELSON R. C. (1957). *Some Photoelectric Properties of Chlorophyll*. J. Chem. Phys., 27, 864-867.
- NESPUREK S., AND SILINISH E. A. (1976). *Space-Charge-Limited Current Theory for Molecular Crystals with Gaussian Distribution of Local Trapping States*. Phys. Stat. Sol. (a), 34, 747-759.
- NOOLANDI J. (1977a). *Equivalence of Multiple-Trapping Model and Time-Dependent Random Walk*. Phys. Rev. B., 16, 4474-4479.
- NOOLANDI J. (1977b). *Multiple-Trapping Model of Anomalous Transit-Time Dispersion in a-Se*. Phys. Rev. B., 16, 4466-4473.

- NOOLANDI J., AND HONG K. M. (1979). *Theory of Photogeneration and Fluorescence Quenching*. J. Chem. Phys., 70, 3230-3236.
- ONSAGER L. (1934). *Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes*. J. Chem. Phys., 2, 599-615.
- ONSAGER L. (1938). *Initial Recombination of Ions*. Phys. Rev., 54, 554-557.
- OUÉRIAGLI A., KASSI H., HOTCHANDANI S., AND LEBLANC R. M. (1992). *Analysis of Dark Current-Voltage Characteristics of Al / Chlorophyll a / Ag Sandwich Cells*. J. Appl. Phys., 71, 5523-5530.
- PAI D. M., AND ENCK R. C. (1975). *Onsager Mechanism of Photogeneration in Amorphous Selenium*. Phys. Rev. B, 11, 5163-5174.
- PAI D. M., AND SCHARFE M. E. (1972). *Charge Transport in Films of Amorphous Arsenic Triselenide*. J. Non-Crys. Sol., 8-10, 752-759.
- PAI D. M., YANUS J. F., AND STOLKA M. (1984a). *Trap-Controlled Transport*. J. Phys. Chem., 88, 4707-4714.
- PAI D. M., YANUS J. F., AND STOLKA M. (1984b). *Hole Transport in Solid Solutions of a Diamine in Polycarbonate*. J. Phys. Chem., 88, 4714-4717.
- PAUTMEIER L., RICHERT R., AND BÄSSLER H. (1991). *Anomalous Time-Independent Diffusion of Charge Carriers in Random Potential Under a Bias Field*. Phil. Mag. B., 63, 587-601.
- PFISTER G. (1974). *Photogeneration Processes in Poly (N-Vinylcarbazole)*. J. Chem. Phys., 61, 2416-2426.
- PFISTER G. (1976). *Dispersive Low-Temperature Transport in α -Selenium*. Phys. Rev. Lett., 36, 271-273.
- PFISTER G. (1977a). *Field dependent Dispersive Hole Transport in Amorphous As_2Se_3* . Phil. Mag., 36, 1147-1156.

- PFISTER G. (1977b). *Hopping Transport in a Molecularly Doped Organic Polymer*. Phys. Rev. B., 16, 3676-3687.
- PFISTER G., AND GRIFFITHS C. H. (1978). *Temperature Dependence of Transient Hole Hopping Transport in Disordered Organic Solids : Carbazole Polymers*. Phys. Rev. Lett., 40, 659-662.
- PFISTER G., AND SCHER H. (1977). *Time-dependent electrical transport in amorphous solids: As₂Se₃*. Phys. Rev. B., 15, 2062-2083.
- PFISTER G., AND SCHER H. (1978). *Dispersive (non-Gaussian) Transient Transport in Disordered Solids*. Adv. Phys., 27, 747-798.
- POPOVIC Z. D. (1983). *A Study of Carrier Generation Mechanism in X-Metal-Free Phtalocyanine*. J. Chem. Phys., 78, 311-321.
- ROKWITZ K. D., AND BÄSSLER H. (1982). *Mobility Threshold for Singlet Exciton Transport in Organic-Solid with Diagonal Disorder*. Chem. Phys. Lett., 86, 199-202.
- ROSENBERG B., AND CAMISCOLI J.F. (1961). *Photo and Semiconduction in Crystalline Chlorophylls a and b*. J. Chem. Phys., 35, 982-991.
- SASAKAWA T., IKEDA T., AND TAZUKE S. (1989). *Effect of Polymer Matrices on Hole Transport of 1,2-Trans-bis (9H-Carbazole-9-yl) Cyclobutane Dissolved in a Polymer Binder*. J. Appl. Phys., 65, 2750-2755.
- SCHARFE M. E. (1970). *Transient Photoconductivity in Vitreous As₂Se₃*. Phys. Rev. B., 2, 5025-5034.
- SCHEIN L. B. (1977). *Temperature Independent Drift Mobility along the Molecular Direction of As₂S₃*. Phys. Rev. B, 15, 1024-1034.
- SCHEIN L. B. (1992). *Comparison of Charge Transport Models in Molecularly Doped Polymers*. Phil. Mag. B, 65, 795-810.
- SCHEIN L. B., AND MACK J. X. (1988). *Adiabatic and Non-Adiabatic Small Polaron Hopping in Molecularly Doped Polymers*. Chem. Phys. Lett., 149, 109-112.

- SCHEIN L. B., GLATZ D., AND SCOTT J. C. (1990). *Observation of the Transition from Adiabatic to Nonadiabatic Small Polaron Hopping in a Molecularly Doped Polymer*. Phys. Rev. Lett., 65, 472-475.
- SCHEIN L. B., PELED A., AND GLATZ D. (1989). *The Electric Dependence of the Mobility in Molecularly Doped Polymers*. J. Appl. Phys., 66, 686-692.
- SCHER H., AND MONTROLL E. W. (1975). *Anomalous Transit-Time Dispersion in Amorphous Solids*. Phys. Rev. B., 12, 2455-2477.
- SCHMIDLIN F. W. (1977a). *Theory of Trap-Controlled Transient Photoconduction*. Phys. Rev. B., 16, 2362-2385.
- SCHMIDLIN F. W. (1977b). Solid State Commun., 22, 451-453.
- SCHMIDLIN F. W. (1980) *Kinetic Theory of Hopping Transport I. The Formalism and its Relationship to Random Walks*. Phil. Mag. B, 41, 535-570.
- SÉGUI J., HOTCHANDANI S., BADDOU D., AND LEBLANC R. M. (1991). *Photoelectric Properties of ITO/CdS/ Chlorophyll a/ Ag Heterojonction Solar Cells*. J. Phys. Chem., 95, 8807-8812.
- SEYNHAEVE G. F., BARCLAY R. P., ADRIAENSSENS G. J., AND MARSHALL J. M. (1989). *Post-Transit Time Currents as a Probe of the Density of States in Hydrogenated Amorphous Silicon*. Phys. Rev. B, 139, 10196-10205.
- SILINSH E. A. (1970). *On the Physical Nature of Traps in Molecular Crystals*. Phys. Stat. Sol. (a), 3, 817-828.
- SILVER M., AND COHEN L. (1977). *Monte Carlo Simulation of Anomalous Transit-Time Dispersion of Amorphous Solids*. Phys. Rev. B, 15, 3276-3278.
- SILVER M., DY K. S., AND HUANG I. L. (1971). *Monte Carlo Calculation of the Transient Photocurrent in Low-Carrier-Mobility Materials*. Phys. Rev. Lett., 27, 21-23.
- SPEAR W. E. (1957). *Transient Time Measurements of Charge Carriers in amorphous selenium Films*. Proc. Phys. Soc. B., 70, 669-675.

- SPEAR W. E. (1974). *Electronic Transport and Localization in Low Mobility Solids and Liquids*. Adv. Phys., 23, 523-546.
- STOLKA M., YANUS J. F., AND PAI D. M. (1984). *Hole Transport in Solid Solutions of a Diamine in Polycarbonate*. J. Phys. Chem., 88, 4707-4714.
- STREET, R. A. (1985). *Transient Conductivity and Photoconductivity in a-Si:H*. Phys. Rev. B, 32, 3910-3920.
- STREETMAN B. G. (1972). Solid State Electronic Devices, Prentice-Hall, Inc.
- TANG C. W., AND ALBRECHT A. C. (1974). *The Electrodeposition of Films of Chl a Microcrystals and their Spectroscopic Properties*. Mol. Cryst. Liq., 25, 53-62.
- TANG C. W., AND ALBRECHT A. C. (1975). *Photovoltaic Effects of Metal-Chl a-Metal Sandwich Cells*. J. Chem. Phys., 62, 2139-2149.
- TERENIN A., PUTZEIKO E., AND AKIOV I. (1959). *Energy Transfer in Systems of Connected Organic Molecules*. Disc. Faraday. Soc., 27, 83-93.
- TIEDJE T. (1984). Topics in Applied Physics, vol. 56: The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II, ed. Joannopoulos J., D. and Lucovsky G., Springer Verlag, Berlin, pp. 260-300.
- TIEDJE T., ABELES B., AND CEBULKA J. M. (1981). *Evidence for Exponential Band Tails in Amorphous Silicon Hydride*. Phys. Rev. Lett., 46, 1425-1428.
- TIEDJE T., AND ROSE A. (1980). *A Physical Interpretation of Dispersive Transport in Disordered Semiconductors*. Solid State Comm., 37, 44-52.
- TWAROWSKI A. J. (1982). *Photocurrent Generation in Zinc Phthalocyanine Films*. J. Chem. Phys., 76, 2640-2644.
- TWAROWSKI A. J. (1989). *Geminate Recombination in Photoreactive Crystals*. J. Appl. Phys., 65, 2833-2837.

- VANDERHAGEN R. (1988). *Electron-Transport Parameters and Tail-State Distribution in Hydrogenated Amorphous Silicon Obtained from Position and Tail-State Matrix Simulation of Drift Experiments*. Phys. Rev. B, II 38, 10755-10775.
- VANNIKOV A. V., KRYUKOV A. Y, TYURIN A. G., AND ZHURAVLEVA T. S. (1989). Phys. Stat. sol. (a), K47, 115
- YOKOYAMA M., ENDO Y., MATSUBARA A., AND MIKAWA H. (1981). *Mechanism of Extrinsic Carrier Photogeneration in Poly-N-Vinylcarbazole. II. Quenching of Exciplex Fluorescence by Electric Field*. J. Chem. Phys. , 75, 3006-3011.
- YOKOYAMA M., SHIMOKIHARA S., MATSUBARA A., AND MIKAWA H. (1982). *Extrinsic Carrier Photogeneration in Poly-N-Vinylcarbazole. III. CT Fluorescence Quenching by an Electric Field*. J. Chem. Phys., 76, 724-728.
- YUH H. J., AND PAI D. M. (1990). *Charge-Transport Processes in Molecularly Doped Polymers : Binder Effect*. Phil. Mag. Lett., 62, 61-66.