

Les cellules photovoltaïques organiques

Laurence VIGNAU
Maître de Conférences ENSCPB

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS)
Département MCM – site ENSCPB
laurence.vignau@ims-bordeaux.fr

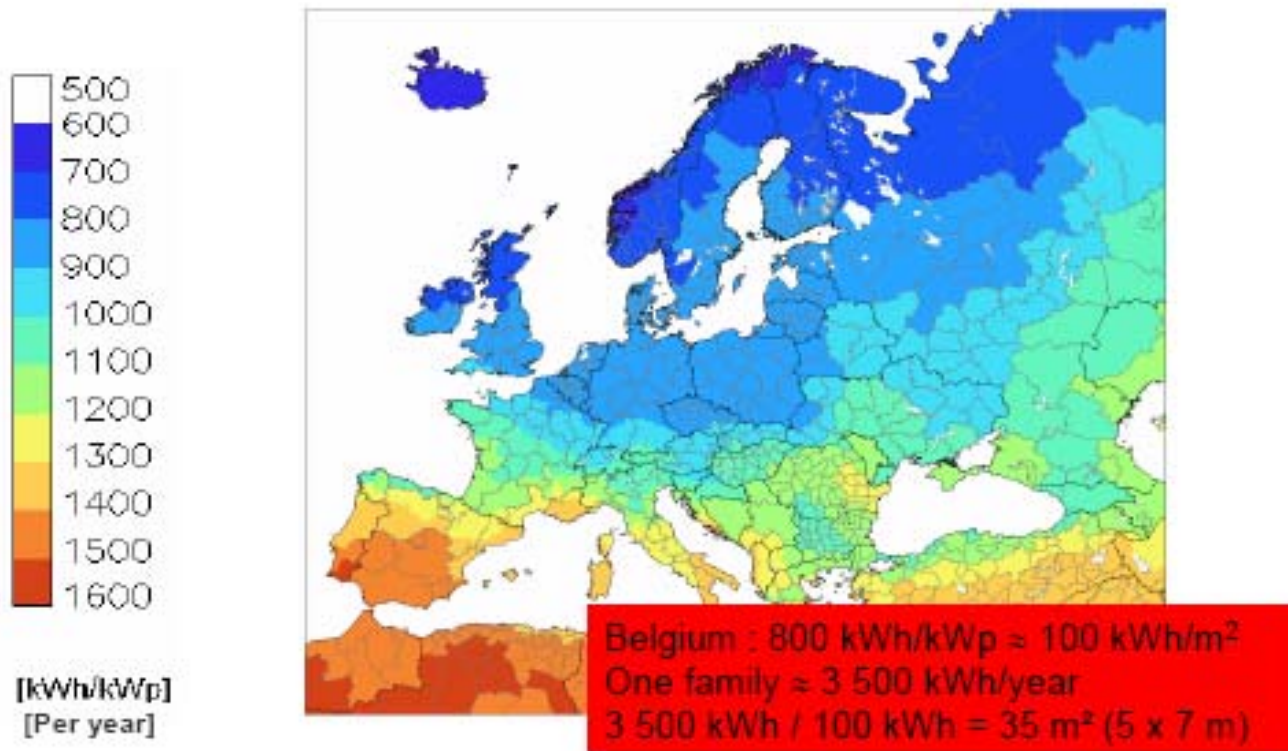
1. Contexte du photovoltaïque
2. Les cellules photovoltaïques inorganiques
3. Généralités sur le photovoltaïque organique
4. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques
5. Fabrication et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques
6. Stratégies d'amélioration des performances



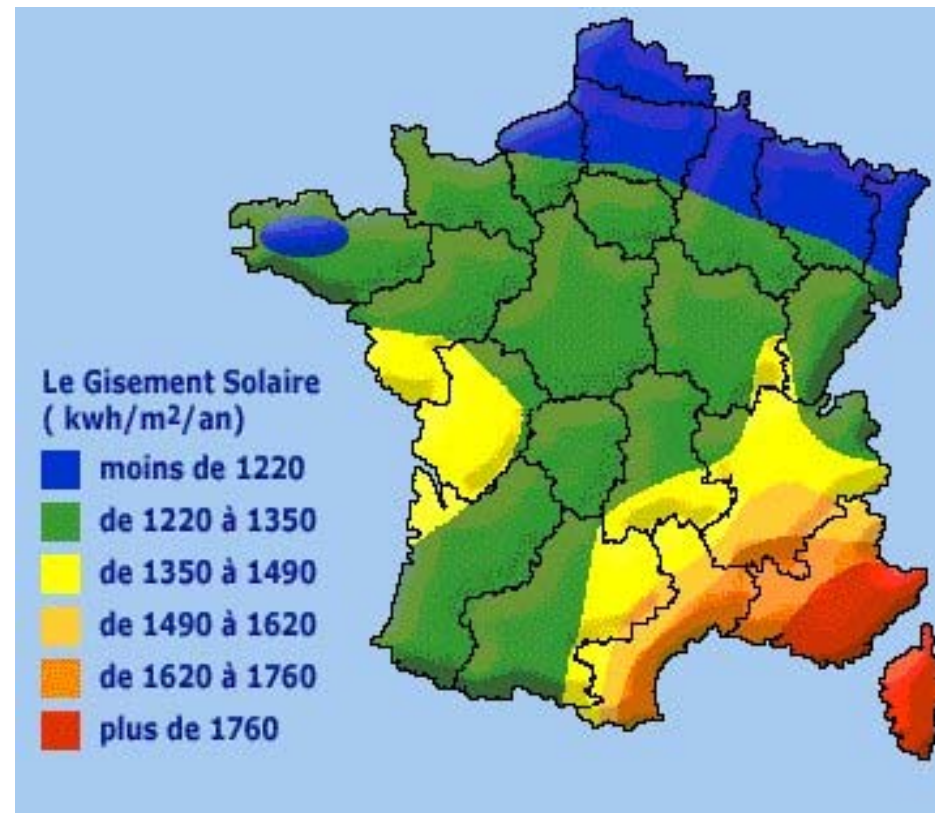
1. Contexte

- Besoins énergétiques ne cessent d'augmenter
- Problème des combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon)
 - réserves limitées
 - problèmes environnementaux (effet de serre)
 - ⇒ énergies renouvelables
 - ⇒ énergie solaire
- Toutes les 40 min le soleil fournit l'énergie dont les hommes ont besoin en 1 an
 - ⇒ possibilité de mieux développer l'énergie solaire

L'énergie solaire en Europe

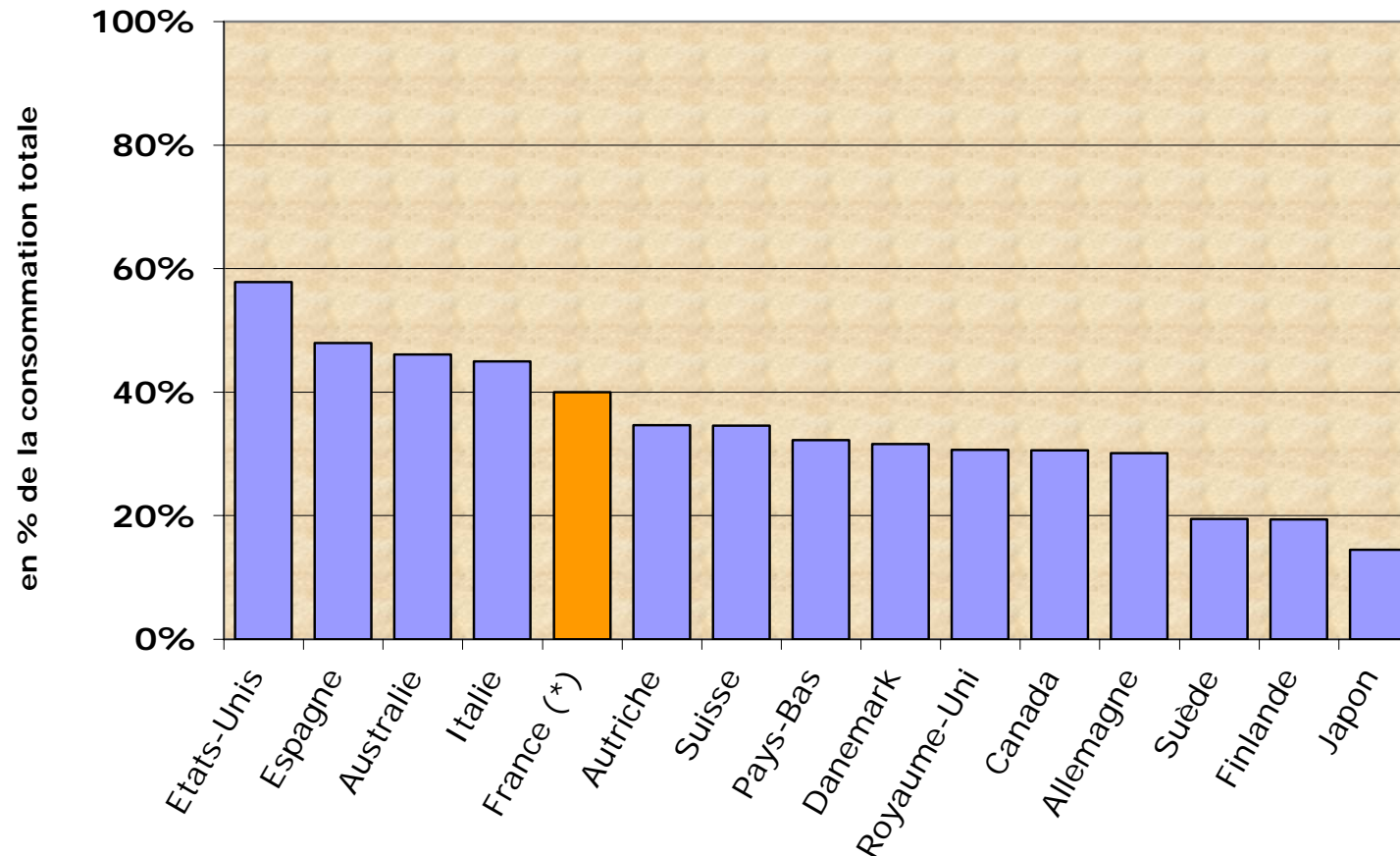


Le gisement solaire français

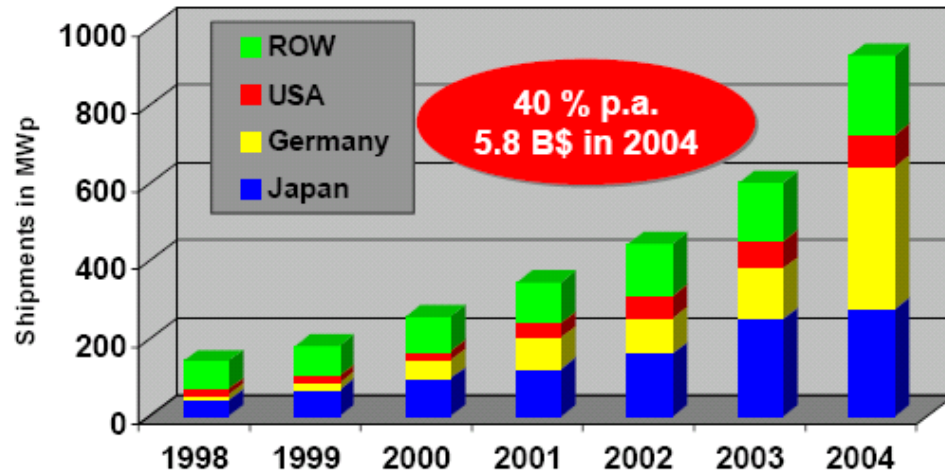


Source : hespul.org

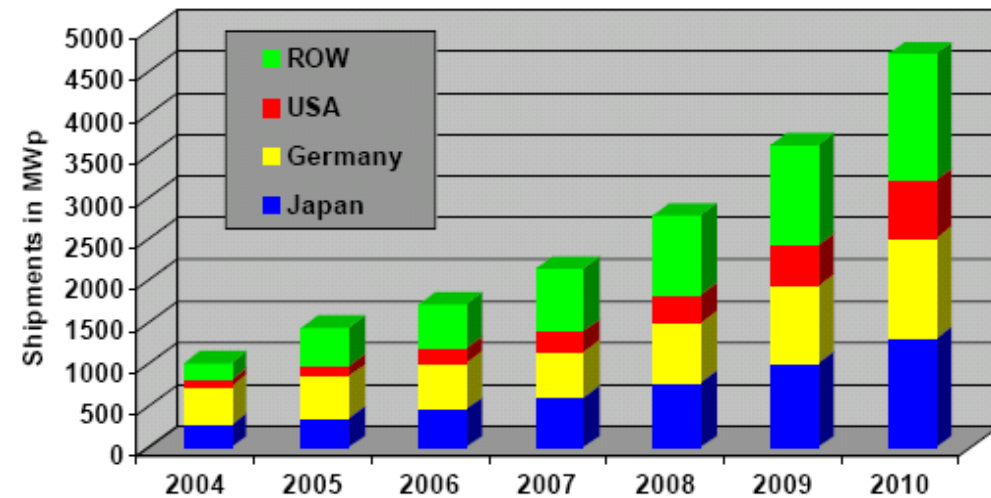
Potentiel de fourniture d'électricité photovoltaïque



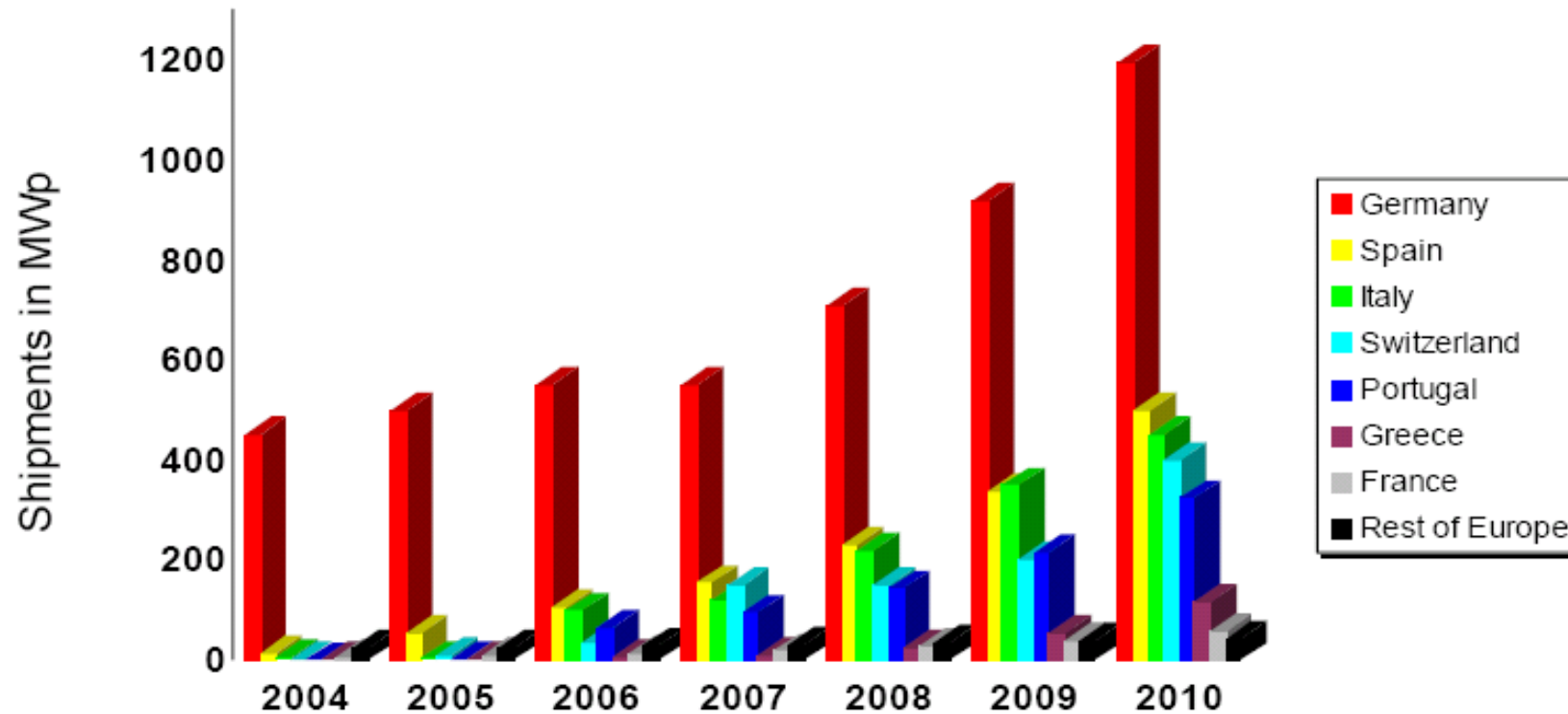
Marché du photovoltaïque par pays



Source: (1998-2003) PV News & Strategies Unlimited; (2004) Solarbuzz



Evolution du marché en Europe



Source Epia

Le photovoltaïque en France

- En France prix de revient élevé du kWh photovoltaïque : 0.445 €/kWh
- Prix de l'électricité en France : 0.11€/kWh en 2006
- Mesures fiscales incitatives

Tableau 1 – Tarif d'achat de l'électricité photovoltaïque en France (10 juillet 2006)

Tarif d'achat	France continentale	Départements d'outre-mer et Corse
Tarif de base	0,30 EUR/kWh	0,40 EUR/kWh
Prime à l'intégration	0,25 EUR/kWh	0,15 EUR/kWh
Tarif intégré au bâti	0,55 EUR/kWh	0,55 EUR/kWh

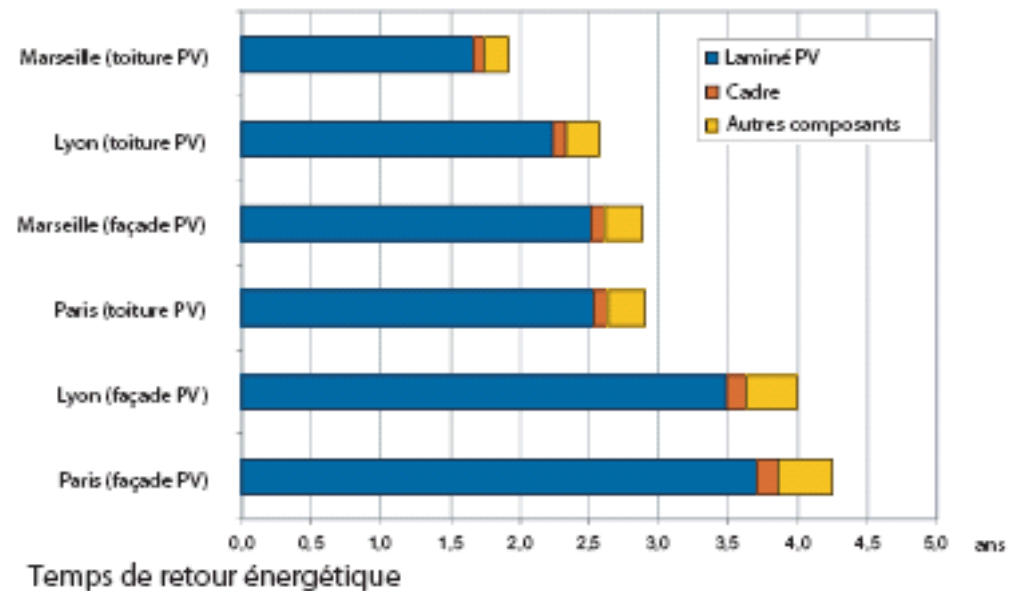
Rentabilité énergétique des cellules actuelles

Temps de retour énergétique d'un système photovoltaïque en nombre d'années

	Valeur minimale	Valeur maximale
Pose en toiture sud	1,6	3,3
Pose en façade sud	2,7	4,7

Coefficient de performance d'un système photovoltaïque

	Valeur minimale	Valeur maximale
Pose en toiture sud	8	18
Pose en façade sud	5,4	10



source : hespul.org

- Domaine spatial (le plus ancien, années 60)
- Habitation isolée (pays en voie de développement)
→ problème du coût initial
- Résidences urbaines (maisons raccordées au réseau)
- Biens de consommation (calculatrices, montres ...)
→ alternative aux piles



Mariner 5

NASA and NSSDC Photo Gallery



Les besoins des consommateurs



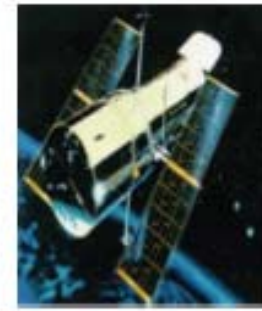
$\text{€}/\text{kWh}$



W/m^2



$\text{€}/\text{Wp}$



$\text{Kg}\text{-m}^3/\text{Wp}$



$\text{€}/\text{m}^2$



aesthetics



flexibility



W/mm^2

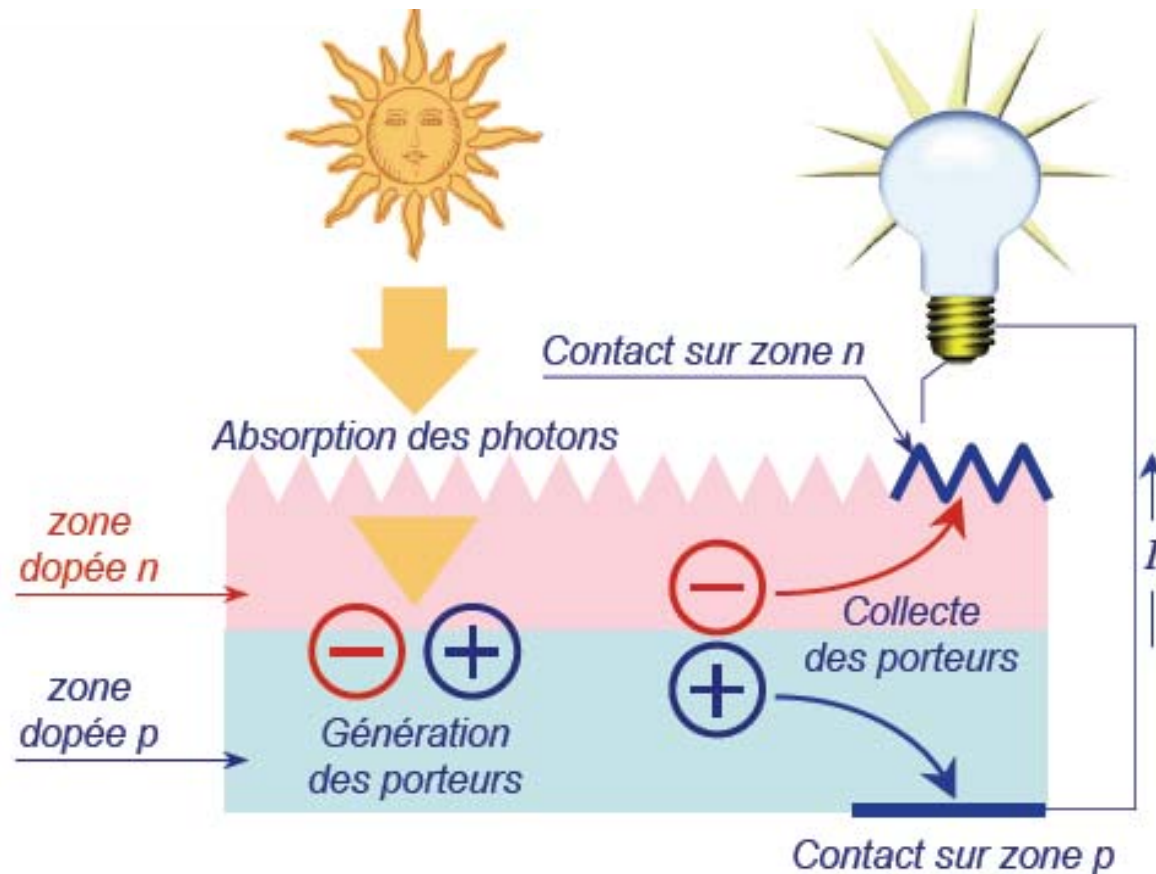
Les différents types de cellules photovoltaïques

- 1ère cellule photovoltaïque développée par labo Bell en 1954
→ à base de Si avec un rendement de 6 %
- Record actuel 40% obtenu par Spectrolab
- Si monocristallin : 25%
- Si polycristallin : 15 %
- Si amorphe : 11%
- Couches minces : 19.3 % (record)
- Organique : ~ 5 %
- Cellules PV à colorants (cellules Grätzel) : 11% (liquide); 4% (solide)



2. Les cellules photovoltaïques inorganiques

Principe de fonctionnement d'une cellule PV



Les différents types de cellules photovoltaïques

Performances industrielles

Si monocristallin

- rendement ~ 18%
- prix élevé
- rendement faible sous un faible éclairement

Si polycristallin

- rendement ~ 13%
- meilleur rapport qualité / prix
- rendement faible sous un faible éclairement

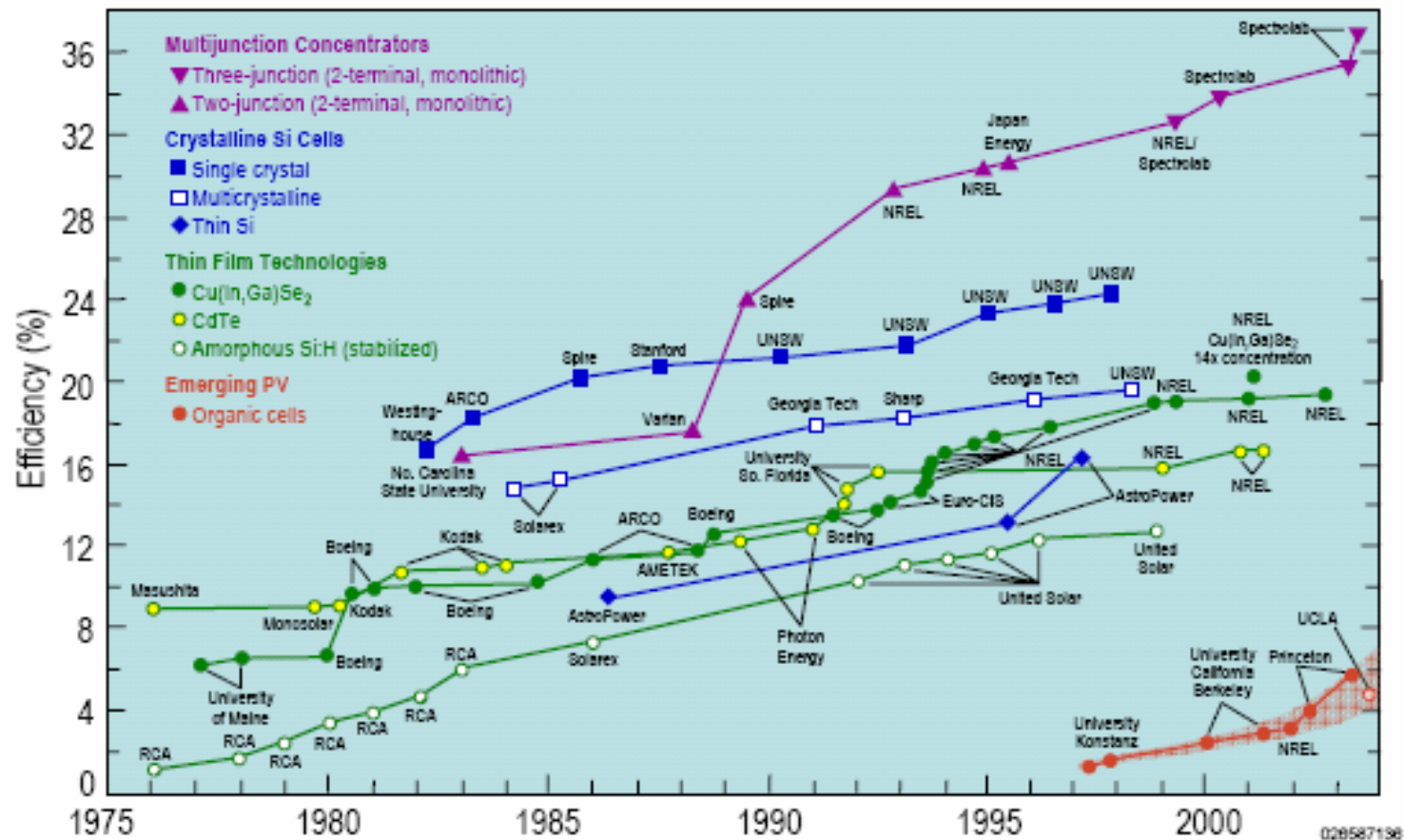
Si amorphe

- rendement ~ 6 %
- fonctionne avec un éclairement faible (calculatrices)
- Si déposé sur une feuille de verre

CdTe, CIS, CIGS (Cu(In,Ga)Se₂)

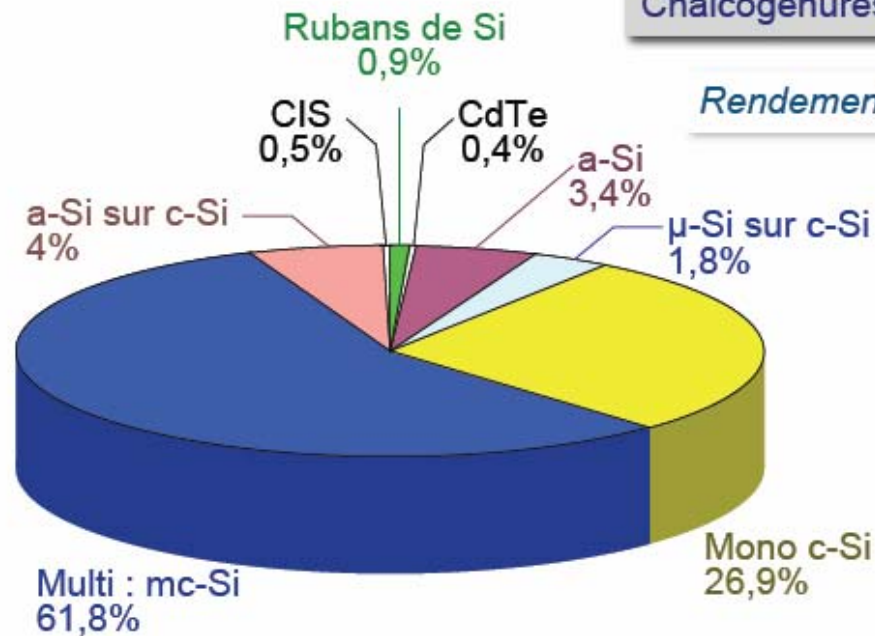
- rendement ~ 11 %
- flexible sur acier ou polymère

Les différents types de cellules photovoltaïques



Marché des cellules inorganiques

Silicium :



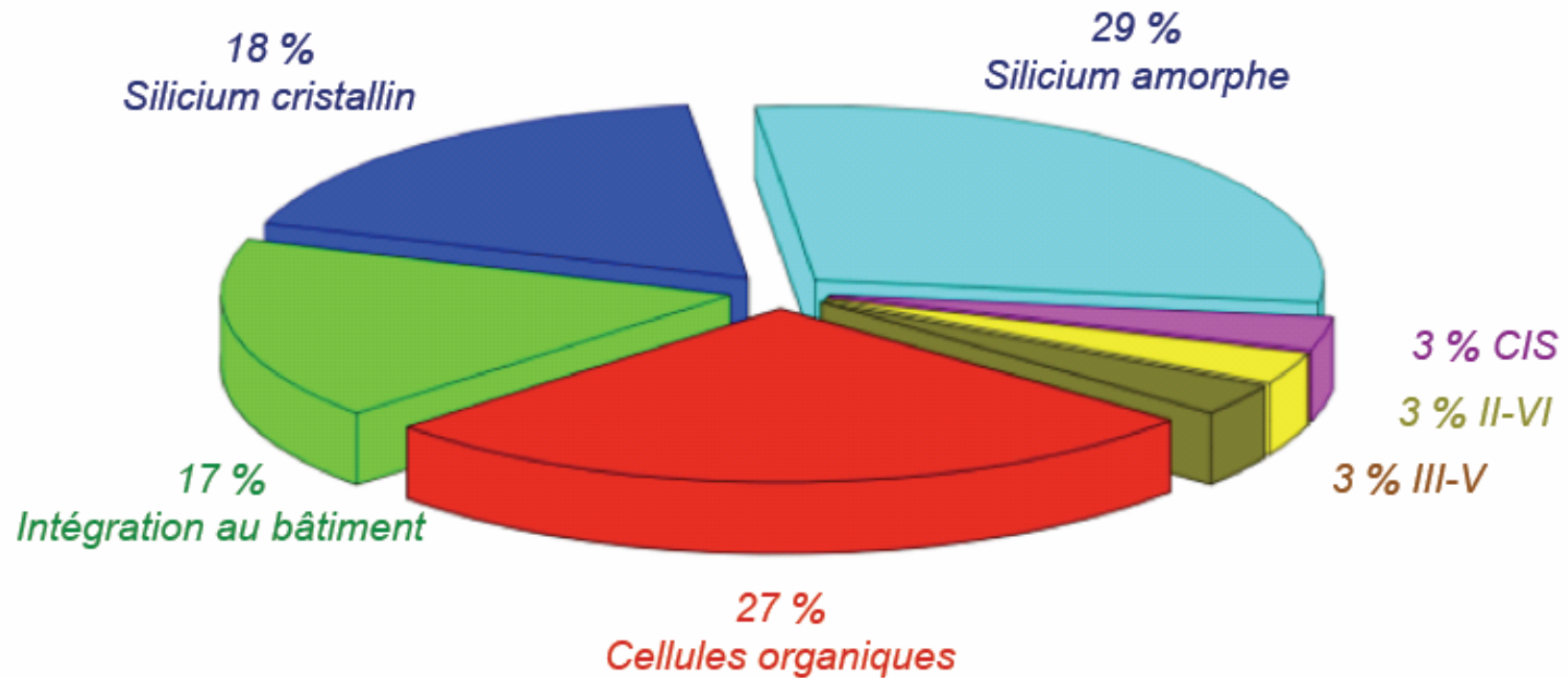
Couches minces: 6%
Si amorphe, μ c-Si & pc-Si
Chalcogénures, CdTe & AsGa

Rendement énergétique : ~ 10%

Rendement énergétique : ~ 16%

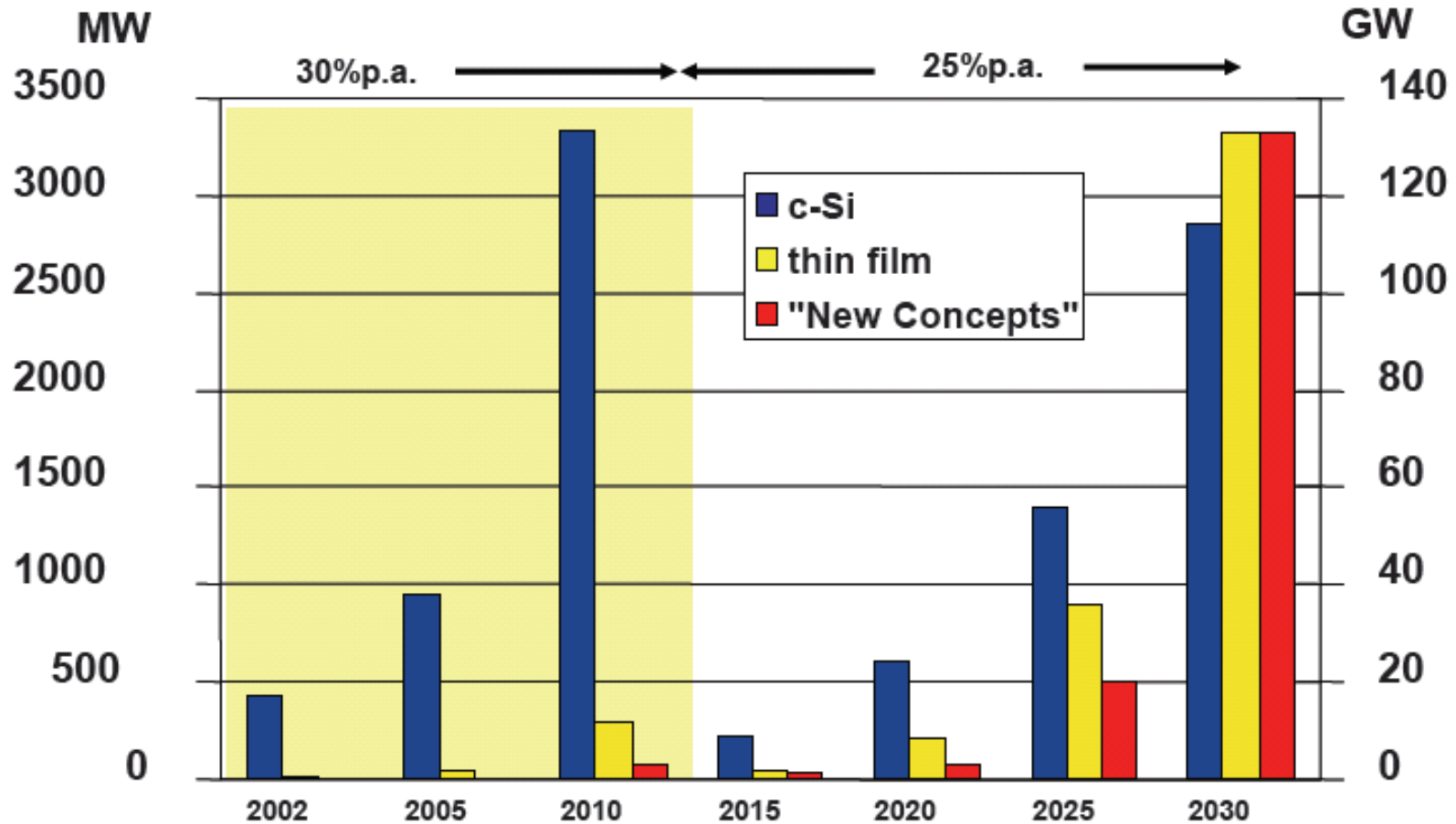
Silicium cristallin : 94%
(dont 4% hétérostructures et 1% rubans)

Brevets déposés depuis 1990



Source Photon 10/2005

Production en fonction de la technologie





3. Généralités sur le photovoltaïque organique

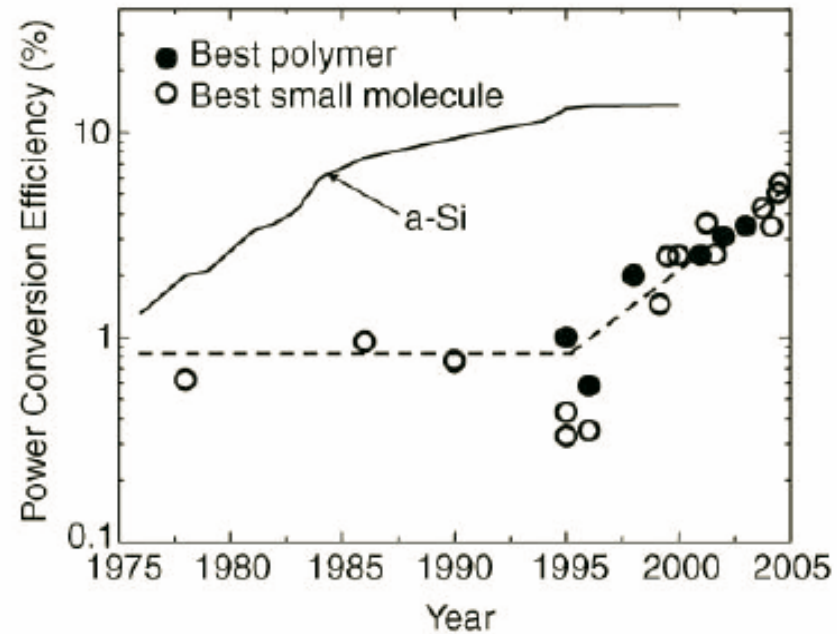
Historique du photovoltaïque organique

- Photovoltaïque organique récent → années 1990
- Fait suite au développement spectaculaire des diodes électroluminescentes organiques (OLED)
 - Technologie d'avenir pour les écrans plats
- Même technologie pour OLEDs et les cellules photovoltaïques organiques
- Nouvelle génération de cellules solaires peu chères
 - Photovoltaïque organique pourrait jouer un rôle important dans les énergies du futur

Applications du photovoltaïque organique

- Nouvelles applications où la concurrence du Si n'existe pas :
 - marché du jetable (court terme)
 - plastiques et tissus souples
- Technologie polymère → production de cellules de grande surface, en rouleau, par des méthodes de type jet d'encre ou sérigraphie
- Production d'énergie (long terme)

Si amorphe / organique



Forrest, et. al, *MRS Bulletin*, 2005, 28

Avantages du photovoltaïque organique

- Cellules potentiellement flexibles
- Cellules potentiellement semi-transparentes
- Technologie polymère : accès aux cellules grande surface
- Facilité d'intégration
- Coût nettement réduit
- Avantages écologique et économique

Etat des lieux du photovoltaïque organique

- Faible rendement : 5%
- Faible durée de vie < 10 000 h

Pour certaines applications

durée de vie de la cellule = durée de vie du produit

ex : packaging, étiquetage, textile

- Rapport efficacité – coût ?
- Cellules organiques
→ faible coût, faible efficacité

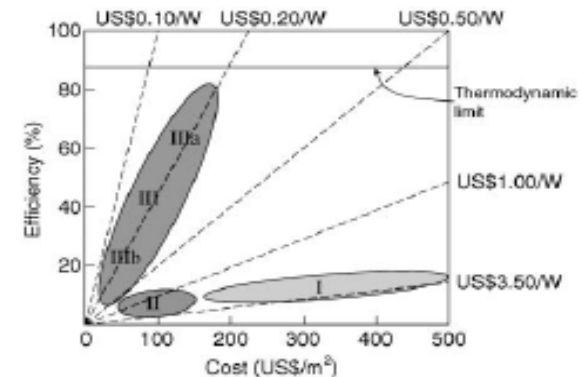
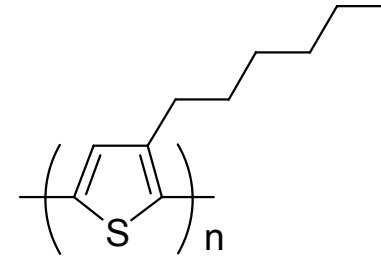
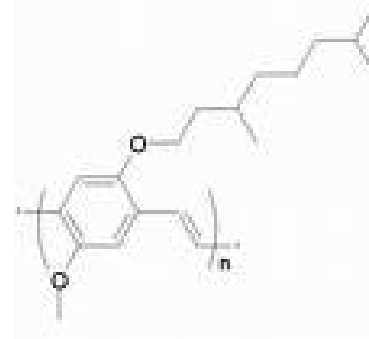


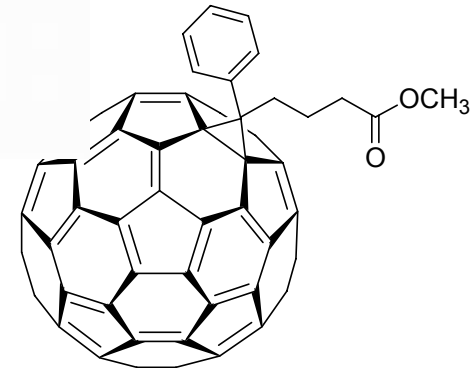
Figure 5. Cost-efficiency analysis for first-, second-, and third-generation photovoltaic technologies (labeled I, II, and III, respectively). Region IIIa depicts very-high-efficiency devices that require novel mechanisms of device operation. Region IIIb—the region in which organic PV devices lie—depicts devices with moderate efficiencies and very low costs.²⁰



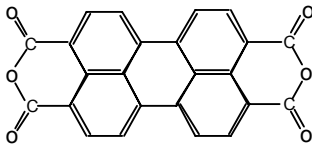
Poly(3-hexylthiophene)



MDMO-PPV



PCBM



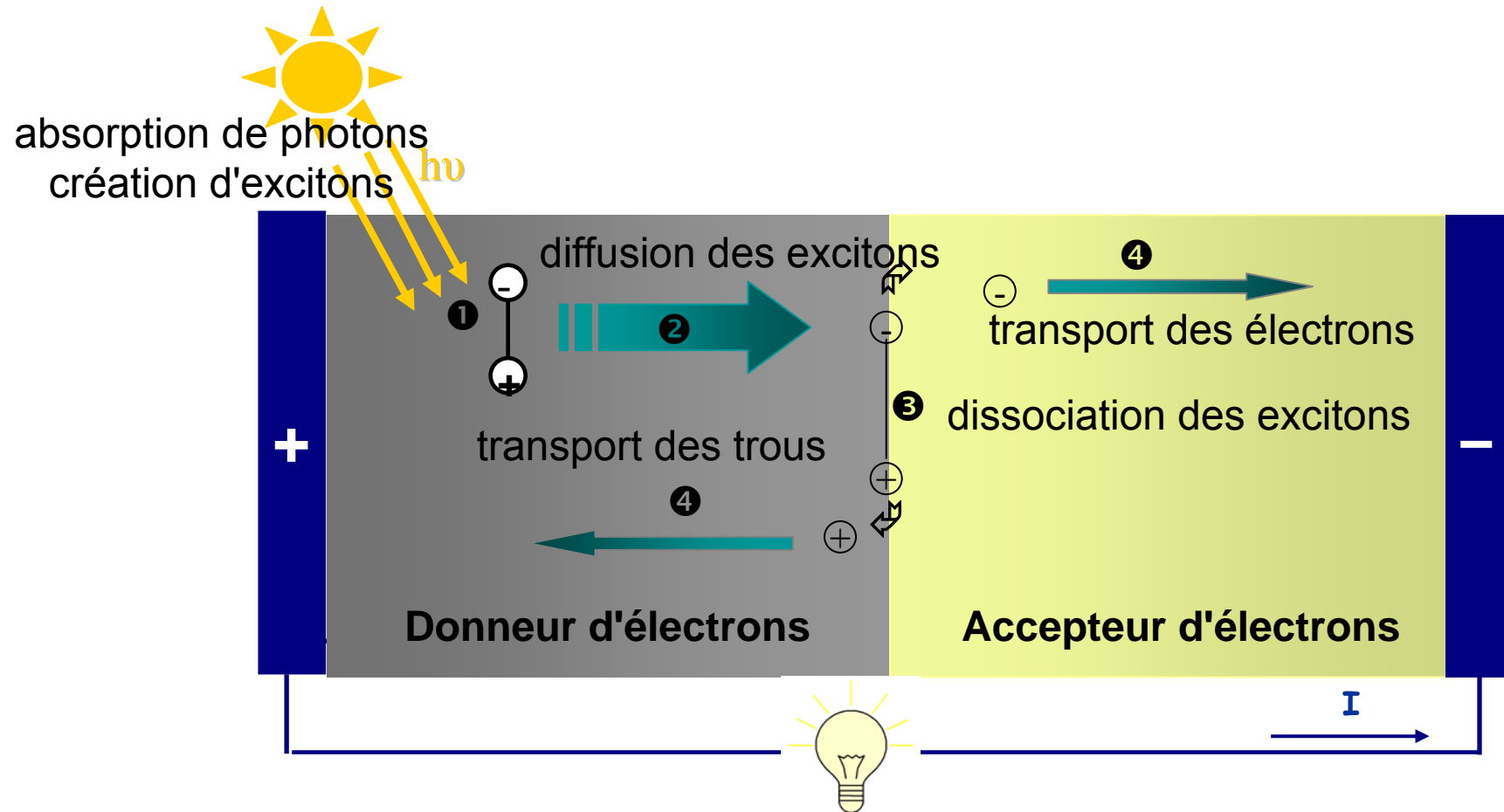
PTCDA



4. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

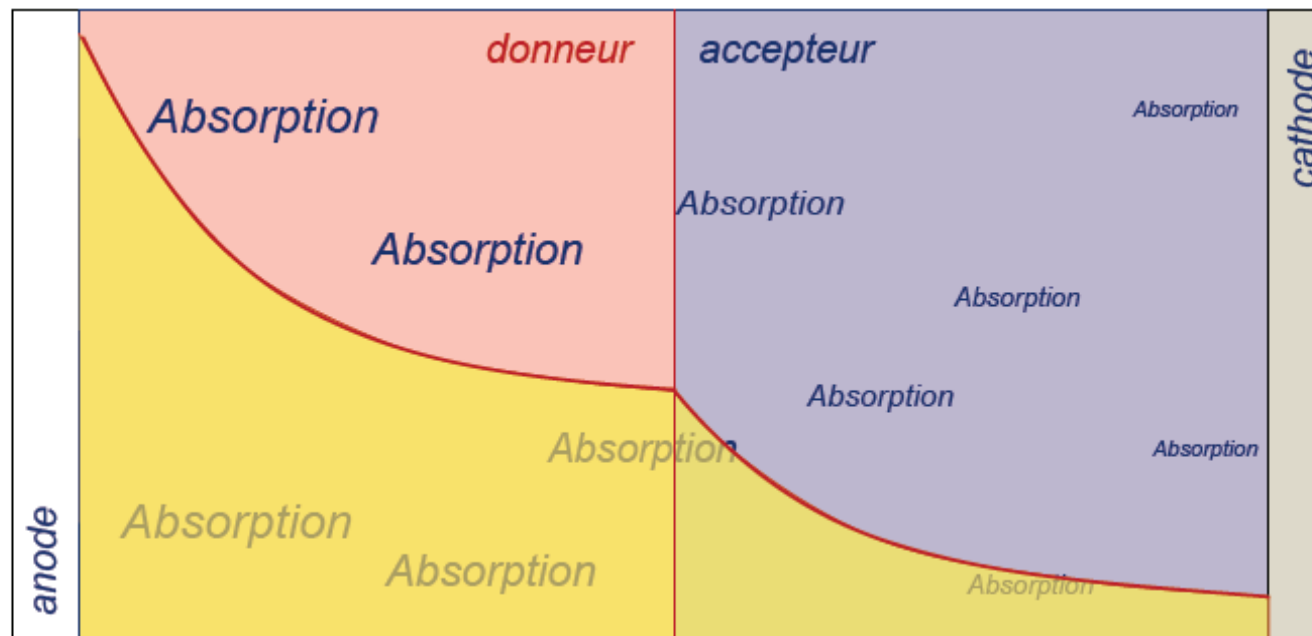
Principe de fonctionnement d'une cellule PV organique

4 étapes successives



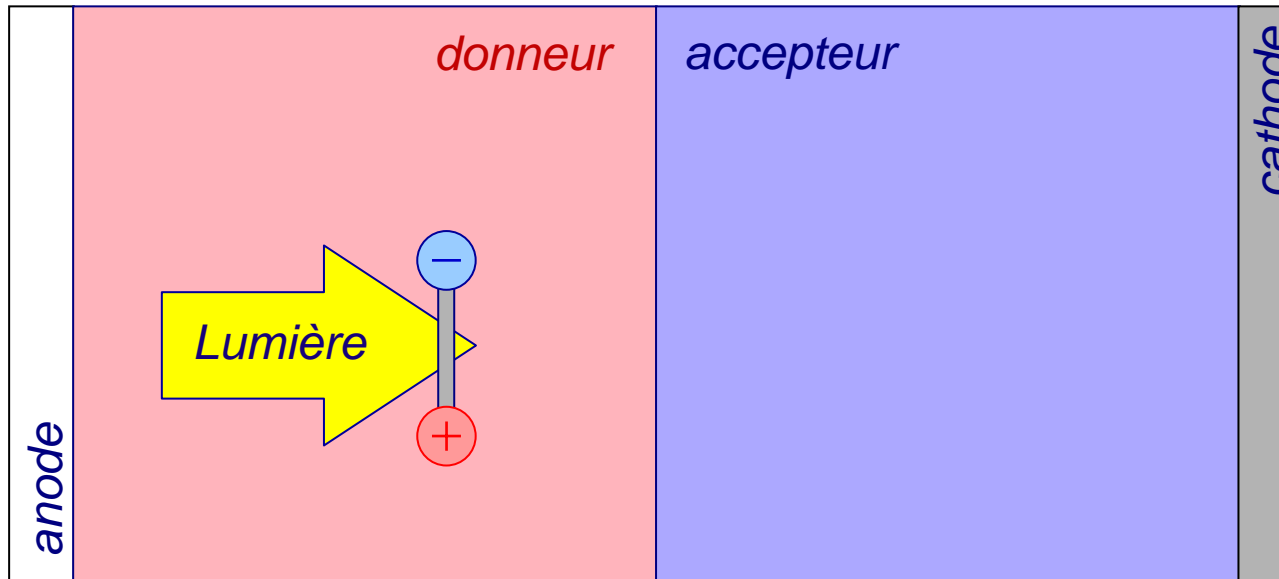
Principe de fonctionnement

1- Absorption de la lumière



Principe de fonctionnement

2- Création des excitons



Matériaux :

Energie liaison des (meV):

Si	Alq ₃	PPV	CuPc	α-6T
14,7	1400	60	600	400

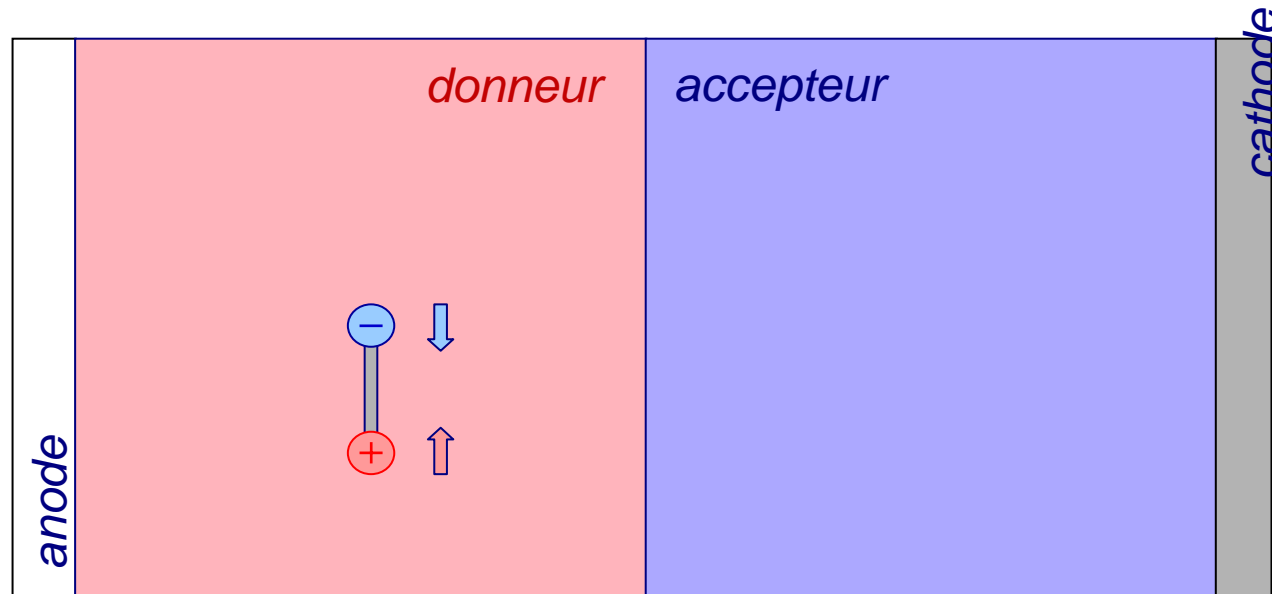
M. Knupfer, H. Peisert, and T. Schwieger, *Phys. Rev. B*, **65**, 3 (2001) 033204.

D. Moses, J. Wang, A. J. Heeger, N. Kirova, and S. Brazovski, *PNAS*, **98**, 24 (2001) 13496.

I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, R. A. Pascal, *Chem. Phys. Lett.*, **327** (2000) 181.

Principe de fonctionnement

2- Création des excitons : recombinaison des excitons à éviter



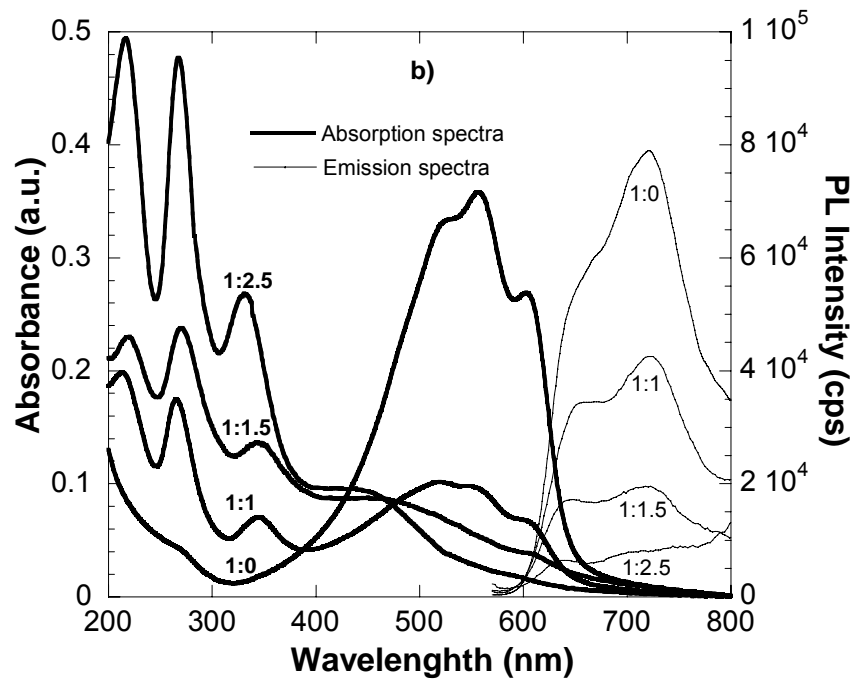
Matériaux :	Alq ₃	MEH-PPV	PTCDA
Durée de vie (ns):	22	0,64	10,8

V. V. N. Ravi Kishore, A. Aziz, K. L. Narashiman, N. Periasamy, *Synth. Met.*, 126, (2002) 199.

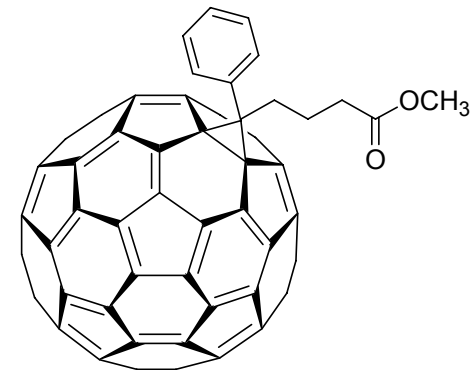
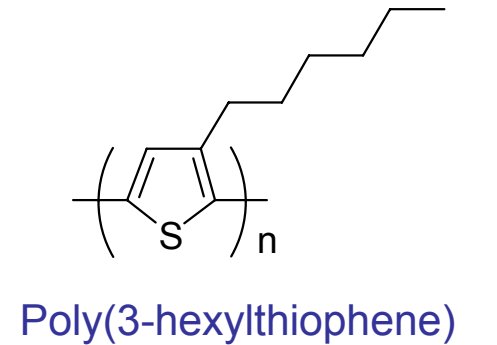
L.C. Lin, H.F. Meng, J.T. Shy, S.F. Horng, L.S. Yu, *C. Chem, Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003) 36601.

Principe de fonctionnement

2- Création des excitons : recombinaison des excitons à éviter

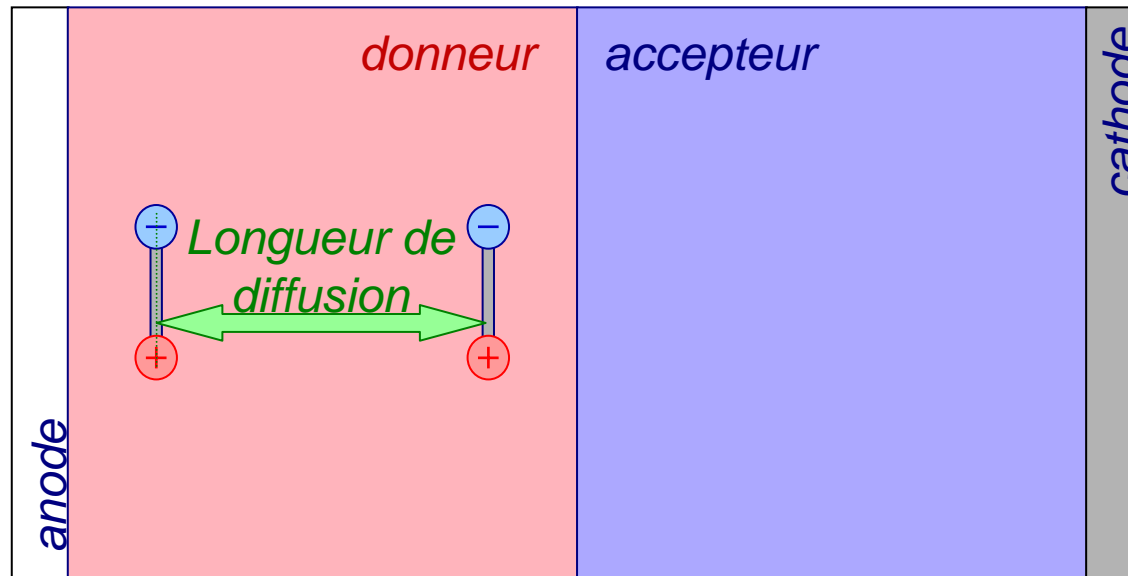


P3HT / PCBM



Principe de fonctionnement

3- Diffusion des excitons



Matériaux :	ZnPc	Alq ₃	PPV (dériv.)	PTCDA
Longueur de diffusion (nm) :	10	8,6±0,1	5~6	225

Ch. Breyer, M. Vogel, M. Mohr, B. Johnev, K. Fostiropoulos, *Phys. Stat. Solidi*, **243**, 13 (2006) 31766.

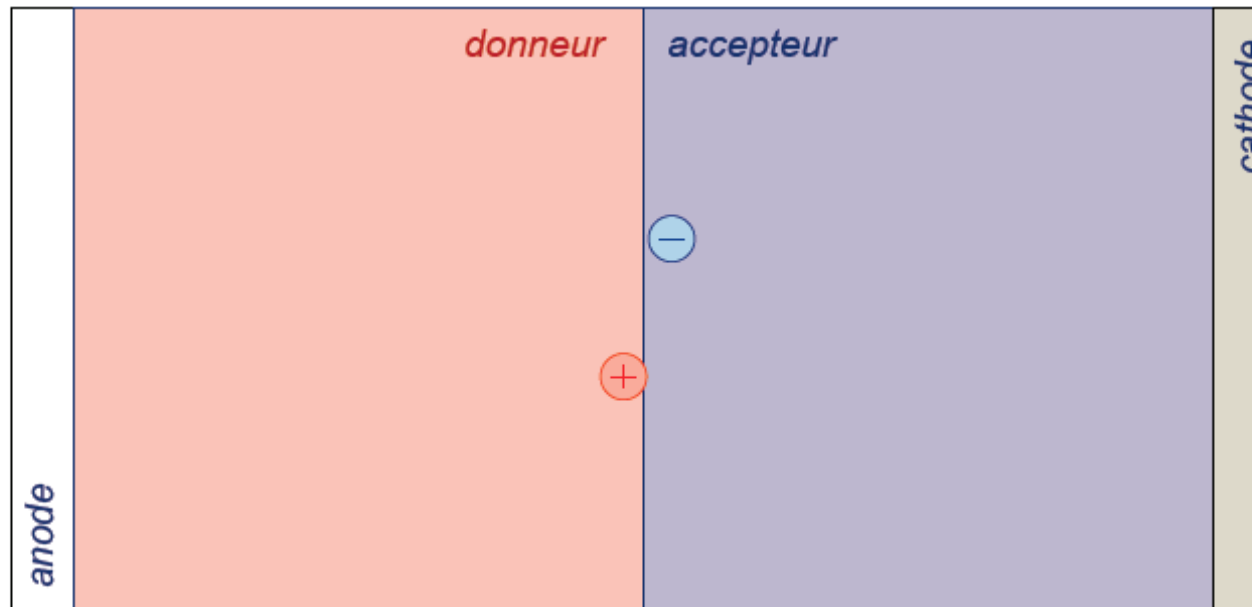
Y. Wu, and al, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 4 (2005) 044104.

D. E. Markov, C. Tanase, P. W. M. Blom, and J. Wildeman, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 045217.

V. Buloviç and S. R. Forrest, *Chem. Phys.*, **210**, 1-2 (1996) 13.

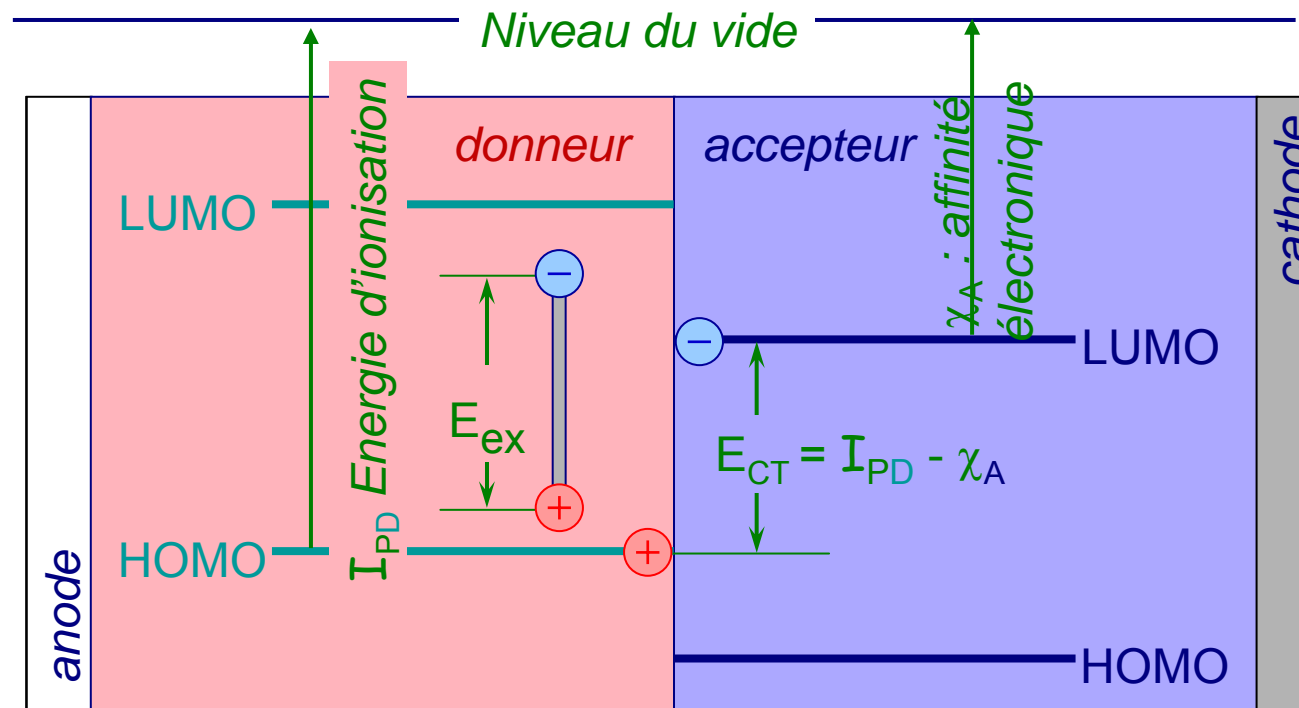
Principe de fonctionnement

4- Dissociation des excitons



Principe de fonctionnement

4- Dissociation des excitons

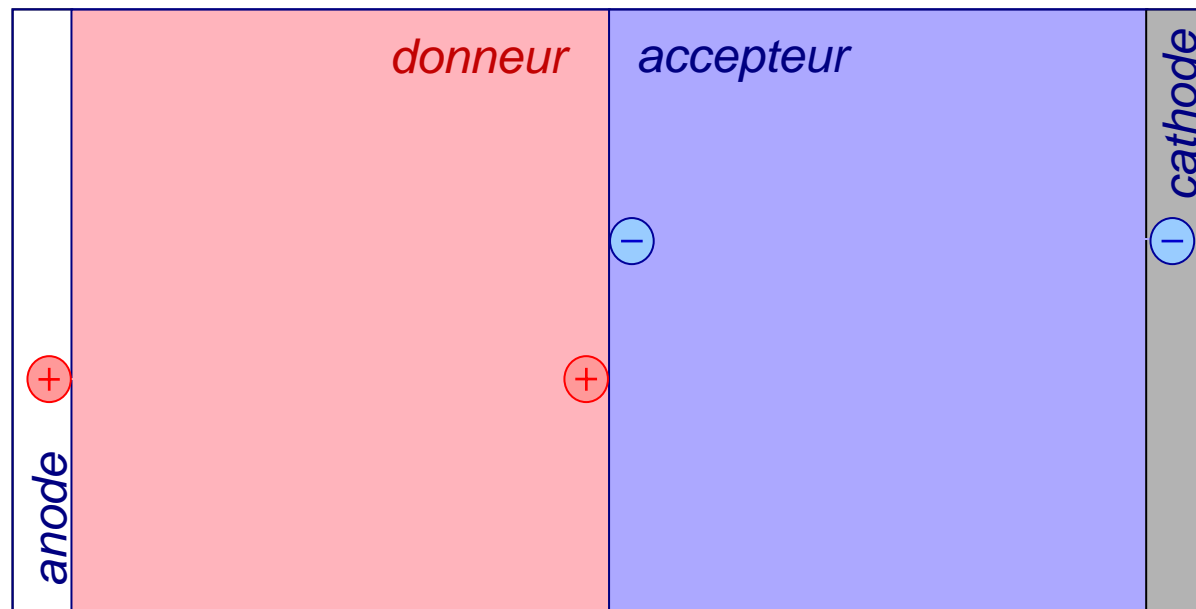


Pour obtenir la dissociation : $E_{CT} = I_{PD} - \chi_A < E_{ex}$

P. Peumans, A. Yakimov, and S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 93, 7 (2003) 3693.

Principe de fonctionnement

5- Transport de charges



Matériaux : Si Alq₃
Mobilité (cm²V⁻¹s⁻¹) : $\mu_e = 1500$ $\mu_h = 450$ $\mu_e = 1.4 \times 10^{-6}$ $\mu_h = 2 \times 10^{-8}$

R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 3618.

Principe de fonctionnement

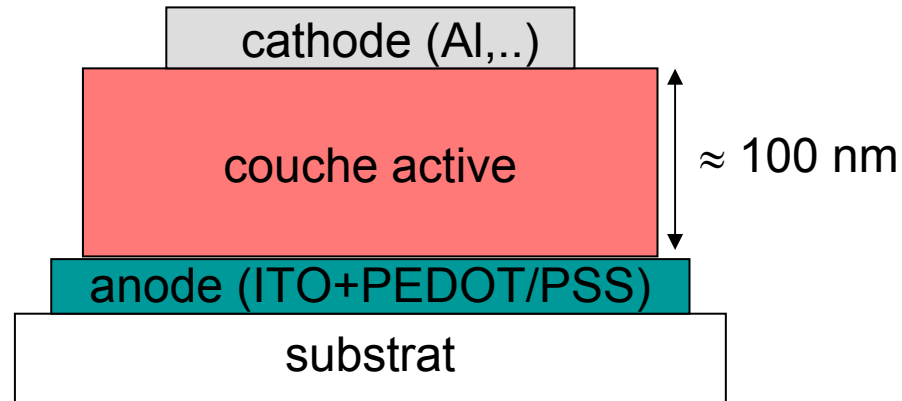
Paramètres importants

- 1) Les matériaux choisis doivent présenter une forte absorbance.
- 2) La longueur de diffusion des excitons doit être grande et/ou la distance à parcourir doit être courte.
- 3) Les barrières d'énergie doivent être optimisées à la jonction.
- 4) Les mobilités des porteurs doivent être élevées.



5. Fabrication et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

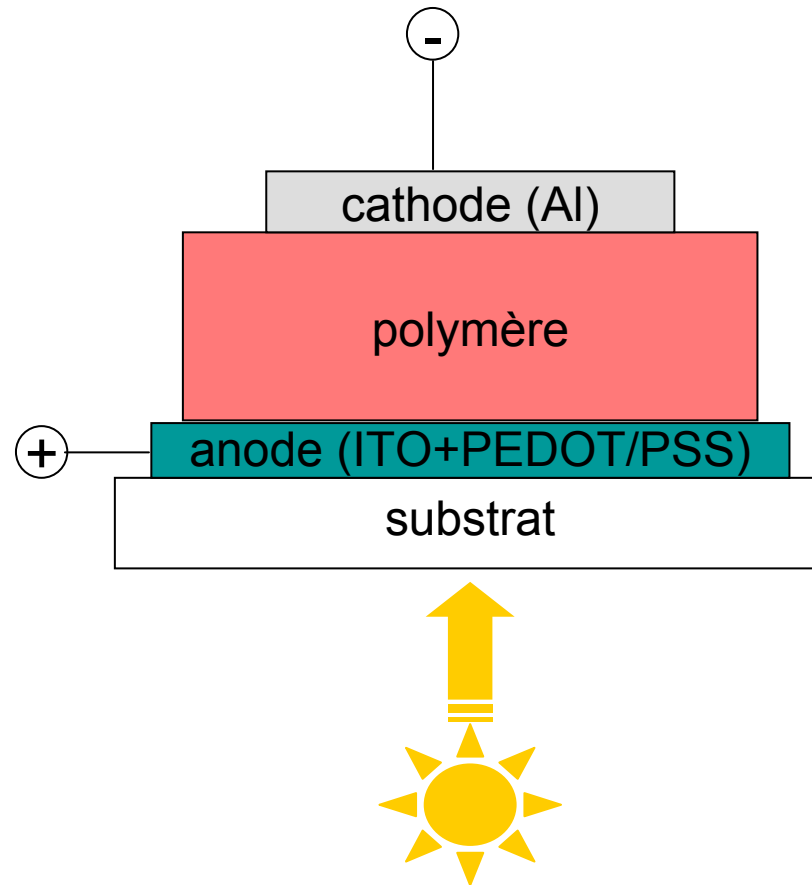
Structure d'une cellule PV organique



- **Substrat** : rigide (verre) ou flexible (polymère, métal)
- **Anode** transparente : généralement ITO mais autres possibilités (nanotubes de C, polymères conducteurs)
- **Couche active**
 - « petites molécules » déposées par évaporation sous vide
 - polymères déposés par voie humide (spin-coating, doctor-blading, jet d'encre ...)
- **Cathode** : déposée par évaporation sous vide (Al, LiF+Al, ...)

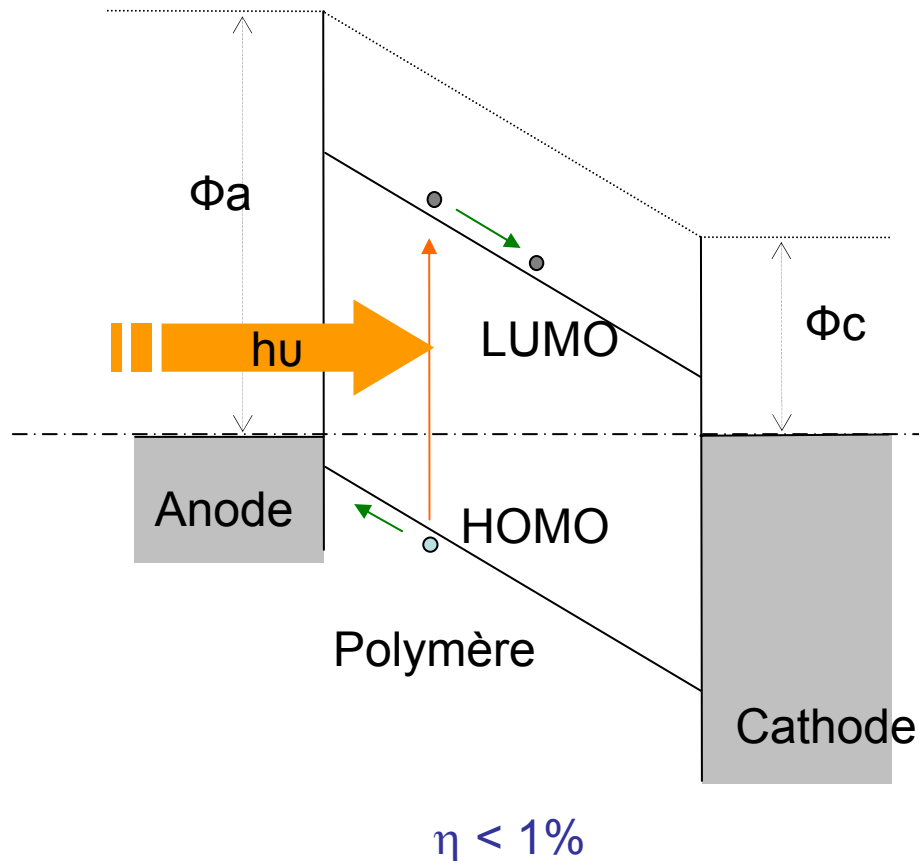
Différents types de cellules PV

Homojonction



Différents types de cellules PV

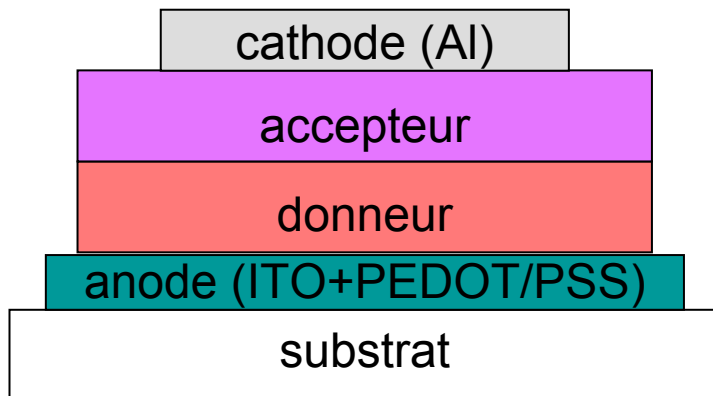
Homojonction



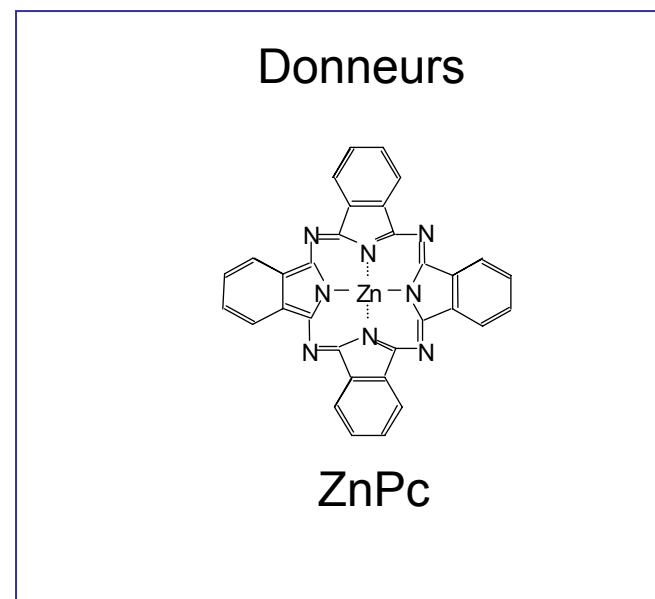
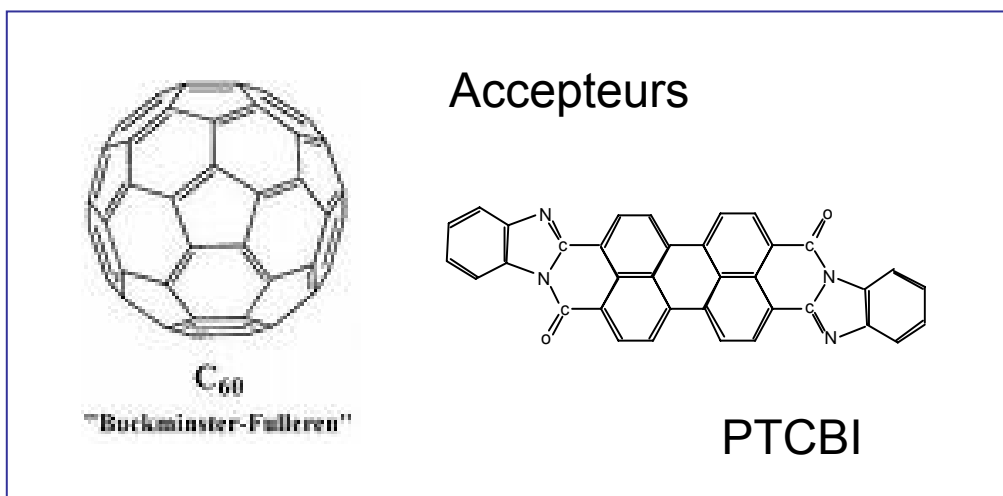
- ✓ Dissociation des excitons dans le volume moins importante qu'aux électrodes
- ✓ $\Phi_a - \Phi_c$ crée un champ électrique susceptible de séparer les porteurs de charges aux électrodes
- ✓ Champ électrique rarement suffisant pour séparer les excitons
- ✓ Absorption couvrant tout le spectre visible rare avec une seule molécule

Différents types de cellules PV

Hétérojonction : structure bicouche

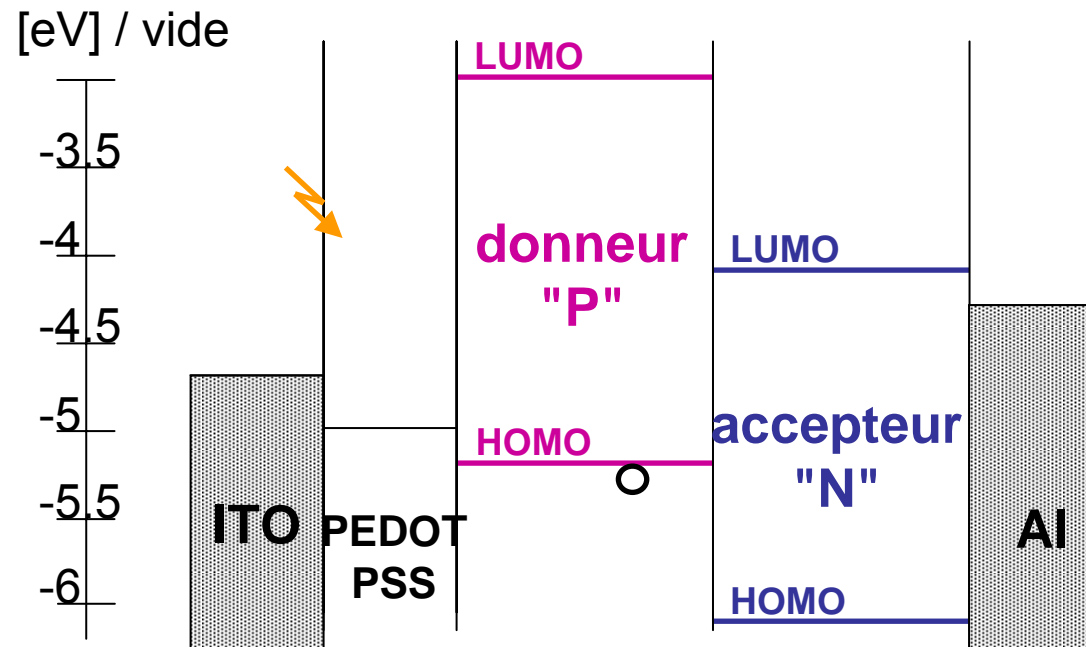


Couche active constituée d'un **donneur** et d'un **accepteur**



Différents types de cellules PV

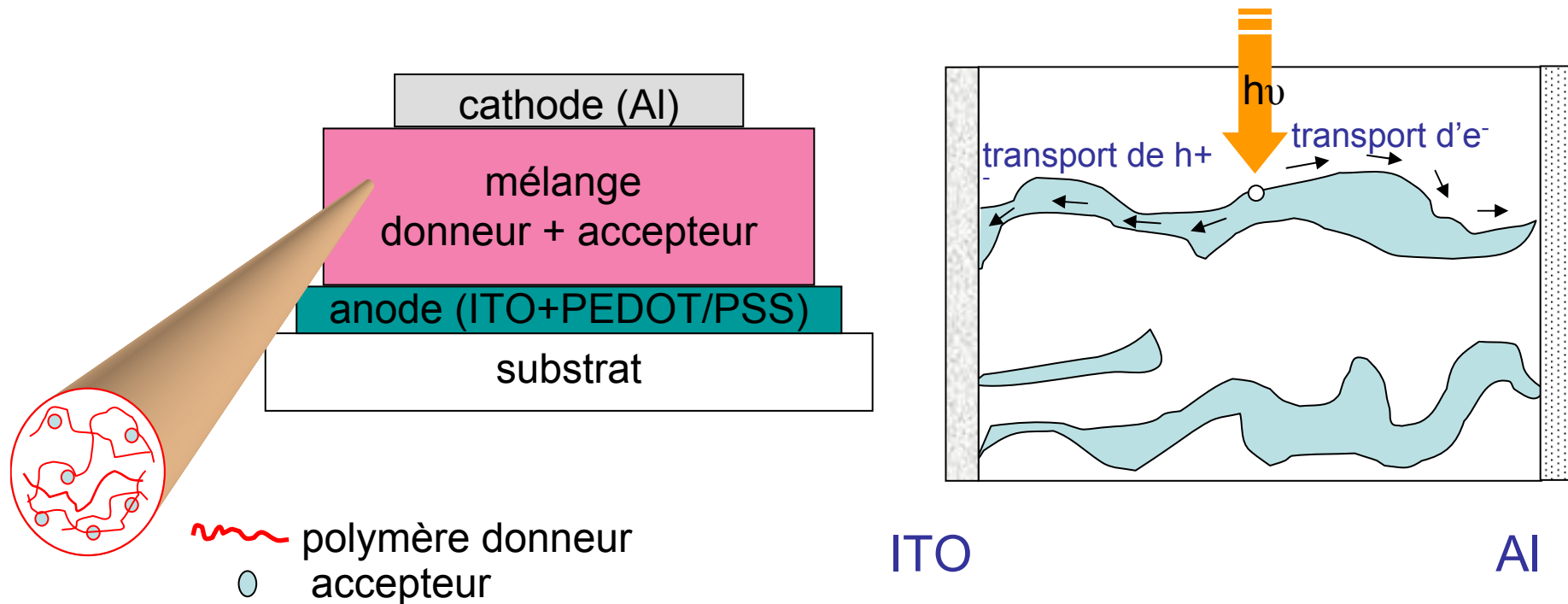
Hétérojonction : structure bicouche



- Couches de transport de charges séparées
- Champ électrique à l'interface induit la séparation de charges
⇒ dissociation de l'exciton plus efficace que dans le cas des homojonctions

Différents types de cellules PV

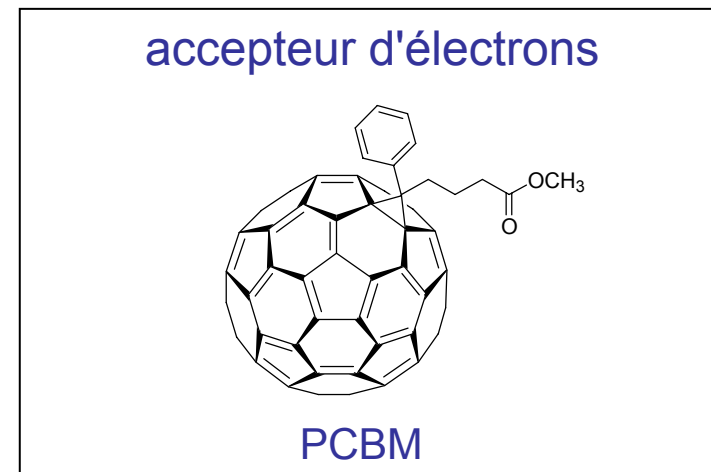
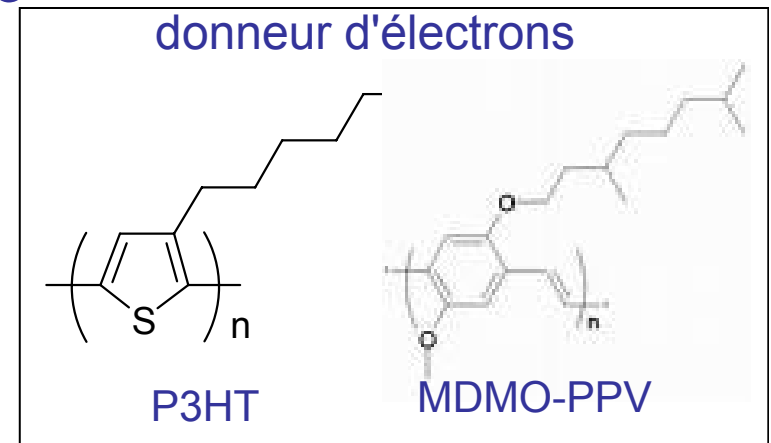
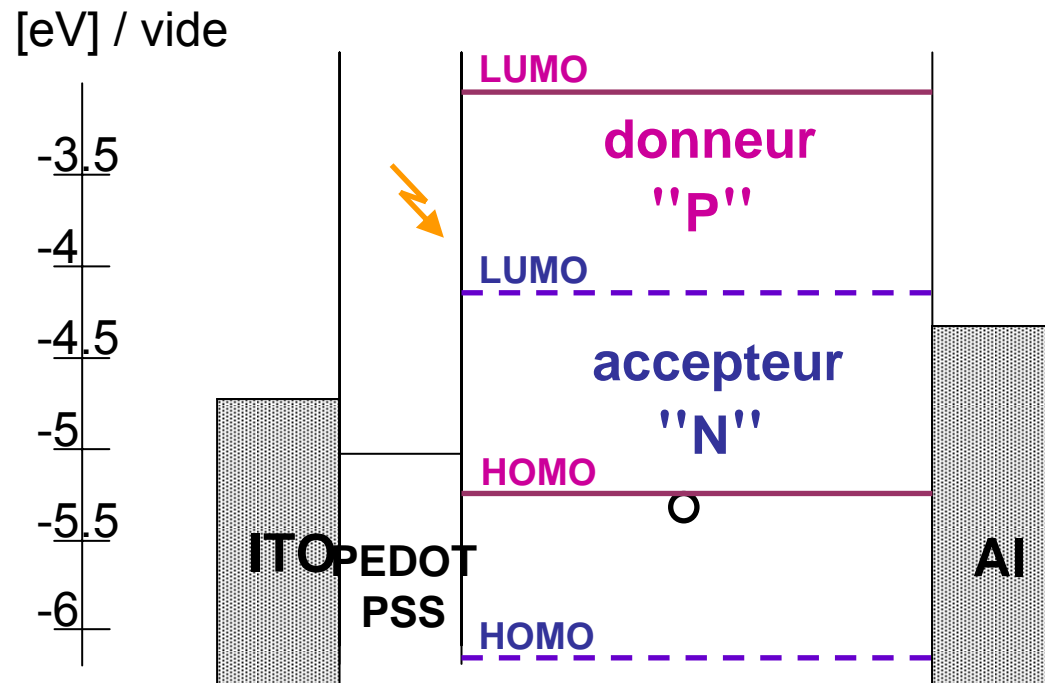
Hétérojonction : réseau interpénétré



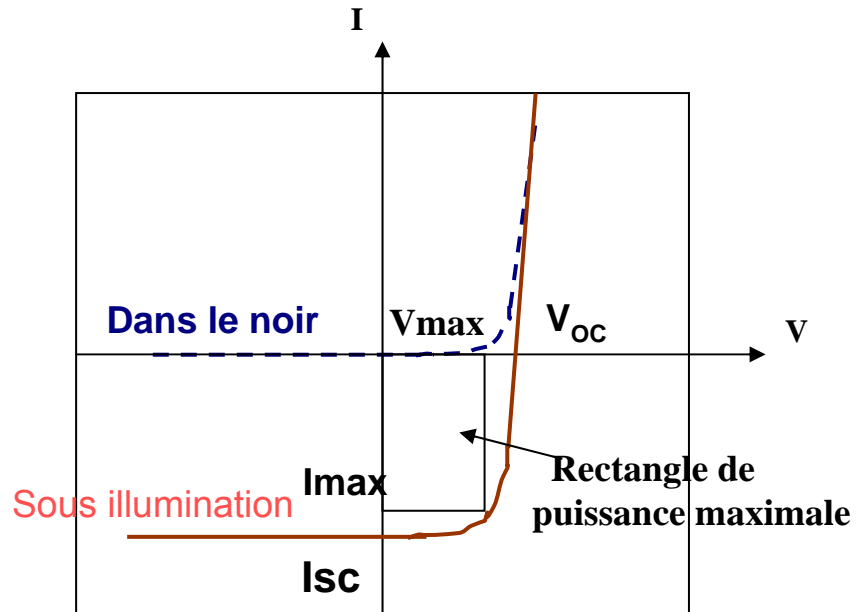
- Quel que soit l'endroit où un exciton est photogénéré il est susceptible de diffuser à une interface et se dissocier

Différents types de cellules PV

Hétérojonction : réseau interpénétré



Caractérisation électrique des cellules PV



Données caractéristiques

- Courant de court-circuit I_{sc}
- Tension de circuit ouvert V_{oc}
- Puissance maximale $I_{max} \times V_{max}$
- Facteur de forme FF

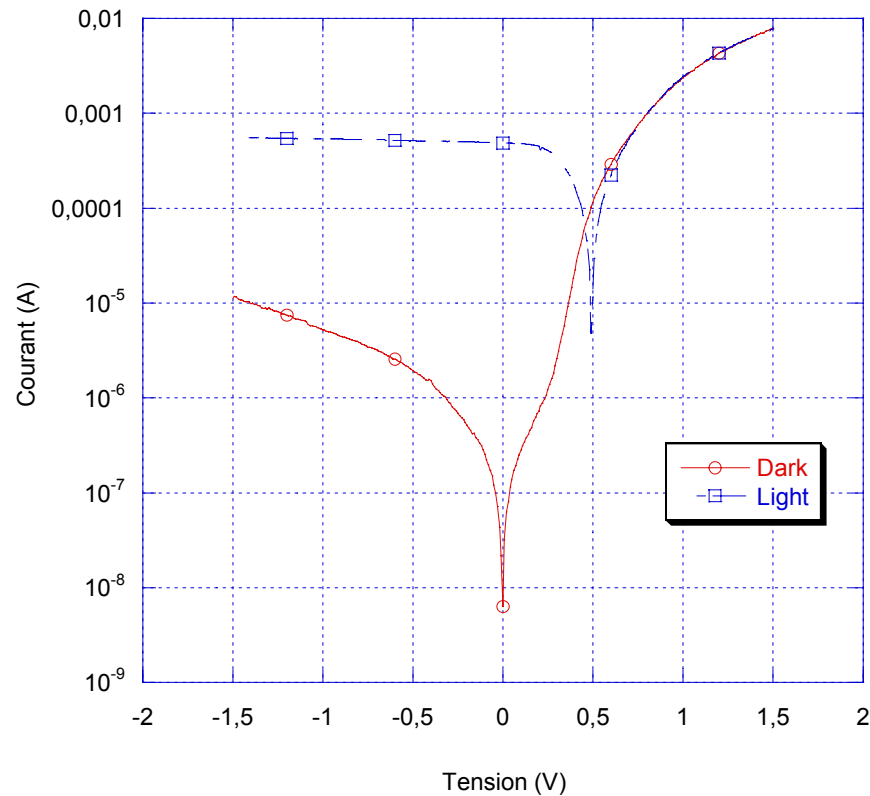
$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

- Rendement de conversion

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

Caractérisation électrique des cellules PV

En échelle logarithmique



P3HT / PCBM

Effacité des cellules PV

Rendement quantique externe (EQE)

$$\text{EQE} = \frac{\text{nombre d'électrons circulant dans le circuit externe}}{\text{Nombre de photons incidents}}$$

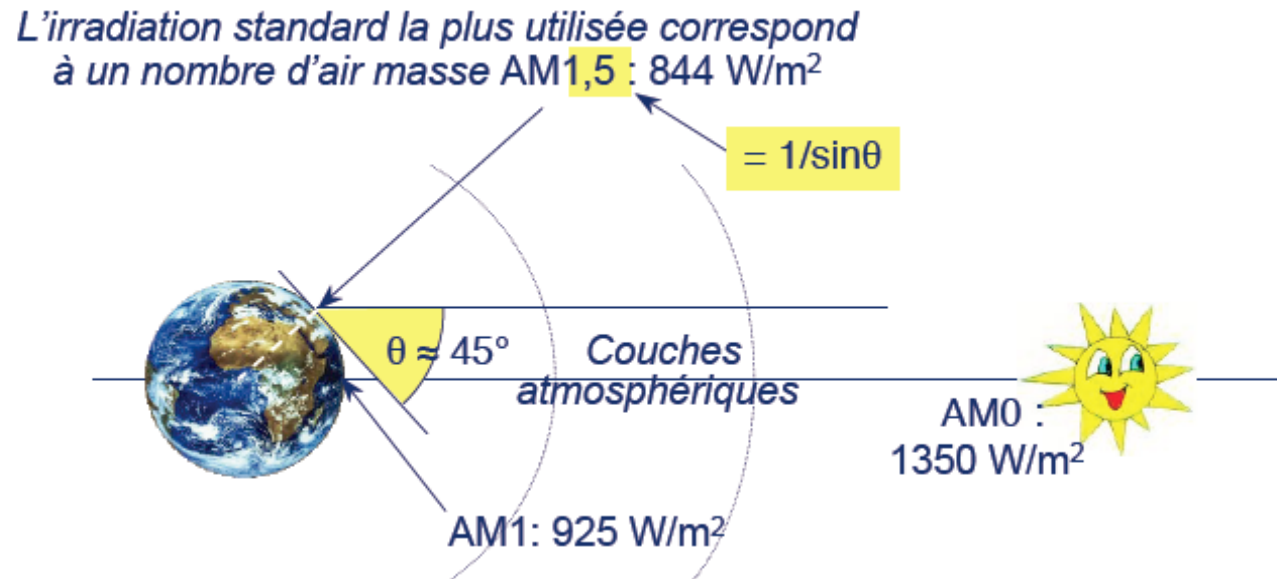
Rendement de conversion en puissance (η)

$$\eta = \frac{\text{Puissance max délivrée par la cellule}}{\text{Puissance lumineuse incidente}} = \frac{I_{\text{CC}} V_{\text{CO}} \text{FF}}{P_{\text{in}}}$$

P_{in} mesurée à l'aide d'un simulateur solaire

Effacité des cellules PV

Le rendement de conversion en puissance n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée



Cellules PV grande surface

Riso National Laboratory

→ Cellule solaire polymère 1 m² sur PET+ITO

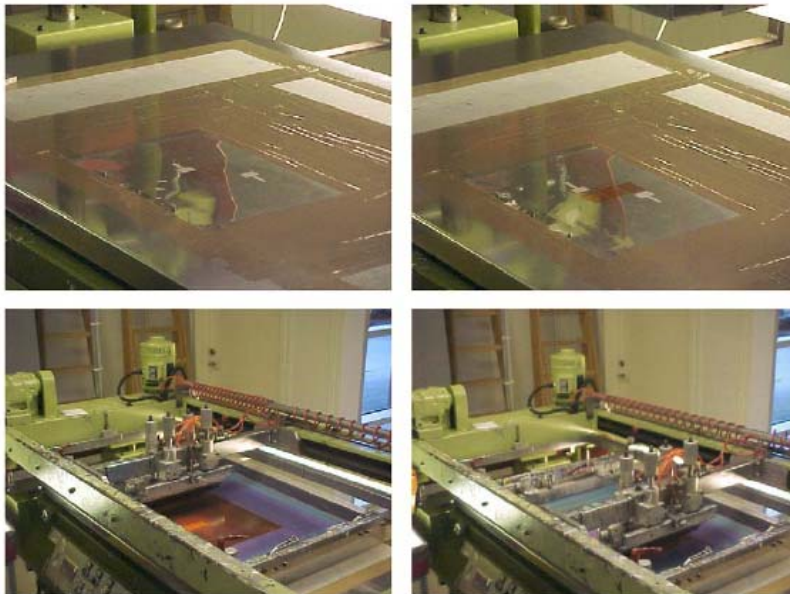


Fig. 1. The silk screen printing process. Above the PET substrate with the ITO and silver pattern is shown (left) along with the substrate after printing of the conjugated polymer film (right). Below the transfer of the polymer film is shown when the mask has been loaded with conjugated polymer solution (left). As the squeegee is passed along the silk screen the polymer solution is forced through the mask and deposited (right).

Solar Energy Mat. and Solar Cells, 83 (2006) 293

- Faibles performances

$$V_{OC} = 0.73 \text{ V}$$

$$I_{sc} = 20 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$\eta = 0.0046\%$$

$$t_{1/2} = 63 \text{ h}$$

- Faisabilité d'une production industrielle de cellules de grande surface
- Production possible de volumes 10000 m²/h à un coût 100 fois plus faible que les cellules en Si monocristallin

1- ITO sur substrat polymère

→ substrat le plus utilisé pour réaliser des cellules flexibles

- Cellule 5*5 cm² sur polyester+ITO, couche active : MDMO-PPV+PCBM
3% *Al-Ibrahim et al., APL, 85 (2004) 9*

- Cellule 5*5 cm² sur polyester+ITO, couche active : P3HT+PCBM
1.54% sans optimisation *Al-Ibrahim et al., Solar Energy Mat and
Aol Cells, 85 (2005) 13*

Mais

- ressources en In limitées
- ITO fragile sur substrat polymère
- ITO coûteux

⇒ **remplacement de l'ITO**

2- Anode en nanotubes de carbone

Anode en nanotube de carbone (SWCNT) transparent pour OLEDs et cellules PV

- Cellule SWCNT+PEDOT, couche active : P3HT/PCBM 1.5% non optimisé
Cellule SWCNT sans PEDOT, couche active : P3HT/PCBM 0.47% non optimisé

Van de Lagemaat et al., APL, 88 (2006) 233503

- Cellule SWCNT sur PET, couche active : P3HT/PCBM 2.5%

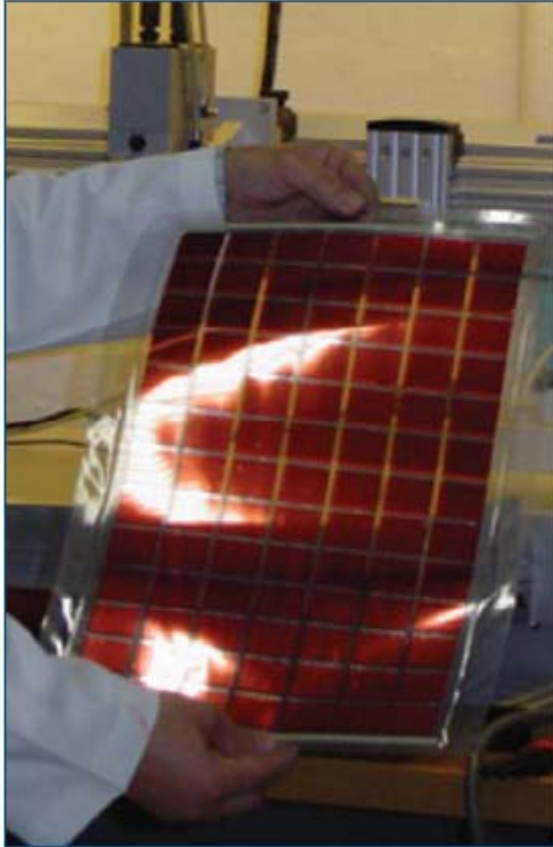
Rowell et al., APL, 88 (2006) 233506

3- Cellules "tout polymère"

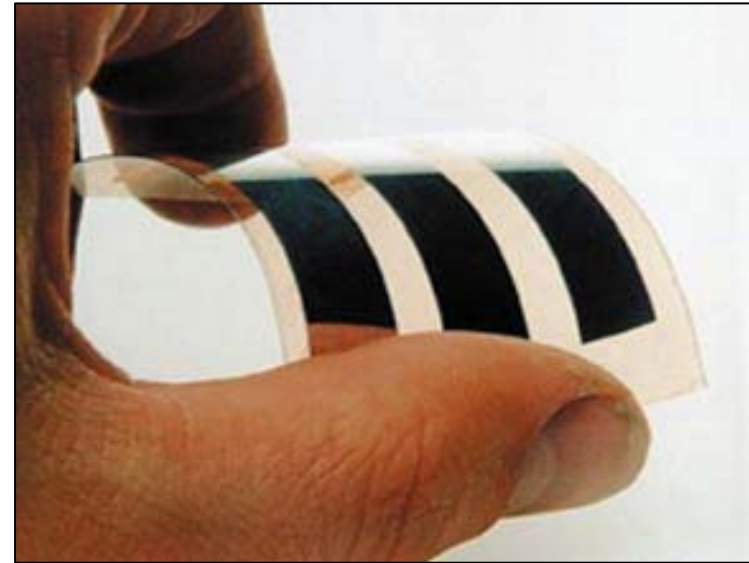
Anode en polymère conducteur (PEDOT ou PANI) sur substrat polymère

- Cellule 4.2 cm² ; anode : PEDOT sur PET, couche active : MEH-PPV + PCBM
0.2% *Winther-Jensen et al., Solar Enrg. Mat. and Sol. Cells, 90 (2006) 123*
- Cellule 1.5 cm² ; anode : PEDOT sur PET, couche active : MDMO-PPV + PCBM
Aernouts et al., Thin Solid Films, 451 (2004) 22

Cellules PV flexibles



Cellule photovoltaïque polymère
Riso National Lab, Roskilde, Danemark



Cellule photovoltaïque polymère
flexible sur PET+ITO, Univ de Linz



6. Stratégies d'amélioration des performances

- Durée de vie nécessaire
→ temps au bout duquel la cellule a atteint 50% de ses performances initiales
⇒ 10 000 h
- Matériaux utilisés (polymères et/ou électrodes) se dégradent avec O_2 et H_2O
→ à l'air dégradation en quelques heures
⇒ encapsulation nécessaire
- Encapsulation idéale : verre
→ problème de flexibilité et de robustesse

Encapsulation

- Capacité de O₂ et H₂O à traverser une membrane d'encapsulation défini par :

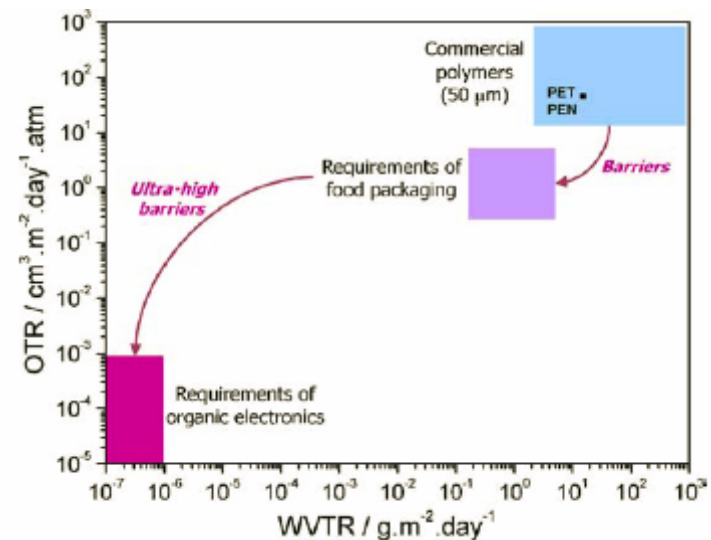
OTR (Oxygen Transmission Rate)

WVTR (Water Vapor Transmission rate)

- Durée de vie > 10000h pour OLEDs

✓ OTR : 10⁻³ cm³/m²/jour/atm

✓ WVTR : 10⁻⁶ g/m²/jour



Polymères commerciaux / exigences de l'électronique organique

Encapsulation

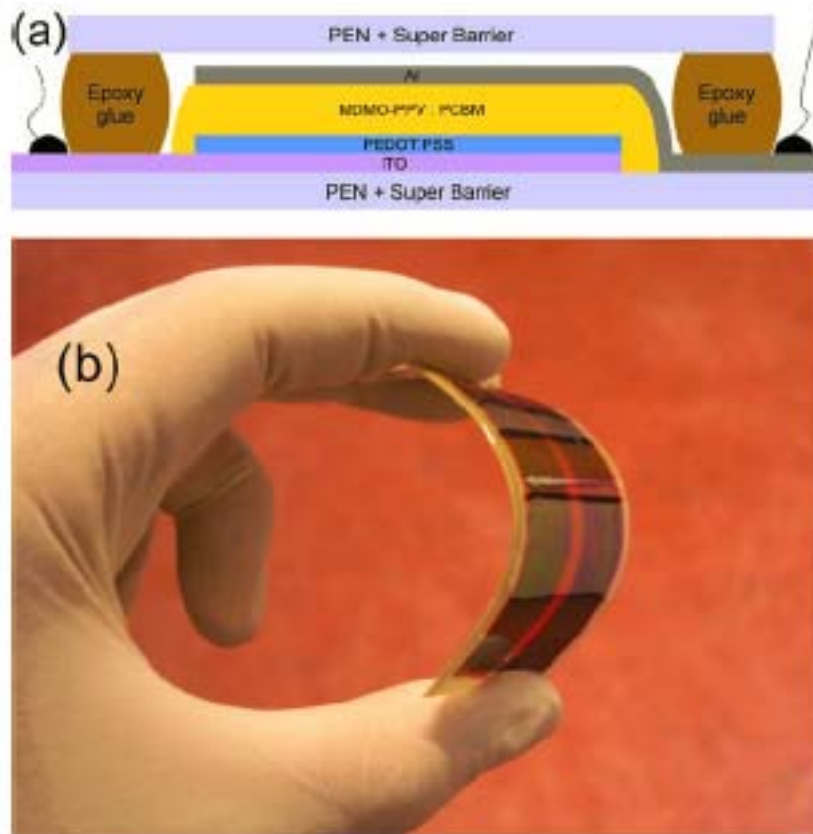


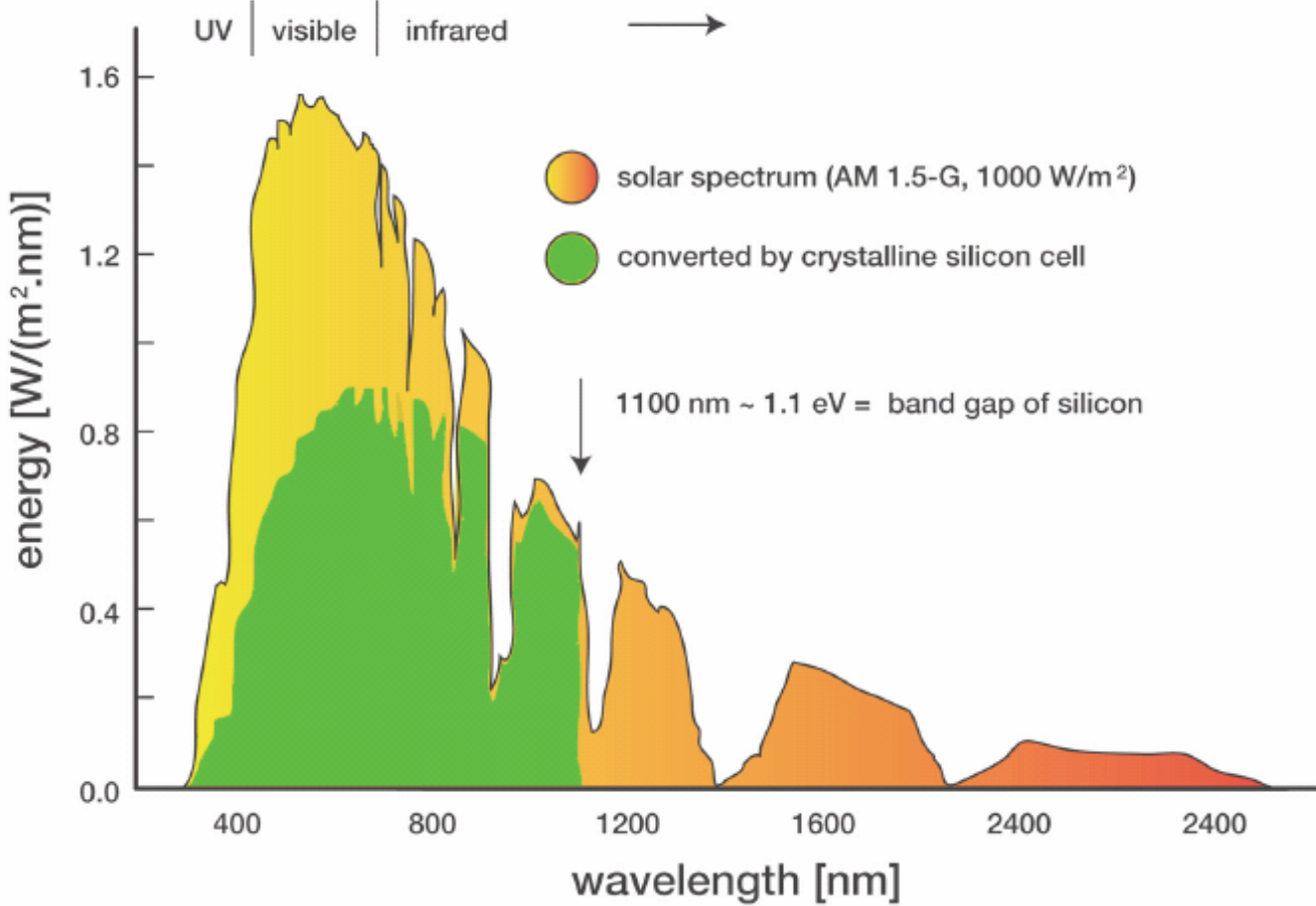
Fig. 3. (a) Cross-sectional view of the conjugated polymer:fullerene solar cells investigated here; (b) picture of a bent device.

G. Dennler, Thin Solid Films, 511 (2006) 349

Poly(éthylène naphthalate) +
couches successives de SiO_x et
organosilicon déposé par PECVP

⇒ Durée de vie d'environ 10 000h

Spectre solaire



Spectre d'absorption des matériaux organiques

Flexibilité dans le gap des matériaux organiques (\neq inorganiques)

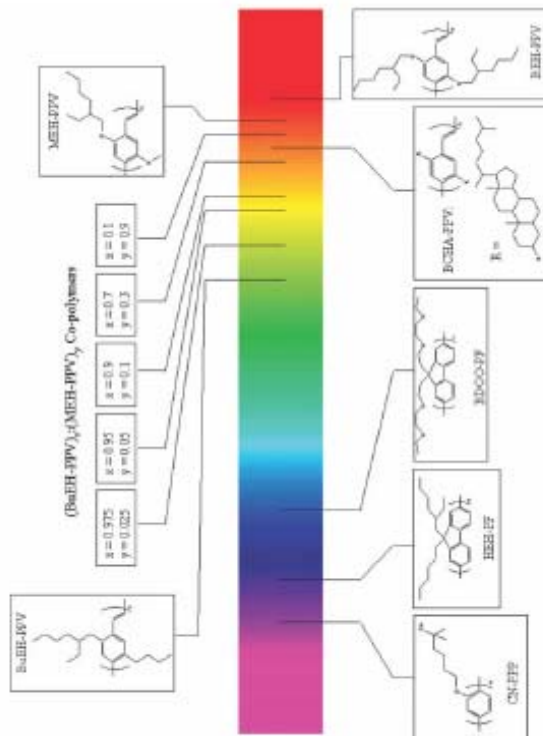
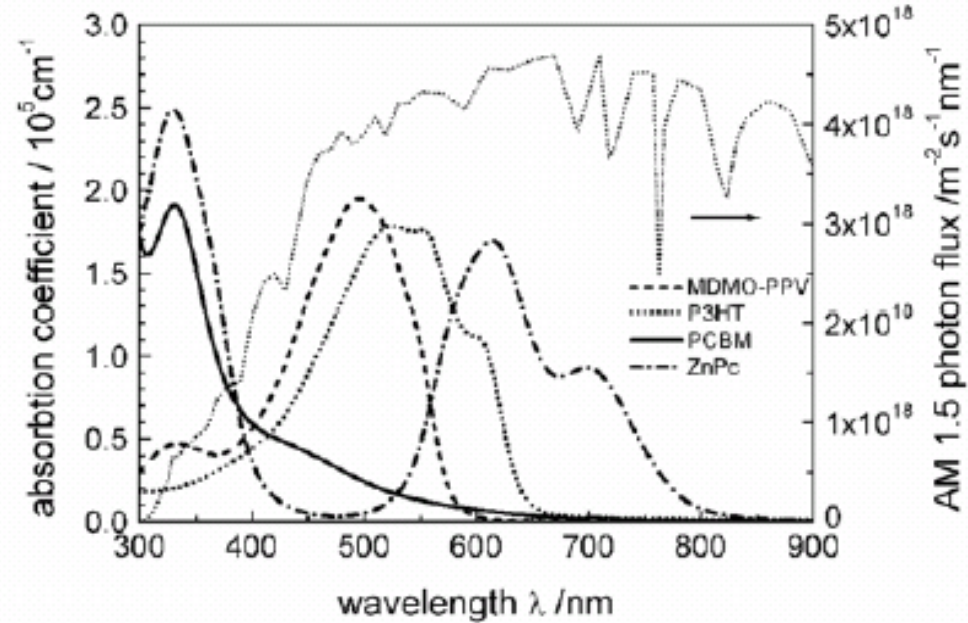


Fig. 3 Different colored semiconducting polymers can be achieved with slight modifications of the chemical structure, i.e. 'band gap engineering'.

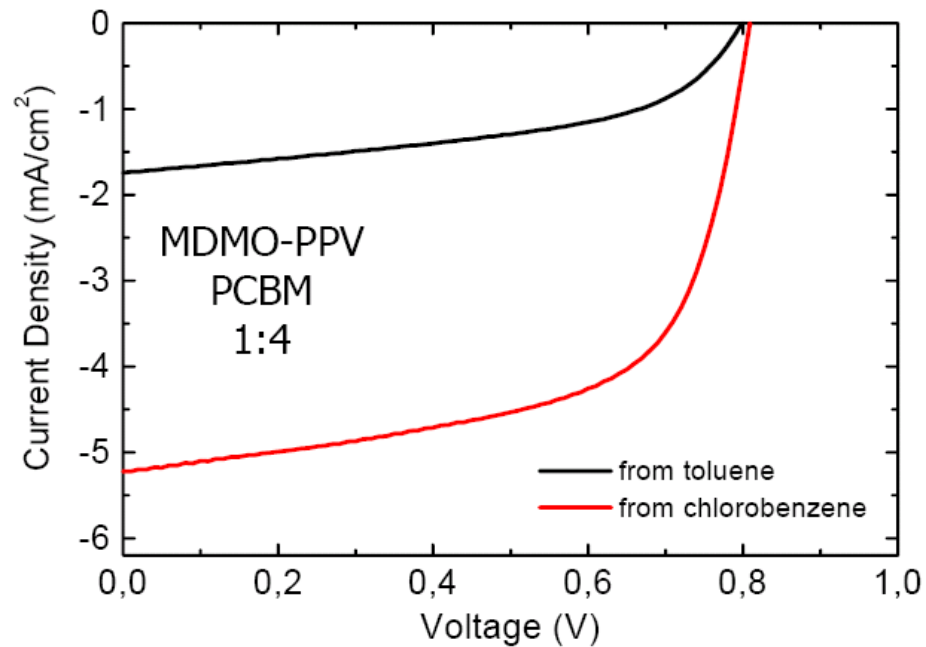


Avec matériaux à plus faible gap

- collection d'un plus grand nombre de photons
- augmentation de l'efficacité >8%

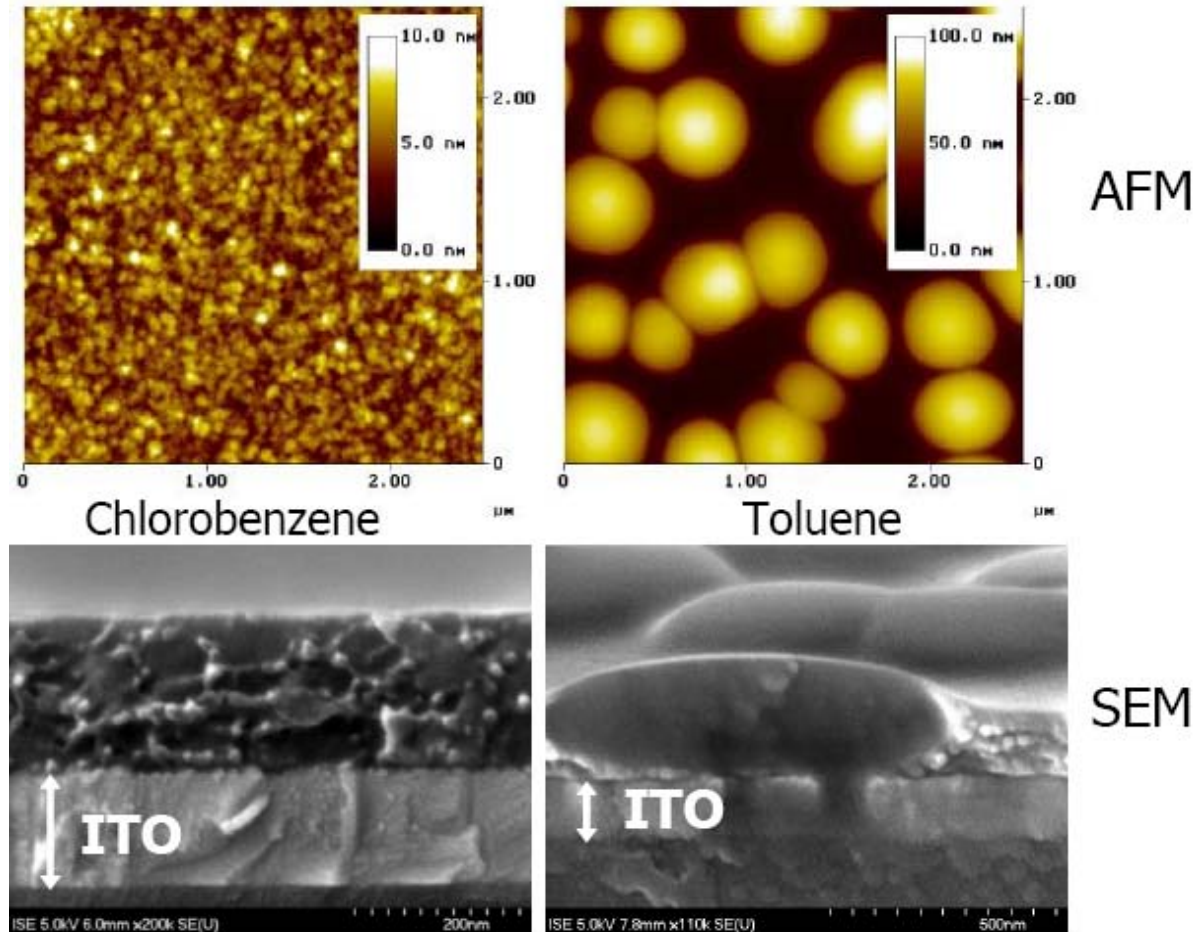
Morphologie de la couche active

Forte influence du solvant sur la morphologie de la couche active donc sur les performances des cellules



S.E. Shaheen et al., App. Phys. Lett., 78 (2001) 841

Morphologie de la couche active

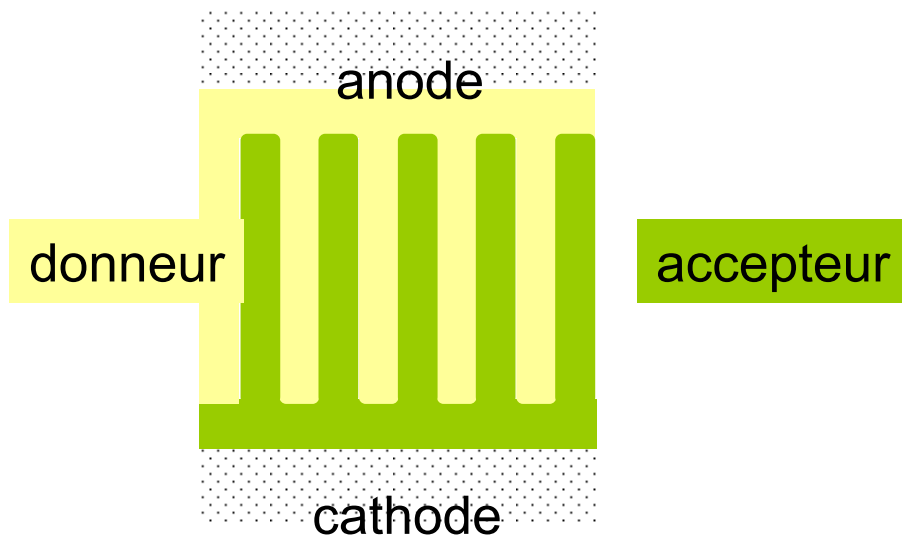


H. Hoppe et al, Adv Funct Mat, 14 (2004) 1005

Nanostructuration de la couche active

Morphologie idéale

- Domaines orientés perpendiculairement à l'électrode
- Donneur et accepteur en contact avec exclusivement l'anode et la cathode

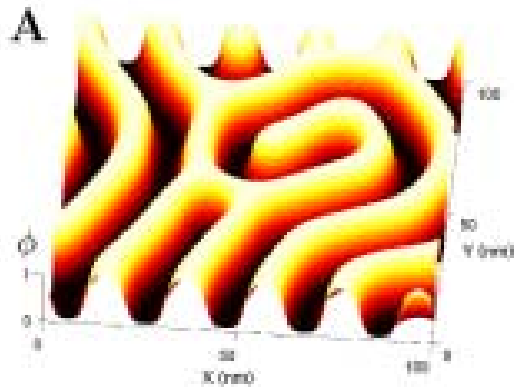


Objectifs :

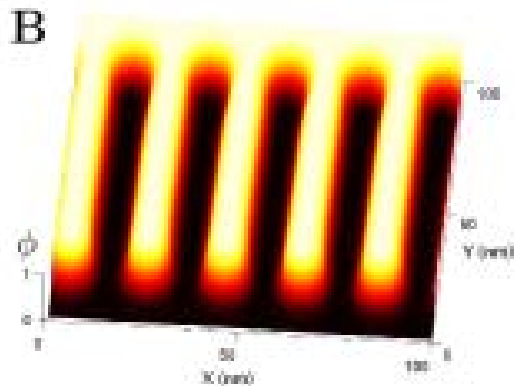
- Amélioration de la dissociation des excitons
- Chemins de conduction continus permettant un meilleur transport de charges

Nanostructuration de la couche active

Modèle théorique de structures idéales par des films de copolymère dibloc



non ordonné



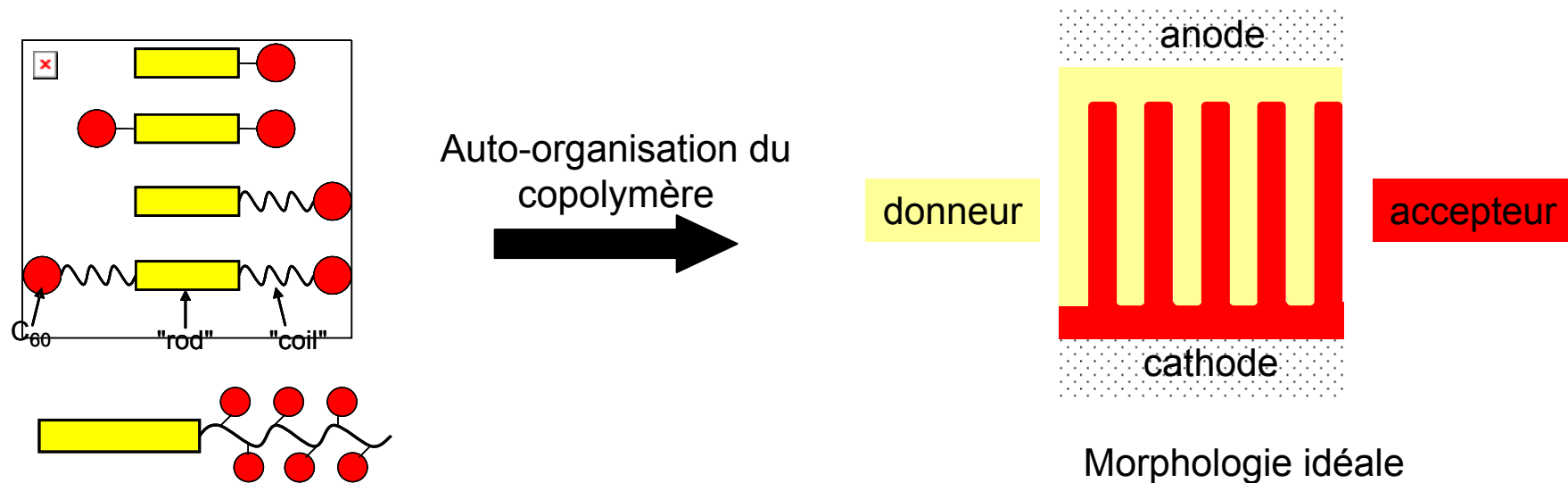
structure idéale

Buxton, Phys Rev B, 74 (2006) 085207

Nanostructuration de la couche active

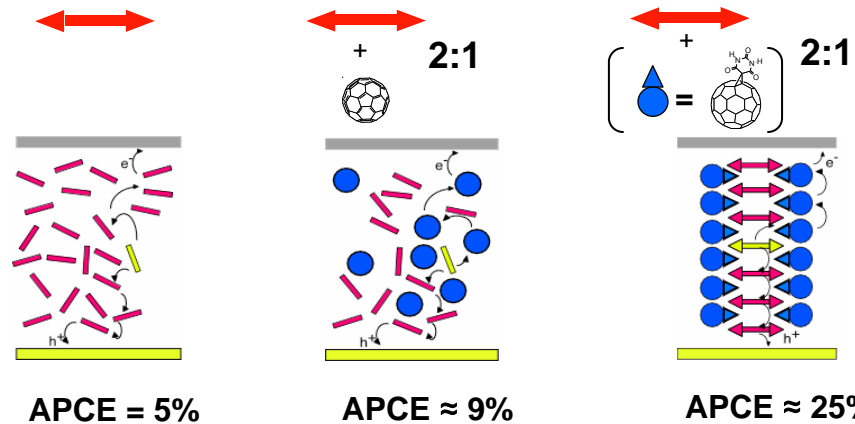
Cellules photovoltaïques à base de copolymères à blocs

Collaboration avec le LCPO (ENSCP)
Programme ANR Photovoltaïque 2006 : Projet **SOLCOP**



Nanostructuration de la couche active

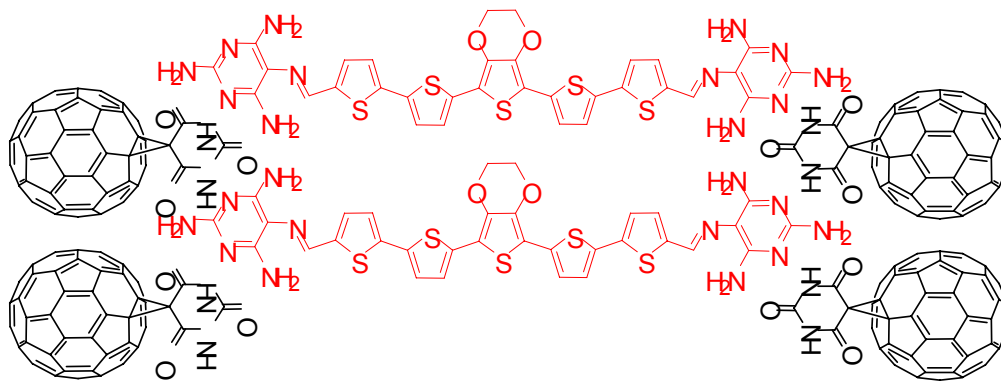
Cellules photovoltaïques à base de couches auto-assemblées



T5NB seul

Couche composite non-ordonnée

Auto-assemblage Couche composite ordonnée



Collaboration avec l'ISM (Univ Bx 1)
Programme ANR 2005 : Projet
Nanorgysol

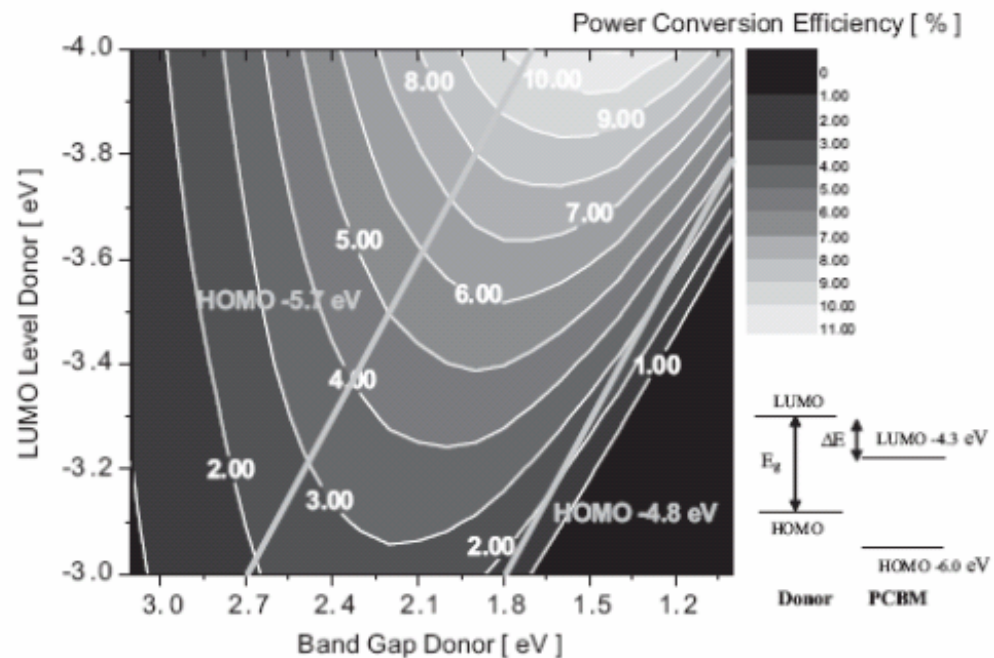
Faisabilité démontrée sur
cellules photovoltaïques
électrochimiques à l'état liquide

⇒ Réalisation de cellules à l'état solide.

"Design" des matériaux

Amélioration des rendements dans les hétérojonctions en volume

Relation empirique $V_{OC} = 1/e (E_{HOMO \text{ donneur}} - E_{LUMO \text{ PCBM}}) - 0.3 \text{ V}$



Pour $n > 10\%$

- band gap du polymère $< 1.74 \text{ eV}$
- LUMO du polymère $< -3.92 \text{ eV}$

Si LUMO = -3.92 eV rendement reste le même jusqu'à un band gap de 1.3 eV

- \Rightarrow importance de la LUMO du donneur
- \Rightarrow réduction du gap du donneur

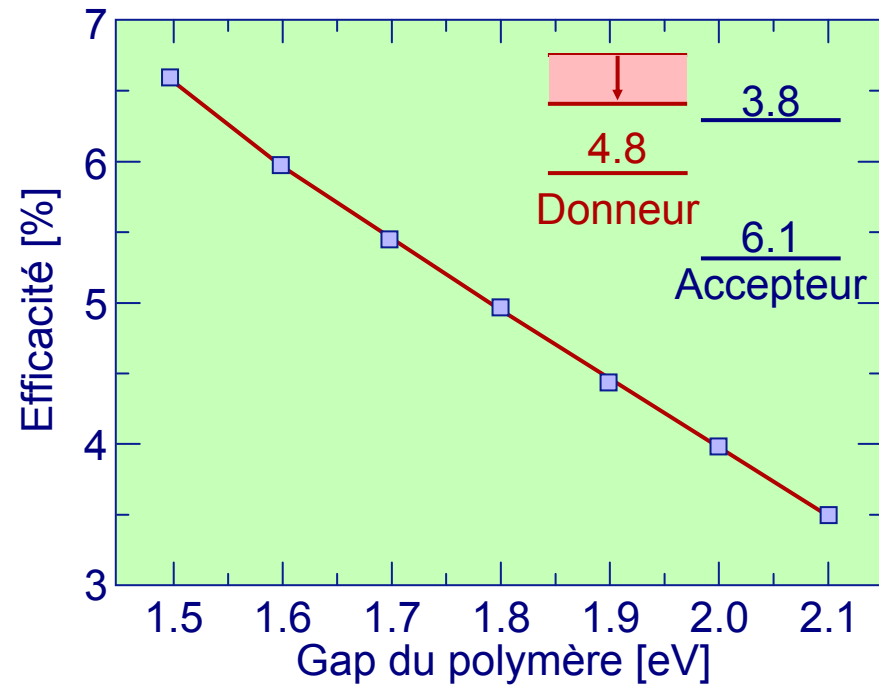
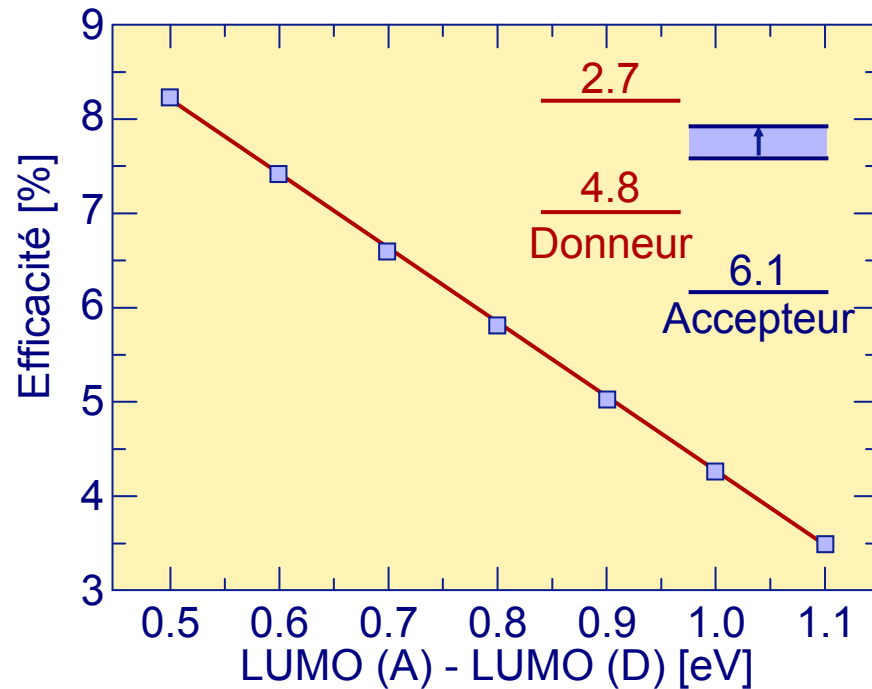
M.C. Schraber et al., *Adv. Mat.*, 18 (2006) 789

"Design" des matériaux

Contrôle de la position des HOMO et LUMO

Donneur : P3HT

Accepteur : PCBM

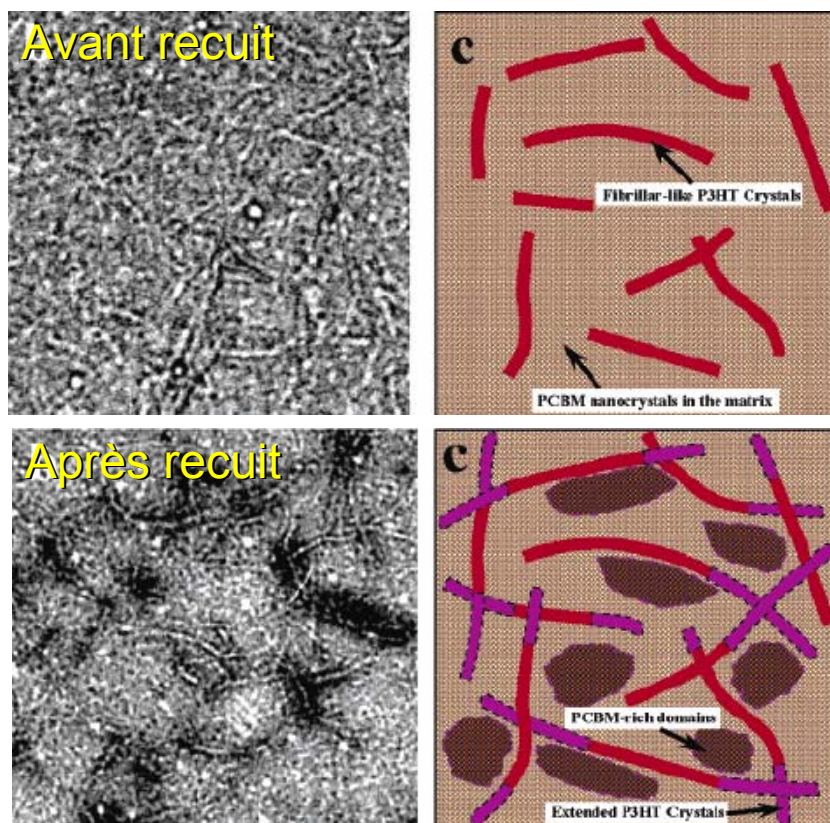


L. J. A Koster, V. D. Mihailetschi and P. W. M. Blom, *Appl.Phys. Lett.*, **88** (2006) 093511

Amélioration de la mobilité des charges

Traitement thermique

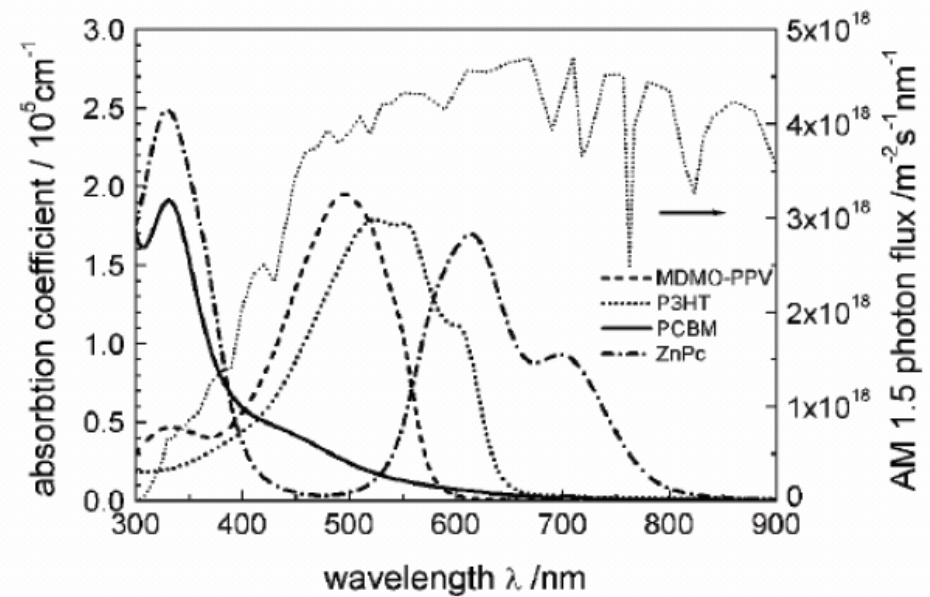
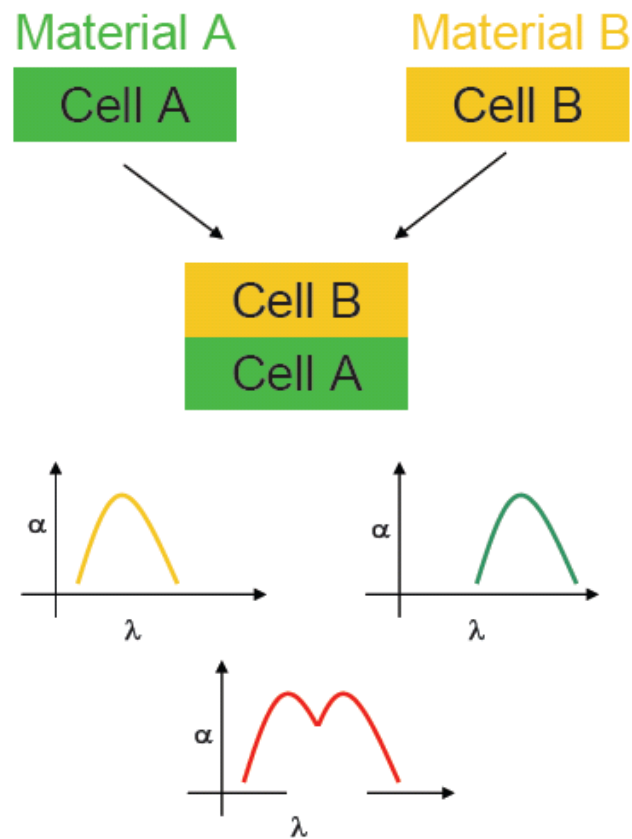
P3HT:PCBM



X. Yang, and al,
Nano Letters, **5**, 4 (2005) 579.

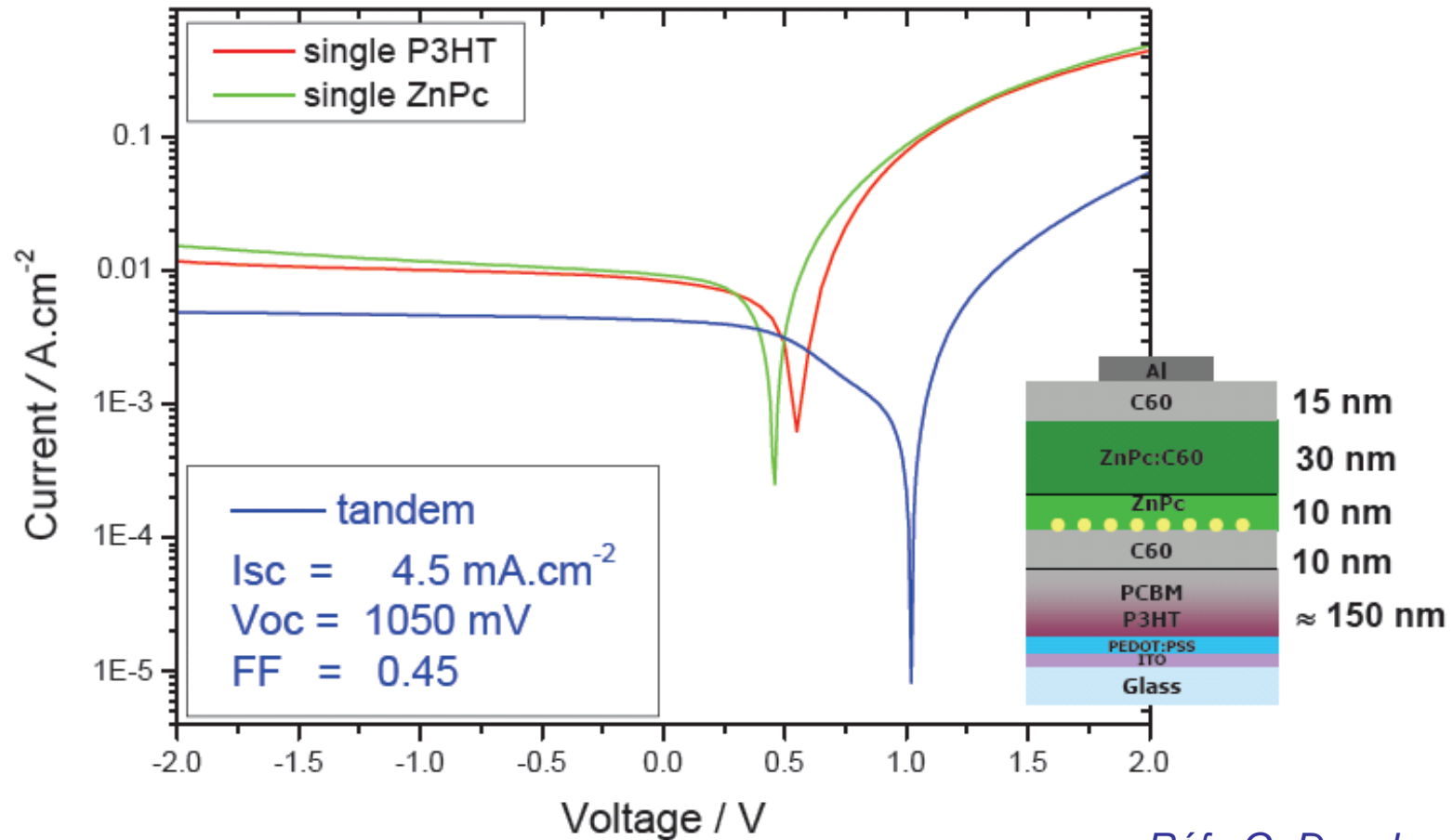
Cellules tandem

Utilisation de 2 matériaux d'absorption complémentaires

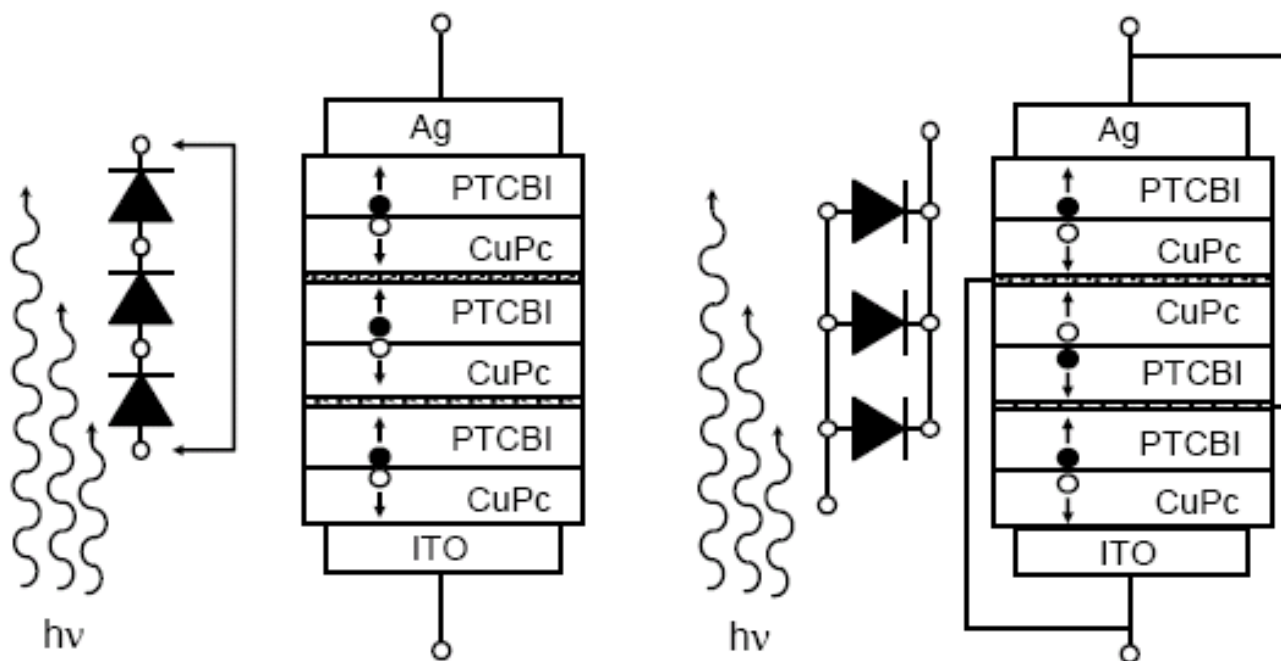


Cellules tandem

Cellule tandem P3HT/PCBM + ZnPc/C₆₀



Cellules en série / en parallèle



série

$$V_{oc}' = \sum V_{oc}$$

$$I_{sc}' < I_{sc}$$

parallèle

$$I_{sc}' = \sum I_{sc}$$

$$V_{oc}' = V_{oc}$$

réf : Peumans

Conclusion

Amélioration des performances en jouant sur différents facteurs

