

Cellules solaires organiques: choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité

D. Hatem*, F. Nemmar et M.S. Belkaid

Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique,
Département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO)
B.P. N°17, R.P. Tizi-Ouzou, Algérie

(reçu le 28 Février 2009 – accepté sur le 28 Mars 2009)

Résumé - La recherche sur les cellules solaires organiques présente un engouement important, car elles présentent des propriétés très intéressantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés par rapport à leur état actuel. Un rendement nominal voisin de 10 % sera l'objectif à atteindre pour les années qui viennent. Dans cet article, nous présentons les cellules solaires à base de polymères conjugués et décrivons les possibilités d'amélioration du rendement et de la stabilité des dispositifs avec l'utilisation des poly(3-hexylthiophène) régioréguliers ou RR-P3HT et de l'oxyde d'étain SnO₂, puis nous présenterons les limitations et les perspectives.

Abstract - Research on organic solar cells presents an important enthusiasm because they present very interesting properties in their flexibility and the possibility to be realized on large surfaces. However their stability and performance must be significantly improved compared to their current state. A nominal efficiency of 10 % is the research target for the forcoming years. In this paper we present solar cells based on conjugated polymers and describe opportunities for their improvement with the use of poly (3-hexylthiophène) or RR-P3HT and tin oxide (SnO₂) and than we presents limits and perspectives.

Mots clés: Cellule solaire organique - Amélioration du rendement - Oxyde d'étain - Oxyde de titane - Stabilité.

1. INTRODUCTION

Les performances des cellules solaires organiques dépendent de nombreux paramètres, tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion excitonique, les états d'interfaces, etc.

Le choix des matériaux photo-actifs et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des polymères conjugués ayant un coefficient d'absorption élevé, une bonne conductivité électrique et une structuration adéquate de la couche photo-active, ainsi que l'utilisation du concept de réseau interpénétré dans la formation de la cellule. Dans notre étude, nous avons choisi le poly(3-hexylthiophène) régioréguliers RR-P3HT pour la couche photo-active, le SnO₂ et l'aluminium (Al) comme électrodes métalliques.

La stabilité et la durée de vie des cellules solaires organiques à base de polymères conjugués sont aussi des paramètres à considérer pour qualifier ces cellules.

* hatemdjedjiga@yahoo.fr

La pénétration de l'oxygène et de l'eau dans la couche active, la dégradation de cette dernière sous l'effet des radiations UV, la formation des zones isolantes et la diffusion des atomes de la cathode sont des paramètres qui peuvent réduire la durée de vie et l'efficacité des cellules solaires organiques. Il est donc nécessaire aussi de penser à réduire ces effets néfastes pour améliorer simultanément le rendement de la conversion photovoltaïque et la stabilité des cellules.

2. CELLULES SOLAIRES A BASE DE POLYMERES CONJUGUES OU PC

Une cellule solaire à base de polymères est constituée d'un substrat en verre, d'une anode généralement en ITO (Oxyde d'Étain dopé Indium), d'une couche active constituée d'un polymère conjugué et d'une cathode métallique (Al ou Au) [1].

Structure des dispositifs et circuit électrique équivalent

2.1 Structures électroniques

La couche active peut être constituée:

1- d'un seul type de semi-conducteur (type N ou P): la structure ainsi formée est dite de type Schottky. La dissociation des porteurs photo-générés s'effectue à l'interface du semi-conducteur avec l'électrode métallique. Les inconvénients de ce type de structure sont les faibles épaisseurs de la région photo-active et la migration des charges dans le même matériau, ce qui implique une importante recombinaison des charges (Fig. 1)

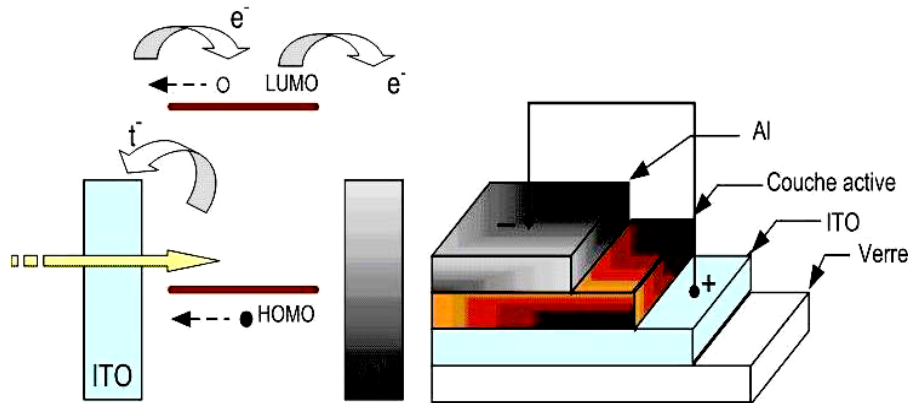


Fig. 1: Structure d'une cellule de type Schottky (à droite) et représentation des niveaux d'énergie ITO/matériau organique/Al (à gauche)

2- de deux semi-conducteurs de types différents: la structure ainsi constituée est dite de type hétérojonction. La dissociation des porteurs photo-générés s'effectue alors à l'interface des deux semi-conducteurs. Cette même structure peut être réalisée par:

a) un système bicouche (deux couches superposées) dans lequel le matériau donneur (ou de type P) est en contact avec l'ITO, et le matériau accepteur (de type N) avec l'électrode métallique (Al ou Au). La zone de dissociation des excitons se situe à l'interface entre ces deux couches (Fig. 2).

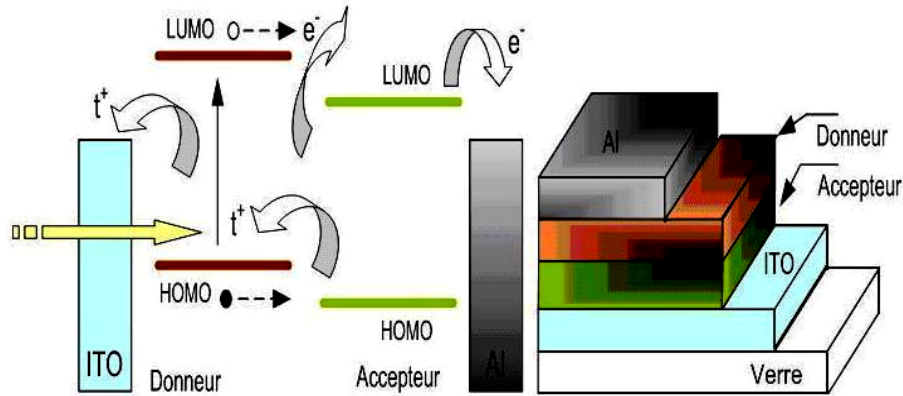


Fig. 2: Structure d'une cellule hétérojonction (à droite) et représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur/accepteur/Al (à gauche)

b) un système à réseau interpénétré des deux matériaux (mélange accepteur - donneur). Les cellules de ce type présentent une plus grande interface D/A (Donneur/Accepteur).

Les excitons atteignent également plus vite les sites de dissociation. L'inconvénient de ce type de structure réside dans la maîtrise de la morphologie de la structure (Fig. 3).

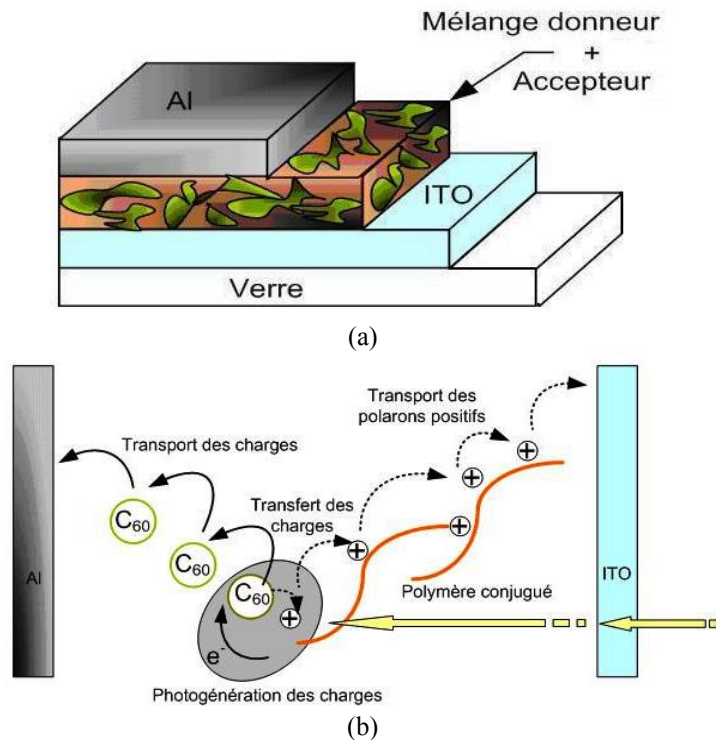


Fig. 3: Structure d'une cellule à réseau interpénétré (a) et (b) mécanisme de transfert de charge

c) une structure unique constituée d'un matériau donneur et accepteur (D - σ - A) qui sont liés entre eux par une liaison σ .

2.2 Circuits électrique équivalent

Dans l'obscurité, une cellule solaire organique suit le comportement d'une diode classique. Selon que la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension de seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Le courant I_d dans la diode suit une équation de type Shockley [1]:

$$I_d = I_s \left(\exp \left(\frac{eV}{nKT} \right) - 1 \right)$$

où I_s représente le courant de saturation sous polarisation inverse, $V = V_{\text{appliquée}} - V_{bi}$, V_{bi} est la barrière de potentiel interne et n le facteur d'idéalité ($0 < n \leq 1$). La figure 4 représente le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclairage. R_c désigne la résistance de charge du circuit extérieur et I_{ph} le photo courant généré. I représente le courant dans le circuit extérieur.

$$I = I_s \left(\exp \left(\frac{eV}{nKT} \right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (1)$$

La figure 5 montre le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairage. L'équation déterminant le courant dans ce cas est alors:

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

La résistance série R_s dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et des contacts métal - semiconducteur. La résistance shunt R_{sh} correspond à la présence de courant de fuite dans la diode.

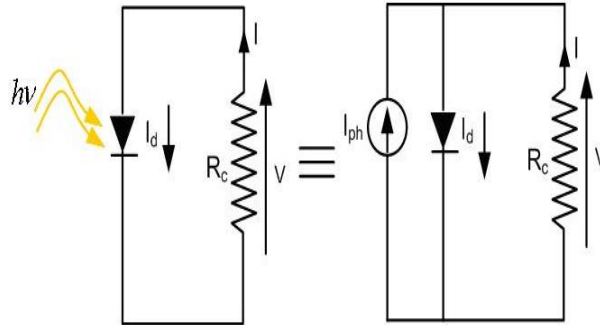


Fig. 4: Circuit équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclairage

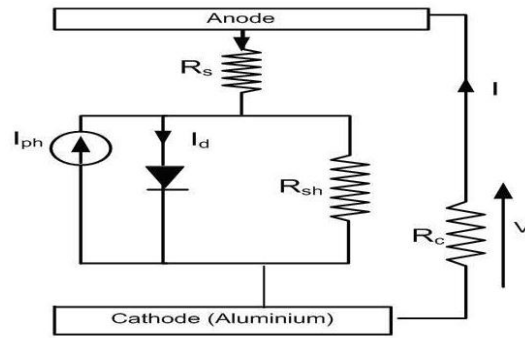


Fig. 5: Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairement

3. EFFET PHOTOVOLTAÏQUE DANS LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

La figure suivante résume les mécanismes essentiels mis en jeu, lors du processus de la conversion photovoltaïque.

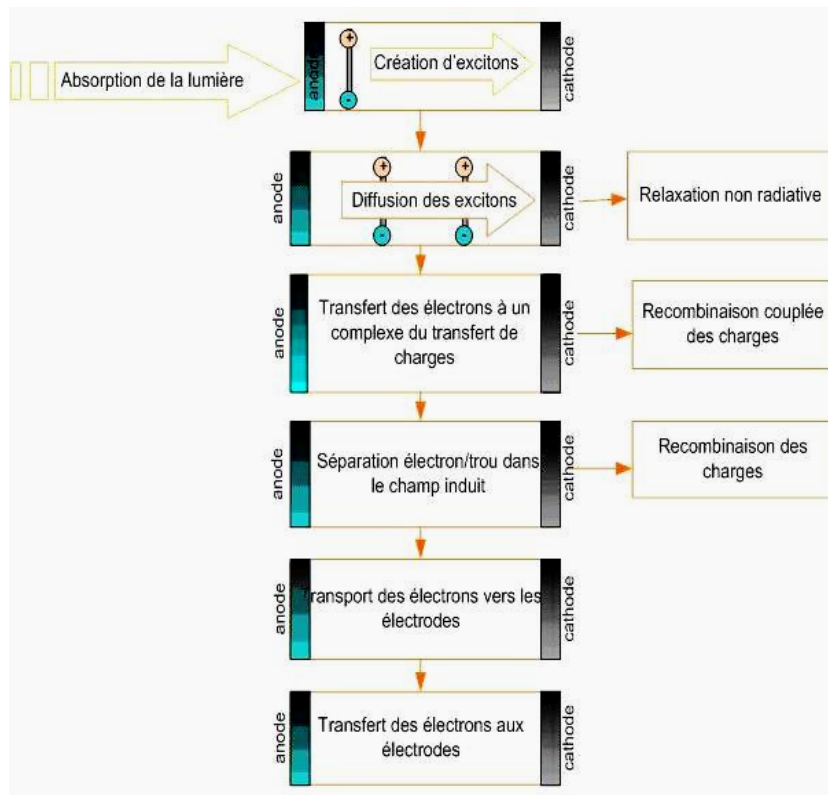


Fig. 6: Principaux mécanismes mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque dans une cellule solaire organique

On constate que ces mécanismes sont affectés par des phénomènes de recombinaison qui réduisent le rendement.

Le rendement de la conversion photovoltaïque peut être exprimé par la relation suivante:

$$\eta_{\text{global}} = \eta_A \times \eta_{\text{TC}} \times \text{FF} \times \frac{V_{\text{max}}}{h\nu} \quad (3)$$

On constate qu'il est fonction de l'efficacité d'absorption η_A , de l'efficacité de transfert de charges η_{TC} , du facteur de forme FF et du rapport entre l'énergie des photons absorbés et l'énergie extraite $e V_{\text{max}} / h \times \nu$.

L'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque dans le cas des cellules solaires organiques (polymères conjugués dans notre cas) nécessite l'amélioration des mécanismes mis en jeu dans ce processus en faisant un bon choix pour la structure des dispositifs.

4. CHOIX DE LA STRUCTURE

L'objectif du choix de la structure est de contribuer à l'amélioration du rendement de la conversion photovoltaïque en maximisant l'absorption et en augmentant la densité de courant délivrée.

4.1 Choix du RR-P3HT(ou poly(3-hexylthiophène) régiorégulé

Comparé à d'autres polymères conjugués ayant une bande interdite assez large, PPV: 2,7 eV [2], MDMO-PPV: 2,48 eV, MEH-PPV: 2,1 eV [3], PPP: 3eV [4] et d'autres poly(3alkylthiophènes): P3OT, P3DDT, le P3HT régiorégulier ayant un gap de 1,67 eV [5] et un coefficient d'absorption $\alpha = 1,75.10^5$ peut représenter un bon choix.

Les données volta métriques et optiques de: P3OT, P3HT et P3DDT sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau 1: Données volta métriques et optiques de P3HT, P3OT et P3DDT [5]

P3AT	Homo (eV)	Lumo (eV)	E_g (eV)
P3HT	-5,20	-3,53	1,67
P3OT	-5,25	-3,55	1,70
P3DDT	-5,29	-3,55	1,74
P3AT	λ (nm)	Coefficient d'absorption α	
P3HT	500	$1,75.10^5$	
P3OT	512	$1,38.10^5$	
P3DDT	515	$1,12.10^5$	

La régiorégularité qui est à l'origine de la formation des zones cristallines dans les films du P3HT permet l'amélioration de la mobilité de charges, sachant que la densité de courant délivrée est dépendante de celle-ci. On peut montrer cette dépendance comme suit.

Considérons la densité de courant délivrée par une cellule:

$$J = \frac{Q}{S \times t} = \frac{Q \times V}{S \times t} \quad (4)$$

Q : la charge totale, S : la surface de la cellule, t : le temps de transit (que mettent les charges pour traverser une épaisseur L), V : la tension fournie par la cellule, C : la capacité de la cellule.

Le temps de transit peut être donné par la relation suivante:

$$t = \frac{L^2}{2 \times D} \quad (5)$$

L étant l'épaisseur de la couche active et D le coefficient de diffusion donné par la relation d'Einstein.

$$D = \frac{k \times T \times \mu}{q} \quad (6)$$

k : la constante de Boltzmann, q : la charge élémentaire et μ : la mobilité des charges.

En reportant les équations 5 et 6 dans l'équation 4, on obtient:

$$J = \frac{C \times V}{S} \cdot \frac{2 \times k \times T}{L^2 \times q} \times \mu \quad (7)$$

Sachant que: $C = \frac{\epsilon S}{L}$

où ϵ est la permittivité du matériau.

La relation donnant J devient:

$$J = \epsilon \times V \times \frac{2 \times k \times T}{L^3 \times q} \times \mu \quad (8)$$

4.2 Choix de l'oxyde d'étain SnO₂

Le choix du SnO₂ comme électrode transparente repose sur ses propriétés optiques et électroniques:

- Bon conducteur surtout s'il est dopé fluor.
- Présentant une forte transmittance: plus de 85 % dans le visible.
- Moins coûteux que l'ITO dont la rareté de l'indium constitue un frein pour son utilisation
- Bonne stabilité thermique, chimique, mécanique
- Faible toxicité comparée à d'autres TCO.

Le SnO₂ constitue ainsi un très bon candidat pour remplacer l'ITO dans la réalisation des cellules solaires.

Pour notre structure, nous proposons d'utiliser des films SnO_2 déposé par APCVD sur substrat verre, ayant un travail de sortie de 4,85 eV.

4.3 Choix de l'électrode métallique

La nature du contact semi-conducteur organique/électrode métallique est un autre facteur limitant la densité de courant délivrée. Pour notre structure nous avons choisi une électrode en aluminium (Al).

Le contact doit être de type Schottky pour permettre à la fois la séparation et la collection des charges pour cela nous avons choisi l'Aluminium, dont le travail de sortie est de 3,4 eV.

La figure suivante montre le diagramme des bandes d'énergie de la structure choisie.

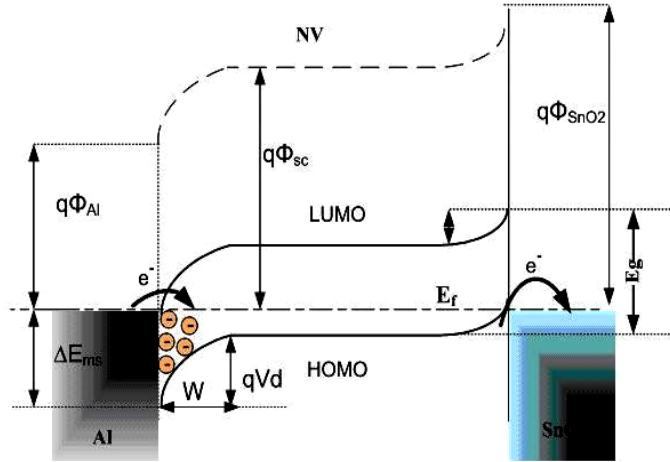


Fig. 7: Diagramme des bandes d'énergie à l'équilibre thermodynamique

5. STABILITE DE LA CELLULE

L'amélioration de la stabilité de la cellule solaire est un point essentiel pour éviter la détérioration du rendement de celle-ci.

Des méthodes déjà développées pour protéger le polymère de l'air et de l'humidité dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED) peuvent être appliquées à la structure que nous avons choisie. La protection de l'électrode supérieure avec une plaque de verre, à titre d'exemple, peut être utilisée.

Les paramètres qui peuvent causer la dégradation de la cellule sont:

- les paramètres électrochimiques: les impuretés ioniques et l'eau favorisent les réactions d'oxydo-réduction à l'interface avec les électrodes, ce qui influe sur la collection des charges.

- la réaction des électrodes avec le matériau organique.

Pour remédier à cette dégradation, nous proposons les solutions suivantes:

- Utilisation d'un oxyde semi-conducteur inorganique comme l'oxyde de titane (TiO_2) qui est en effet plus stable en présence d'air ou d'humidité et présentant également l'avantage d'être transparent dans la région visible du spectre.

- Introduction d'une couche de TiO_2 peut aussi réduire le risque de la diffusion de SnO_2 dans le polymère conjugué, comme il a été constaté dans le cas de l'utilisation de l'ITO.

- Possibilité de substitution de l'électrode d'aluminium par une électrode d'or (Au) très mince sachant que l'or possède un travail de sortie plus élevé (5,1 eV) et est plus stable à l'oxygène.

L'ensemble des solutions proposées pour améliorer le rendement et la stabilité de la structure nous mènent aux structures suivantes:

1. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{P3HT}/\text{Al}$ où TiO_2 constitue une couche antireflet

2. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{Al}$ où TiO_2 constitue une couche semi-conductrice et qui pourra jouer en même temps le rôle du semi-conducteur accepteur en cas d'utilisation de l'or (Au) au lieu de l'aluminium (Al). La structure deviendra donc $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{Au}$ (structure bicouche)

3. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ où la couche de TiO_2 située entre celle de l'Al et celle de P3HT constitue une couche interfaciale de protection dans le cas où cette couche est isolante et de faible épaisseur (ce qui peut se réaliser expérimentalement en fonction des paramètres et des conditions de dépôt).

Nous serons alors dans le cas d'une structure MIS (Métal-Isolant-Semi-conducteur) dans laquelle cette couche isolante permet d'augmenter la tension du circuit ouvert [6].

Nous devons remarquer que la première couche de TiO_2 (en contact avec le SnO_2 dans la structure) peut être différente de celle interfaciale et ne sert que de fenêtre optique.

Il s'agit de pouvoir déposer des films TiO_2 qui présentent les propriétés opto-électroniques et les épaisseurs adéquates pour chaque structure en adaptant et optimisant les paramètres expérimentaux d'élaboration pour que ces films puissent jouer le rôle désiré.

6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les cellules solaires à base de matériaux organiques peuvent, avec les développements des technologies d'élaboration microélectronique et de la chimie organique, constituer des dispositifs prometteurs dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

L'amélioration et l'adaptation des structures et des matériaux peuvent permettre d'atteindre un rendement de conversion de 10 %. Ce qui, avec leur flexibilité, leur réalisation sur de grandes surfaces, peut rendre le coût du watt-crête attrayant.

Le choix et l'utilisation de nouvelles structures électroniques et l'utilisation de matériaux moins chers parmi les matériaux TCO (transparent conductive oxide), tels que le SnO_2 , le TiO_2 et le ZnO en place de l'ITO, le dépôt des couches antireflets et des couches interfaciales de protection constituent un moyen de contribuer à l'amélioration du rendement de conversion.

Note:

PPP: Poly(para-phénylène)

PPV: Poly(p-phénylène vinylène)

MDMO-PPV: Poly[2-methoxy-5-(3'-7'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]

MEH-PPV: Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]

P3OT: Poly(3-octylthiophène)

P3DDT: Poly(3-didokylthiophène).

REFERENCES

- [1] J.M. Nunzi, '*Organic Photovoltaic Materials and Devices*', Comptes Rendus Physique, Vol. 3, pp. 523 - 542, 2002.
- [2] G. de Keser, V. Bayot, B. Olbrechts et V. Wilmart, '*Electronique Organique*', Elec. 2550, 2001-2002.
- [3] S. Alem-Boudjemline, '*Réalisation et Caractérisation des Cellules Photovoltaïques Plastiques*', Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay, France, 2004.
- [4] B. Brousse, '*Réalisation et Caractérisation des Cellules Solaires Organiques Obtenues par Dépôt Physique*', Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2004.
- [5] S. Sensfuss and M. Al-Ibrahim, '*Optoelectronic Properties of Conjugated Polymer/Fullerene Binary Pairs with Variety of LUMO Level*', Organic Electronics, 2005.
- [6] T. Feng, A.K. Ghosh and C. Fishman, '*Spray-Deposited High-Efficiency SnO₂/Si Solar Cells*', Applied Physics Letters, Vol. 35, N°3, p. 266, 1979.