

RÉALISATION DES CELLULES SOLAIRES, OPTIMISATION DE STRUCTURES ITO / SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES

Berredjem Y.^{1,2,3,4}, Bouras A.^{1,2}, Hattab Z.,³
Boulmouk A.³, Boutaleb Y.,³ Bernede J.C.⁴.

¹ Université Mohammed Chérif Mesaadia de Souk-Ahras

² Laboratoire des sciences et technologies de l'eau et l'environnement, Université de souk-ahras

³ Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (L.T.E.V.D). Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar 23000 Annaba, Algérie

⁴ Université de Nantes, LAMP, EA 3825, Faculté des Sciences et des Techniques, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, Nantes F-44000, France

E-mail: y_berredjem@yahoo.fr

Résumé - Ce travail porte sur le développement de cellules solaires photovoltaïques basées sur un empilement de couches organiques donneuses et acceptuses d'électrons. Le dépôt d'une électrode supérieure transparente reste un des verrous technologiques de ces dispositifs. Nous analysons en détail le dépôt sous vide des différentes couches minces qui constituent la cellule solaire. Une procédure fiable et reproductible est proposée. Les propriétés des couches minces et d'interface des films sont étudiées en détail. La réalisation des cellules solaires à base de CuPc/C₆₀ a permis de mettre en évidence les excellentes propriétés et présentent des meilleurs rendements des dispositifs photovoltaïques. Enfin, La réalisation des cellules solaires valide notre technologie. Un effort particulier a porté sur l'optimisation des couches minces organiques déposées sous l'oxyde transparent conducteur (ITO).

Mots clés : Cellule solaire, matériaux organique, couche mince.

Summary - This work focuses on the development of solar photovoltaic cells based on a stack of electrons donor and acceptor organic layers. Depositing a transparent top electrode remains a technological obstacle in such devices. We analyze in detail the vacuum deposition of various thin films that constitute the solar cell. Reliable and reproducible procedure is proposed. The properties of thin films and interface are discussed in detail. The realization of solar cells made of CuPc/C₆₀ has allowed highlighting excellent properties and have yielded to better photovoltaic devices. Finally, the realization of solar cells validates our technology. A special effort has focused on optimizing organic thin films deposited under the transparent conductive oxide (ITO).

Keywords: solar cell, organic materials, thin film

INTRODUCTION

La disponibilité pour les citoyens du monde entier d'une quantité suffisante d'énergie propre et renouvelable est une nécessité pour l'avenir de nos sociétés. Une énergie propre pour faire face aux graves problèmes de pollution atmosphérique, qui détériore la santé des citadins et de réchauffement de la planète (effet de serre...). Une énergie renouvelable car les réserves d'énergies fossiles sont limitées et leur utilisation doit progressivement diminuer sous peine d'un rapide épuisement.

Il faut donc diversifier les sources d'énergie et plus particulièrement développer les énergies renouvelables. Ceci est d'autant plus urgent que présentement un tiers de la

population mondiale n'a pas accès à l'électricité alors que les pays "développés", soit 20% de la population mondiale, consomment 80% de la production mondiale d'électricité. Le problème se pose avec d'autant plus d'acuité que la consommation en énergie augmente fortement du fait de la croissance rapide de la demande des pays émergents

Une étude prospective à l'horizon 2030 [1] montre que les limites de la technologie silicium (haute température, coût...) font qu'il sera nécessaire de basculer vers une technologie couches minces. Dans ce cadre de nombreux travaux de recherche concernant les cellules photovoltaïques dites de la "3^{ième}" génération sont en cours de réalisation, cela dans deux directions:

- l'option "rendement élevé", soit les cellules multijonctions sophistiquées et coûteuses destinée au spatial, au militaire
- L'option faible prix, soit les cellules photovoltaïques organiques, hybrides, micro ou nano structurées.

C'est à ce deuxième axe que nous porterons notre intérêt dans le présent document, plus particulièrement nous développerons les cellules photovoltaïques tout organiques ou «plastiques».

Nous avons utilisé des cellules photovoltaïques organiques à base de structures multicouches ITO/CuPc/C₆₀/Alq₃/Al. Bien que, les cellules solaires organiques à hétérojonctions ont atteint un développement remarquable avec des taux de conversion allant jusqu'à 6% [2-3], toutefois, elles sont encore limitées par leur faible efficacité. Cette efficacité est directement liée à la valeur de la tension du circuit ouvert (Voc), le courant de court-circuit (Isc) et le facteur de forme (FF). Ces valeurs sont liées aux différentes propriétés des films organiques utilisés, et de leur épaisseur aux électrodes des cellules.

Des études ont montré que l'introduction de couches aux interfaces accepteur d'électrons / cathode, permettent d'améliorer fortement la performance des dispositifs [4-5].

MATERIELS ET METHODES

Les substrats ont été nettoyés à l'aide de H₂O₂, selon le protocole décrit en littérature [6-7], et traités ensuite à la température de 80°C avec une solution de H₂O-H₂O₂ (30%) - NH₄OH (25%) (5:1:1 en volume) durant 20 min, suivie par un rinçage à l'eau distillée bouillie pendant 5 min (figure1). (Les substrats ont été séchés par un flux d'argon, puis chargés dans l'enceinte à vide (10⁻⁴ Pa).

Pour des raisons de pureté des matériaux organiques [8-9], les cellules ont été obtenues après, au moins, cinq cycles d'évaporation des produits organiques. Les couches organiques sont déposées dans l'enceinte à vide par sublimation. La vitesse de dépôt est 0,05 nm/s pour toutes les molécules organiques et 10 nm/s pour l'aluminium métallique, qui est déposé par l'intermédiaire d'un masque de 1,5 mm par 6 mm de surface. Puis, soit sans casser le vide, soit cinq minutes après la rupture du vide, nous procédons à une encapsulation de la cellule à l'aide d'une couche de sélénium amorphe, épaisse d'environ 100 nm, elle est thermiquement évaporée, sous vide, à une vitesse de 0,1 nm/s. Souvent, entre l'accepteur d'électrons et l'aluminium, nous évaporons un film mince de LiF. Les films ont été déposés sous vide à une pression de 2.10⁻⁴ Pa. Les taux et l'épaisseur de dépôt des couches minces

ont été estimés in situ avec un moniteur de quartz. Le taux de dépôt et les épaisseurs des différents matériaux utilisés ont été choisies après optimisation.

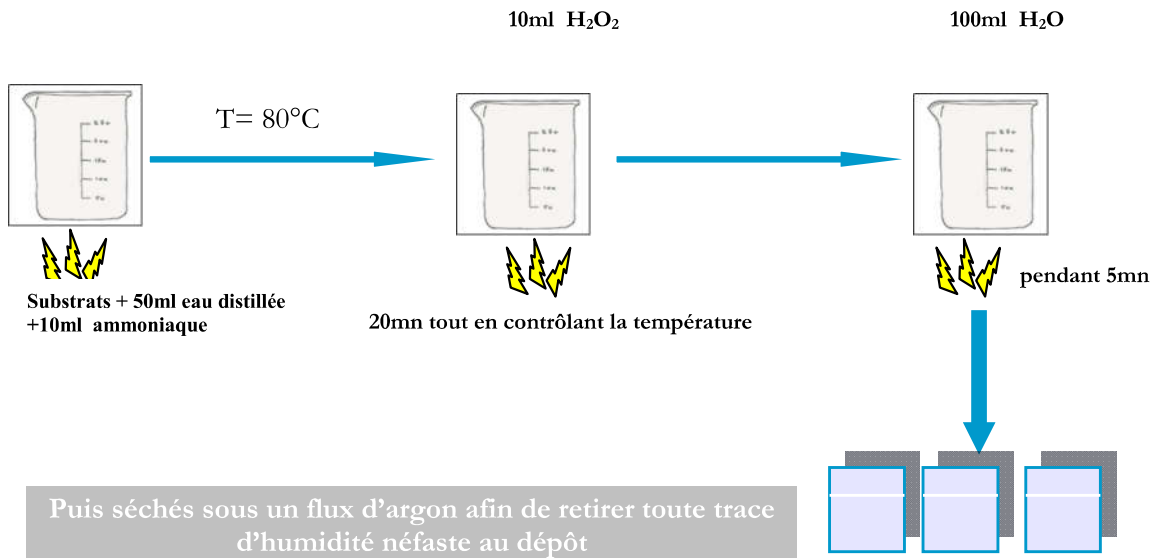


Figure 1 : Traitements des surfaces des substrats D'ITO

L'oxyde transparent conducteur utilisé est l'oxyde d'étain et d'indium (ITO), le donneur est la phtalocyanine de cuivre (CuPc) et l'accepteur est le fullerène (C_{60}). Tous les produits sont de grande pureté et ont été fournis par Aldrich. La cellule a été recouverte par une couche de protection du sélénium amorphe. L'épaisseur des films organiques a été vérifiée par des mesures AFM et / ou par la visualisation au MEB. Les mesures optiques ont été effectuées à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre. Les caractérisations électriques ont été effectuées avec un appareil de contrôle automatisé de mesures I-V, dans l'obscurité et sous éclairage AM1.5 à l'aide d'un simulateur solaire.

RESULTATS

Etude de la transmission de l'ITO couvert d'or de différentes épaisseurs

Les valeurs moyennes de transmission des films ITO entre 400 nm et 1000nm sont 93,5%, 93%, 88,5% et 83,5%, respectivement, quand ils sont recouverts de 0, 0,5, 1,0 et 1,5 nm d'or. Cette diminution de transmission de la lumière visible à travers le film mince de métal peut expliquer, au moins en partie, la baisse de rendement des cellules solaires organiques quand l'épaisseur de l'or dépasse 0.6 nm

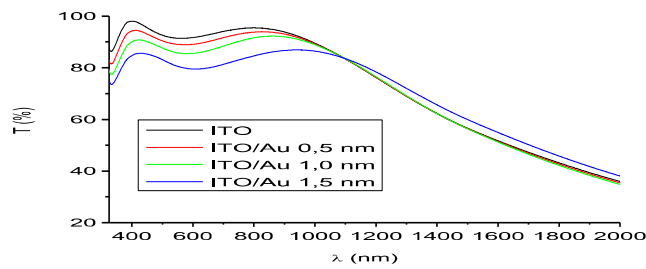


Figure 2 : Spectres en transmission de l'ITO couvert d'or de différentes épaisseurs.

Morphologie de la structure ITO/Au

La morphologie de la surface des films de l'ITO avant et après le dépôt d'or a été visualisée par la microscopie à force atomique (Figure 3) et la microscopie électronique à balayage (Figure 4). Les mesures AFM illustrées sur la figure 2, montrent que sur une superficie de 4 nm², la rugosité moyenne mesurée est égale 0,8 nm. Cette faible rugosité de la surface de ces films a été corroborée par la visualisation au MEB (Figure 4). L'étude de l'AFM montre que les dépôts d'or n'ont pas un effet important sur la morphologie d'ITO.

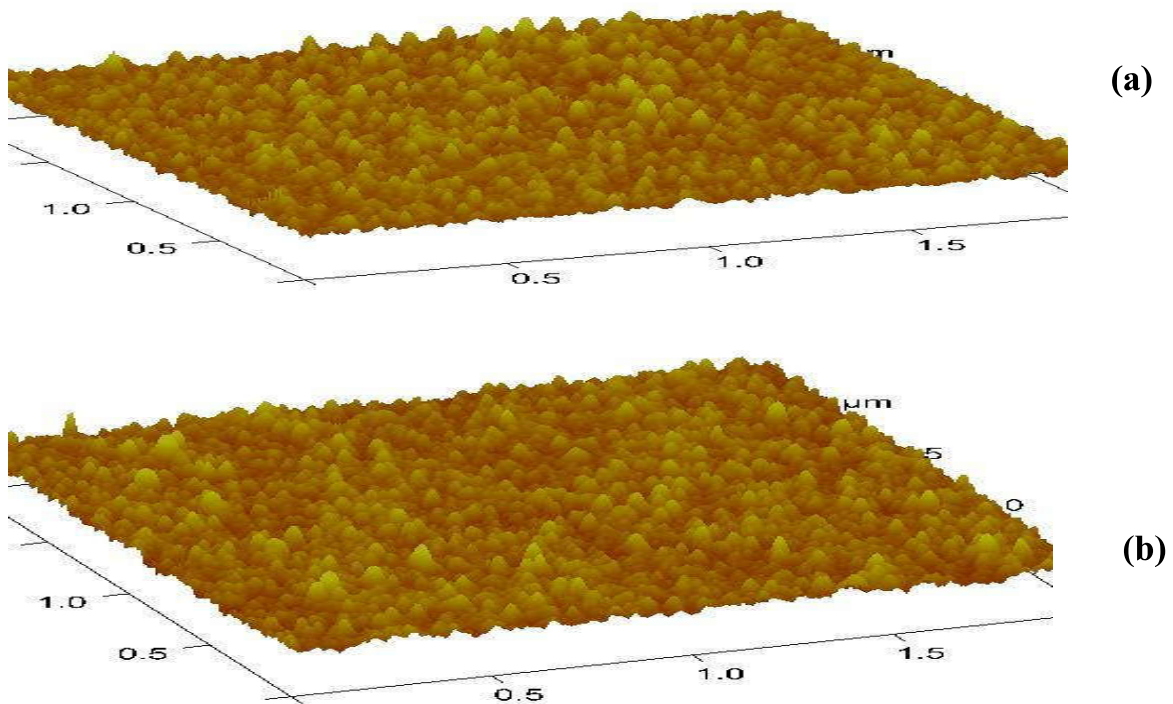


Figure 3 : Images AFM des films : (a)- ITO seul, (b)- ITO/Au

En effet, la rugosité mesurée de l'électrode (0,8 nm) étant supérieure à l'épaisseur de la pellicule d'or. Ceci suggère que le métal précieux (Au) ne peut pas former de film continu à la surface de l'ITO, ceci est d'ailleurs mis en évidence par la visualisation au MEB (Figure 4).

Nous distinguons clairement des nano spots avec des tailles 10 nm environs, distribués de façon aléatoire sur l'anode de l'ITO

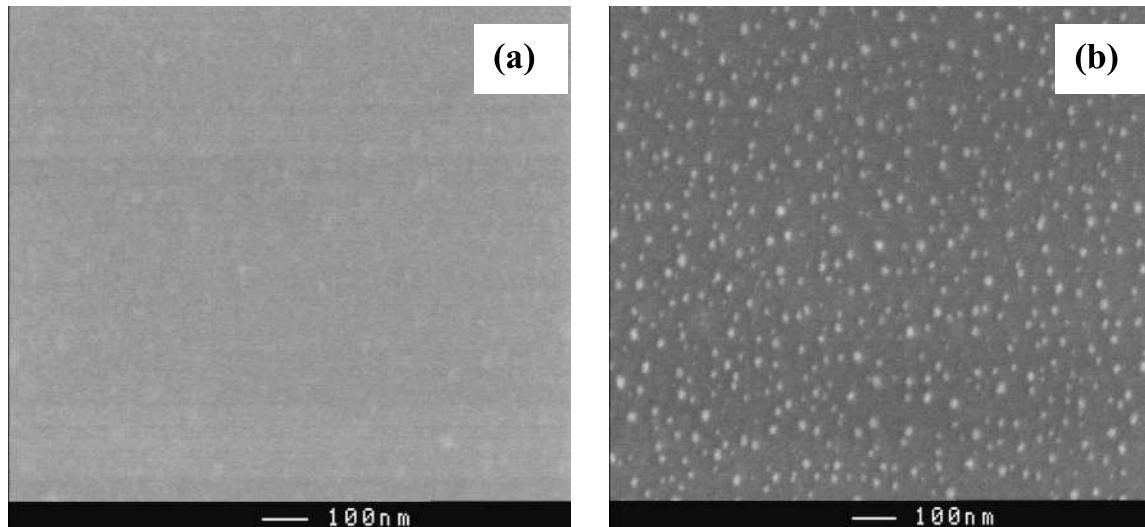


Figure 4 : Images MEB de l'anode : (a) - ITO seul et (b)- ITO couvert avec une fine couche d'or de 0.5 nm.

Comparaison des performances des cellules solaires organiques à base de deux lots d'oxyde transparent conducteur (ITO)

La grande partie de ce travail a été consacré à l'amélioration des interfaces anode/matériau organique (figure 5). En effet, le dépôt d'une couche ultra-mince d'or a permis d'avoir une bonne reproductibilité des dispositifs photovoltaïques et une amélioration de leurs performances. Pour ce faire deux lots d'oxyde transparent conducteur (ITO) ont été testés.

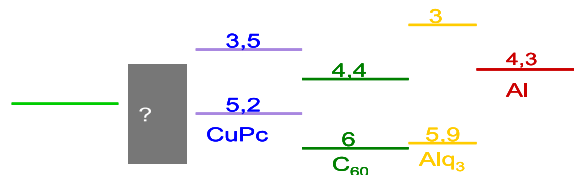


Figure 5 : Amélioration de l'interface OTC/CuPc

Nous avons remarqué que l'efficacité des cellules à base d'ITO variées d'un lot à un autre quoique ces cellules soient livrées par le même fournisseur. Les résultats de ces travaux sont présentés sur les figures 6 a et b.

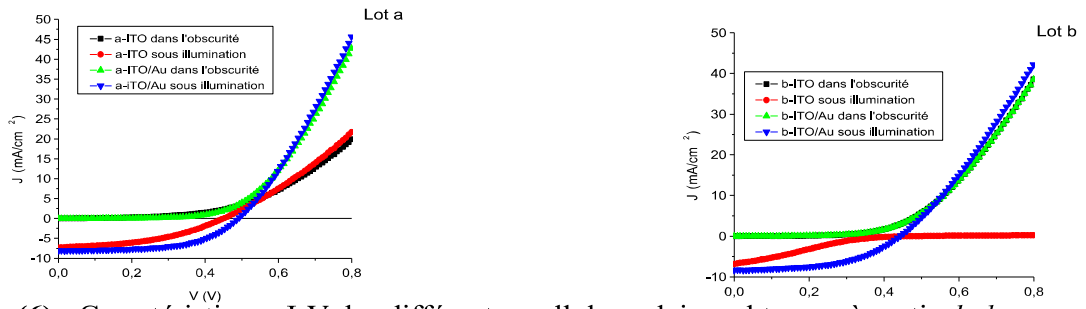


Figure (6) : Caractéristiques I-V des différentes cellules solaires obtenues à partir du lot a, b

Nous résumons les résultats des caractéristiques I-V calculés à partir des équations (1 et 2) des différentes cellules solaires obtenues à partir du lot a, b dans le tableau 1, nous pouvons constater que l'introduction d'une très mince pellicule d'or (0.5nm d'épaisseur) entre l'anode et l'accepteur d'électrons entraîne une augmentation de 50% de la performance de la cellule dans le cas du lot a.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{OC}}{P_{in}} \dots\dots(1)$$

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \text{ Avec } P_{in} = 0.1 \text{ W/cm}^2$$

$$\eta = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{OC}}{0.1} \dots\dots\dots(2)$$

η :Rendement, FF : Facteur de forme, V_{oc} : Tension de court de circuit

Nous remarquons aussi que le rendement est 3 fois plus élevé dans le cas de l'ITO du lot a tout cela en comparaison avec les résultats obtenus avec l'ITO seul.

Tableau 1: Résultats des caractéristiques I-V des différentes cellules solaires obtenues à partir du lot a, b

lot	Anode	Jsc (mA/cm ²)	Vco (V)	FF	η (%)
a	ITO	7.31	0.45	0.44	1.45
	ITO/Au (0.5nm)	8.09	0.49	0.56	2.25
b	ITO	6.80	0.40	0.25	0.67
	ITO/Au (0.5nm)	8.34	0.45	0.50	1.86

Cette amélioration est attribuée à un meilleur contrôle de la chimie de surface de l'OTC avant le dépôt du matériau organique donneur d'électron. Donc l'or améliore l'ordre de molécule à l'interface des couches, il y a aussi un meilleur accord entre le travail d'extraction de l'ITO et la plus haute orbitale moléculaire HOMO du matériau organique [6,10].

DISCUSSION

Nous distinguons que la présence d'une très fine pellicule d'or augmente de façon significative les dispositifs réalisés. En effet, l'efficacité des cellules de l'ITO varie d'un lot d'échantillons à l'autre (figures 6), malgré ces échantillons soient livrés par le même fournisseur et quoique rien dans les caractérisations classiques de ces couches (transmission optique, conductivité, rugosité de surface) ne permettent de prévoir des résultats différents. Le tableau 1 nous permet de constater que l'introduction d'une très mince pellicule d'or (0.5nm d'épaisseur) entre l'anode et le donneur d'électrons entraîne une augmentation de 50% de la performance de la cellule dans le cas du lot a. Nous remarquons aussi que le rendement est 3 fois plus élevé dans le cas de l'ITO du lot a tout cela en comparaison avec les résultats obtenus avec l'ITO seul. Cela signifie que l'amélioration des performances des cellules induite par une couche ultra-mince d'or est, grosso modo, inversement proportionnel à la performance de l'anode sans or. Nous pouvons constater que le meilleur film, est celui obtenu avec une épaisseur d'or égale à $0,5 \pm 0,2$ nm

CONCLUSION

L'introduction d'un film ultra-mince d'or (0.5nm d'épaisseur) entre l'anode et le donneur d'électrons entraîne une amélioration importante des performances des cellules solaires organiques. Nous avons montré que cette amélioration est inversement proportionnelle aux qualités initiales de l'oxyde transparent conducteur (ITO) utilisé comme anode.

Le métal en contact avec les semi-conducteurs organiques améliore énormément l'efficacité photovoltaïque globale, l'or joue un rôle important dans le processus de transfert de charge doit être plus étudié à l'échelle nanométrique. Il est clair que des études supplémentaires sont nécessaires afin de séparer les effets de la fine couche métallique sur la morphologie des couches de ceux sur la structure de bandes de l'interface OTC/organique.

REFERENCES

- [1]. Becquerel A. E.. 1839 - *Compt. Rend. Acad. Sci.* 9 145.
- [2]. J.C. Hummelen, G. Yu, J. Gao, F. Wudl, A.J. Heeger - Polymer Photovoltaic Cell: Enhanced efficiency via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, 270 (5243), 1789 (1995).
- [3]. P. Peumans and S.R. Forrest - Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (1), 126 (2001); vgl. Erratum dazu: P. Peumans, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2), 338 (2002).
- [4]. W. Kern, D. Puotinen - Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Rev.* 31:187-206, 1970. [RCA Laboratories, Princeton, and RCA Solid-State Division, Somerville, NJ]
- [5]. R. G. Gordon - *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426 (1996) 419; a similar expression was proposed by V. K. Jain and A. P. Kulshreshtha - *Sol. Energy Mater.* 4(1981) 151 without taking into account the reflection.
- [6]. B. Johnev, M. Vogel, K. Fostiropoulos, B. Mrusu, MC. Lux-Steiner, A. Weidinger - Monolayer passivation of the transparent electrode in organic solar cells, 2005 - *Thin Solid Films*, 488:270-273.
- [7]. Norrman K., Masen M.V., Gevorgyan S.A., Krebs F.C., 2010 - Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell, *Journal of the American Chemical Society.* 132, 16883–16892.
- [8]. Berredjem Y., Bernède J.C., Ouro Djobo S., Cattin L., Morsli M., Boulmogh A., 2008 On the improvement of the efficiency of organic photovoltaic cells by the presence of an ultra-thin metal layer at the interface organic/ITO, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 44, 223–228
- [9]. Boutaleb Y., Rehamnia R., Berredjem Y., Bernède J.C., 2015 - Nanostructured solar cells based on MoO₃ film deposition. *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 18 N°2 193 – 198
- [10]. Berredjem Y., Boulmogh A., Bensid N., Drici A., Gheid AEK., Bouras A., Bernède J.C., 2011 - Study of the insertion of a metal layer in an organic solar cell, *J. Mater. Environ. Sci. Oujda.*