

CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES.



INTRODUCTION

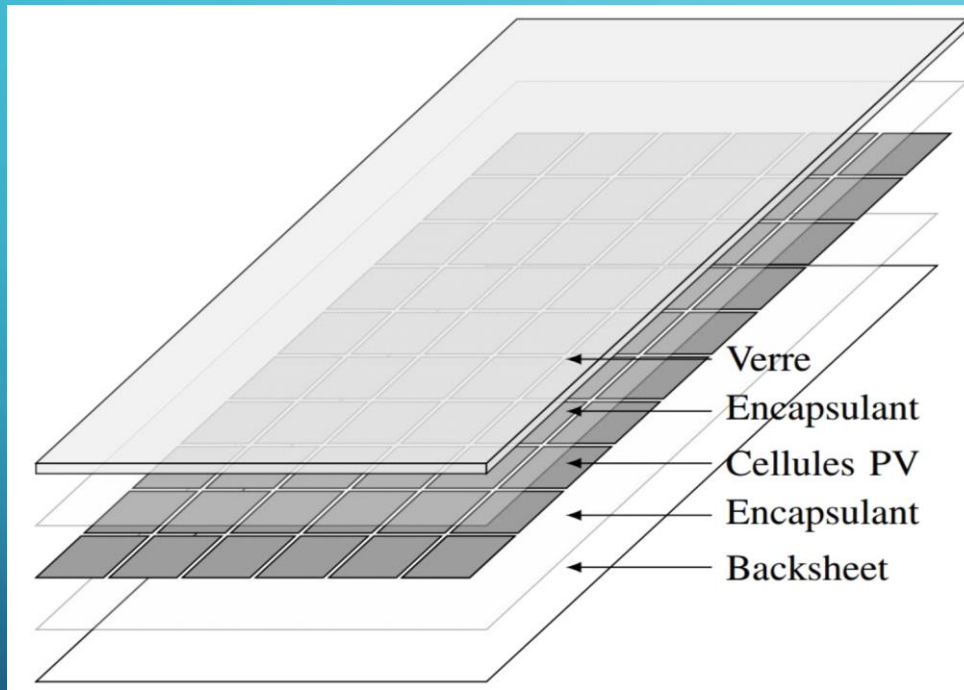
- **Généralités sur les matériaux semi-conducteurs organiques**

Les matériaux organiques semi-conducteurs se classent en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués. Les propriétés optiques et électriques de ces matériaux sont proches et c'est la technique de dépôt qui différenciera les petites molécules organiques des polymères conjugués.

Contrairement aux matériaux inorganiques dopés les matériaux organiques ne possèdent pas de porteurs minoritaires. La nature des semi-conducteurs se détermine par leur anité électronique. Ainsi les semi-conducteurs organiques donneurs d'électrons se caractérisent par une faible anité électronique et les semi-conducteurs organiques accepteurs d'électrons se caractérisent par une forte anité électronique. Dans le cas des cellules photovoltaïques, nous considérerons que les semi-conducteurs donneurs d'électrons sont des conducteurs de trous (de type p) avec une valeur élevée de la mobilité des trous (p) par rapport à celle des électrons (n) et les semi-conducteurs accepteurs d'électrons sont des conducteurs d'électrons (de type n) avec une valeur élevée de la mobilité des électrons (n) par rapport à celle des trous (p). La particularité des polymères conjugués est leur solubilité dans la plupart des solvants polaires. La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. Dans la famille des polymères conjugués, on distingue trois familles principales : Les poly (p-phenylène vinylène) (ppv), les polythiophènes (pt) et les polyfurènes

I/ ÉTUDE MACROSCOPIQUE

1 / PRÉSENTATION DU MODÈLE



LES MODULES PHOTOVOLTAÏQUES PEUVENT ÊTRE DÉFINIS COMME UN MULTICOUCHE DE MATÉRIAUX SEMI TRANSPARENTS. LA STRUCTURE ÉCLATÉE D'UN MODULE EST PRÉSENTÉ À LA FIGURE CI DESSUS. LA FACE DU MODULE PV EST UN VERRE TREMPÉ À FAIBLE TENEUR EN FER POUR FAVORISER LA TRANSMISSION OPTIQUE. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES SONT ENCAPSULÉES ENTRE DEUX FEUILLES D'ENCAPSULANT. LA FACE ARRIÈRE DU MODULE EST APPELÉE "BACKSHEET" ET CONSISTE GÉNÉRALEMENT EN UNE FEUILLE DE POLYESTER (ISOLANT ÉLECTRIQUE), PROTÉGÉE PAR DES COUCHES DE PVDF OU PAR UN TRAITEMENT DE SURFACE. LE MODÈLE DÉCRIT DANS CETTE ÉTUDE SE BASE SUR UN MODULE COMMERCIAL RÉFÉRENCÉ VSMS275 CHEZ VOLTEC SOLAR.

- **Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque**

Lorsqu'une jonction PN réalisée à partir de matériaux sensibles à la lumière est éclairée, elle présente la particularité de pouvoir fonctionner en générateur d'énergie. Ce comportement en statique peut être décrit par l'équation électrique définissant le comportement d'une diode classique. Ainsi, le régime électrique statique d'une cellule photovoltaïque constituée d'une jonction PN en silicium peut être décrit via l'équation suivante :

$$I_{CELL} = I_{CC} - I_{Sat} \left[\exp \left(\frac{V_{CELL} + (I_{CELL} * R_{serie})}{nV_T} \right) - 1 \right] - \frac{V_{CELL} + (I_{CELL} * R_{serie})}{R_{shunt}}$$

Où $V_T = \frac{K * T}{e}$ représente le potentiel thermodynamique, I_{sat} , le courant de saturation de la jonction, K , la constante de Boltzman ($1.381 \cdot 10^{-23}$ Joules/Kelvin), T , la température de la cellule en Kelvin, e , la charge d'un électron, n , le facteur de non idéalité de la jonction, I_{CELL} , le courant fourni par la cellule, V_{CELL} , la tension aux bornes de la cellule, I_{CC} , le courant produit par la cellule lorsqu'elle est mise en court-circuit, R_{shunt} , la résistance modélisant les courants de fuites de la jonction, et finalement, R_{serie} , la résistance série caractérisant les diverses résistances de contacts et de connexions.

PARAMÈTRES ESSENTIELS CARACTÉRISANT LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EST CARACTÉRISÉE PAR UN RENDEMENT DE CONVERSION η , UNE TENSION À CIRCUIT OUVERT V , UN COURANT DE COURT-CIRCUIT I ET UN FACTEUR DE FORME FF. LES CARACTÉRISTIQUES COURANT-TENSION SONT UTILISÉES POUR DÉTERMINER CES PARAMÈTRES, CES CARACTÉRISTIQUES PERMETTENT DE COMPARER DIFFÉRENTES CELLULES ÉCLAIRÉES DANS DES CONDITIONS IDENTIQUES.

COURANT DE COURT-CIRCUIT

SI LES DEUX ÉLECTRODES SONT EN COURT-CIRCUIT À TRAVERS UN AMPÈREMÈTRE, LES ÉLECTRONS DRAINÉS PAR UN CHAMP INTERNE DE LA JONCTION VONT DONNER NAISSANCE À UN COURANT DE COURT-CIRCUIT ICC QUI CORRESPOND AU PHOTOCOURANT I_{ph} GÉNÉRÉ PAR LE RAYONNEMENT. POUR UNE DISTRIBUTION SPECTRALE DONNÉE, CE PHOTOCOURANT EST PROPORTIONNEL À L'IRRADIATION DU RAYONNEMENT INCIDENT ET À LA SURFACE ACTIVE DE CAPTATION. IL DÉFINIT LA QUANTITÉ DE PAIR ÉLECTRON TROU GÉNÉRÉE G QUI TRAVERSE LA JONCTION SANS RECOMBINAISON ENTRE LES LONGUEURS DE DIFFUSION L_n ET L_p , DONNÉ PAR LA RELATION:

$$I_{ph} = q \cdot G \cdot (L_n + L_p)$$

TENSION DE CIRCUIT OUVERT

SI LA CELLULE EST LAISSÉE EN CIRCUIT OUVERT, LES PORTEURS GÉNÉRÉS PAR LE RAYONNEMENT ET SÉPARÉS PAR LE CHAMP INTERNE VONT S'ACCUMULER DE PART ET D'AUTRE DE LA JONCTION, INDUISANT UNE AUTOPOLARISATION DE LA JONCTION DANS LE SENS PASSANT. CETTE AUTOPOLARISATION INDUIT UN COURANT DE DIODE DANS LE SENS DIRECT ÉGAL ET OPPOSÉ AU PHOTOCOURANT. LA TENSION ALORS MESURÉE AUX BORNES DES ÉLECTRODES EST APPELÉE TENSION DE CIRCUIT OUVERT VCO. C'EST LA TENSION QU'IL FAUDRAIT APPLIQUER À LA DIODE DANS LE SENS PASSANT POUR GÉNÉRER UN COURANT ÉGAL AU PHOTOCOURANT, ELLE EST DONNÉE PAR LA RELATION :

$$V_{co} = \left(\frac{kT}{q}\right) \cdot \text{LN}\left[\left(\frac{I_{cc}}{I_o}\right) + 1\right]$$

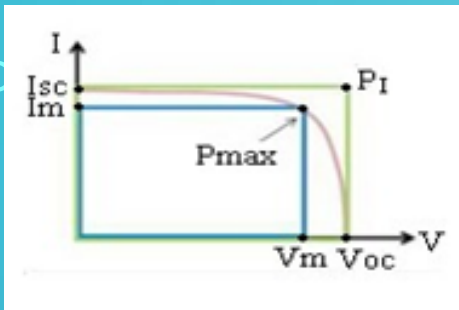
LA PUISSANCE CARACTÉRISTIQUE D'UNE CELLULE PV

DANS DES CONDITIONS AMBIANTES DE FONCTIONNEMENT FIXES (ÉCLAIREMENT, TEMPÉRATURE, VITESSE DE CIRCULATION DE L'AIR AMBIANT, ETC..), LA PUISSANCE ÉLECTRIQUE P DISPONIBLE AUX BORNES D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EST ÉGALE AU PRODUIT DU COURANT CONTINU FOURNI I PAR UNE TENSION CONTINUE DONNÉE V :

$$P = V \cdot I$$

P : PUISSANCE MESURÉE AUX BORNES DE LA CELLULE PV.

V : TENSION MESURÉE AUX BORNES DE LA CELLULE PV. I : INTENSITÉ MESURÉE AUX BORNES DE LA CELLULE PV.



PUISSANCE MAXIMUM D'UNE CELLULE PV

- Pour une cellule solaire idéale, la puissance maximum idéale P_I correspondrait donc à la tension de circuit ouvert V_{CO} multipliée par le courant de court-circuit I_{CC} .

$$P_I = P_{maxid\acute{e}ale} = V_{CO} \cdot I_{CC}$$

- En pratique, la courbe caractéristique d'une cellule PV est plus "arrondie", et la tension au point de puissance maximum $V(P_{max})$ est inférieure à la tension de circuit ouvert V_{CO} , de même que le courant fourni $I(P_{max})$ est inférieur, pour cette même tension, au courant de court-circuit I_{CC} .

$$P_{max} = V_m \cdot I_m$$

FACTEUR DE FORME

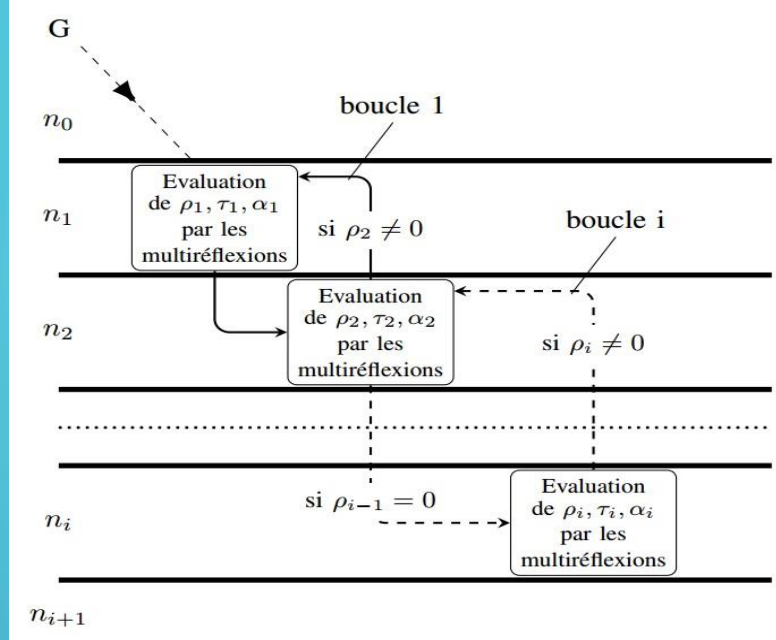
LE FACTEUR DE FORME REPRÉSENTE L'EFFICACITÉ DE LA CELLULE OU ENCORE, IL PEUT NOUS RENSEIGNER SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA CELLULE. C'EST LE RAPPORT ENTRE LA PUISSANCE MAXIMALE DÉBITÉE P_{max} ET LA PUISSANCE IDÉALE P_i . LE FACTEUR DE FORME

FF (EN ANGL. FILE FACTOR) CORRESPOND AU RAPPORT :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{co} \cdot I_{cc}}$$

• 2/Absorption du rayonnement incident

-
- L'évaluation de l'absorption par les couches du module PV est faite par un algorithme de suivi de rayon basé sur les lois de Fresnel qui prend en compte les multi réflexions aux interfaces. Notre méthode décrit le rayonnement incident comme une matrice où la composante spectrale et la composante angulaire sont précisées. La première étape de l'algorithme correspond à la réflexion de la lumière incidente à l'interface air-verre. Suite à cette étape, une séquence d'itérations imbriquées débute, qui se base sur l'atténuation totale des rayonnements. Le principe est de calculer pour chaque couche la réflexion, la transmission et l'absorption via une série géométrique. Si un rayonnement se propage dans le milieu supérieur, une boucle est créée en vue d'évaluer la part de rayonnement absorbée ou réfléchi par le milieu supérieur. Si la réflexion vers le milieu supérieur est en-deçà d'un niveau acceptable (fixé à 10^{-7} dans notre étude), la part transmise dans le milieu inférieur devient le rayonnement incident du prochain milieu. Les itérations se poursuivent jusqu'à ce que l'ensemble du rayonnement incident soit absorbé, transmis ou réfléchi (voir figure 2). Les indices de réfraction spectraux sont extraits des travaux de McIntosh [14] ou des fabricants de composants.



- **Photoconversion :** La photoconversion, exprimée par son efficacité' η_{cell} , est considérée dans notre problème comme un puit de chaleur présent dans les cellules photovoltaïques. , la source de chaleur Q étant exprimée en $W.m^{-3}$, elle est divisée par l'épaisseur de la cellule e_{cell} .

$$Q_{cell} = \frac{G_{abs,cell}(1-\eta_{cell})}{e_{cell}}$$

LE RENDEMENT DES CELLULES DÉPENDANT DE LA TEMPÉRATURE ET DU NIVEAU D'ABSORPTION, IL EST OBTENU À PARTIR DES CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES (ÉQUATION 2). LE PHOTOCOURANT EST ÉVALUÉ À PARTIR DE LA RÉPONSE SPECTRALE DES CELLULES, EN PRENANT EN COMPTE LE COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE. LA TENSION À CIRCUIT OUVERT EST OBTENUE À PARTIR DU COURANT DE DIODE I_D

$$P_{cell,T,L} = I_{sc,L,T} \times V_{oc,L,T} \times FF_{L,T}$$

$$I_{L,T} = \frac{G}{G_{ref}} \int \frac{\alpha_{cell} SR}{A_{cell}} (1 + \beta(T_{cell} - T_{ref}))$$

$$V_{oc,L,T} = nk_B \frac{T}{q} \log \left(1 + \frac{I_{L,T}}{I_{D,T}} \right)$$

$$I_{D,T_{ref}} = \frac{I_{sc,G2}}{\exp \left[\log \left(1 + \frac{I_{sc,G1}}{I_D} \right) \frac{V_{oc,G2}}{V_{oc,G1}} \right]}$$

LA DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE D'OPÉRATION EST BASÉE SUR L'ÉQUATION DE LA CHALEUR (6). CETTE ÉQUATION DONNE LA TEMPÉRATURE D'UN MILIEU, À PARTIR DES SOURCES DE CHALEUR Q (W/M²), DE LA CAPACITÉ THERMIQUE C_p (J.KG⁻¹.K⁻¹) DES MATÉRIAUX ET DU TRANSFERT DE CHALEUR À L'INTÉRIEUR DU MATÉRIAUX ET AVEC L'ENVIRONNEMENT (CONDITIONS AUX LIMITES). L'ÉQUATION PROPOSE UN COUPLAGE ENTRE LES TROIS MODES DE TRANSFERTS DE CHALEUR : CONDUCTIF, CONVECTIF ET RADIATIF. LES PARAGRAPHES SUIVANTS DÉTAILLENT LES MÉTHODES EMPLOYÉES POUR CHACUN DES MODES DE TRANSFERT.

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = -\nabla \cdot k(\nabla T) - h(T_{amb} - T) - \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T^4) + Q$$

II / ÉTUDE MICROSCOPIQUE

I/SOLUBILITÉ LIMITE DES IMPURETÉS MÉTALLIQUES DANS LE SILICIUM

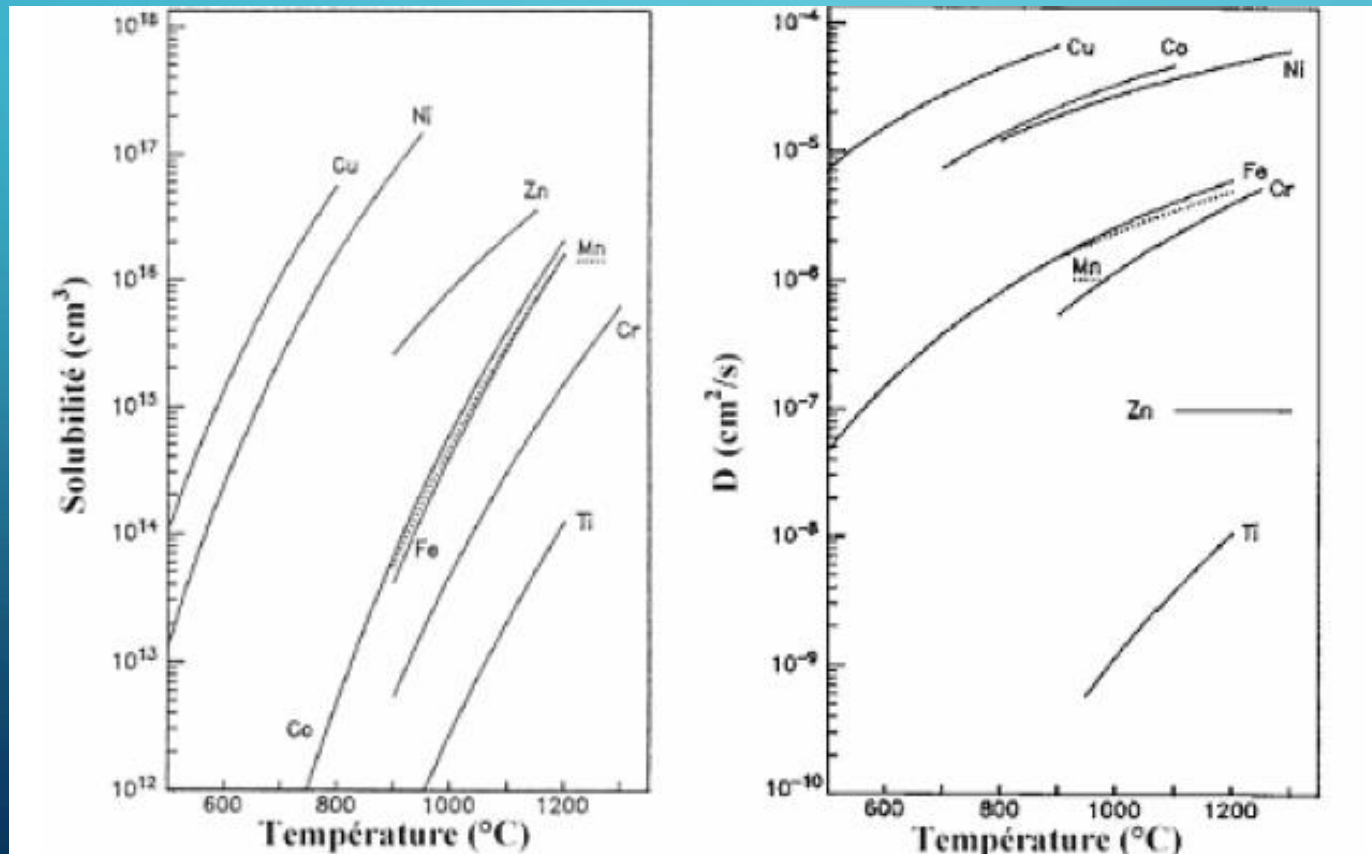
La solubilité limite d'une impureté est la concentration maximale de l'impureté dans un état dissous à l'équilibre thermodynamique. Cette grandeur varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius.

La solubilité limite dépend en général de la nature des précipités formés par l'impureté (siliciures, oxydes) dans le volume du matériau et aux surfaces

ELLE DÉPEND ÉGALEMENT DU TYPE (DONNEUR, ACCEPTEUR) ET DE LA CONCENTRATION EN IMPURETÉS

DOPANTES (P, B, GA). PAR EXEMPLE LA SOLUBILITÉ LIMITE DES IMPURETÉS MÉTALLIQUES QUI ONT UN

COMPORTEMENT DONNEUR DANS LE SILICIUM DE TYPE P (EN GÉNÉRAL CE SONT LES IMPURETÉS MÉTALLIQUES QUI OCCUPENT UNE POSITION INTERSTITIELLE), AUGMENTE AVEC LA CONCENTRATION EN ESPÈCES DOPANTES, CELLES-CI FAVORISANT LA FORMATION DE PAIRES DONNEUR-ACCEPTEUR



LA SOLUBILITÉ LIMITE DÉPEND ÉGALEMENT DES TENEURS EN OXYGÈNE DISSOUS ET PRÉCIPITÉ. EN EFFET LA SOLUBILITÉ LIMITE DÉPEND DE LA NATURE DES PRÉCIPITÉS FORMES PAR L'IMPURETÉ MÉTALLIQUE DANS LE SILICIUM ET AUX SURFACES. AINSI EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE, CERTAINES IMPURETÉS MÉTALLIQUES ONT PLUS TENDANCE A FORMER DES OXYDES QUE DES SILICIURES CE QUI INFLUENCE LA LIMITE DE SOLUBILITÉ [5]. DE PLUS, LA LIMITE DE SOLUBILITÉ PEUT AUGMENTER AVEC LA CONCENTRATION EN OXYGÈNE DISSOUS (OXYGÈNE INTERSTITIEL OI). C'EST LE CAS PAR EXEMPLE DU PLATINE QUI FORME DES COMPLEXES PT-OI AVEC L'OXYGÈNE INTERSTITIEL

2/Coefficient de diffusion des impuretés métalliques dans le silicium

- Lors d'un recuit pendant un temps t , la distance parcourue par une impureté dans le silicium est égale à $(Dt)^{1/2}$. D est le coefficient de diffusion. Il caractérise donc la capacité d' une impureté à se mouvoir dans le matériau. Comme la limite de solubilité, il varie fortement avec la température (loi d' Arrhenius).

LA PRINCIPALE CARACTÉRISTIQUE QUI CONDITIONNE LE COEFFICIENT DE DIFFUSION EST LA POSITION OCCUPÉE PAR L'IMPURETÉ AU SEIN DE LA MATRICE DU SILICIUM. EN EFFET LES IMPURETÉS INTERSTITIELLES DIFFUSENT BIEN PLUS RAPIDEMENT QUE LES IMPURETÉS SUBSTITUTIONNELLES, CAR LA DIFFUSION DE CELLES-CI NÉCESSITE L'INTERVENTION DE DÉFAUTS PONCTUELS INTRINSÈQUES. DEUX MÉCANISMES SONT ALORS POSSIBLES :

- LE MODÈLE DE « FRANCK-TURNBULL », QUI PREND PLACE EN GÉNÉRAL AUX BASSES TEMPÉRATURES ($T < 800^{\circ}\text{C}$) ET QUI FAIT INTERVENIR UNE LACUNE V.



- LE MODÈLE DU « KICK-OUT », QUI A LIEU EN PARTICULIER A HAUTE TEMPÉRATURE ET FAIT INTERVENIR UN AUTO-INTERSTITIEL SII.



3. L'interaction impureté métallique – défaut

Les interactions impuretés métalliques – défauts ponctuels

Un défaut ponctuel est un écart localisé à la périodicité du réseau cristallin. Localisé signifie qu'il s'étend sur un volume de l'ordre de grandeur de la maille du réseau. Les défauts ponctuels sont de deux natures différentes, intrinsèques et extrinsèques.

A. LES DÉFAUTS PONCTUELS INTRINSÈQUES

LES DÉFAUTS PONCTUELS INTRINSÈQUES NE NÉCESSITENT PAS L'APPORT D'ATOMES ÉTRANGERS, LES PRINCIPAUX SONT LA LACUNE ET L'AUTO-INTERSTITIEL. LA LACUNE EST LIÉE À L'ABSENCE D'ATOME EN UNE POSITION OU IL DEVRAIT Y EN AVOIR DE PAR LA PÉRIODICITÉ DU RÉSEAU CRISTALLIN. L'AUTO-INTERSTITIEL EST UN ATOME DE SILICIUM EN POSITION « ANORMALE » DANS UN INTERSTICE LAISSE PAR LES ATOMES EN POSITION SUBSTITUTIONNELLE.

Comme on l'a vu précédemment, les défauts ponctuels intrinsèques interagissent avec les impuretés métalliques, notamment les diffuseurs lents, lorsque ceux-ci diffusent dans le silicium. Ces défauts intrinsèques peuvent également dans certain cas favoriser la nucléation d'impuretés métalliques. C'est le cas par exemple des lacunes qui permettent la nucléation du cuivre [12]. Ils peuvent également, comme on le verra par la suite, interagir avec les précipités métalliques en favorisant par exemple leur dissolution. Il est également courant que des impuretés métalliques forment des complexes avec les défauts ponctuels intrinsèques. C'est le cas par exemple de l'aluminium qui dissout à tendance à s'associer avec une lacune.

B. LES DÉFAUTS PONCTUELS EXTRINSÈQUES

LES DÉFAUTS PONCTUELS EXTRINSÈQUES METTENT EN JEU DES ATOMES ÉTRANGERS (IMPURETÉS) A CEUX QUI EXISTENT NORMALEMENT DANS LE CRISTAL. DEUX TYPES DE DÉFAUTS SONT ALORS POSSIBLES. LES DÉFAUTS SUBSTITUTIONNELS, ET LES DÉFAUTS INTERSTITIELS. EN GÉNÉRAL CES IMPURETÉS SONT CLASSÉES EN TROIS CATÉGORIES SUIVANT LEUR ACTIVITÉ ÉLECTRIQUE.

- Les interactions impuretés métalliques – défauts étendus

a. Les défauts étendus dans le silicium cristallin

Les défauts étendus dans le silicium sont comme les défauts ponctuels, intrinsèques ou extrinsèques. Les défauts étendus intrinsèques sont principalement les dislocations, les fautes d'empilements, les joints de grain.

b. Dissolution des impuretés métalliques

- Enfin les défauts cristallographiques favorisent la dissolution de la plupart des impuretés
- métalliques. Par exemple le mécanisme du « kick-out » qui tend à faire passer une impureté d' une position interstitielle à une position substitutionnelle est favorisée en présence de dislocations ou de joints de grains car ceux-ci peuvent résorber facilement les auto-interstitiels générés par cette réaction.
- Ainsi les concentrations d' impuretés métalliques substitutionnelles sont plus importantes le long des défauts étendus, c' est le cas par exemple de l' or dans le silicium.

CONCLUSION