

Bonnes Pratiques de Mesure des Performances des cellules Photovoltaïques



Johann Bouclé

Maître de Conférences

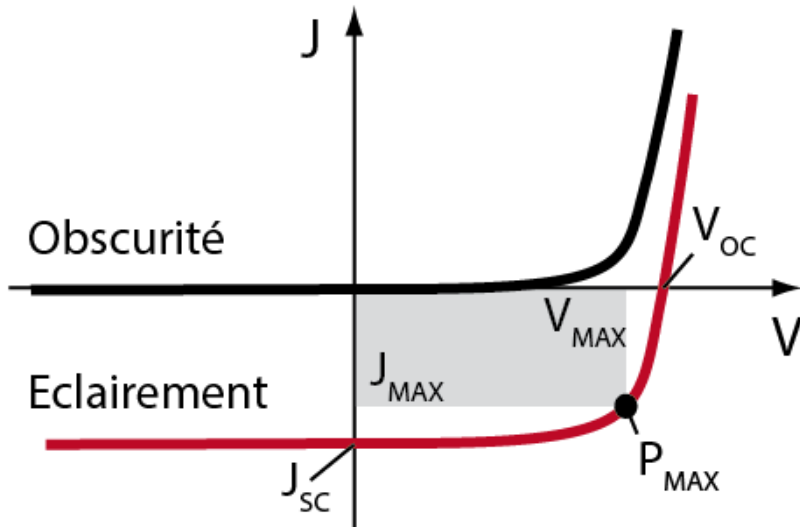
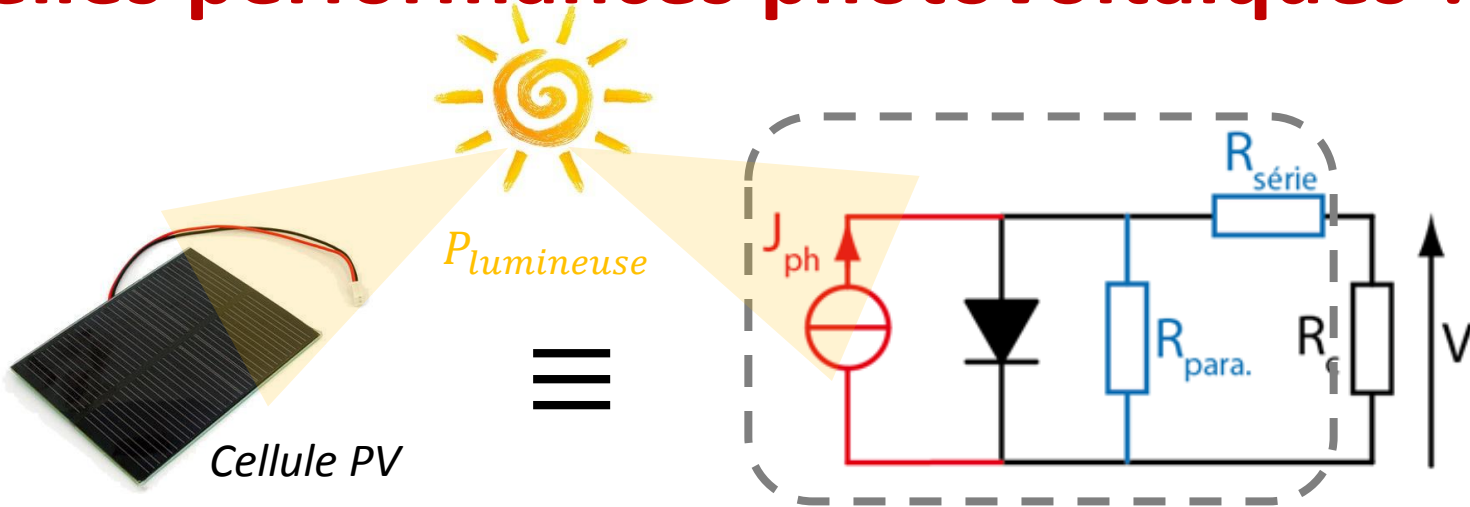
Institut XLIM – UMR 7252
Université de Limoges/CNRS

123 av. A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

johann.boucle@unilim.fr

Equipe Optoélectronique Plastique : <http://www.xlim.fr/minacom/optoplast>

Quelles performances photovoltaïques ?



Conditions standards : 100 mW.cm^{-2} ; AM1.5G

J_{sc} : Densité de courant de court-circuit

V_{oc} : Tension de circuit ouvert

FF : Facteur de forme

$$FF = \frac{V_{MAX} \cdot J_{MAX}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

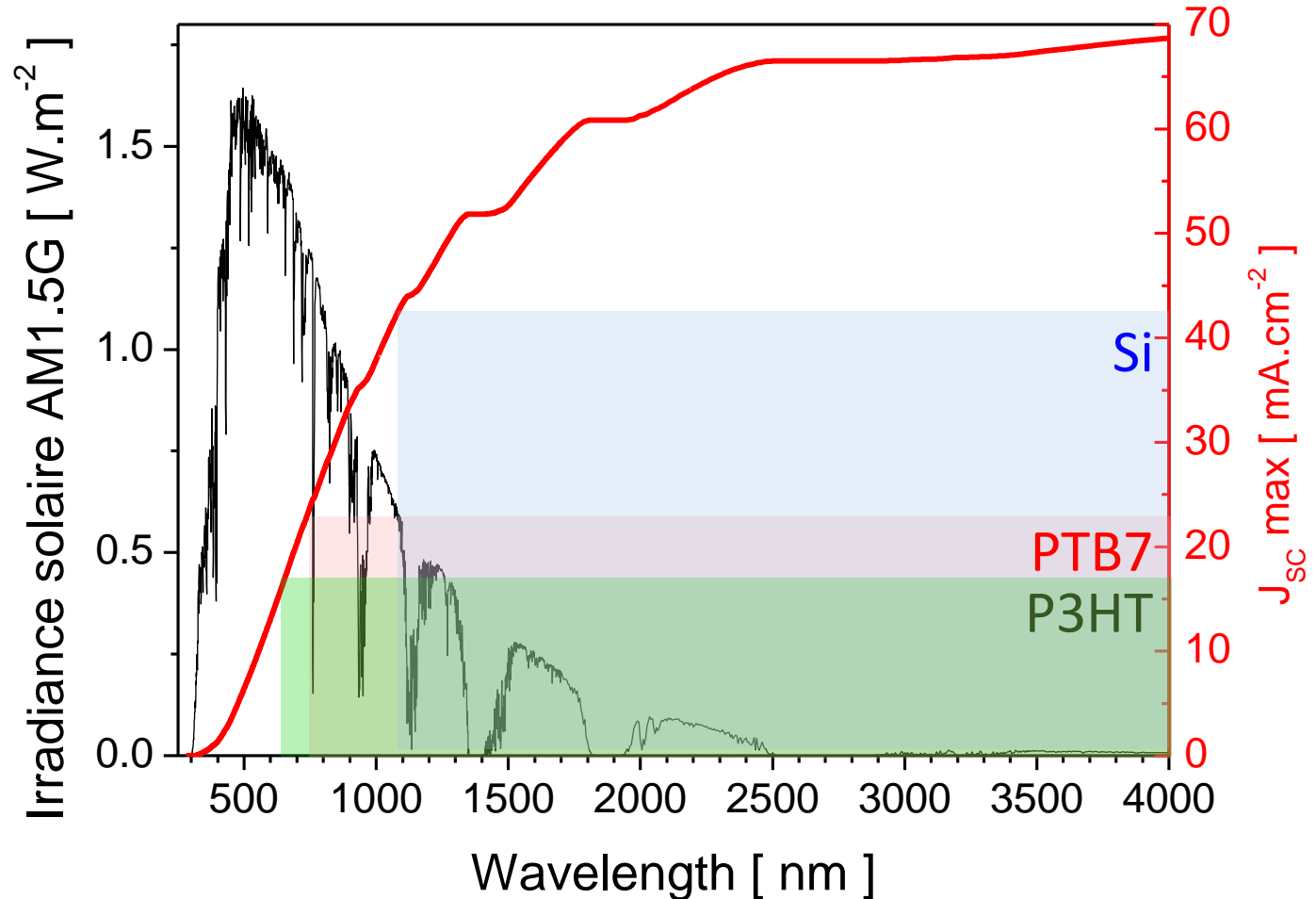
η : Rendement de conversion de puissance

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{lumineuse}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot J_{SC}}{P_{lumineuse}}$$

Ce que le soleil peut permettre...

Spectre solaire « typique » + cellule idéale (\neq Shockley-Queisser)

(qui convertit tous les photons absorbés en électrons collectés)



Ce que le soleil peut permettre...

Limite de Shockley-Queisser (*detailed balanced limit*)

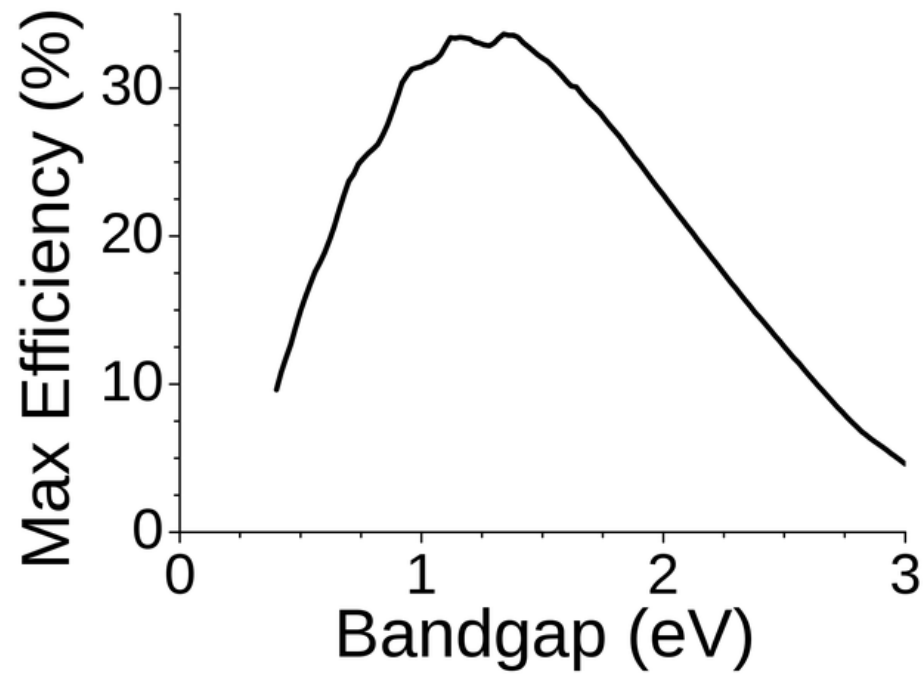
Shockley and Queisser, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510

= Limite d'efficacité pour une monojonction p-n

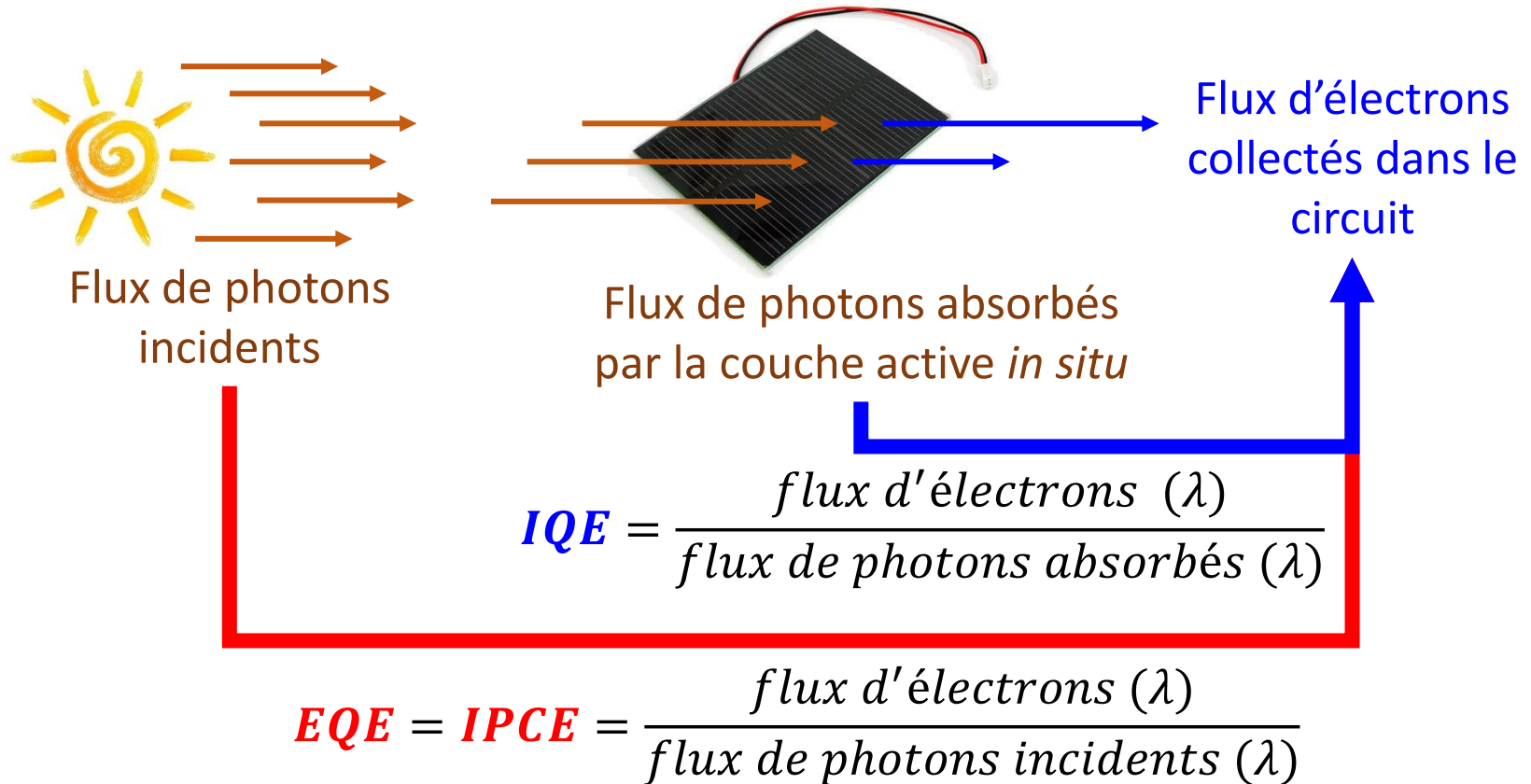
Recombinaisons radiatives et non radiatives

Soleil = corps noir à 6000K

Cellule = corps noir à 300K



Rendements quantiques externes et internes



EQE : External quantum efficiency
IQE : Internal quantum efficiency

IQE Si-cell : Yang et al., *Solar Energy* **82** (2008) 106
IQE thin films/OPV : Burkhard et al., *Adv. Mater.* **22** (2010) 3292
IQE OPV : Sloof et al., *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 143506
Dennler et al., *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 054516

Rendement de collecte des photons (LHE)

« Light harvesting efficiency » $LHE(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)}$
 $A(\lambda)$: absorbance de la couche active

$$EQE(\lambda) = LHE(\lambda) \times IQE(\lambda)$$

Relation EQE / Jsc

$$J_{SC} = e \int_{\lambda} b(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot d\lambda$$

$b(\lambda)$: irradiance standard AM1.5G

Premier diagnostic d'une « bonne » caractérisation PV

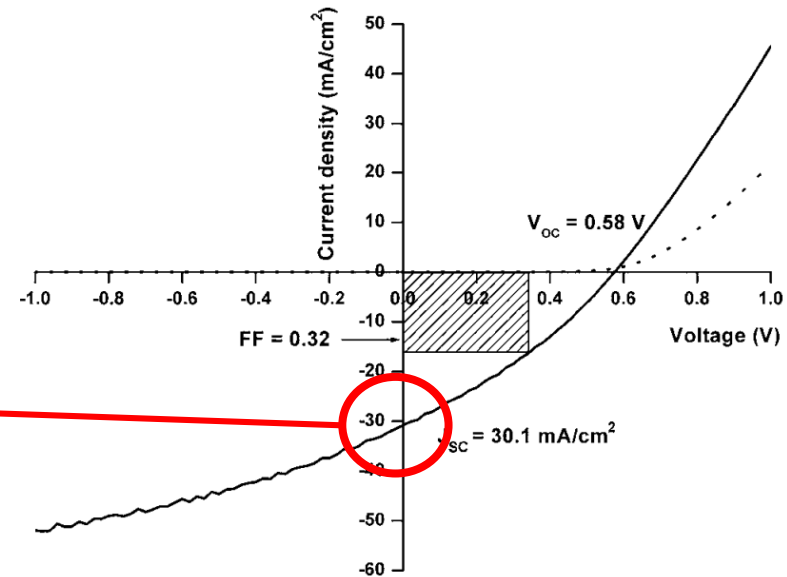
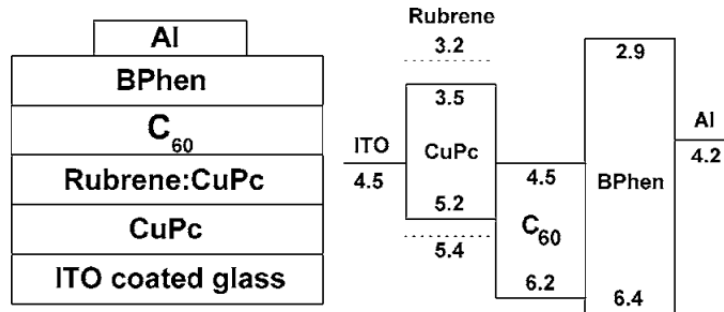
$$J_{SC}^{exp} <?> J_{SC}^{EQE}$$

En principe (*sauf cas exceptionnels...*) : $J_{SC}^{exp} \leq J_{SC}^{EQE}$

...et pourtant : exemples de la littérature

☐ Cellules solaires organiques (CuPc:C60)

Chan et al., *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 023504



Courant de **30 mA.cm⁻²** !

*Photons absorbés jusqu'à environ
800 nm (CuPc)*

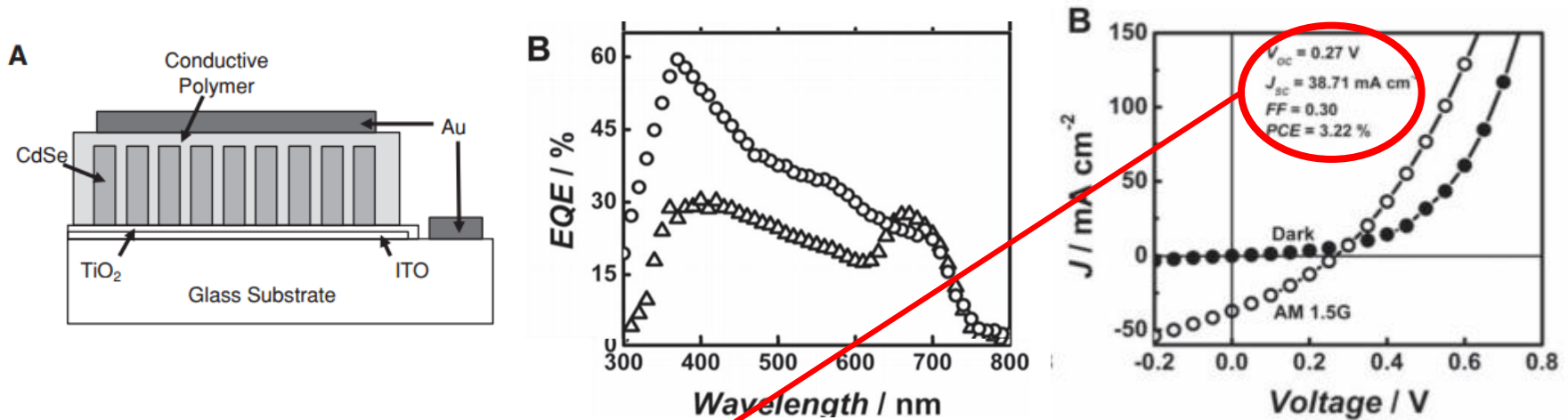
FIG. 5. Current density-voltage characteristics of dual doped devices in the dark and under illumination of 100 mW/cm².

Pas de réponse spectrale publiée...

...et pourtant : exemples de la littérature

❑ Cellules solaires Schottky hybrides (n-CdSe/PEDOT:PSS)

Lee et al., *Adv. Mater.* **25** (2013) 256



Courant de **38 mA.cm⁻²** !

Pourtant : $J_{MAX} = 27 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $J_{SC}^{EQE} \ll J_{SC}^{exp}$

Problème évident d'estimation des performances...

(surface active sur-estimée en présence de PEDOT:PSS, correction spectrale, etc)

Postcavage, *Adv. Mater.* **25** (2013) 4825

Constats récurrents dans la littérature

(OPV, hybrides, pérovskites...)

The value of values

Dennler, *Materials Today* **10** (2007) 56



Organic solar cells have great potential, but an unseemly race to report record efficiencies without proper care is damaging the field.

Gilles Dennler* and co-signatories | *Konarka Austria GmbH, Austria* | gdenner@konarka.com

The perils of solar cell efficiency measurements

Henry J. Snaith

Snaith, *Nature Photonics* **6** (2012) 337

Ignorance and negligence are frequently causing solar cells to be mischaracterized, and invalid efficiency results have been reported in a number of journals. This problem can be greatly alleviated by employing a few simple precautions and guidelines.

Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research

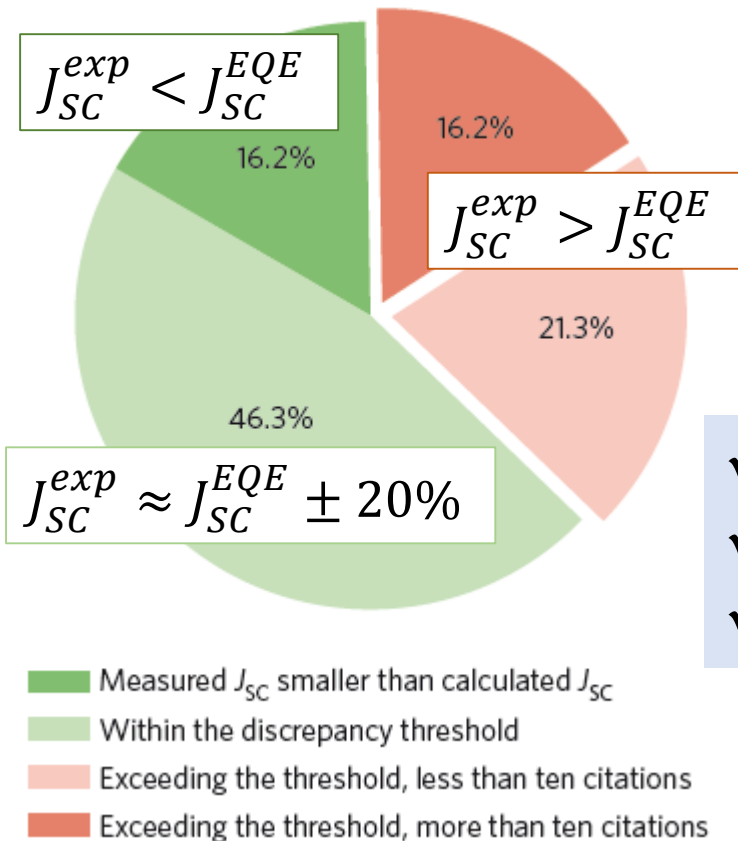
Eugen Zimmermann, Philipp Ehrenreich, Thomas Pfadler, James A. Dorman, Jonas Weickert and Lukas Schmidt-Mende

Mischaracterization of solar cell power conversion efficiencies and widespread publication of inconsistent data in scientific journals threatens to undermine progress in organic and hybrid photovoltaics research.

Zimmermann et al, *Nature Photonics* **8** (2014) 669

Constats récurrents dans la littérature

Zimmermann et al, *Nature Photonics* 8 (2014) 669



- Surtout à l'échelle du laboratoire
- Pour de « petites » surfaces actives
- Course aux rendements
(publications à forts impacts)

- ✓ Difficulté pour comparer les données
- ✓ Ralentit les avancées
- ✓ Perte de crédibilité (vs industriels)



Protocoles standards et
bonnes pratiques

375 articles, 1262 courbes $J(V)$

*Nature, Science, AFM, Adv Mater, APL, Nature Comm,
Nature Photonics, Nano Letters, Adv Energy Mater, EES,
Prog. Photovolt. Res. Appl., SOLMAT, PRB*

Principales sources d'erreur

- Conditions d'illumination éloignées des standards (STC)
Pas de correction spectrale
- Méconnaissance des protocoles
Equipements inadaptés
- Mauvaise définition de la zone active
Effets de bord – mauvais choix de design

Une bonne mesure prend du temps et de l'investissement...

Protocoles standards de caractérisation

Standard IEC* 60904-3 Ed. 2 (2008)

Photovoltaic devices - Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data

→ Définit les **Standard Test Conditions (STC)**

- Température de la cellule à tester = 25°C
- Densité de puissance incidente = 1000 W/m² = 100 mW/cm⁻²
- Distribution spectrale de type AM1.5G

→ Définit l'irradiance solaire standard AM1.5G

Remplace la norme ASTM G-173-03

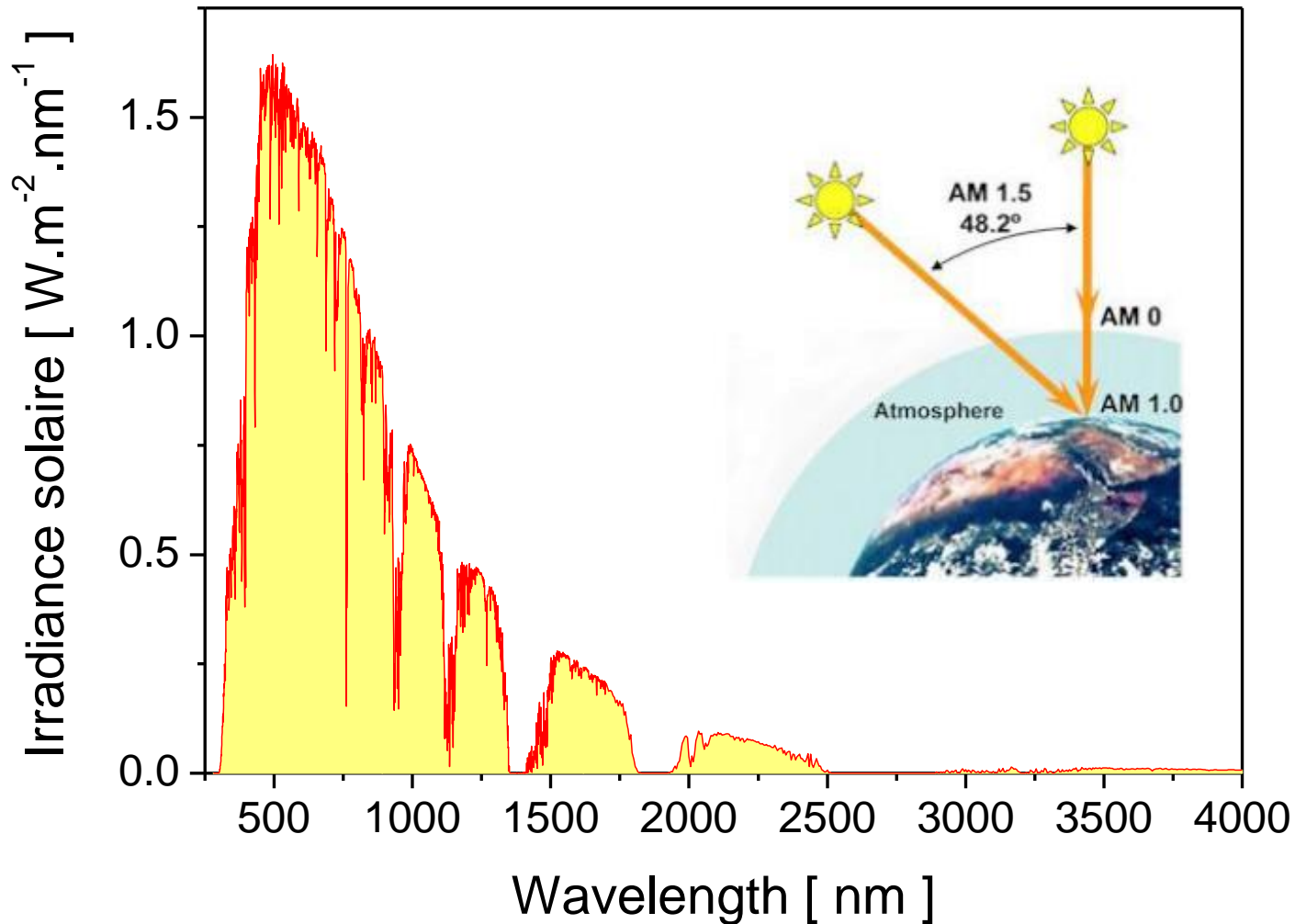
Standard de référence dans la communauté depuis 2008

- NREL, AIST, Fraunhofer ISE, ESTI
- M. Green et al., Solar Cells Efficiency Tables, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, depuis la v33
- Editorial *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92** (2008) 371

* International Electrotechnical Commission

Spectre solaire standard AM1.5G IEC 60904-3 Ed.2

Direct + diffus



Données spectrales : site du Fraunhofer-ISE

Note : IEC 60904-3 Ed.2 \cong ASTM G-173-03

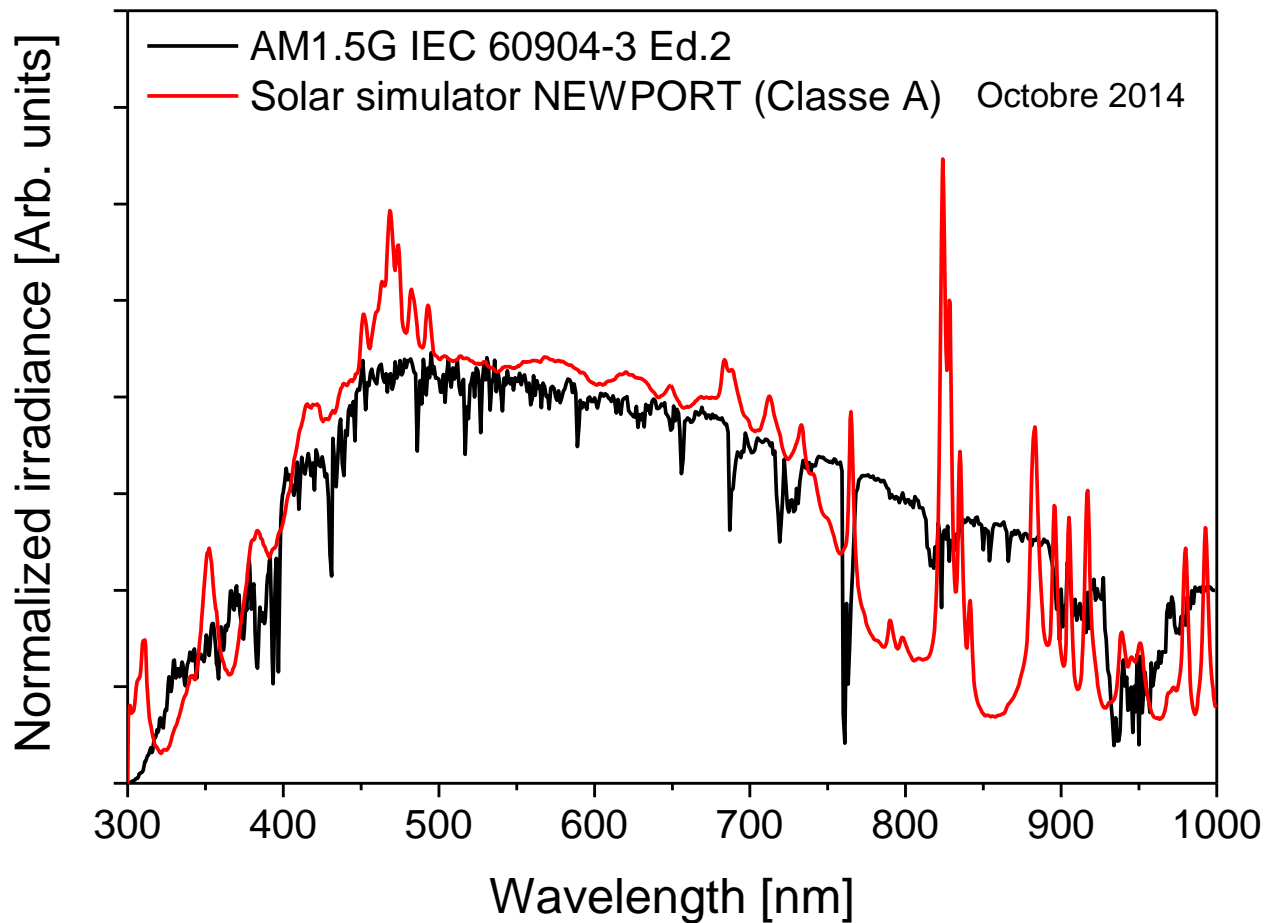


Se placer dans les conditions STC...

Problème # 1 : *le simulateur solaire*



Simulateur solaire
Newport - XLIM
(Filtre AM1.5)



Se placer dans les conditions STC...

Problème # 2 : *le photo-détecteur de calibration*

Mesure de la densité de puissance du simulateur

- **Bolomètre : sensible à la totalité du spectre**
= idéal pour fixer les 100 mW.cm^{-2} dans l'absolu
MAIS : écart spectral avec AM1.5G inconnu
- **Photodiode à semi-conducteur : largeur spectrale plus réduite**
Comment ajuster la puissance pour assurer des conditions AM1.5G sur la cellule à tester ?

Plage de sensibilité ↗ ⇒ Prise en compte d'écarts supplémentaires

⇒ Procédure de correction spectrale

Correction spectrale (*Mismatch factor*)

Objectif : Adapter l'irradiance du simulateur pour se rapprocher du spectre de référence AM1.5G **sur le domaine spectral de sensibilité de la cellule solaire à tester**

Rappel : Sensibilité $S(\lambda)$ d'une photodiode (ou cellule solaire)

$$S(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{E(\lambda)} = \frac{e\lambda}{hc} \times EQE(\lambda) \quad \text{en } A/W$$

↓ Courant délivré à λ

↑ Irradiance de la source lumineuse

Courant total délivré sous illumination :

$$I = \int S(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot d\lambda$$

Correction spectrale (*Mismatch factor*)

Objectif : Adapter l'irradiance du simulateur pour se rapprocher du spectre de référence AM1.5G **sur le domaine spectral de sensibilité de la cellule solaire à tester**

Définition du facteur de correction spectrale (Mismatch factor)

$$\frac{I_{cellule}^{simulateur}}{I_{cellule}^{AM1.5G}} = M = \frac{\int E_{AM1.5G} S_{ref} d\lambda}{\int E_{simulateur}^{norm} S_{ref} d\lambda} \times \frac{\int E_{simulateur}^{norm} S_{cellule} d\lambda}{\int E_{AM1.5G} S_{cellule} d\lambda}$$

Kroon et al., *Thin Solid Films* **403** (2002) 223
Shrotriya et al., *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 2016
Snaith, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 6513

Données nécessaires :

- Spectre du simulateur – *non absolu* ($E_{simulateur}^{norm}$)
- Spectre solaire standard AM1.5G (absolu)
- Réponse spectrale de la cellule de référence – *non absolue*
- Courant absolu certifiée $I_{ref}^{AM1.5G}$
- Réponse spectrale de la cellule à tester

Correction spectrale (*Mismatch factor*)

$$\frac{I_{cellule}^{simulateur}}{I_{cellule}^{AM1.5G}} = M = \frac{\int E_{AM1.5G} S_{ref} d\lambda}{\int E_{simulateur}^{norm} S_{ref} d\lambda} \times \frac{\int E_{simulateur}^{norm} S_{cellule} d\lambda}{\int E_{AM1.5G} S_{cellule} d\lambda}$$

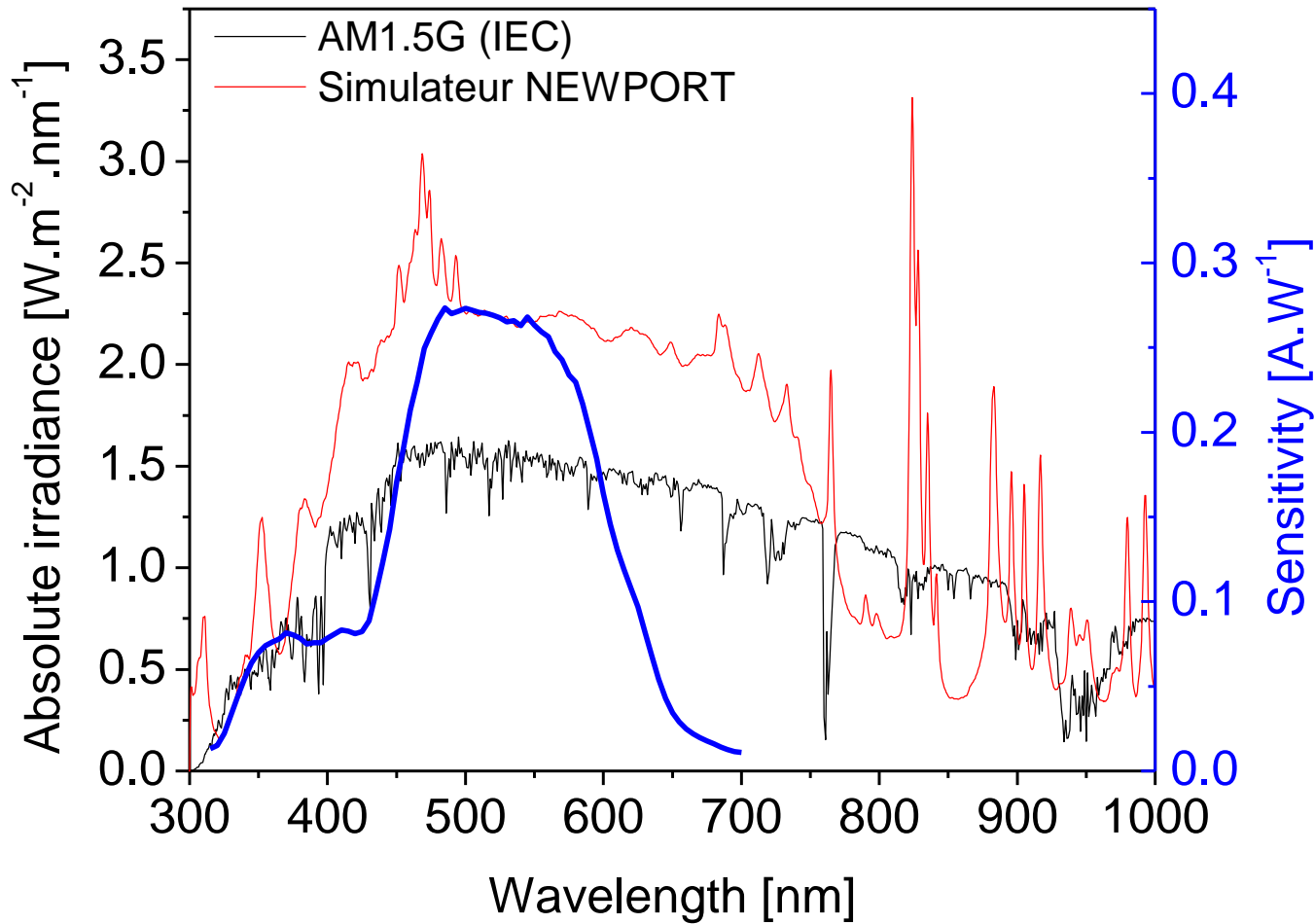
- 1) Mesure de EQE cellule à tester – **Comment ?**
- 2) Mesure de $E_{simulateur}^{norm}$
- 3) Calcul de M (= calcul d'intégrales)

⇒ Calibration de la puissance totale délivrée

$$I_{ref}^{simulateur} = \frac{I_{ref}^{AM1.5G}}{M}$$

Illustration de la correction spectrale

Puissance du simulateur réglée avec un bolomètre à 100 mW.cm^{-2}



Cellule ssDSSC
XLIM
($\text{TiO}_2/\text{D102}/\text{spiro-OmeTAD}$)

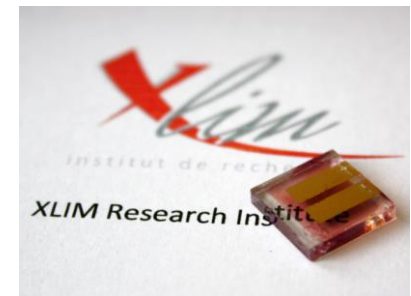


Illustration de la correction spectrale

Cellule ssDSSC XLIM (TiO₂/D102/spiro-OmeTAD)



Flux de photons sur la cellule >> Flux de photons sous AM1.5G

	Sans correction spectrale	Avec correction spectrale
Jsc [mA.cm ⁻²]	11.6	9.3
Voc [mV]	745	740
FF	0.61	0.61
η [%]	5.3	4.2

M = 1.25*

* Cellule
référence
non filtrée

$J_{SC} > J_{SC}^{EQE}$

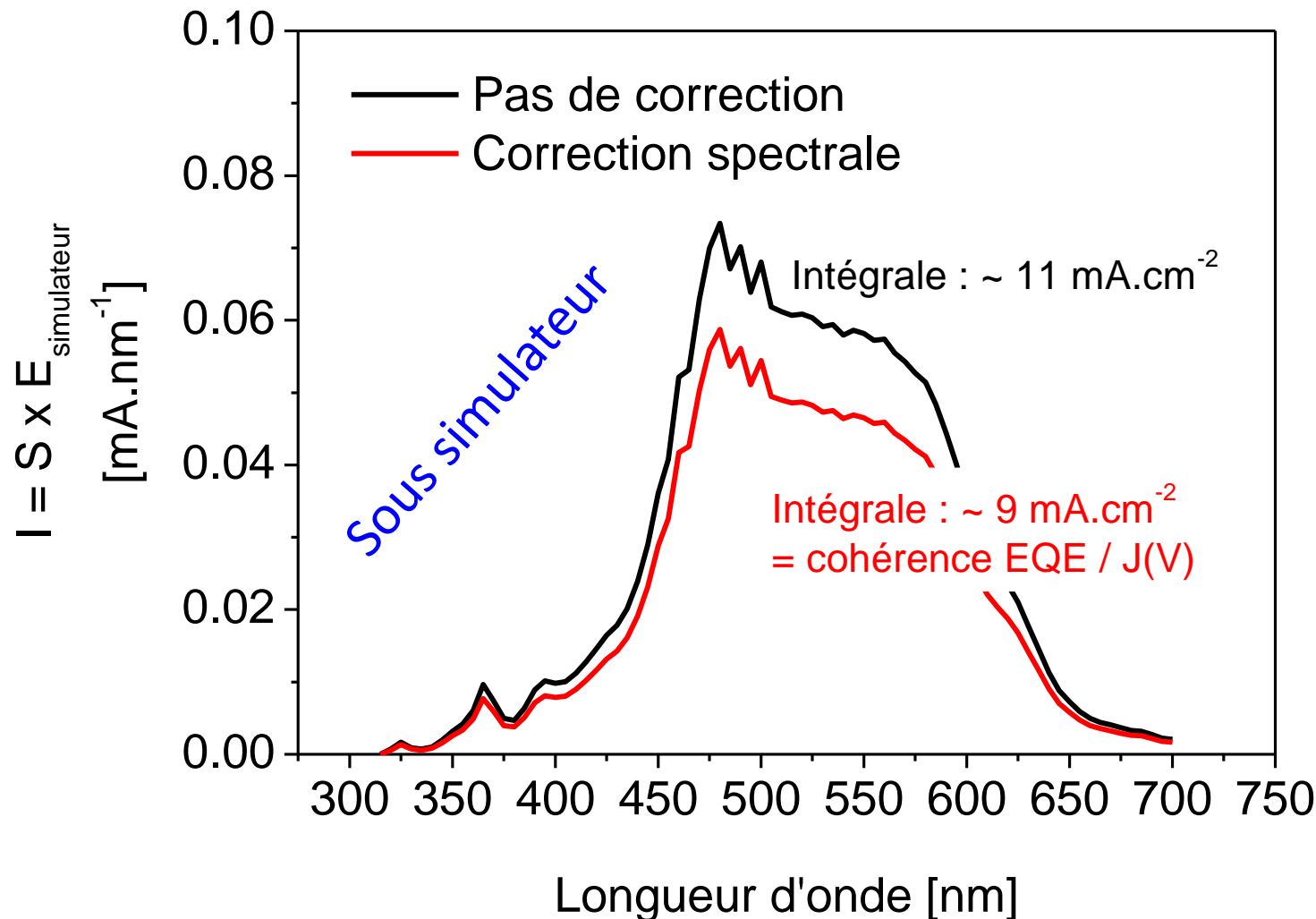
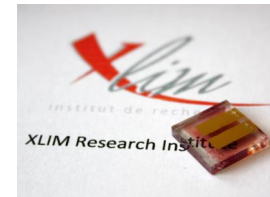
> État de l'art sur ce système (4.1 -4.2%) !!

Schmidte-Mende et al., *Adv. Mater.* **17** (2005) 813

Melhem et al., *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 908

Illustration de la correction spectrale

Cellule ssDSSC XLIM (TiO₂/D102/spiro-OmeTAD)



Cellule de référence

- Calibrée et certifiée – souvent Si ou GaAs (*procédure normalisée*)
- Géométries similaires pour cellules à tester/référence
- **Plage de sensibilité équivalente** à celle de la cellule à tester
Minimise l'erreur de calibration !!! (= M proche de 1)

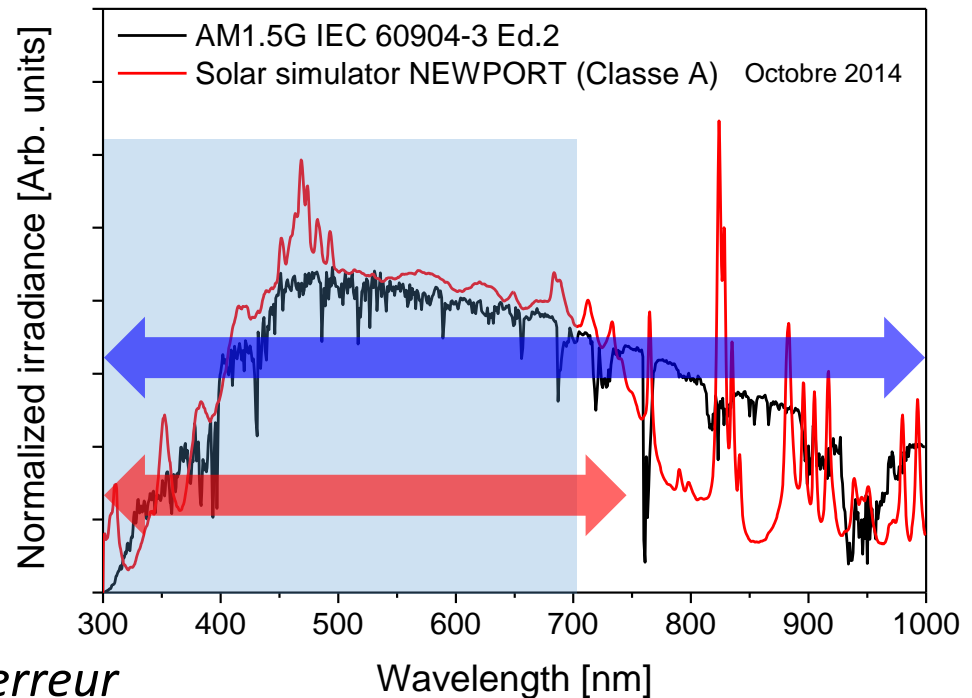
Exemple : Couche active
absorbe < 700 nm

Cellule certifiée Si

Cellule certifiée Si filtrée (KG5)

Cellule Si

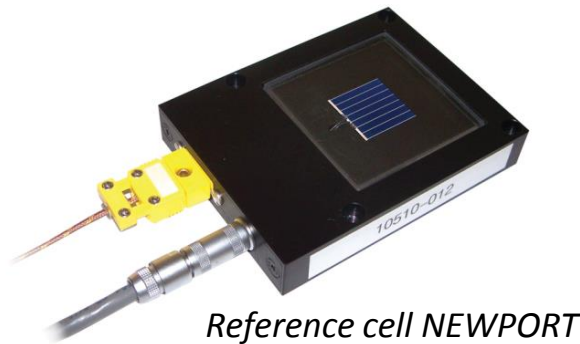
➔ *Introduction d'une erreur
inutile dans la calibration*



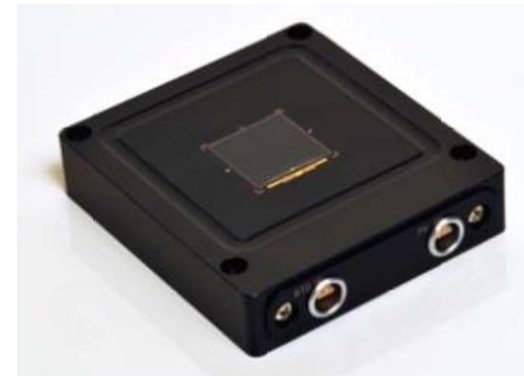
Cellule de référence

Filter	KG5-filtered Silicon Reference	Unfiltered Silicon Reference
Device type		
P3HT:PC ₆₀ BM	0.999	0.904
SDSC-Yellow	1.034	0.934
SDSC-Red	1.006	0.903
Polymer-Oxide	1.003	0.906
Electrolyte DSC (N719)	0.997	0.901

Snaith, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 6513



Reference cell NEWPORT



Reference cell Fraunhofer-ISE

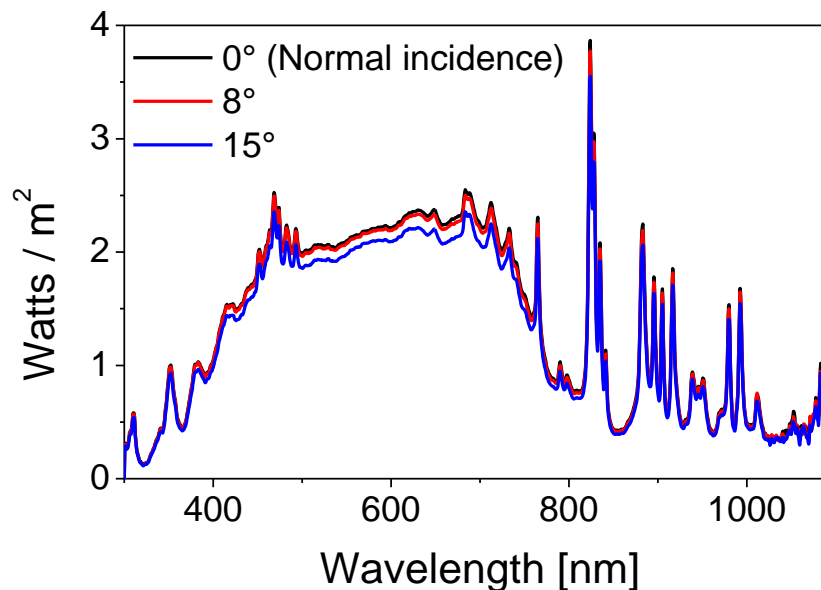
Spectre du simulateur solaire (*non absolu*)

$$E_{simulateur}^{norm}(\lambda)$$

- Evolue au cours du temps : mesure périodique nécessaire
- Dans les conditions de la caractérisation

Des solutions commerciales abordables existent :
Spectroradiomètres UV-VIS-NIR fibrés calibrés

Exemple : Stellarnet (USA) BlackComet (distribué en France par Laser 2000)



Spectre du simulateur solaire (*non absolu*)

Article comparatif et influence de la mesure sur M

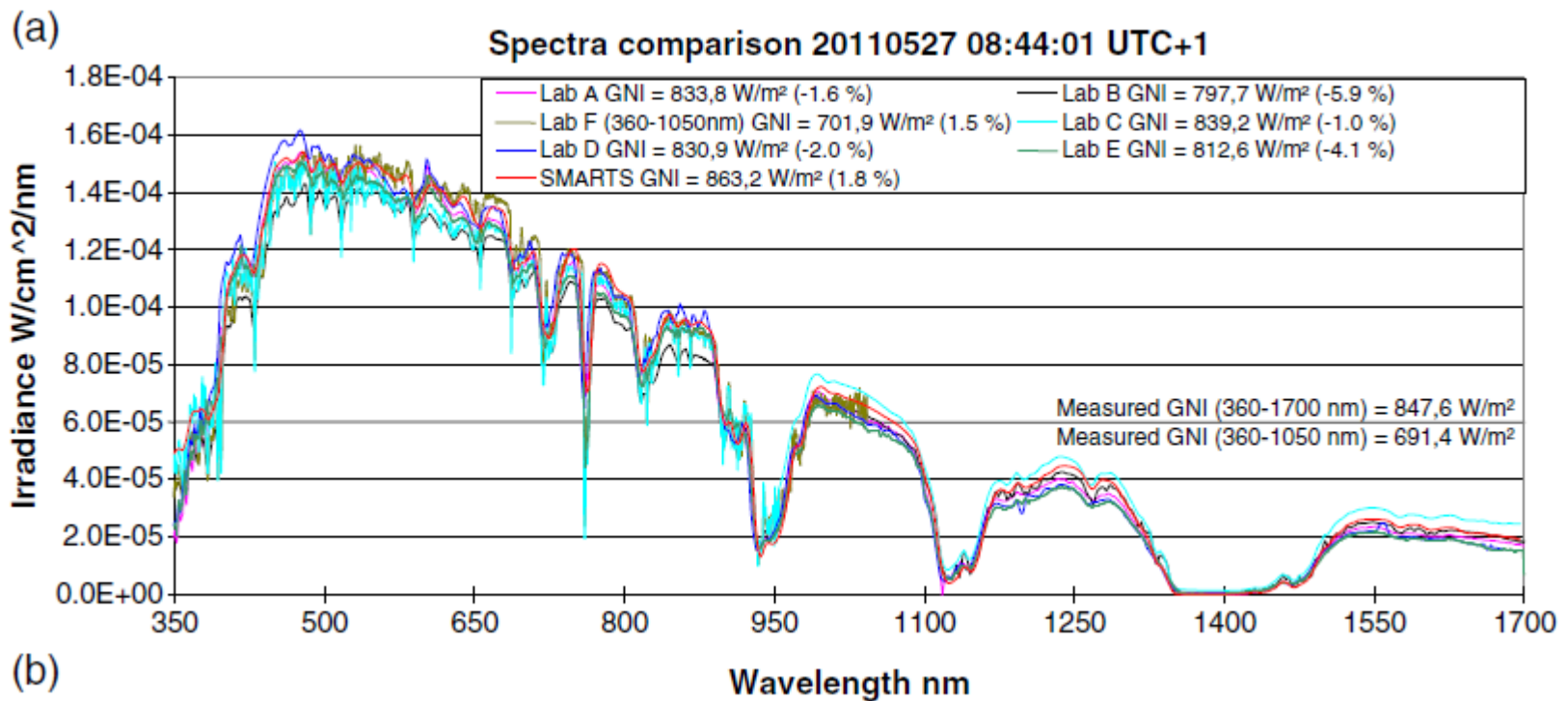
Galleano et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **22** (2014) 1128

Laboratory	Spectroradiometer	Detectors technology	Wavelength (nm)	Calibration chain
SUPSI	Avantes AvaSpec USB2	3-CHs Si+InGaAs CCD array	240–1900	In-house with calibrated standard lamp
JRC	Optronic Lab OL 750	1-CH Si, PbS sandwich	350–2500	In-house with calibrated standard lamp
ENEA	StellarNet EPR2000NIR, EPP2000UV	2-CHs Si+InGaAs CCD array	250–1700	Accredited calibration lab
UniRoma	EKO MS-710, MS-712	Si and InGaAs CCD Array	350–1700	Factory calibrated
RSE	StellarNet EPR2000NIR, EPP2000UV	2-CHs Si + InGaAs CCD array	250–1700	Accredited calibration lab
ENEL	Avantes AvaSpec USB2	2-CHs Si + InGaAs CCD array	250–1700	Accredited calibration lab

Spectre du simulateur solaire (*non absolu*)

Article comparatif et influence de la mesure sur M

Galleano et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **22** (2014) 1128



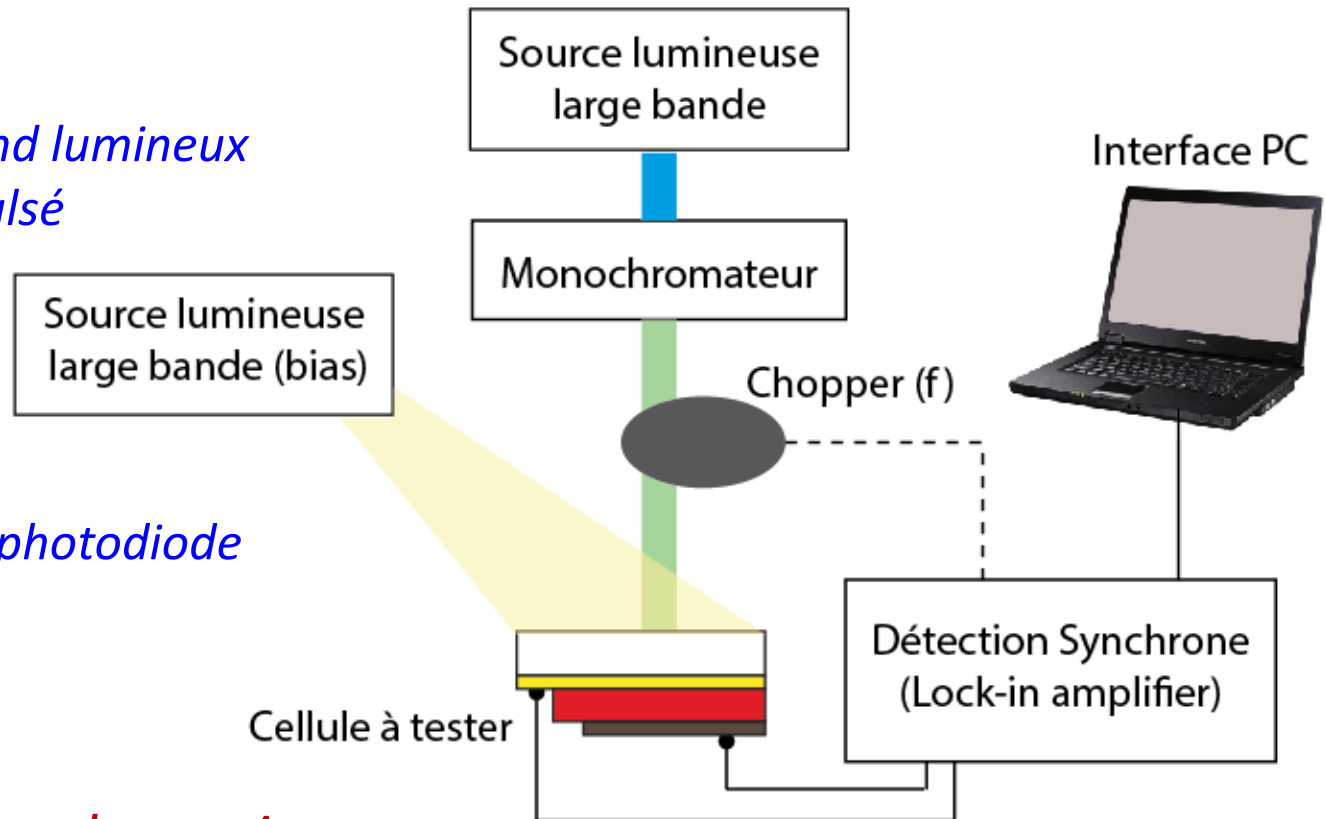
Bonnes pratiques : $\Delta M \leq 2\%$

Mesure de réponses spectrales - EQE

- Procédure standardisée : IEC 60904-8
- Doit refléter la réponse de la cellule en conditions de fonctionnement = sous 100 mW.cm^{-2} / AM1.5G

Superposition fond lumineux continu + spot pulsé

Calibration avec photodiode certifiée



Peu répandu dans la pratique...

Mesure de réponses spectrales – EQE

Principales sources d'erreur...

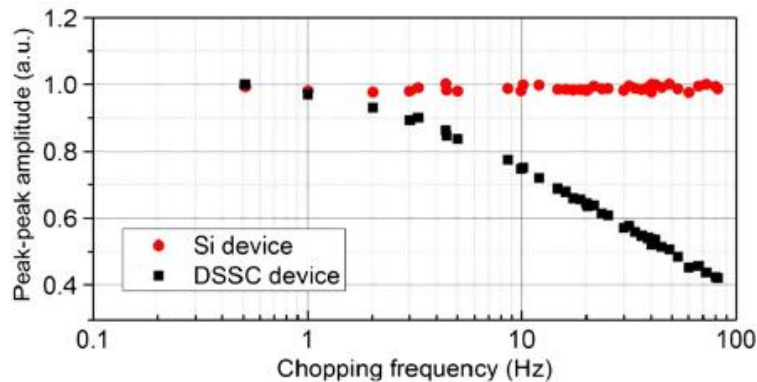
- Pas de source lumineuse superposée

$P_{lumineuse}^{EQE}(\lambda) \ll P_{lumineuse}^{AM1.5G} \Rightarrow$ Régimes de fonctionnement différents

Si $J_{SC} = f(P_{incidente})$ non linéaire : pas de corrélation $J_{SC}^{exp} / J_{SC}^{EQE}$

- Temps de réponse faibles : influence de $f_{modulation}$

Exemple : DSSC Bardizza et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* (2014), doi : 10.1002/pip.2558



EQE non représentatif de la cellule en fonctionnement sous AM1.5G

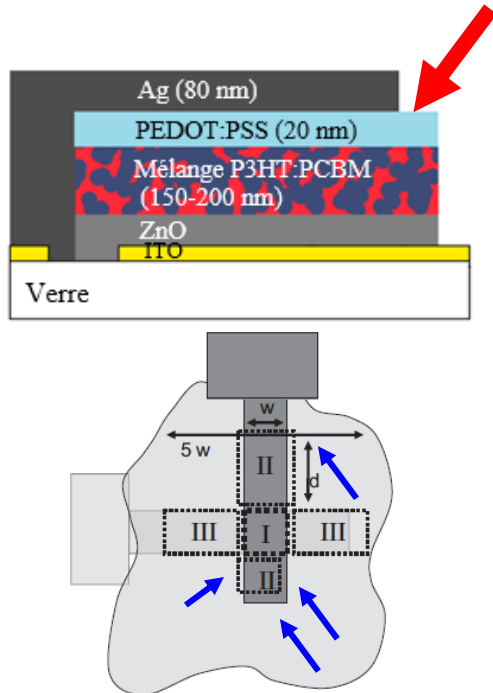
\Rightarrow Bancs de mesures en continu (DC)

Problématique de la surface active

Echelle labo : problème **majeur** et **récurrent** $S_{active} < 1 - 10 \text{ cm}^2$

Problématique du design
(OPV surtout, pérovskites ?)

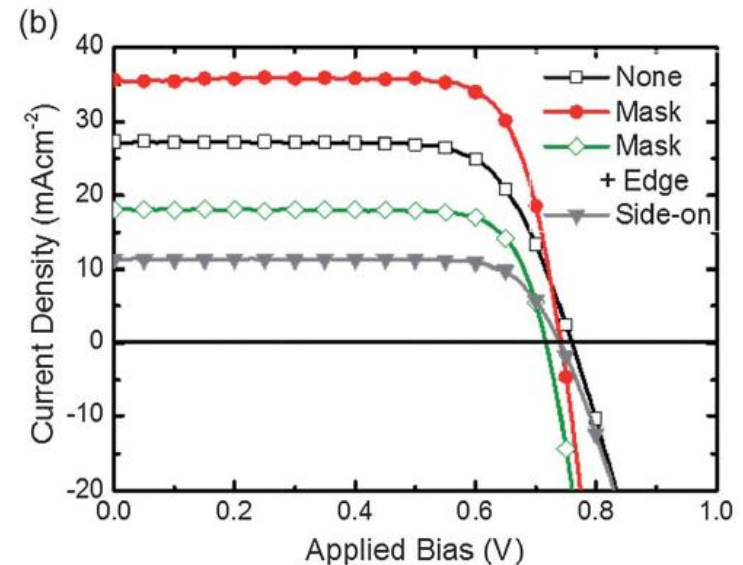
Structures inverses : interfaces (σ élevée)



Cravino et al., *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 3906

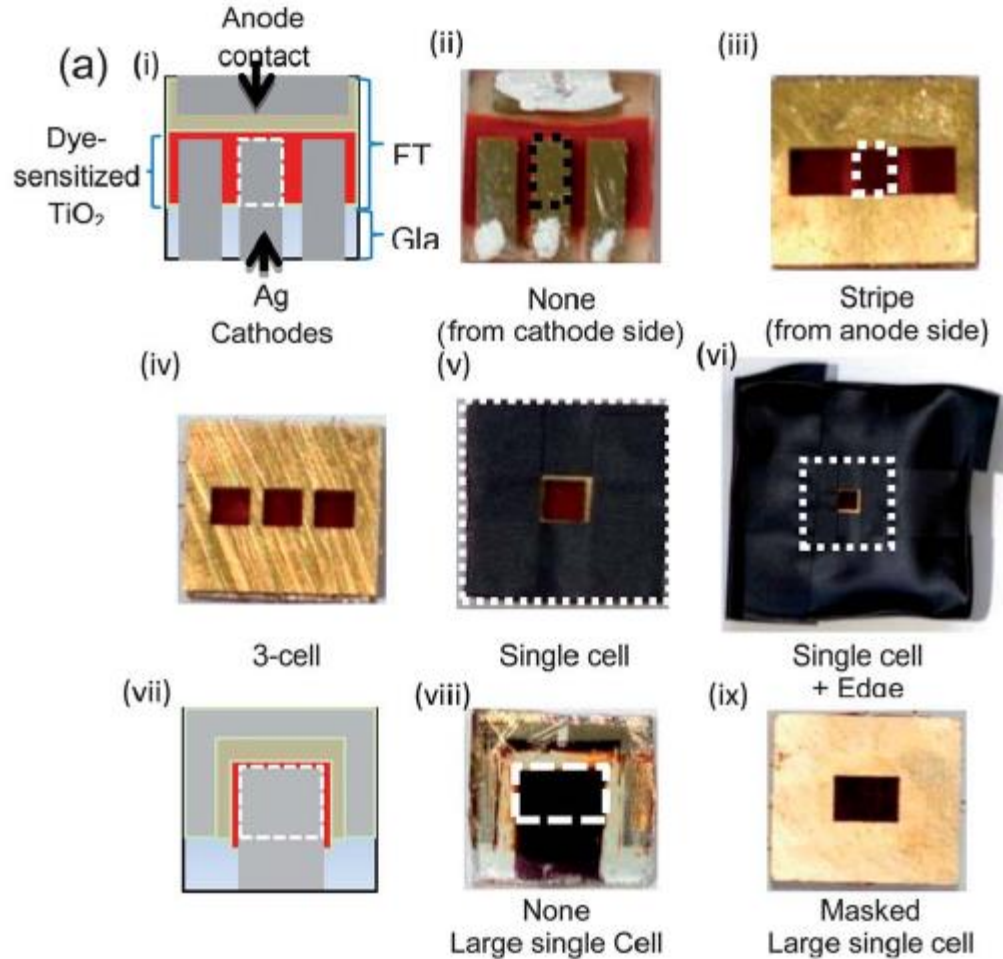
Kim et al., *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 133131

Problématique du masquage
(toutes filières)



Snaith, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 6513

Problématique de la surface active



Snaith, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6513

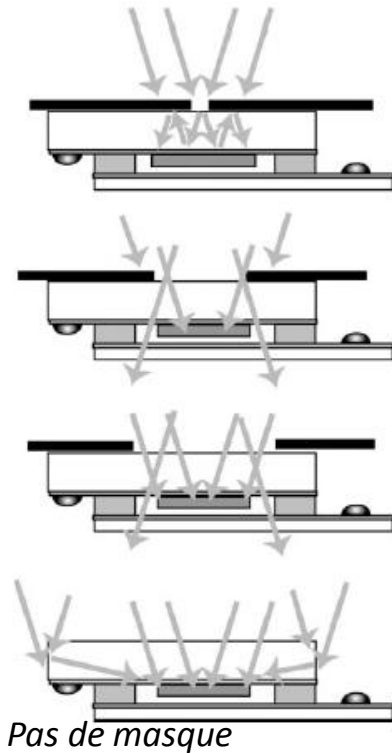
Problématique de la surface active

Cell Type	Masking configuration	$J_{sc}(mAcm^{-2})$	Efficiency (%)	$V_{oc}(V)$	FF	Area(cm^2)	Effective area (cm^2)
Electrolyte DSC	None	27.29	14.96	0.76	0.72	0.283	0.428
	Mask	35.65	20.55	0.74	0.77	0.108	0.213
	Mask + E	18.04	10.21	0.72	0.78	0.108	0.108
	On-side	11.32	6.57	0.74	0.78	0.283	0.178
Solid-state DSC with Spiro-OMeTAD	None	8.12	3.94	0.79	0.61	0.12	0.136
	Stripe	7.51	3.72	0.8	0.61	0.12	0.126
	Stripe + E	7.46	3.64	0.8	0.61	0.12	0.125
	Single Cell	7.43	3.59	0.8	0.60	0.12	0.125
	Single Cell + E	7.15	3.47	0.79	0.61	0.12	0.120
	None (after)	8.15	3.96	0.82	0.59	0.12	0.137
	Solid-state DSC with Spiro-OMeTAD and PEDOT:PSS	None	31.05	8.94	0.84	0.34	0.12
Solid-state DSC with P3HT	Stripe	22.11	6.29	0.81	0.35	0.12	0.46
	3 Cell	18.63	5.37	0.81	0.36	0.12	0.39
	Single Cell	11.10	4.33	0.80	0.49	0.12	0.23
	Single Cell + E	5.72	2.03	0.73	0.48	0.12	0.12
Solid-state DSC with P3HT	None + E	9.62	3.46	0.84	0.43	0.108	0.317
	Stripe + E	7.85	2.61	0.86	0.39	0.108	0.258
	3 cells + E	7.45	2.59	0.8	0.43	0.034	0.077
	Single Cell + E	3.28	1.53	0.8	0.58	0.034	0.034
Bulk Heterojunction P3HT:PC ₆₀ BM	None	8.42	2.34	0.53	0.52	0.12	0.170
	Stripe	7.57	2.07	0.51	0.54	0.12	0.153
	Stripe + E	7.21	1.92	0.51	0.52	0.12	0.145
	Single Cell	6.19	1.62	0.50	0.52	0.12	0.125
	Single Cell + E	5.95	1.50	0.49	0.52	0.12	0.120

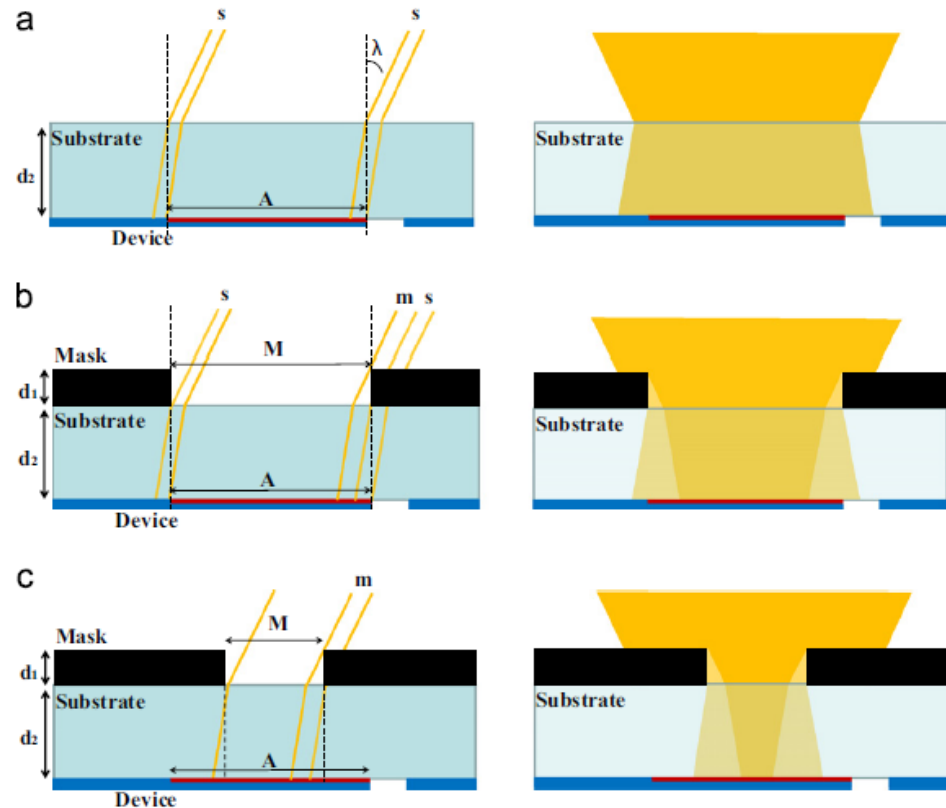
Snaith, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 6513

Problématique de la surface active

Cellules DSSC



Cellules OPV



Norme IEC : surface active définie par un masque

Ito et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **14** (2006) 589

Gevorgyan et al, *SOLMAT* **110** (2013) 24

⇒ Quel Masque ????

⇒ Position sous simulateur ??

Problématique de la surface active

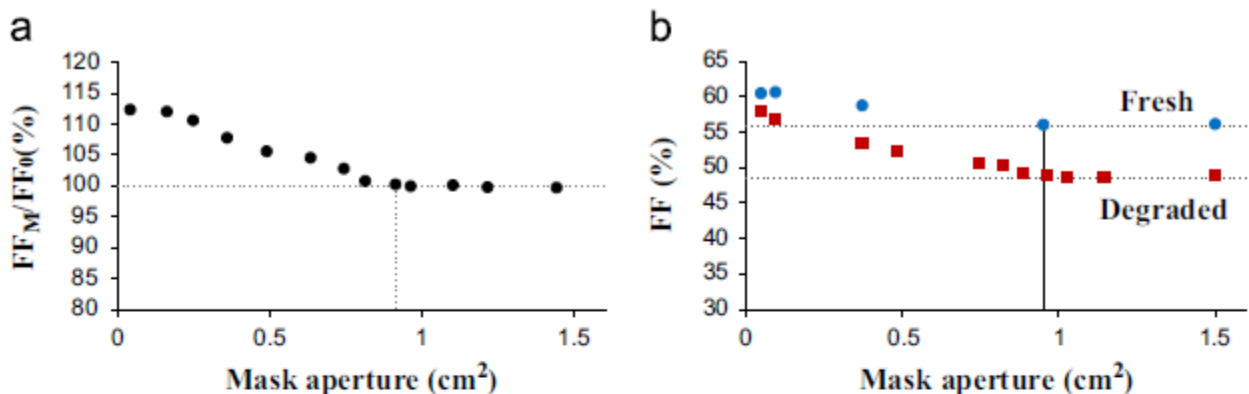


Fig. 14. FF of the device versus the mask aperture area normalized to the values of measurements without mask (a) and comparison of FF for freshly prepared and degraded devices (b).

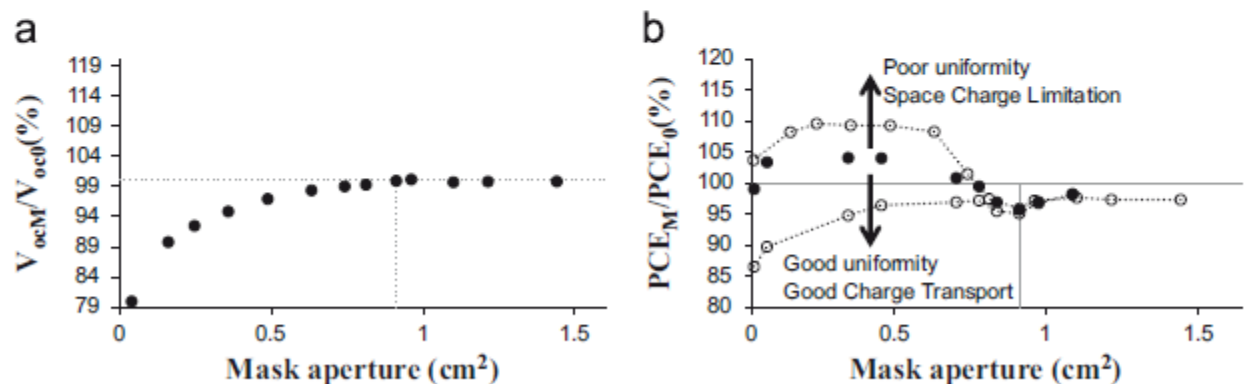


Fig. 15. The ratio of V_{OC} and PCE for masked and no-mask devices versus the masking aperture area for device with active area size of 0.91 cm^2 . The arrows in the PCE plot demonstrate the shift of the data to lower or higher values with different properties of devices.

Gevorgyan et al, *SOLMAT* 110 (2013) 24

Conclusions

- La **caractérisation PV est délicate** et nécessite un **investissement**

Un mal nécessaire pour la crédibilité des filières (émergentes)

- Les **bonnes pratiques** inspirées des standards peuvent **largement limiter la dispersion des paramètres** mesurés

Correction spectrale, utilisation d'un masque

- **Initiative de « La Valise Nanorgasol »**



Valise comportant spectromètre, solarimètre, 2 cellules témoins, protocole de correction spectrale...

- + *Tour de France prévu première moitié 2015 dans les labos*

Contact : johann.boucle@unilim.fr / guillaume.wantz@enscbp.fr

Remerciements

❑ Comité « Valise Nanorgasol »

G. Wantz, JJ. Simon, J. Faure-Vincent, R. Demadrille

C. Dagrón-Lartigau, L. Hirsh (GDR)



❑ C. Arrivée, DISASOLAR

