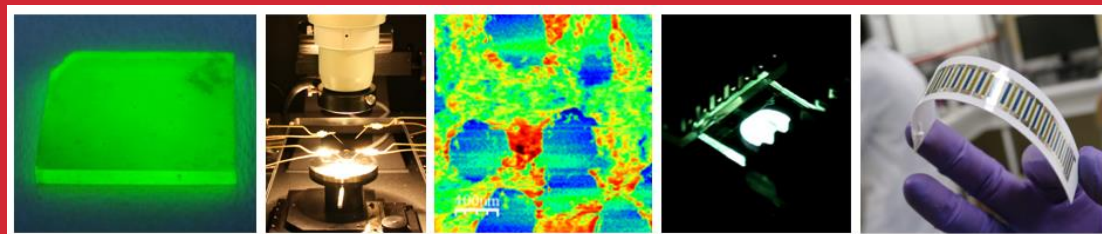




CNRS UMR 7252 / Université de Limoges



Métrologie PV - VALISE NANORGASOL

Premier retour sur expérience

Johann Bouclé

Maître de Conférences, HDR

Electronique Imprimée pour les Télécoms et l'Énergie (ELITE)

johann.boucle@unilim.fr ; +33 5 87 50 67 62

www.xlim.fr





- Rappel du contexte et des objectifs
- Premiers résultats
- Conclusion / discussion / échanges



Constats récurrents dans la littérature

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

Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of Making Bad Cells Look Good

Jeffrey A. Christians^{†‡}, Joseph S. Manser^{†‡}, and Prashant V. Kamat^{†‡§}

[†]Radiation Laboratory, [‡]Department of Chemical and Biomolecular Engineering, and [§]Department of Chemistry and Biochemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556, United States

Christians et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 852



Métrologie des cellules PV de 3^{ème} génération

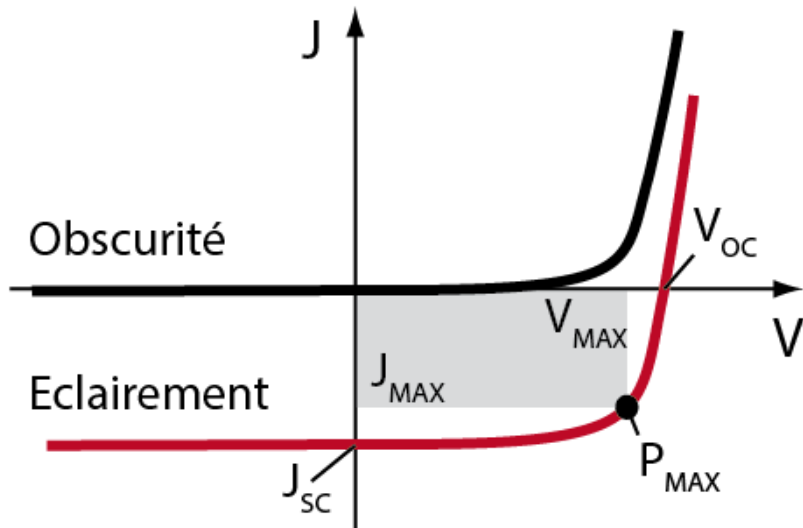
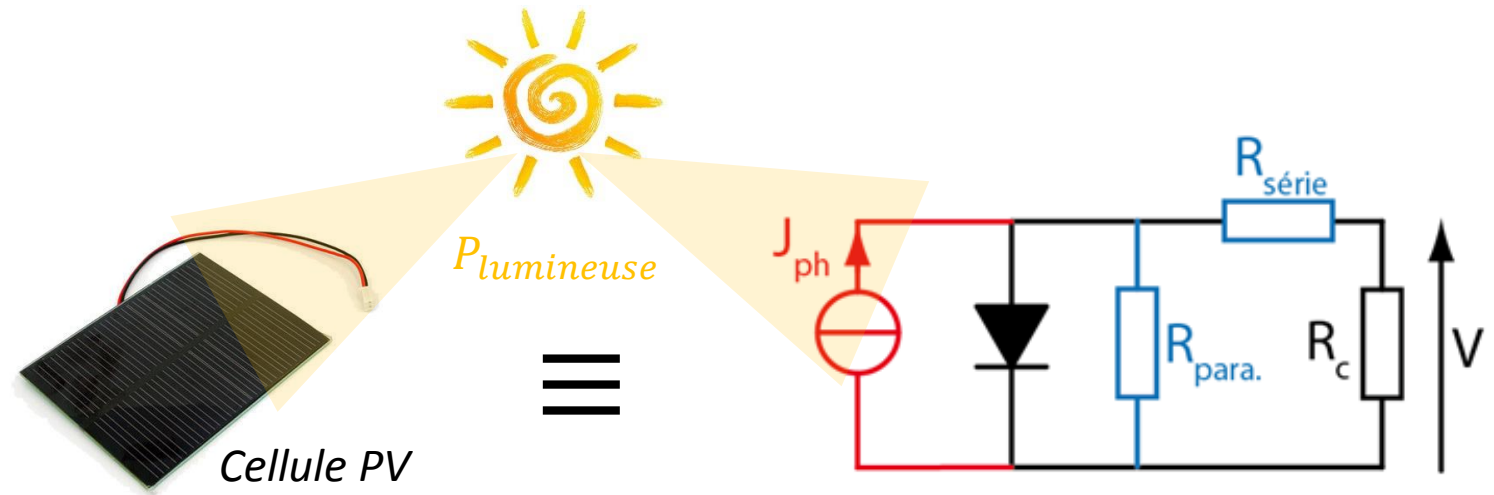
Mesure parfois problématique du rendement de conversion de puissance (PCE)

- Dispositifs à l'échelle du laboratoire
- « Petites » surfaces actives ($\ll 1\text{cm}^2$) *Encore souvent : $0.0X\text{ cm}^2$*
- Phénomènes d'hystérèse (cellules pérovskites...)
- Course aux rendements (*publications à forts impacts*)



Back to basics

Performances globales évaluées via une courbe J(V) sous illumination



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

V_{oc} : Tension de circuit ouvert

FF : Facteur de forme

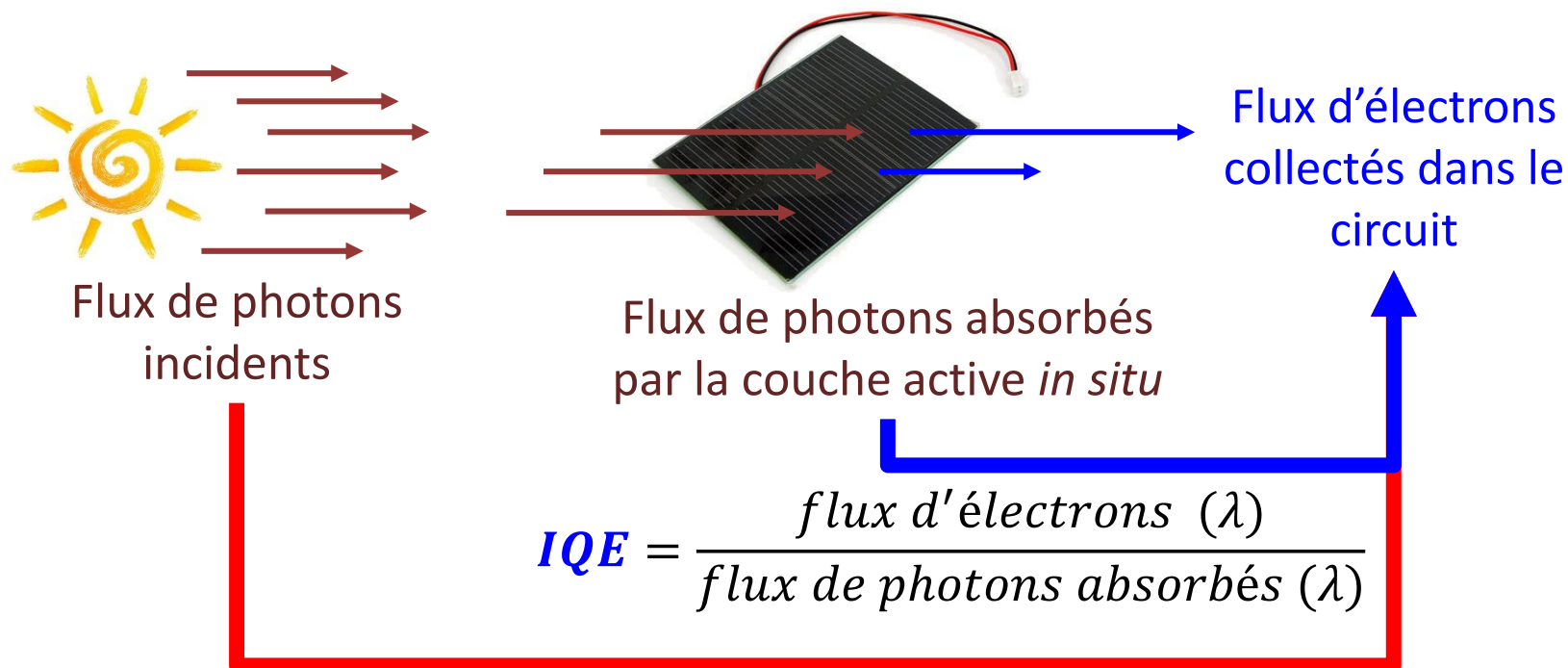
$$FF = \frac{V_{MAX} \cdot J_{MAX}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

η : Rendement de conversion de puissance

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

Back to basics

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



EQE : External quantum efficiency
IQE : Internal quantum efficiency

$$IQE = \frac{\text{flux d'électrons } (\lambda)}{\text{flux de photons absorbés } (\lambda)}$$

$$EQE = IPCE = \frac{\text{flux d'électrons } (\lambda)}{\text{flux de photons incidents } (\lambda)}$$

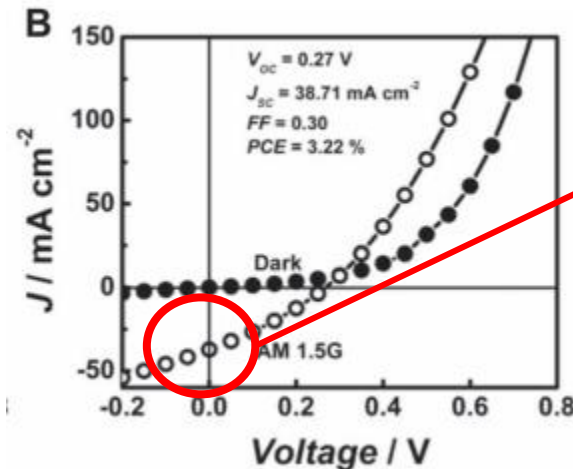
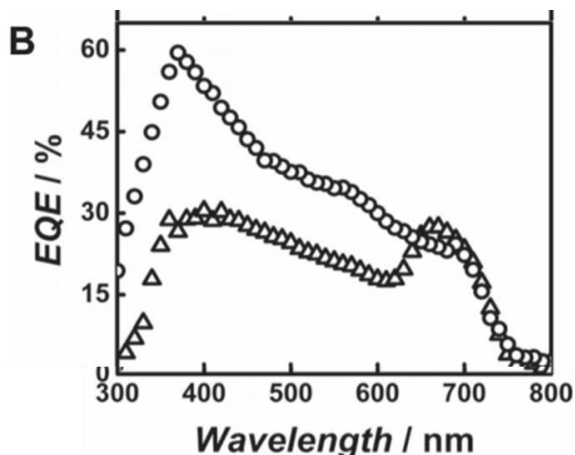
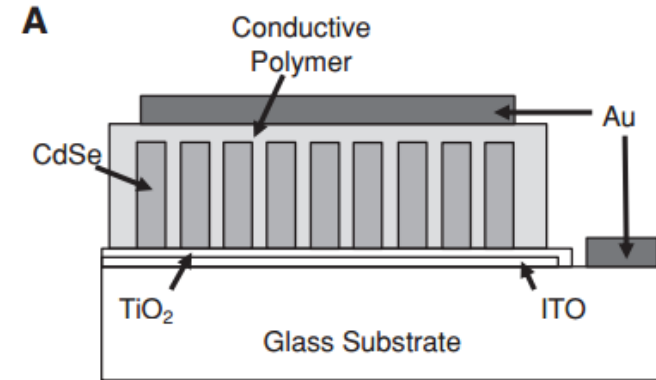
$$J_{SC}^{EQE} = e \int_{\lambda} b(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot d\lambda$$

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

Quelques indices à ne pas négliger...

➤ Désaccord entre J_{SC}^{exp} et J_{SC}^{EQE}

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



Courant de **38 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

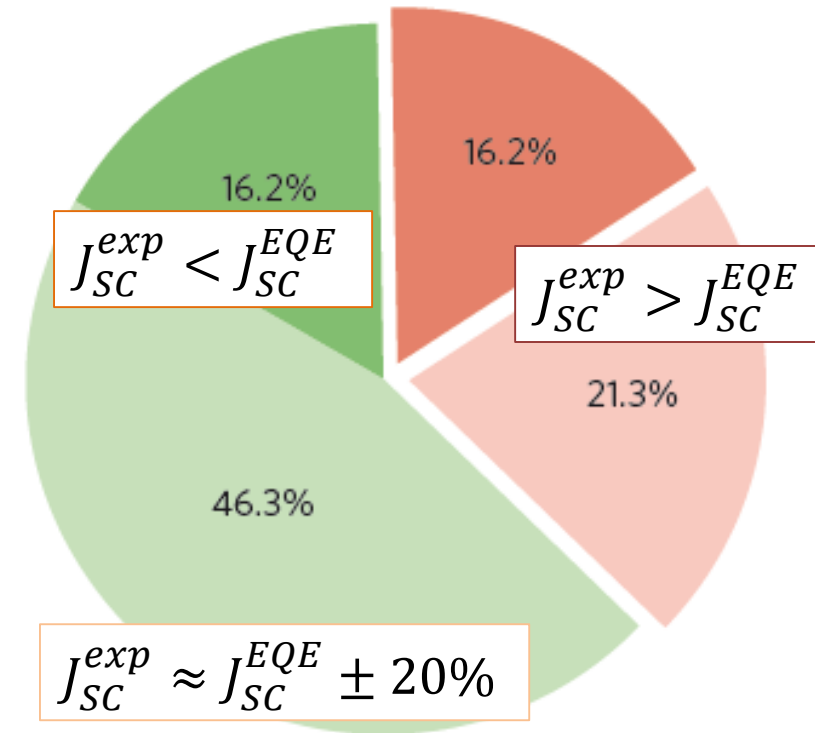


Constats récurrents dans la littérature

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

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



- Measured J_{SC} smaller than calculated J_{SC}
- Within the discrepancy threshold
- Exceeding the threshold, less than ten citations
- Exceeding the threshold, more than ten citations

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
- Problèmes de **stabilité** – conditions stationnaires (hystérèse)

Exemples plus détaillés à consulter :

<https://hal-unilim.archives-ouvertes.fr/hal-01213748>

Objectifs du projet « VALISE NANORGASOL »

Action initiée en 2014

Comité « Valise » : J. Bouclé (XLIM), J-J. Simon (IM2NP), G. Wantz (IMS)
+ soutien du GDR Electronique Organique (L. Hirsch, IMS)



Pourquoi ?

- ✓ Pour sensibiliser
- ✓ Pour suggérer de bonnes pratiques
- ✓ Pour échanger

Comment ?

- ✓ Mise à disposition d'équipements de métrologie
- ✓ Circulation de cellules solaires « références »
- ✓ Tour de France des laboratoires

Contenu et procédures de la valise

- ✓ Spectromètre fibré **BLACK COMET** (Stellar Net / Laser 2000)
- ✓ Détecteur (solarimètre) **RG100** (Si polycristallin, SOLEMS)
- ✓ Cellule a-Si (12x12mm) SOLEMS + thermocouple
- ✓ Ordinateur + manuel d'utilisation valise

Grandeurs caractérisées :

- 1) Spectre d'émission du simulateur
- 2) Performances PV : « Maison » vs Valise

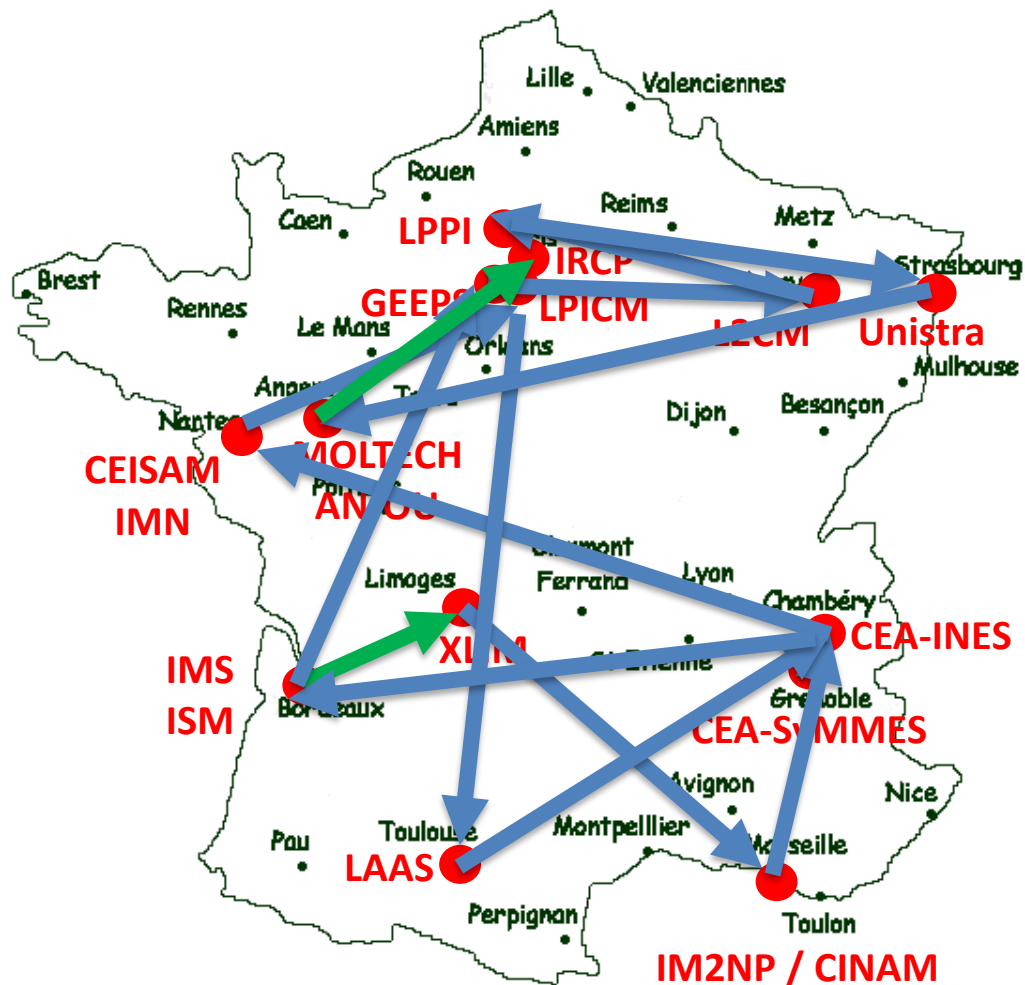
Protocole VALISE de calcul du facteur de mismatch M
+ calibration du simulateur

- 3) Spectre IPCE (facultatif)



Tour de France...

- Initialement : 2 semaines / labo
- Frais d'envoi à la charge des labos



Environ 15 étapes réalisées entre
Juin 2017 et Juin 2018



~ 10 jeux de données comparables

Valise toujours disponible...

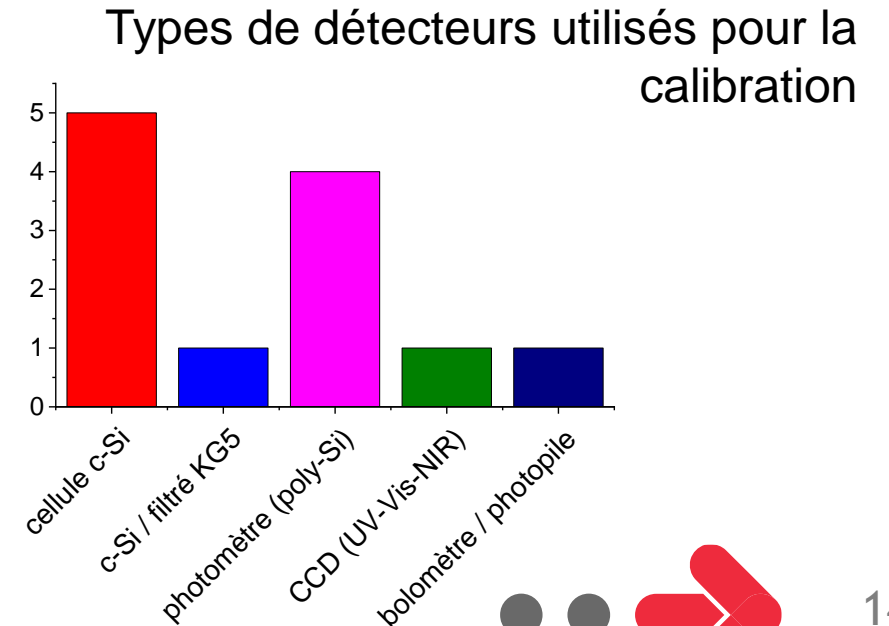
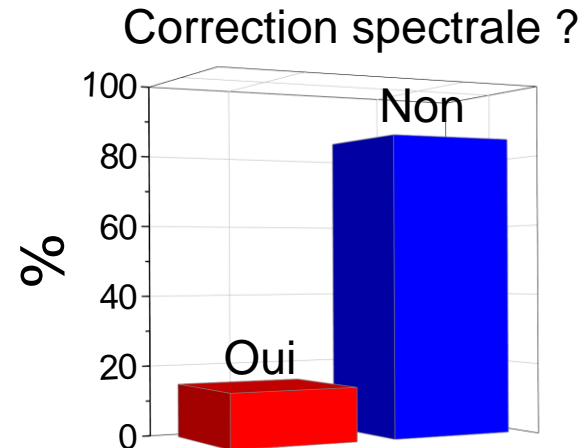
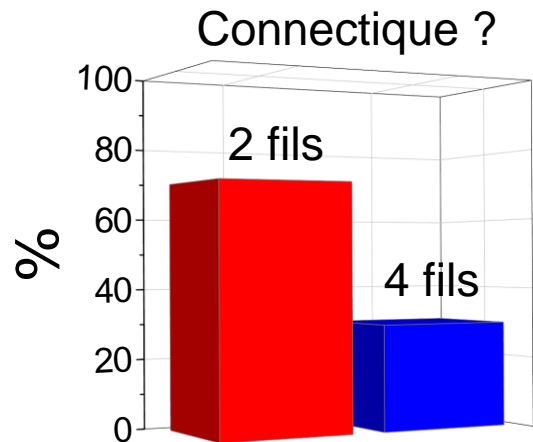
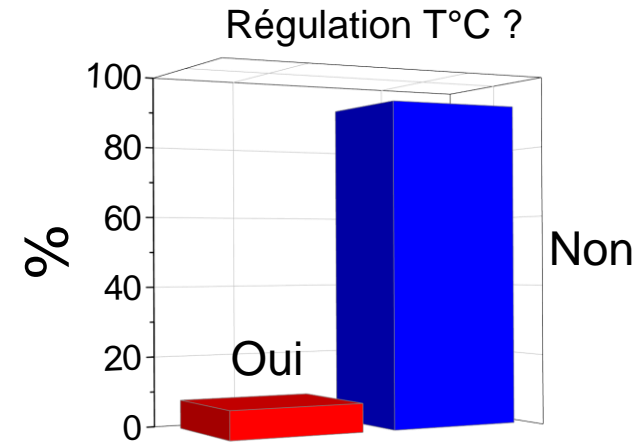
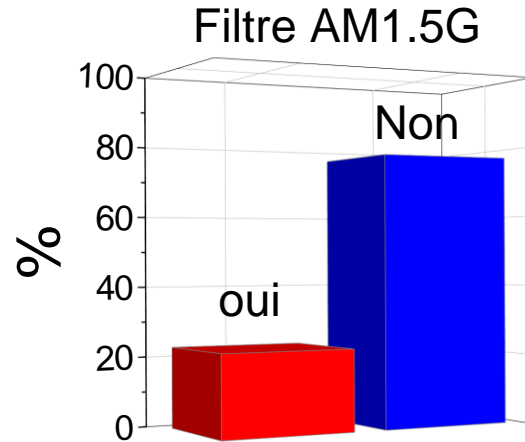
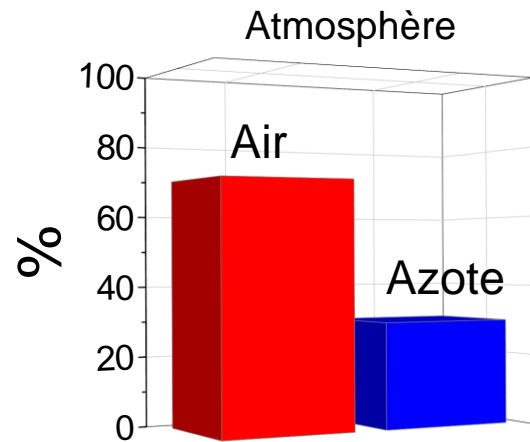
Contact : johann.boucle@unilim.fr



- Rappel du contexte et des objectifs
- **Premiers résultats**
- Conclusion / discussion / échanges



Dispersion des configurations testées

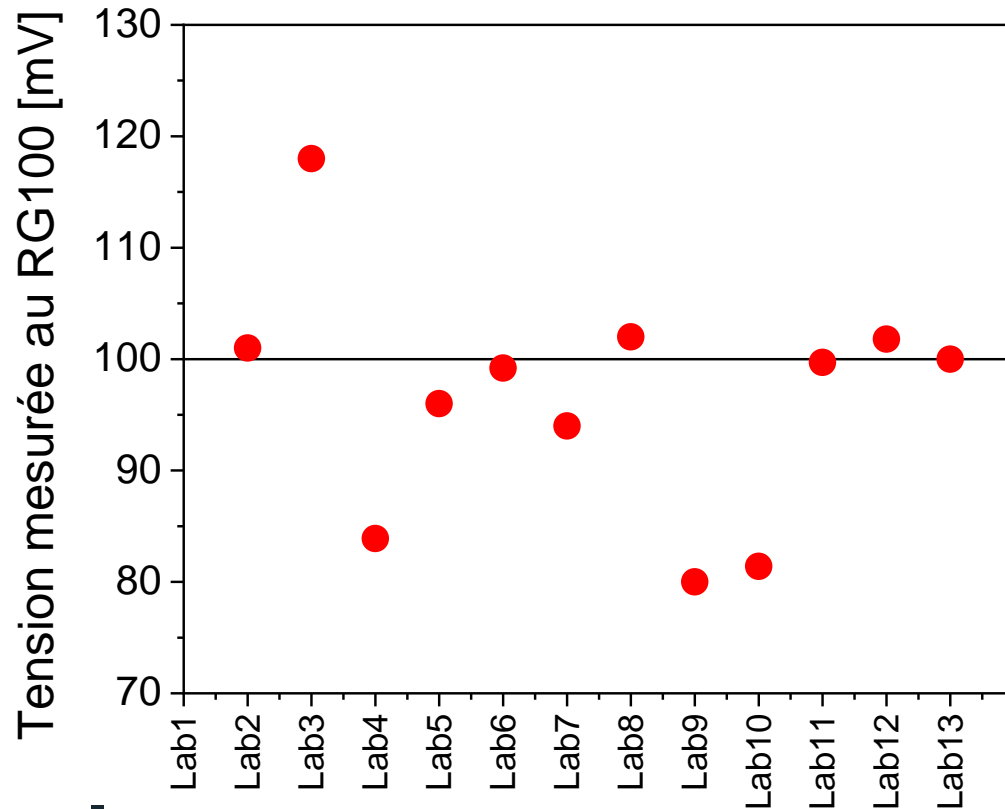




Calibrations « maison » des simulateurs

Chacun met en marche son simulateur et le calibre pour viser 100 mW.cm^{-2}

+ Mesure de la densité de puissance obtenue au RG100

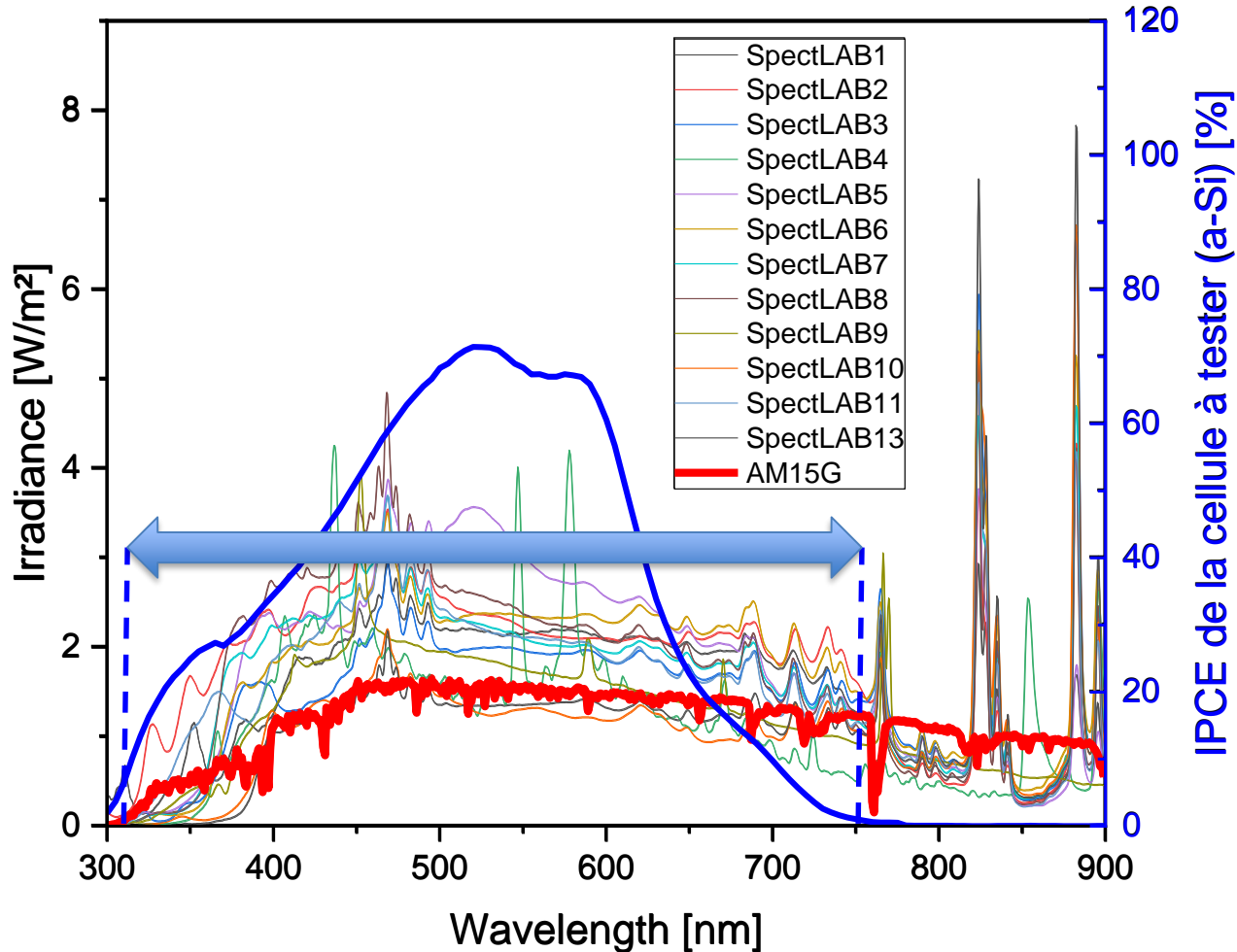


= 100 mW/cm^2 si AM1.5G

Des différences, mais pas interprétable directement...



Irradiance des simulateurs solaires à 100 mW.cm⁻²(?)



Grosses différences de calibration

- Influence du détecteur utilisé
- Influence du type de simulateur

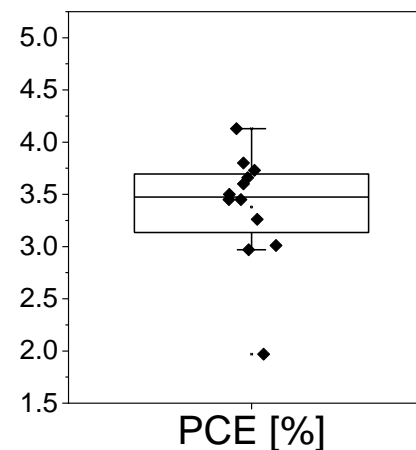
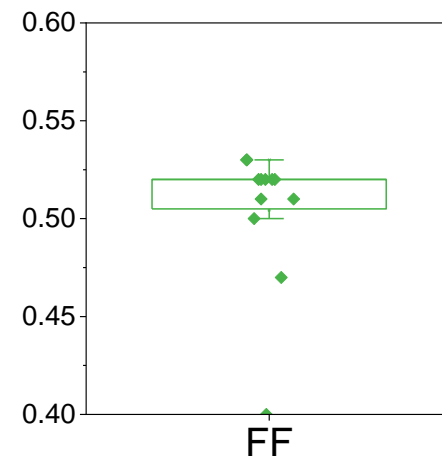
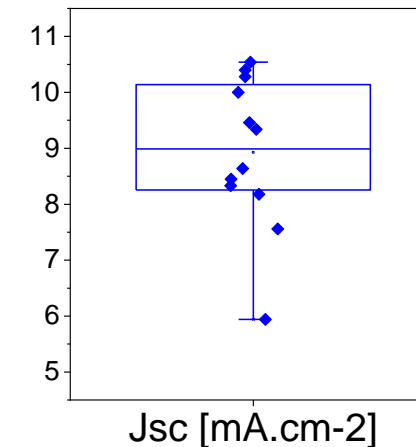
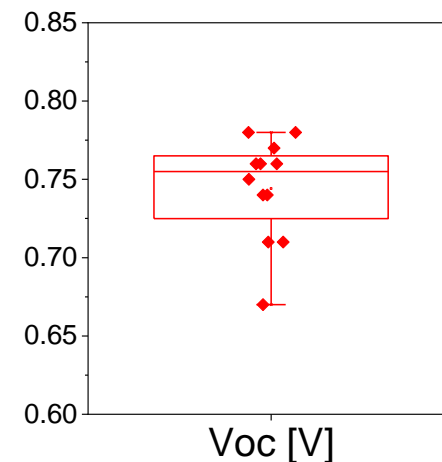
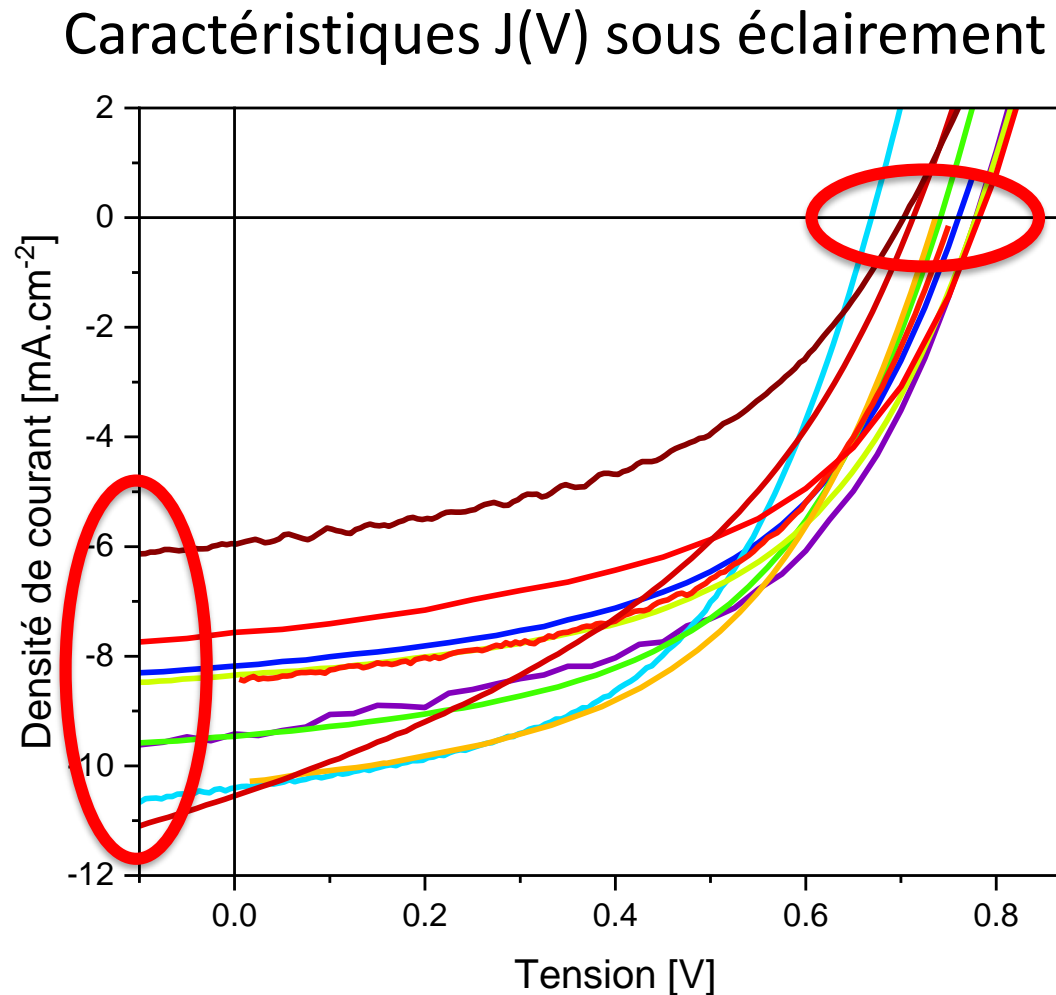
C'est grave...ou pas ?

- Plage de sensibilité de la cellule à caractériser : cellule a-Si

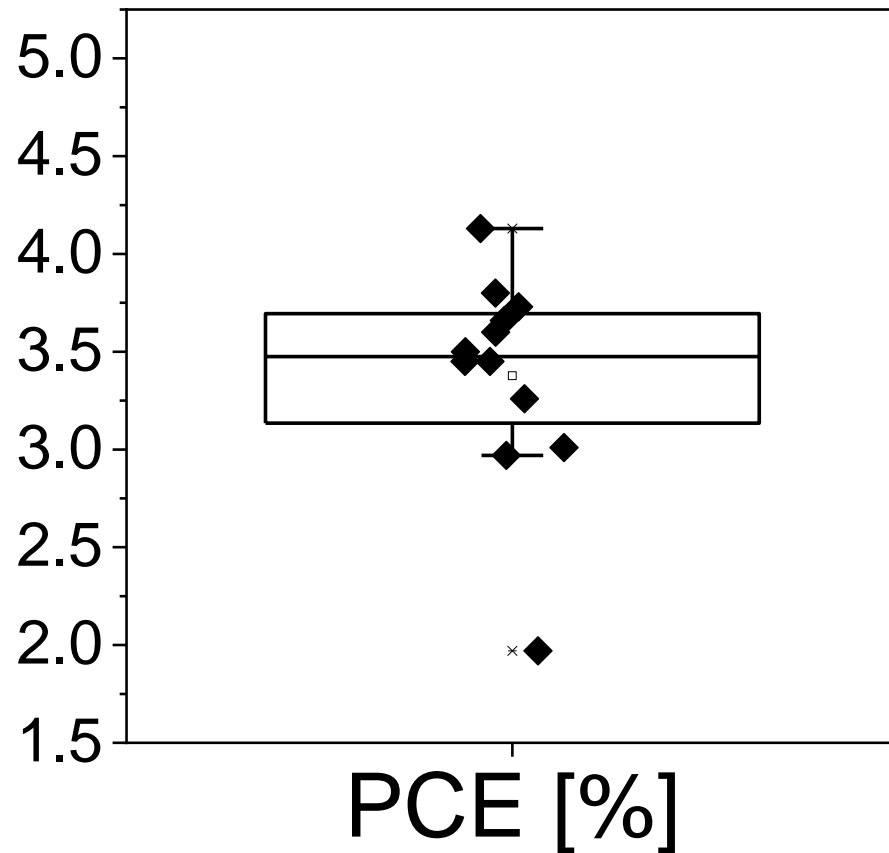
Ça risque d'être un problème, oui

Dispersion des performances PV mesurées sur la cellule a-Si (valise)

Calibration « maison » des simulateurs



- + Vitesses de balayage (mV/s)
- + Température
- + Stabilité de la cellule a-Si
- + ...



Une grande dispersion...

= Quelques règles pour réduire le doute sont nécessaires, non ?

- ✓ Contrôler sa surface active
- ✓ **Correction spectrale *minimale***
- ✓ Assurer des conditions stationnaires

Complément à consulter : livret de la valise en version pdf
<https://hal-unilim.archives-ouvertes.fr/view/index/docid/1887344>



Protocoles standards de caractérisation

Voir : M. Green et al, Solar Cells Efficiency Tables, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **26** (2018) 427

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

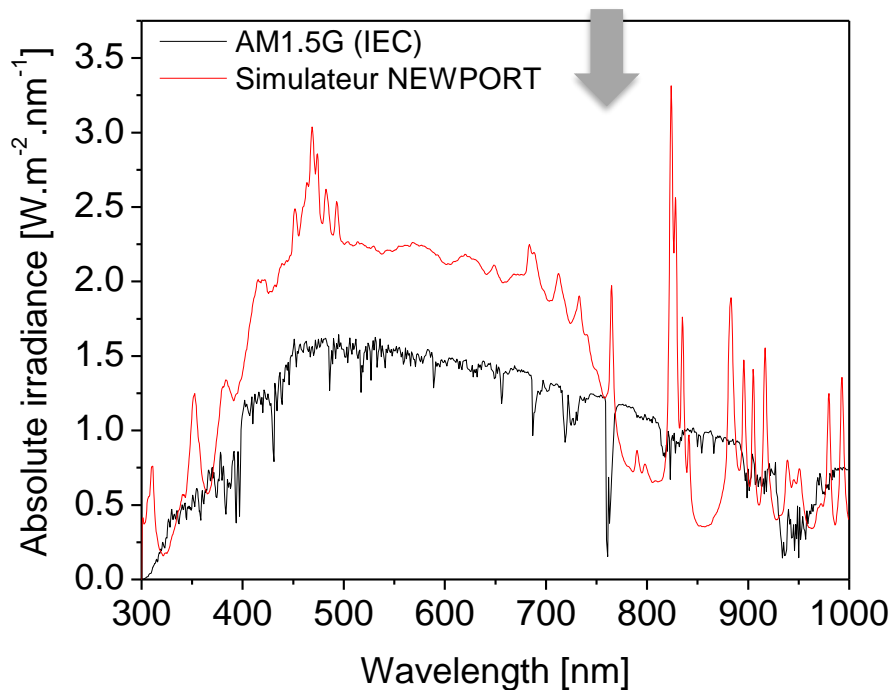


La correction spectrale expliquée en 2 minutes (1/2)

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**

Exemple à XLIM : Simulateur NEWPORT/ORIEL classe A

Calibration au **bolomètre** à 100 mW.cm^{-2}



La calibration dépend forcément des :

- ❶ Spectre AM1.5G standard
- ❷ Spectre du simulateur solaire
- ❸ Sensibilité de la cellule à tester
- ❹ Sensibilité du détecteur de calibration

⇒ Il faut évaluer le Facteur de « *mismatch* » **M**

Kroon et al., *Thin Solid Films* **403** (2002) 223

Shrotriya et al., *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 2016

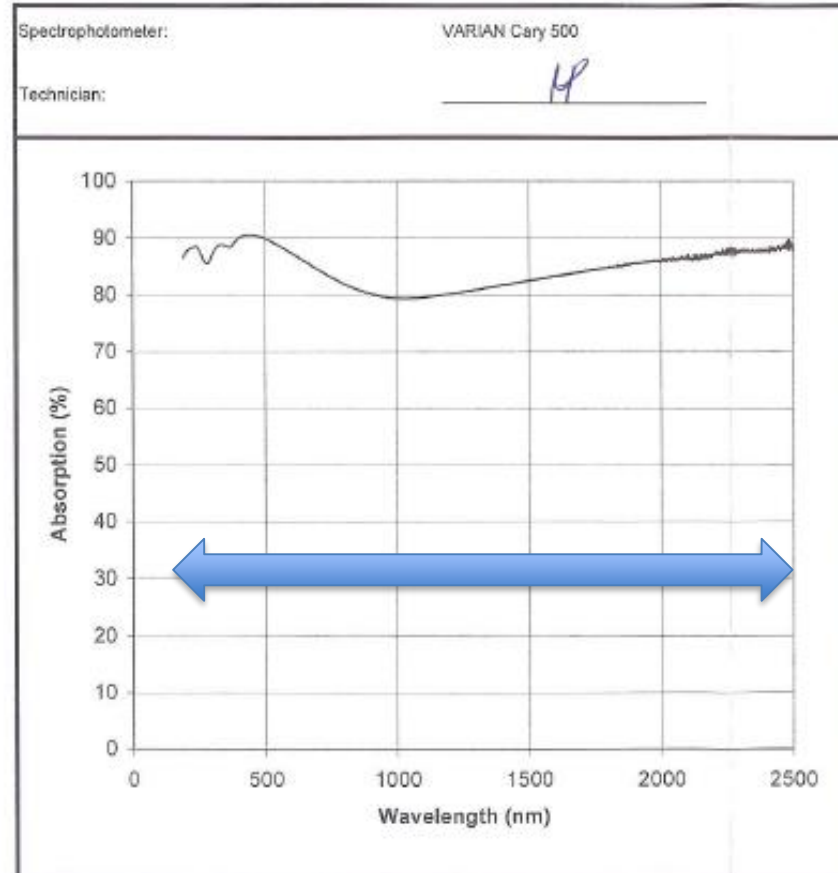
Snaith, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 6513



Personal wavelength correction™ Certificate

Spectral Absorption Plot measured for: 818P-001-12 Power Detector

Serial #187008



Personal Wavelength Correction™	
Wavelength (nm)	Correction multiplier
193	0.916
213	0.902
248	0.902
266	0.921
308	0.903
810	0.972
980	1.000
1084 *	1.000
1550	0.958
2100	0.916
10600**	0.930

* Calibration wavelength
** Typical value
Adjustment multiplier for wavelength under 250 nm are not traceable.
For the 841-PE, 841P-USB, 842-PE & 1916-C, select the proper wavelength in menu
For other monitors, multiply by the correction multiplier
Energy corrected = Energy read x correction multiplier
Example: Energy (488 nm) = 10mJ x 0.881 = 8.81 mJ

⇒ Choisir un détecteur de sensibilité proche de votre cellule à tester

Bolomètre XLIM
NEWPORT 818P



La correction spectrale expliquée en 2 minutes (2/2)

Notre objectif : $I_{cellule}^{simulateur} = I_{cellule}^{AM1.5G}$

Tout en ayant quantifié l'écart entre : $I_{détecteur}^{simulateur}$ et $I_{détecteur}^{AM1.5G}$

⇒ Introduction du facteur de correction spectral M

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

$$M = \frac{I_{détecteur}^{AM1.5G}}{I_{détecteur}^{simulateur}} \times \frac{I_{cellule}^{simulateur}}{I_{cellule}^{AM1.5G}}$$

- On calcule M (*idéalement : proche de 1*)
- On calibre le simulateur tel que

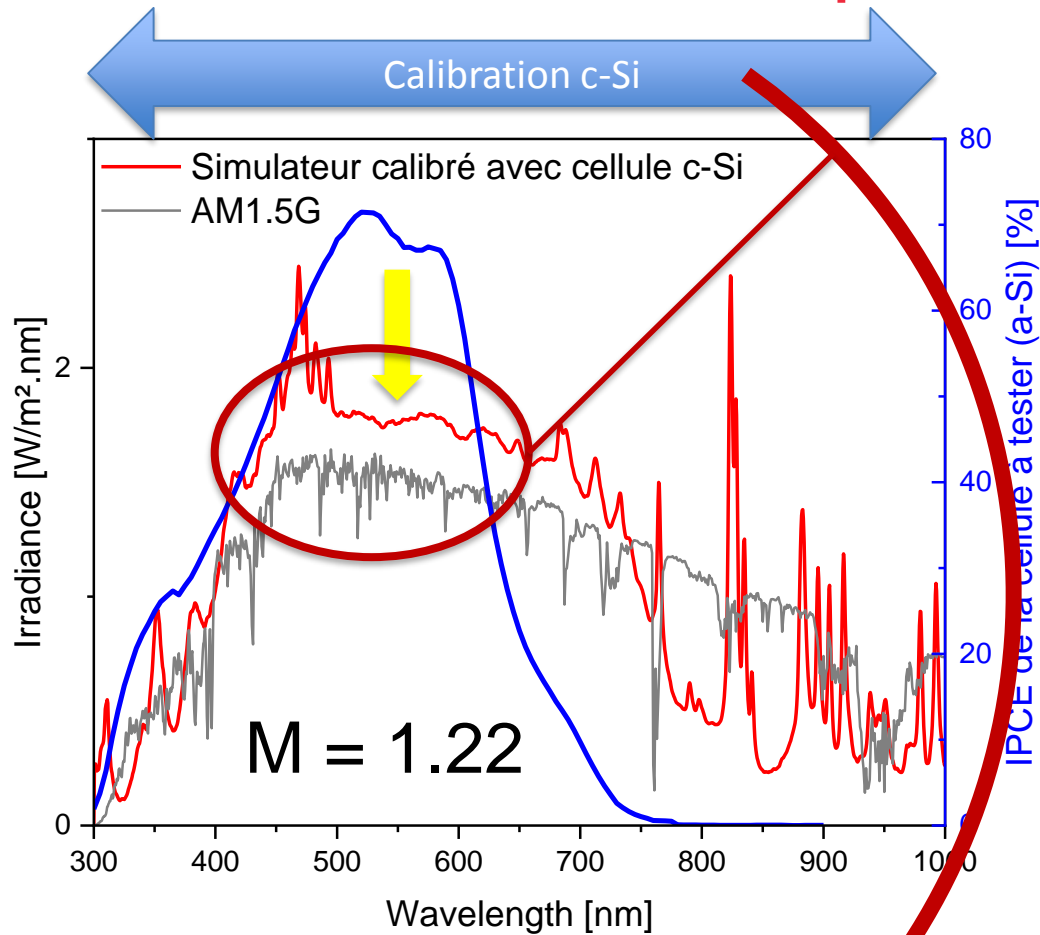
$$I_{détecteur}^{simulateur} = \frac{I_{détecteur}^{AM1.5G}}{M}$$

Courant délivré par un photodétecteur (A)

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

Sensibilité (A/W.nm)
Irradiance (W/m².nm)

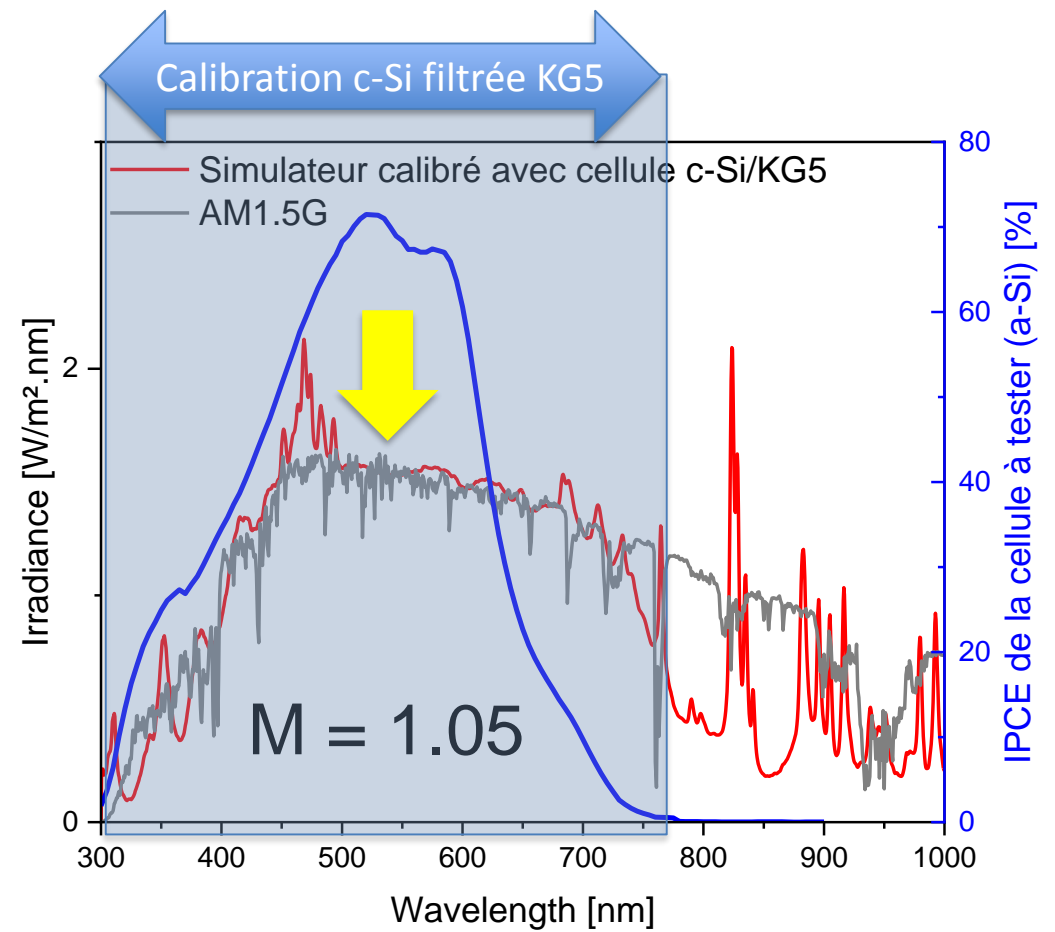
Illustration de la correction spectrale et rôle du détecteur de calibration



$$J_{SC} = 9.34 \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$J_{SC} = 11.4 \text{ mA.cm}^{-2} \text{ sans } M$$

On surestime J_{sc}
quand même !!



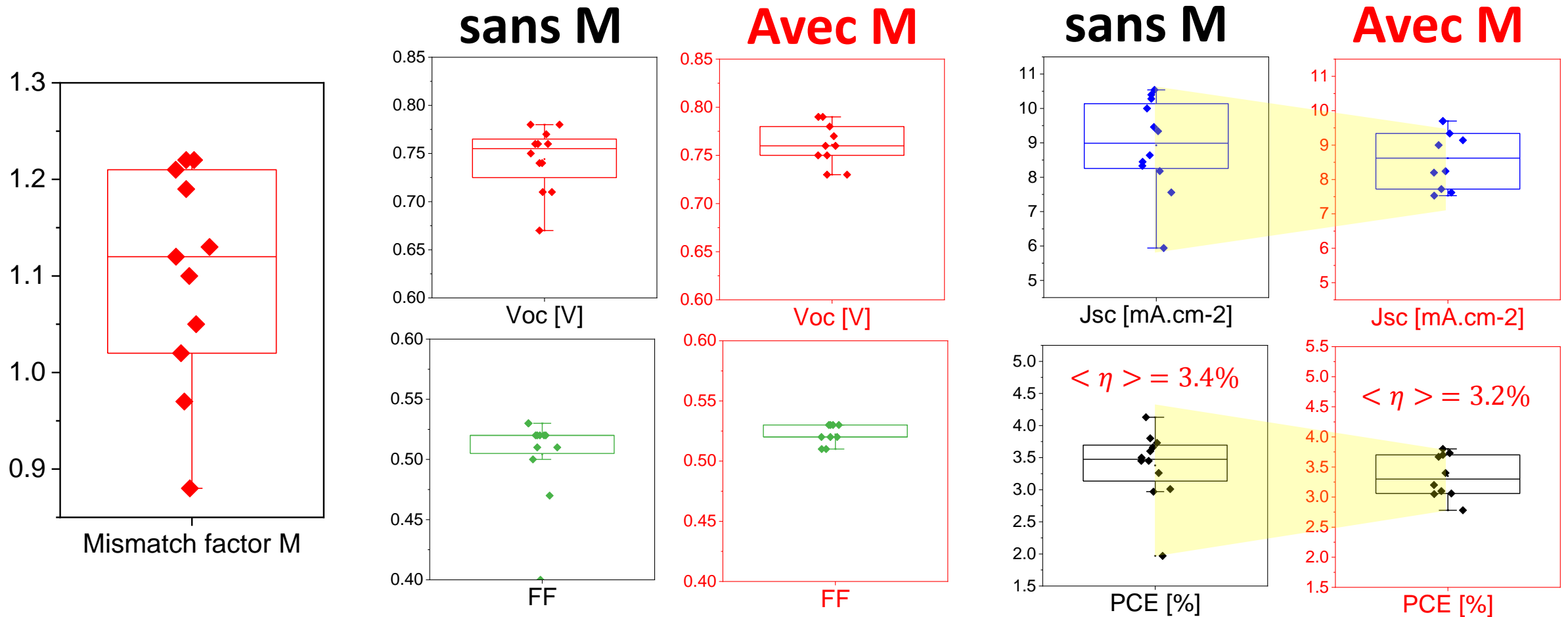
$$J_{SC} = 8.04 \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$J_{SC} = 8.45 \text{ mA.cm}^{-2} \text{ sans } M$$

Performances de la cellule a-Si avec correction spectrale

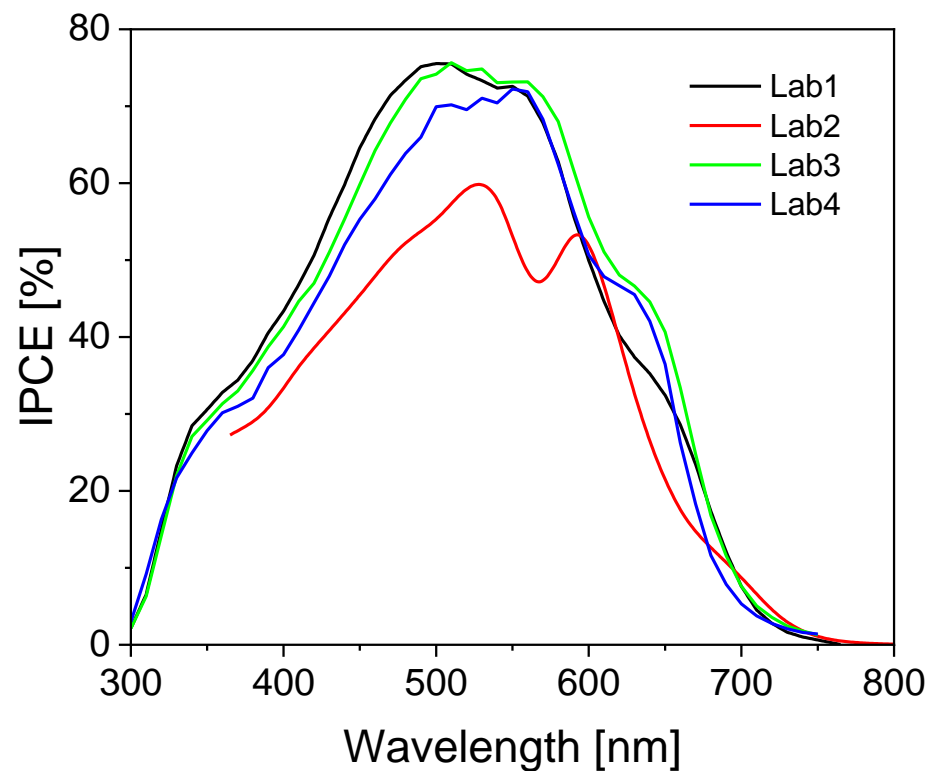
Détecteur : solarimètre SOLEMS (Si polycristallin, non certifié) + calcul XLIM (.exe Labview)

Statistique sur la dizaine de laboratoires impliqués



Autre source d'erreur : spectre IPCE

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



Valise 2 ??

Conclusion : ce qu'il faut retenir

Une « bonne » mesure ne s'improvise pas...mais quelques règles simples permettent de ne pas trop se faire peur

- Le facteur de correction spectral est votre ami !
(Et on peut vous le présenter)
- Bien définir votre **surface active** (masque indispensable)
- Définir un protocole de mesure adapté à vos cellules
- Prendre en compte la **stabilité** et la **reproductibilité**

1 mesure sur 1 cellule ne suffit pas

Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of *Making Bad Cells Look Good*

Jeffrey A. Christians^{†‡}, Joseph S. Manser^{†‡}, and Prashant V. Kamat^{*†‡§}

[†]Radiation Laboratory, [‡]Department of Chemical and Biomolecular Engineering, and [§]Department of Chemistry and Biochemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556, United States

Christians et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 852

Table 1. Step-by-Step Guidelines for Proper Characterization of Perovskite Solar Cells

- (1) mask cell appropriately and measure area
- (2) calibrate illumination source
- (3) determine steady-state J_{SC} and V_{OC} and monitor stability
- (4) record forward and reverse $J-V$ curves at various scan rates
- (5) measure steady-state photocurrent at several voltages near P_{max}
- (6) calculate $J_{SC,INT}$ by integrating IPCE data
- (7) cross check results from steps 3–6 for self-consistency
- (8) perform statistical analysis across multiple sample sets



Documents complémentaires

Présentation powerpoint un peu plus détaillée (Journées Nanorgasol 2015)

<https://hal-unilim.archives-ouvertes.fr/hal-01213748>

A consulter : livret de la valise en version pdf (inclut une partie bibliographie)

<https://hal-unilim.archives-ouvertes.fr/view/index/docid/1887344>

Exécutable de calcul du facteur M

Sur demande à johann.boucle@unilim.fr



Remerciements



Guillaume Wantz (IMS)
Jean-Jacques Simon (IM2NP)



Les GV (gentils volontaires)

Sylvain Chambon, Richard Garuz, Linda Cattin, Yann Pellegrin, Fabrice Odobel, Denis Tondelier, Chloé Dindault, Isabelle Segui, Matthieu Willay, Jérôme Faure-Vincent, Céline Olivier, Denis Mencaraglia, Alexandre Jaffre, Aurore Brezard-Oudot, Stéphane Parrant, Thanh-Tuan Bui, Patrick Lévêque, Olivier Segut, Olivier Alévêque, Thierry Pauporté...



Journées du GDR OERA - Octobre 2018
johann.boucle@unilim.fr

