

Photovoltaïque Organique Semi-Transparent (ST-OPV) pour Applications en Agrivoltaïsme

Camille Frouin^{1*}, Bernard Ratier¹, Sylvain Vedraïne¹, Olivier Margeat^{2*}, Johann Bouclé^{1*}

¹Univ. Limoges, CNRS, XLIM, UMR 7252, F-87000 Limoges, France

²Aix Marseille Univ, CNRS, CINAM, Marseille, France

*camille.frouin@xlim.fr, *johann.boucle@unilim.fr, *olivier.margeat@univ-amu.fr

Ce travail porte sur le développement de cellules photovoltaïques organiques semi-transparentes (ST-OPV) spécifiquement élaborées pour l'agrivoltaïsme (Agri-PV). L'agri-PV permet une conversion simultanée d'énergie solaire et une production agricole sur une même surface. Ainsi, ce travail a visé la conception et la caractérisation d'une première génération de dispositifs OPVs semi-transparentes références, adaptés en transmission aux longueurs d'ondes nécessaires à la photosynthèse des plantes, conformément au spectre d'action photosynthétique standard (PAR). La couche active sélectionnée, à base du mélange PM6:Y6, répond à ce critère et a permis la fabrication de dispositifs solaires semi-transparentes dont les performances sont proches de l'état de l'art : atteignant un rendement de conversion de 7,0% pour une transmission moyenne de 16% dans la gamme du visible. La transmission des dispositifs est également adaptée aux longueurs d'ondes nécessaires à la photosynthèse : le Crop Growth Factor (CGF) qui caractérise la correspondance de la transmission de l'OPV avec le spectre d'action photosynthétique a atteint près de 20%.

Mots-clés : Agrivoltaïsme, Cellules solaires organiques, Sélectivité spectrale, Semi-transparence

1. INTRODUCTION

L'Agri-PV permet de concilier production agricole et conversion d'énergie solaire sur une même surface [1]. Aujourd'hui des modules photovoltaïques opaques en silicium sont majoritairement étudiés pour cette application. Cependant il est impossible de recouvrir à 100% la surface agricole avec ce type de panneaux, leur utilisation n'exploite donc pas le plein potentiel de la surface disponible. La technologie OPV quant à elle, permet l'obtention de dispositifs semi-transparentes par le choix des matériaux qui la compose. De plus cette technologie

présente des performances en constante évolution, un poids spécifique réduit, une durée de retour énergétique limitée, et une flexibilité importante [2]. Ainsi, même si d'autres technologies photovoltaïques semi-transparentes peuvent être pertinentes pour l'application, l'OPV apparaît comme une alternative particulièrement intéressante par rapport au cahier des charges de l'Agri-PV [3].

L'objectif de ce travail est la conception et la caractérisation d'une première génération de dispositifs OPVs semi-transparentes références, adaptés en transmission aux longueurs d'ondes nécessaires à la photosynthèse des plantes. Le mélange donneur/accepteur à base du système PM6:Y6 répond à ce critère et a été intégré à des architectures photovoltaïques organiques inverses de type :

ITO/ZnO(~20nm)/PM6:Y6(~100nm)/MoO₃(10nm)/Ag(100 ou 15nm). Le diagramme d'énergie simplifié des matériaux qui composent les dispositifs fabriqués est représenté par la figure 1.a (données issues de la littérature). Les spectres d'absorbance optique des matériaux PM6, Y6 et du mélange PM6:Y6 sont présentés dans la figure 1.b. La semi-transparence des dispositifs a été obtenue en réduisant l'épaisseur de l'électrode supérieure d'argent évaporée, afin d'établir une structure référence reproductible.

2. LE CHOIX D'UNE COUCHE ACTIVE COMPATIBLE AVEC L'ABSORPTION DES SYSTEMES PHOTOSYNTHETIQUES

La photosynthèse ne nécessite pas tout le spectre solaire mais seulement une partie du spectre visible entre 400nm-700nm : le PAR (photosynthetically active radiation). Il correspond à la moyenne de spectres d'action photosynthétique, obtenus par Inada *et al.* [4], de 27 plantes herbacées, plantes typiquement

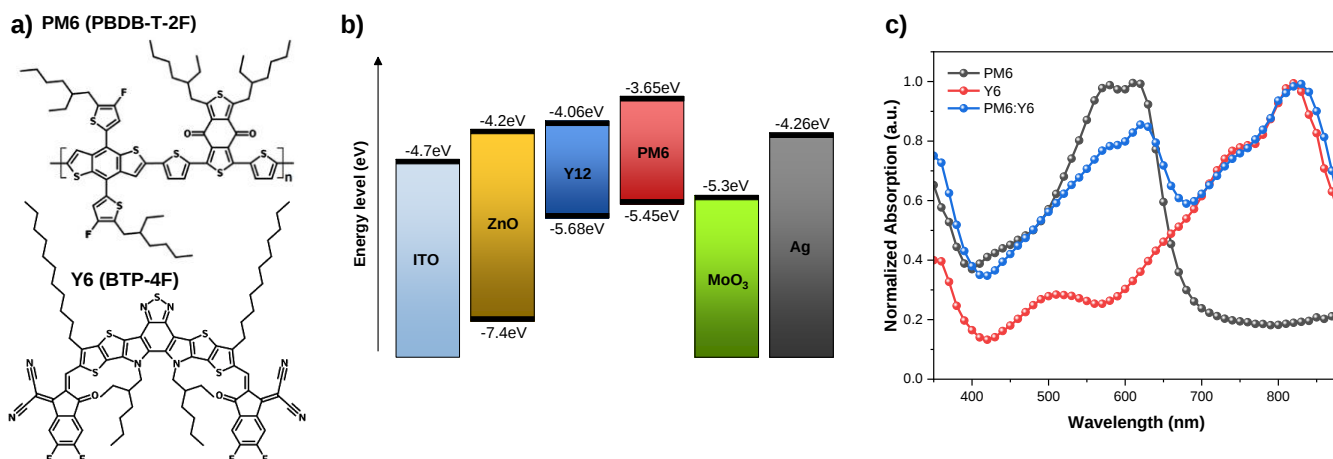


Fig. 1. a) Structures moléculaires de PM6 (PBDB-T-2F) et Y6 (BTP-4F); b) Diagramme d'énergie simplifié (bandes plates) des matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs OPV (données issues de la littérature); c) Spectres normalisés d'absorbance des matériaux PM6, Y6 et du mélange PM6:Y6

cultivées en serres (tomates, laitues, concombres). Il est important de noter que ce spectre est issu d'une étude relativement ancienne, 1975, et est remis en question. Le design expérimental ne prend pas en compte certains paramètres. La méthode utilisée pour mesurer les réponses spectrales ne permet pas, par exemple, de prendre en compte des effets potentiellement synergiques de différentes plages de longueurs d'ondes [5].

Pour connaître quelle proportion du spectre PAR la cellule fabriquée peut transmettre, deux indicateurs de performance sont généralement calculés : le « Crop Growth Factor » (CGF, facteur de croissance des cultures) introduit par Emmott et *al.* [6], et l'« Average Visible Transmittance » (AVT, la transmission moyenne dans le visible). Ces deux facteurs sont définis par les équations 1 et 2 respectivement.

$$CGF = \frac{\int T(\lambda)PAR(\lambda)\Gamma(\lambda)d\lambda}{\int PAR(\lambda)\Gamma(\lambda)d\lambda} \quad (1)$$

$$AVT = \frac{\int T(\lambda)PR(\lambda)\Gamma(\lambda)d\lambda}{\int PR(\lambda)\Gamma(\lambda)d\lambda} \quad (2)$$

Où λ est la longueur d'onde, $T(\lambda)$ la transmittance de l'OPV considérée, $PR(\lambda)$ est la réponse photopique de l'œil humain, $\Gamma(\lambda)$ le spectre solaire AM1.5G et $PAR(\lambda)$ le spectre d'action photosynthétique.

L'utilisation de la couche active à base du mélange PM6:Y6 permet d'obtenir de bonnes performances photovoltaïques pour des structures opaques, comme cela a été montré dans de nombreuses études [7]. L'utilisation de l'accepteur Y6 est particulièrement intéressante puisque ce type d'accepteur NFA (Non Fullerene Acceptor) permet d'obtenir de très bonnes performances photovoltaïques à l'état de l'art et absorbe également les longueurs d'ondes du proche infrarouge tout en étant relativement transparent dans le visible aux longueurs d'ondes nécessaires à la croissance des plantes. De même, le polymère donneur PM6 absorbe majoritairement autour de 580nm, qui correspond au minimum d'absorption du PAR. Cette spécificité permet une nouvelle fois d'éviter d'absorber des rayonnements utiles à la photosynthèse des plantes. En résumé,

la couche active PM6:Y6 est tout à fait complémentaire de l'absorption de systèmes photosynthétiques comme la chlorophylle-a, chlorophylle-b et les caroténoïdes comme l'illustre la figure 2.a, décrivant l'absorption de systèmes photosynthétiques et la transmission de la couche active PM6 :Y6.

3. OBTENTION DE DISPOSITIFS SEMI-TRANSPRENTS

Dans les composants OPV classiques, l'électrode supérieure métallique (classiquement évaporée thermiquement sous vide à l'échelle du laboratoire) est opaque (épaisseur > 100nm), ce qui permet la réflexion du rayonnement transmis par le dispositif et son retour vers la couche active. Ce phénomène optique permet un gain substantiel de photocourant, notamment lorsqu'une électrode d'argent est utilisée. La semi-transparence des dispositifs peut donc être obtenue en réduisant l'épaisseur de l'électrode supérieure d'argent évaporée. Cette diminution entraîne l'augmentation de la transmission des films d'argent ainsi que la réduction de leurs réflexions (figure 2.a), et donc une réduction du courant photo-généré et des performances. Un compromis doit être recherché en fonction de l'application visée.

Le risque lié à une réduction excessive de l'épaisseur de la couche d'argent est de ne pas atteindre le seuil de percolation du métal déposé en couche mince, ce qui mènerait à une cellule solaire non fonctionnelle, les charges ne pouvant pas être collectées efficacement au niveau de l'électrode d'argent.

Nous avons ainsi commencé par étudier l'influence de l'épaisseur d'argent évaporé thermiquement sous vide sur les performances des cellules solaires, et leurs propriétés optiques. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des électrodes d'argent pour différentes épaisseurs (100nm, 15nm et 10nm) sont représentées par les figures 2.b, 2.c et 2.d respectivement. Pour une épaisseur de 10nm, le seuil de percolation n'est pas atteint, les grains d'argent ne sont pas interconnectés : ils ne forment pas un réseau conducteur. Cependant pour une épaisseur de 15nm, le seuil de percolation est atteint. Nous pouvons alors anticiper des cellules peu performantes ou non fonctionnelles pour des épaisseurs d'argent évaporées trop fine (10nm).

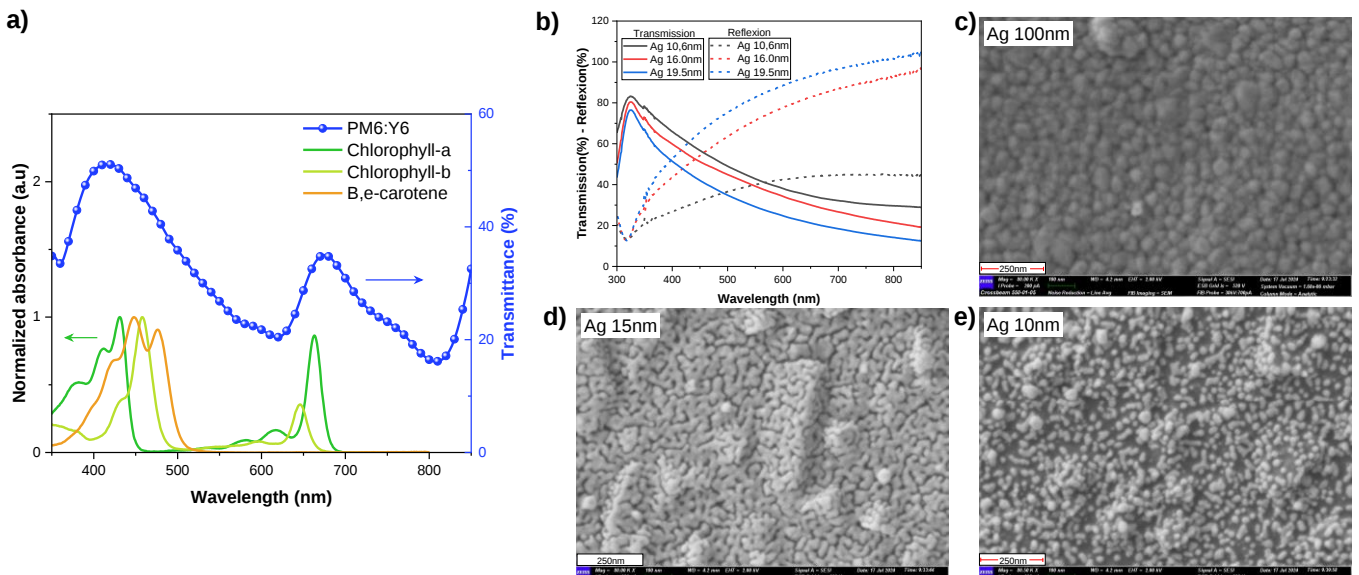


Fig. 2. a) Spectres de transmission et de réflexion de films d'argent de 10.6nm, 16.0nm et 19.5nm ; b) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un film d'argent de 100nm ; c) 15nm ; d) 10nm d'épaisseur. e) Absorbance de la chlorophylle-a, chlorophylle-b et des caroténoïdes & Transmission de la couche active PM6 :Y6

4. PERFORMANCES PHOTOVOLTAÏQUES SOUS ILLUMINATION SOLAIRE SIMULEE ET TRANSMISSION DES DISPOSITIFS

4.1. Performances photovoltaïques sous illumination solaire standard simulée

Les performances photovoltaïques sous illumination solaire standard simulée (100 mW.cm⁻², AM1.5G) sont résumées dans le tableau 1, et les caractéristiques densité de courant-tension (J-V), ainsi que les spectres de rendement quantique externe (EQE, *External Quantum Efficiency*) associés sont représentés par les figures 3.a et 3.b respectivement.

Les cellules solaires opaques ayant une électrode d'argent de 100nm présentent des performances correctes avec un rendement de conversion de puissance (PCE) de 8.55% en moyenne sous illumination solaire standard (100 mW.cm⁻², AM1.5G). Ce rendement assez faible comparé aux performances attendues pour une même structure [8] peut en partie être expliqué par la différence de taille des cellules fabriquées. Pour ce travail, les cellules solaires ont une surface de 0.15cm² comparé à 0.04cm² pour le travail mentionné plus haut. Cependant ces dispositifs sont fonctionnels, avec des performances raisonnables pour des structures opaques non optimisées, l'objectif de ce travail étant de démontrer une structure semi-transparente référence.

On constate que les composants intégrant une électrode de 10nm ne sont pas fonctionnels : aucun photocourant n'est détecté sous illumination solaire standard. Cette observation est cohérente avec les observations morphologiques menées précédemment, qui ont montré que le seuil de percolation de l'argent n'est pas atteint pour cette « épaisseur ». Pour les dispositifs ayant une électrode d'argent de 15nm, une baisse du photocourant est observée par rapport aux dispositifs opaques (Table 1). Cela induit une baisse de PCE (Power Conversion

Efficiency) passant de 8.55% ± 0.43% pour des cellules OPVs opaques à 6.99% ± 0.70% pour les cellules semi-transparentes. Ce phénomène est dû d'une part, à la diminution de la réflexion de l'électrode d'argent, diminuant l'absorption totale des photons dans la couche active et d'autre part, à la diminution de la conductivité de l'électrode, menant à une collecte moins efficace des porteurs de charge, illustrée par une augmentation de la résistance série R_{Serie} passant de 11Ω pour les cellules opaques à 28Ω pour les cellules semi-transparentes.

Après évaluation des deux facteurs de mérite, CGF et l'AVT pour les cellules OPV semi-transparentes réalisées dans ce travail, il s'avère que les résultats sont très satisfaisants pour une première génération de dispositifs références, atteignant respectivement 19.9% et 15.9% (figure 4.a). La transmission totale des cellules semi-transparentes fabriquées (incluant l'électrode supérieure d'argent de 15nm) correspond donc aux longueurs d'ondes nécessaires à la photosynthèse, laissant passer près de 20% du spectre PAR. Les valeurs cibles concernant ces facteurs de mérite restent dépendantes des scénarios envisagés pour l'intégration des composants OPV pour l'application Agri-PV. En effet, il est impératif de définir les conditions optimales du compromis nécessaire, en fonction notamment des contraintes liées aux cultures (nature des plantes, période de croissance, etc.) et des contraintes énergétiques associées (intégration sur une serre autonome, alimentation de capteurs connectées, etc.). Il est intéressant de noter qu'un travail plus approfondi sur ces questions demeure nécessaire à ce jour pour démontrer une solution OPV parfaitement optimisée pour l'application.

La couleur et l'aspect de cellules photovoltaïques semi-transparentes pour l'application agrivoltaïque jouent un rôle important car ils définissent à la fois la transmission de la

Table 1. Performances photovoltaïques (minimum 14 cellules solaires de 0.15cm²) sous illumination solaire simulée (AM1.5G, 100mW.cm⁻²), cellules opaques (Ag 100nm) et Semi-Transparentes (Ag 15nm)

Epaisseur d'Argent	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²) ^a	J _{sc} (mA/cm ²) ^b	FF(%)	PCE (%)	R _{Serie} (Ohms)	R _{Shunt} (Ohms)	CGF(%)
100nm	0.73 ± 0.01	20.30 ± 1.05	20.03	57.78 ± 1.29	8.55 ± 0.43	11.05 ± 1.65	2687 ± 232	-
15nm	0.73 ± 0.01	16.49 ± 1.50	16.13	58.29 ± 2.93	6.99 ± 0.70	28.15 ± 6.84	3733 ± 674	19.9

^a Calculated from J-V curve

^b Calculated from External Quantum Efficiency curve (EQE)

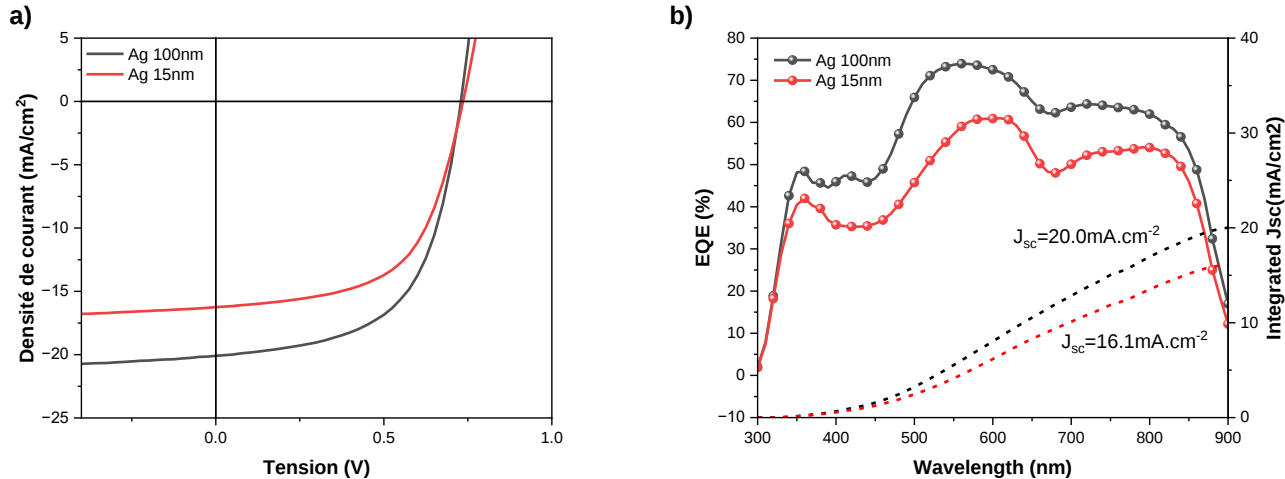


Fig. 3. Courbe J-V et spectre EQE (Externam Quantum Efficiency) de cellules opaques (Ag 100nm) et Semi-Transparentes (Ag 15nm)

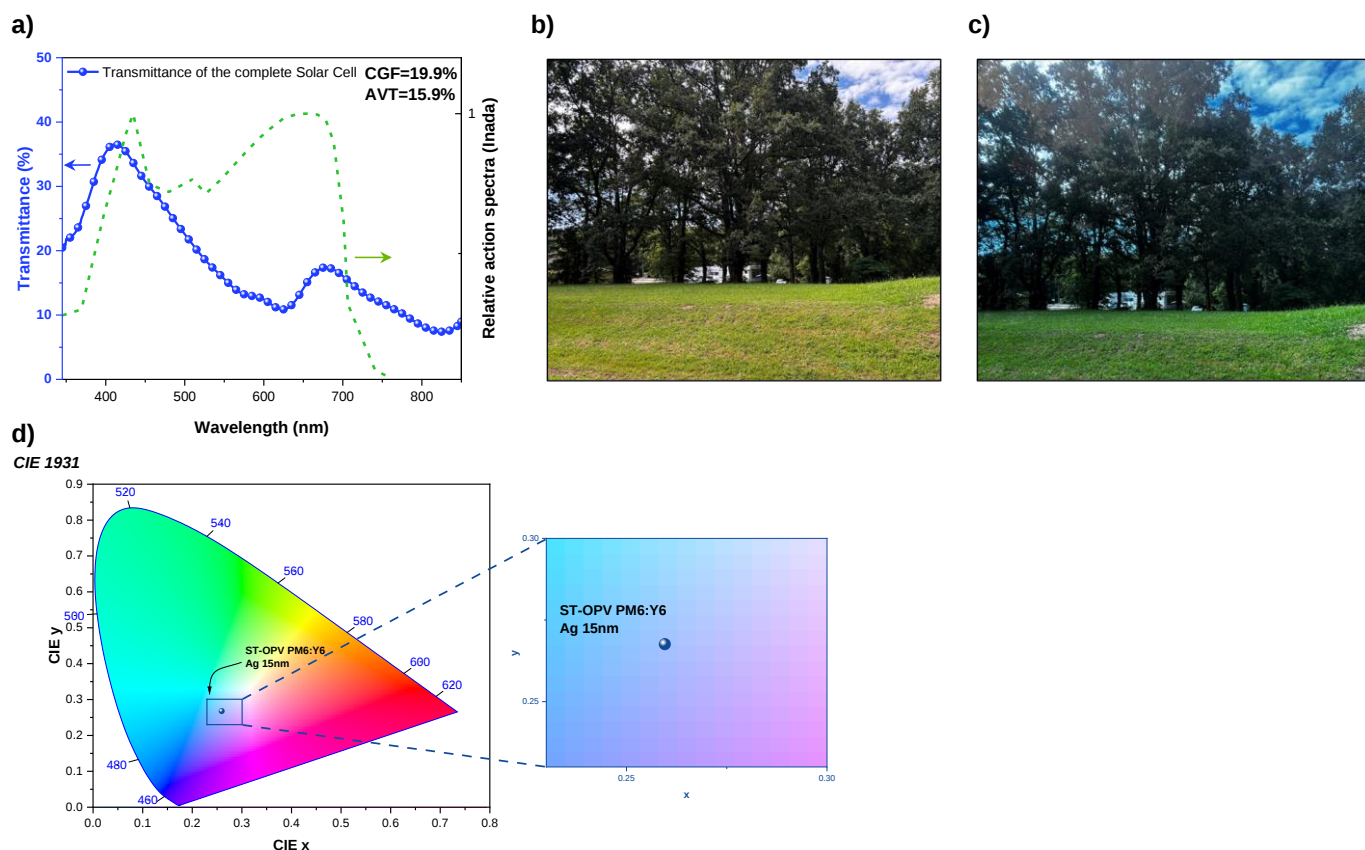


Fig. 4. a) Moyenne de spectres d'action photosynthétique obtenue par Inada et al & Transmission de la cellule semi-transparente (Ag 15nm) ; b) Photographie sans filtre OPV Semi-Transparent ; c) Photographie avec filtre OPV Semi-Transparent ; d) Coordonnées CIE du dispositifs semi-transparent fabriqué

lumière pour les plantes, mais aussi l'aspect esthétique et l'impact visuel des solutions proposées, tout en modulant aussi la température effective sous les modules. De ce fait, une métrique spécifique de la couleur des cellules est généralement proposée : les coordonnées CIE 1931 (Commission internationale de l'éclairage établi en 1931). Ces coordonnées permettent de représenter la perception de la couleur d'une cellule solaire semi-transparente. Des coordonnées proches de (0.333 ; 0.333), représenteraient une couleur neutre, adaptée afin de perturber au minimum l'absorption des plantes dans le visible. Les coordonnées chromatiques (x ; y) ont été calculées à partir du spectre de transmission de la cellule solaire complète : (0.260 ; 0.268), figure 4.d, coordonnées relativement proches du point de couleur neutre. De plus, la photographie prise avec filtre OPV semi-transparent (figure 4c) montre un environnement similaire à celle prise sans filtre OPV semi-transparent (figure 4b), démontrant une bonne transparence du dispositif à la lumière visible.

5. CONCLUSIONS

Nous avons fabriqué et caractérisé des composants organiques photovoltaïques semi-transparents à l'échelle du laboratoire, en faisant varier l'épaisseur de l'électrode d'argent supérieure. Le rendement moyen de ces cellules semi-transparentes atteint 7.0% et leur transmittance est adaptée à la croissance des plantes : les indicateurs de performance comme le Crop Growth Factor (CGF) et l'Average Visible Transmittance (AVT) atteignent des résultats très satisfaisants : 19.9% et 15.9% respectivement. L'utilisation d'une électrode supérieure évaporée thermiquement sous vide reste néanmoins limitée à une gamme d'épaisseur minimale nécessaire à la percolation du métal, condition nécessaire à une extraction efficace des charges.

Ces premiers résultats permettent d'envisager l'intégration de solutions innovantes (électrodes transparentes sans indium, matériaux actifs alternatifs comme l'accepteur Y12 présentant une meilleure solubilité dans des « solvants verts » non halogénés) pour optimiser les facteurs de mérites associés à l'application Agri-PV, et pour la démonstration de modules OPV flexibles adaptés à l'application. Un travail spécifique pour identifier le meilleur compromis entre production d'énergie électrique et croissance des plantes reste néanmoins à étudier, en fonction des scénarios spécifiques potentiels associés à l'application Agri-PV.

6. SECTION EXPERIMENTALE

Fabrication des dispositifs : Les cellules solaires d'architectures inverses de type : ITO/ZnO/PM6:Y6/MoO₃/Ag ont été fabriquées à l'échelle du laboratoire à partir de matériaux organiques commerciaux. Les Substrats de Verre/ITO (12mm*12mm, Visiontek Systems Limited, UK) ont été nettoyés à l'aide de trois bains ultrasoniques successifs dans trois solvants différents : Acétone, Ethanol et Isopropanol (15min par solvant). Les substrats ont ensuite été exposés à un traitement UV-Ozone durant 20 min.

La couche de transport d'électrons (ETL: électron transport layer), solution de nanoparticule d'oxyde zinc (Genes'ink, France) a été déposée par spin coating à l'air : vitesse de rotation: 5000rpm, accélération : 1000rpm/s, durée: 50s, puis recuite à 130°C pendant 10min à l'air.

La solution de couche active est composée du mélange PM6:Y6 (PM6 : Brilliant Matters, Canada, Y6 : Ossila, UK), ratio 1:1.2 et une concentration totale de 16mg/mL. Les matériaux sont dissous dans une solution de chlorobenzène et chloronaphtalène en tant qu'additif (0.5%). La solution est mise sous agitation durant une nuit.

La couche active a été déposée par spin coating en boîte à gants sous azote : vitesse de rotation : 3000rpm, accélération : 1000rpm/s, durée : 30s, puis recuite à 100°C pendant 10min sur une plaque chauffante (toujours sous azote).

La couche de transport de trous (MoO_3) ainsi que l'électrode supérieure d'argent ont été déposées par évaporation sous vide à des pressions de l'ordre de 4 à $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, vitesse de déposition : 0.10A/s (déposition de MoO_3), 0.10A/s pour les 5 premiers nm d'Ag puis 0.80-1.0A/s.

7. REFERENCES

- [1] Ephraim Bonah Agyekum, "A comprehensive review of two decades of research on agrivoltaics, a promising new method for electricity and food production" Sustainable Energy Technologies and Assessments 72 (2024) 104055
- [2] Osbel Almora, "Device Performance of Emerging Photovoltaic Materials" Adv. Energy Mater. 11 (2021) 2002774
- [3] Wei Song, "Semi-transparent organic photovoltaics for agrivoltaic applications" Nano Energy Volume 116 (2023) 108805
- [4] Inada. "Action spectra for photosynthesis in higher plants" Plant & Cell Physiol. 17 (1976) 355-365
- [5] Bo-Sen Wu, "Re-interpreting the photosynthetically action radiation (PAR) curve in plants" 289 (2019) 110272
- [6] Christopher J. M. Emmott, "Organic Photovoltaic Greenhouses: A Unique Application for Semitransparent PV?" Energy & Environmental Science. 8 (2015) 1317-1328
- [7] Safa Shoaee, "What We have Learnt from PM6:Y6" Adv. Mater. 36 (2024) 2302005
- [8] Jun Yuan, "Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core" Joule. 3 (2019) 1140-1151

This work benefits from a French government grant managed by the French National Research Agency (ANR) under the reference « ANR-22-PETA-0006 »

This research benefited from the support of the Platinom platform, with funding from Nouvelle Aquitaine council and the European Union under the PILIM program.