

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA -

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

### EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

**Domaine :** Sciences de la Matière

**Filière :** Physique

**Spécialité :** Physique des Matériaux

### Thème

**Etude et Simulation d'une cellule solaire à pérovskite hybride à base Tin Iodide de césium ( $CsSnI_3$ ) par le simulateur GPVDM**

Réalisé par :

**WALID ZIOUI**

**TRACHE MAZIGH**

**Devant le jury composé de :**

Mr. ZERIGUI DJAMAL

MCB UAMOB

Rapporteur

Mr. MADI DJAMEL

PRF UAMOB

CO-rapporteur

Mr. SAIDANI TAREK

MCB UAMOB

Examineur

M<sup>me</sup> .DJAIDRI FATIMA

MAA UAMOB

Examineur

Année : 2021/ 2022

## REMERCIEMENTS

TOUS D'ABORD, MERCI POUR LE GRAND DIEU QUI M'A DONNÉ LE  
COURAGE, LA VOLONTÉ ET LA PATIENCE DE MENER À TERME CE PRÉSENT  
TRAVAIL

NOUS REMERCIENT ÉGALEMENT MONSIEUR ZERIGUI DJAMAL, ENSEIGNANT À  
L'UNIVERSITÉ DE BOUIRA, POUR AVOIR ACCEPTÉ D'ÊTRE L'ENCADREUR DE  
MÉMOIRE ET POUR SON SOUTIEN AINSI QUE SES ENCOURAGEMENTS QUI M'ONT ÉTÉ  
TRÈS UTILES POUR MENER À BIEN CE TRAVAIL. , JE LE REMERCIE TRÈS  
PROFONDÉMENT. EN PARTICULIER À NOTRE CO-PROMOTEUR MONSIEUR MADI  
DJAMEL, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE BOUIRA, QUI ÉTAIT TOUJOURS À  
L'ÉCOUTE, À COTÉ DE NOUS À TOUS MOMENTS, AINSI POUR L'AIDE, SES CONSEILS.

NOUS REMERCIENT ÉGALEMENT A MADAME BOUDAUD POUR SON AIDE  
PRÉCIEUX.

JE REMERCIE MONSIEUR SAIDANI TAREK MAÎTRE DE CONFÉRENCES À  
L'UNIVERSITÉ DE BOUIRA D'AVOIR ACCEPTÉ DE FAIRE PARTIE DU JURY COMME  
EXAMINATEUR.

JE REMERCIE MADAME DJAIDRI FATIMA MAÎTRE DE CONFÉRENCES À  
L'UNIVERSITÉ DE BOUIRA D'AVOIR ACCEPTÉ DE FAIRE PARTIE DU JURY COMME  
EXAMINATRICE.

ENFIN, MERCI À TOUS CEUX QUI ONT CONTRIBUÉ DE PRÈS OU DE LOIN À  
L'ÉLABORATION DE CE TRAVAIL.

# Sommaire

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I : Notions générales sur la cellule solaire</b>	
I.1.Introduction .....	05
I.2. L'énergie solaire .....	06
I.2.1. Le pouvoir énergétique du soleil .....	06
I.2.2. Le rayonnement solaire .....	06
I.2.3.Le Spectre solaire .....	07
I.2.3.1.La convention Air Mass .....	08
I.2.3.2.Zone utile du spectre solaire .....	10
I.3. Cellule photovoltaïque .....	10
I.3.1.Les constituants de base .....	11
I.3.1.1Passivation des faces avant et arrière .....	12
I.3.1.2 Couche antireflet .....	12
I.3.1.3Texturation de la surface .....	12
I.3.1.4Contacts face avant et arrière .....	13
I.3.1.5 BSF.....	13
I.3.2. Schéma électrique équivalent .....	13
I.3.2.1. Cellule idéale .....	14
I.3.2.2. Cellule réelle .....	14
I.4.Fonctionnement des cellules photovoltaïques .....	15
I.4.1. Conversion photon – électron .....	16
I.4.1.1 Absorption de la lumière .....	16
I.4.1.2 L'effet photovoltaïque .....	17
I.4.2.Production d'énergie par un dispositif photovoltaïque .....	18
I.4.2.1Jonction p-n : base du dispositif photovoltaïque .....	18
I.4.2.2 Jonction p/n sous éclairnement .....	19
I.4.3.Limites à la conversion photovoltaïque .....	20
I.5. Caractéristique I(V) d'une cellule solaire et ses paramètres caractéristiques.....	20
I.5.1. La caractéristique I(V) .....	20
I.5.2. Courant de court-circuit .....	21
I.5.3. Tension de circuit ouvert .....	21
I.5.4. Facteur de forme .....	21
I.5.5. Rendement de conversion .....	22
I.6. Réponse spectrale et rendement quantique de la cellule photovoltaïque .....	22
I.6.1. Réponse spectrale ( $R_s$ ) .....	22
I.6.2. Rendement quantique ( $R_q$ ) .....	23
<b>Chapitre II. La pérovskite pour le photovoltaïque</b>	
II.1.Introduction .....	27
II.2. La place de la filière pérovskite dans le domaine photovoltaïque .....	27
II.2. 1. Emergence de la filière .....	27
II.2.2. Avenir de la filière .....	29
II.3. Le matériau pérovskite .....	31
II.3. 1. Structure cristallographique de la pérovskite .....	31
II.3. 2. Structure morphologique de la pérovskite .....	32
II.3. 3. Stabilité de la pérovskite .....	32
II.3. 4. Propriétés opto-électroniques .....	33

# Sommaire

---

II.3.5. Le matériau pérovskite comme absorbeur solaire .....	34
II.4. Cellules solaires à base de matériaux pérovskites .....	35
II.4.1 Différentes structures des cellules solaires pérovskites .....	35
II.4.2 Précurseurs .....	37
II.5. Procédé de dépôt des pérovskites .....	38
II.5. 1. Techniques en solution .....	39
II.5. 2. Techniques en phase gazeuse .....	39
II.5. 3. Autres techniques .....	40
II.6. Fonctionnement des cellules solaires pérovskites .....	40
II.7. Caractérisation des cellules solaires pérovskites .....	41
II.7.1 Courbes courant-potentiel .....	42
II.7.2 Mesure d'efficacité quantique .....	44
II.7.3 Imagerie de photoluminescence .....	45
II.7.4 Mesure de courant induit par un faisceau lumineux (LBIC) .....	46
<b>Chapitre III : Simulation de la cellule solaire à pérovskite CsSnI<sub>3</sub></b>	
III.1. Introduction .....	51
III.2. Présentation du logiciel GPVDM.....	52
III.3. Structure de la cellule à simuler .....	54
III.4. Paramètres et propriétés de la cellule à étudier .....	56
III.4.1. Alignement des bandes énergétiques .....	56
III.4.2. Les paramètres de simulation.....	56
III.5. Résultats et discussion .....	57
III.5.1. Cellule de référence .....	57
III.5.2. Effet des différentes couches ETL .....	59
III.5.3. Effet de l'épaisseur des couches de la cellule pérovskite.....	59
III.5.3.2. Couche active .....	60
III.5.3.3. Couche du transport des électrons .....	63
III.5.3.1. Couche du transport des trous .....	66
III.5.4. Effet de la mobilité électronique .....	69
III.5.5. Effet de taux de recombinaison des charges .....	71
III.5.6. Effet de la bande interdite(BG) de la pérovskite .....	72
III.6. Conclusion .....	73
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>74</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>75</b>
<b>Résumé</b>	

# Introduction Générale

---

## INTRODUCTION GENERALE

Les applications de l'énergie solaire d'origine photovoltaïque (PV) se sont multipliées de manière vertigineuse. L'approche volontariste des premières années a fait place, depuis, à une démarche plus rigoureuse introduisant de nouveaux concepts, de nouvelles technologies propres favorables à la protection de l'environnement [1].

L'énergie solaire peut être divisée en deux catégories, le solaire thermique et le solaire photovoltaïque. Cette dernière catégorie correspond à la conversion de l'énergie solaire directement en électricité. Cette technologie présente plusieurs avantages : l'énergie solaire est disponible sur toute la planète et émet en une heure l'équivalent de la consommation énergétique mondiale. Tout d'abord l'installation de panneaux solaires est relativement simple et peut se faire sur n'importe quelle structure suffisamment solide et bénéficiant de suffisamment d'espace (toits de hangars agricoles, de bâtiments, combrières de parking...). De plus cette technologie nécessite peu de maintenance une fois les panneaux installés. Le rendement de conversion est intéressant, et ne cesse d'augmenter depuis quelques années grâce à la recherche scientifique. Enfin il existe différentes filières photovoltaïques permettant ainsi un champ d'application très vaste.

Ainsi depuis quelques années un effort tout particulier est entrepris pour développer d'autres technologies photovoltaïques, au rendement efficace et dont le procédé de fabrication est peu coûteux en énergie. C'est dans cette logique que les cellules solaires de 3ème génération dont font partie les pérovskites, sont développées depuis quelques années [2].

Les cellules solaires à pérovskite (PSC) ont été créés pour la première fois en 2009 par Miyasaka et ses collègues [3]. La pérovskite, qui fait référence à sa structure cristalline, utilise un halogénure à base de plomb comme couche active dans la cellule photovoltaïque. Depuis leur découverte, les PSC ont connu une croissance impressionnante dans le domaine scientifique, passant de moins de 4 % en 2009 à plus de 22 % en 2016 [3]. Ce qui rend les pérovskites intrigantes, ce sont leurs matériaux peu coûteux utilisés pour la fabrication, sa capacité à être traité en solution et ses propriétés mécaniques flexibles qui permettraient de les utiliser dans des avantages où les cellules solaires en silicium rigide conventionnelles ne fonctionnent pas.

Cependant, les PSC ont une durée de vie et une stabilité de l'appareil beaucoup plus courtes que les autres cellules solaires. Ils commencent à se dégrader lorsqu'ils sont exposés à

## Introduction Générale

---

l'oxygène, à l'humidité, aux rayons UV et à la chaleur. Elles ne peuvent durer longtemps dans l'environnement réel [3]. En plus de leur instabilité chimique et thermique, les PSC sont également mécaniquement instables, souvent considérées comme les plus fragiles des cellules solaires [4]. Pourtant à cause de leur croissance rapide en efficacité au cours des dernières décennies, les PSC pourraient être des concurrents potentiels des cellules solaires en Si d'ici la fin de la prochaine décennie.

Des efforts intensifs ont été investis dans la pérovskite aux halogénures d'étain sans plomb pour la fabrication de cellules solaires en raison de sa faible toxicité et de son efficacité de conversion de puissance théorique élevée (PCE) [5-7]. L'un des candidats prometteurs de la famille des pérovskites aux halogénures d'étain est le tri-iodure d'étain et de césium entièrement inorganique ( $\text{CsSnI}_3$ ) [8–10]. Ce matériau peut cristalliser en deux phases différentes à température ambiante : une structure à double chaîne unidimensionnelle ( $\gamma$   $\text{CsSnI}_3$ ), une phase photo-inactive ; et une structure pérovskite tridimensionnel (B-  $\gamma$ ), une phase photo-active recherchée [11-12]. La bande interdite d'environ 1,31 eV pour le B-  $\gamma$   $\text{CsSnI}_3$  à température ambiante (RT) se situe dans la plage de bande interdite idéale dans laquelle le PCE d'un dispositif photovoltaïque à jonction unique peut approcher la limite de Shockley- Queisser [13].

La solution B -  $\gamma$   $\text{CsSnI}_3$  au processus de dépôts à faible coût possède également d'excellentes propriétés optoélectroniques, notamment un coefficient d'absorption optique élevé, une faible énergie de liaison des excitons, des mobilités de charge élevées et une stabilité élevée par rapport aux pérovskites à base d'organon-stanniques [5, 6,14]. Ainsi, un photo-courant élevé peut être généré dans les cellules solaires à pérovskite à base de B-  $\gamma$   $\text{CsSnI}_3$  (PSC).

- ✓ Nous commençons ce mémoire par un premier chapitre sur les généralités PV, et rappelé la structure de base, son principe de fonctionnement, ses caractéristiques électriques et les différentes composantes d'un module PV, et finalement les facteurs qui limitent leur rendement.
- ✓ Dans le deuxième chapitre nous allons parler sur la pérovskite pour le photovoltaïque et la place de la filière dans le domaine photovoltaïque, sur le matériau pérovskite en générales (structure cristallographique et morphologique de la pérovskite) les différentes architectures existantes des cellules solaires à base de Pérovskite présentées, ainsi que les techniques de dépôt les plus répandues.

## Introduction Générale

---

- ✓ Dans le troisième chapitre, nous allons étudier l'influence des paramètres géométriques et physiques tel que l'épaisseur de la couche active ( $\text{CsSnI}_3$ ) ainsi que les couches ETL et HTL, l'effet de la mobilité électronique ainsi que la largeur de la bande interdite sur les caractéristiques de sortie d'une cellule solaire de forme ITO/SnO<sub>2</sub>/  $\text{CsSnI}_3$ /Spiro-Ometad/Al. En outre, nous avons simulé le fonctionnement de la cellule en utilisant le GPVDM afin d'évaluer les variations de ces caractéristiques photovoltaïques.
- ✓ Finalement, la conclusion rappelle les principaux travaux réalisés au cours de notre mémoire, et dresse quelques perspectives pour ce travail.

### Référence bibliographique

- [1] A. Groune; Enjeux et conditions d'émergences des énergies renouvelables en Algérie; 2ième Journées Nationales de Valorisation de l'Energie Solaire. Batna, Algérie, 1997.
- [2] Stabilité intrinsèque des cellules solaires pérovskites : impact de la formulation de La couche active et des couches de transport de charges », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Alpes, France, 16 Octobre 2019.
- [3] H. Tang, S. He, C. Peng, *Nanoscale Research Letters*, 2017, Vol. 12: 410, 14 June 2017.
- [4] J. Bredas, J.R. Durrant, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 42:11, November 2009, pp. 1689-1690.
- [5] Abate, A. J. J. Perovskite solar cells go lead free. *Joule* 2017, 1, 659–664.
- [6] Correa-Baena, J. P.; Saliba, M.; Buonassisi, T.; Grätzel, M.; Abate, A.; Tress, W.; Hagfeldt, A. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science* 2017, 358, 739–744.
- [7] Babayigit, A.; Ethirajan, A.; Muller, M.; Conings, B. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nat. Mater.* 2016, 15, 247–251.
- [8] Kumar, M. H.; Dharani, S.; Leong, W. L.; Boix, P. P.; Prabhakar, R. R.; Baikie, T.; Shi, C.; Ding, H.; Ramesh, R.; Asta, M.; Graetzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Mathews, N. *Adv. Mater.* 2014, 26, 7122–7127.
- [9] Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 9019–9038.
- [10] Marshall, K. P.; Walker, M.; Walton, R. I.; Hatton, R. A. *Nat. Energy* 2016, 1, 16178.
- [11] Chung, I.; Song, J. H.; Im, J.; Androulakis, J.; Malliakas, C. D.; Li, H.; Freeman, A. J.; Kenney, J. T.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 8579–8587.
- [12] Wang, N.; Zhou, Y.; Ju, M. G.; Garces, H. F.; Ding, T.; Pang, S.; Zeng, X. C.; Padture, N. P.; Sun, X. W. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1601130.
- [13] Shum, K.; Tsatskina, A. *Nat. Energy* 2016, 1, 16188.
- [14] Wu, B.; Zhou, Y.; Xing, G.; Xu, Q.; Garces, H. F.; Solanki, A.; Goh, T. W.; Padture, N. P.; Sum, T. C. *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1604818.



*Chapitre I*  
*Des généralités sur la cellule solaire*

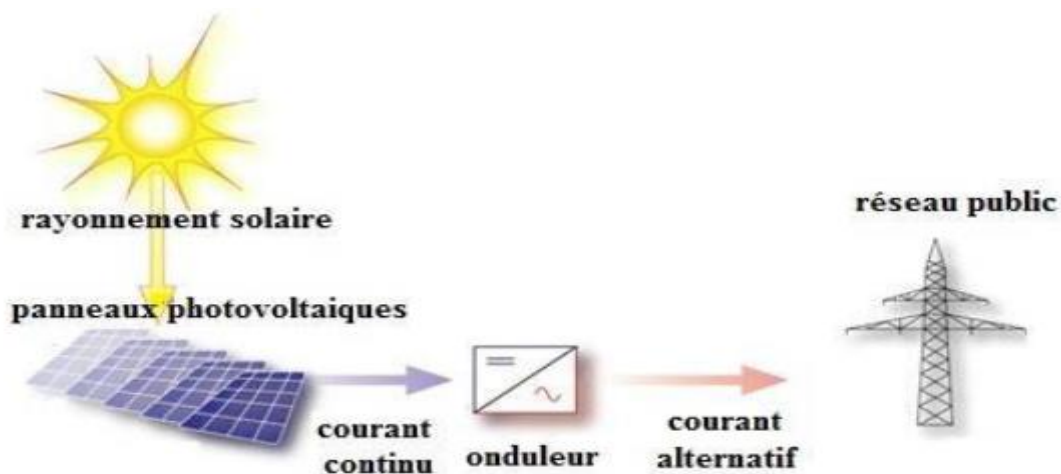
## I.1.Introduction

La source principale de l'énergie est le soleil qui est une source quasiment illimitée, elle pourrait couvrir plusieurs milliers de fois notre consommation globale d'énergie. C'est pourquoi, l'homme cherche depuis longtemps à mettre à profit cette énergie importante et disponible sur l'ensemble de la planète, il est arrivé à ce but grâce aux cellules photovoltaïques [1].

L'électricité engendrée par le système photovoltaïque est produite par la transformation d'une partie du rayonnement (énergie) solaire avec une cellule photovoltaïque. Plusieurs cellules sont reliées entre elles et forment un panneau solaire (ou module) photovoltaïque. Plusieurs modules qui sont regroupés dans une centrale solaire photovoltaïque sont appelés champ photovoltaïque [2].

Le terme photovoltaïque peut désigner soit le phénomène physique- l'effet photovoltaïque -ou la technologie associée.

Dans ce chapitre on fait appel à quelques bases indispensables dans le domaine de photovoltaïque. Nous aborderons ainsi en premier lieu l'énergie solaire et plus particulièrement le pouvoir énergétique du soleil, le rayonnement solaire et le spectre solaire. Ensuite on décrit le fonctionnement des cellules photovoltaïques. De plus, nous rappellerons la caractéristique  $I(V)$  d'une cellule solaire et ces paramètres caractéristiques. A la fin de ce chapitre, nous présenterons la repense spectrale et rendement quantique de la cellule.



**Figure I.1** : Schéma de principe d'un générateur photovoltaïque [2]

## I.2. Energie solaire

L'énergie solaire est l'énergie rayonnée par le soleil. Cette énergie est à l'origine de nombreux phénomènes physiques tels que la photosynthèse, le vent ou le cycle de l'eau. Elle vient de la fusion nucléaire se produisant au cœur de soleil. Elle circule dans l'espace sous forme d'un rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement est composé de photons, petites particules d'énergie élémentaires [3].



**Figure 1-2 :** Panneau solaire photovoltaïque [3]

### I.2.1. Pouvoir énergétique de soleil

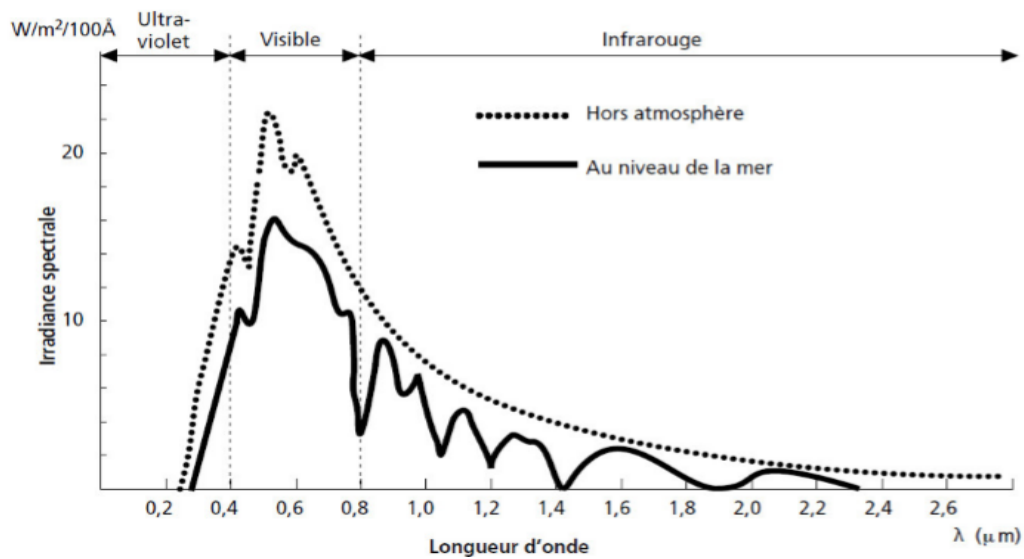
L'énergie solaire est un type d'énergie qui provient de la lumière et de la chaleur du soleil. Il est peut-être à 150 millions de kilomètres, mais il génère quand même énormément d'énergie potentielle ici sur la Terre. La quantité d'énergie reçue par la Terre est considérable. Chaque année, ce sont 1.070.000 pétawatts-heures (PWh, soit  $10^{15}$  Wh) que reçoit la Terre, soit plus de 8.000 fois la consommation énergétique mondiale annuelle (133 PWh en 2005)[4]. L'utilisation de l'énergie du soleil ne crée aucune pollution pour la planète.

### I.2.2. Le rayonnement solaire

Le rayonnement solaire est la quantité d'énergie du soleil reçu sur une certaine surface et un certain temps, Le rayonnement global ( $Global_{tot}$ ) est calculé comme étant la somme des rayonnements direct ( $Dir_{tot}$ ) et diffus ( $Dif_{tot}$ ) de tous les secteurs de la carte d'ensoleillement et de la carte du ciel.

$$Global_{tot} = Dir_{tot} + Dif_{tot}$$

Il désigne l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le Soleil. Il se compose donc d'ultraviolets, de la lumière visible, mais également d'ondes radio en plus de rayons cosmiques (figure I.3).



**Figure I.3** : Analyse spectrale d'un rayonnement solaire [5].

### I.2.3. Le spectre solaire

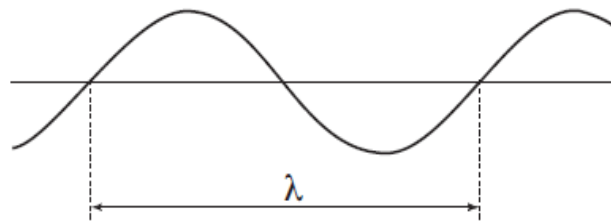
La décomposition en longueurs d'onde ou (couleurs) est le spectre du soleil. La lumière solaire est en effet composée de toute sorte de rayonnements de couleurs, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est liée à la longueur d'onde par la relation [6] :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

$h$  : La constante de Planck,

$\lambda$  : La longueur d'onde.

$c$  : La célérité (vitesse de la lumière).



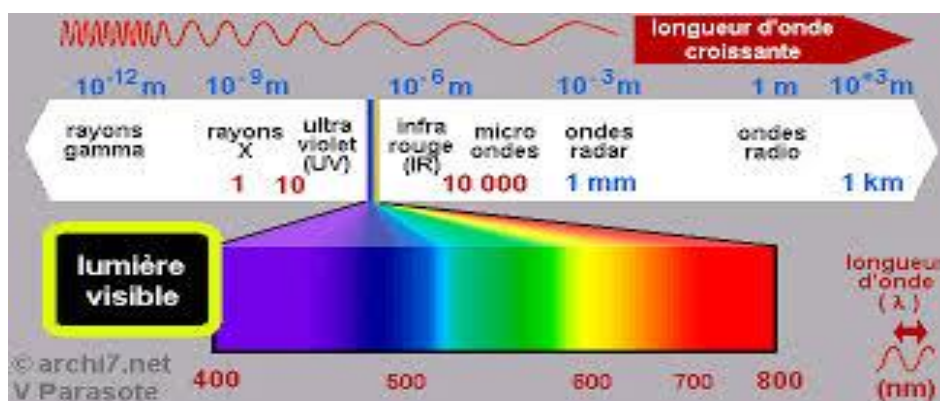
**Figure I-4** : Définition de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) [6]

L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement à :

Rayonnement	Longueur d'onde	Pourcentage
Ultraviolet UV	$0,20 < \lambda < 0,38 \mu m$	6,4%
Visible	$0,38 < \lambda < 0,78 \mu m$	48%
Infrarouge IR	$0,78 < \lambda < 10 \mu m$	45,6%

La relation directe entre l'énergie d'un photon s'exprime en électronvolts et sa longueur d'onde exprimée en micromètres [7].

$$E(ev) = \frac{1,24}{\lambda(\mu m)} \quad (I.2)$$



**Figure I.5** : Le spectre solaire [8]

### I.2.3.1. La convention Air Mass

Les conditions climatiques ainsi que la présence de particules influencent également la valeur réelle du spectre. Pour tenir compte de ces différences, comparer les performances des

cellules solaires et qualifier les différents spectres solaires utilisés, on introduit un coefficient appelé masse d'air ( $AMx$ ) dont l'expression est:

$$x = \frac{1}{\cos\theta} \quad \theta \text{ en (rad)} \quad (\text{I.3})$$

Où  $\theta$  est l'angle que fait le soleil avec son zénith. Par définition,  $AM0$  correspond aux conditions hors atmosphère. Quand le soleil fait un angle de  $48.19^\circ$  par rapport au zénith, la lumière incidente est dite  $AM1.5$ . Le nombre de masse d'air caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire ( $83.3 \text{ mW/cm}^2$  pour  $AM1.5$  dont la surface est inclinée à  $37^\circ$  du soleil) et de plus, sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques. Les conditions standards de caractérisation sont définies par les normes IEC-60904 de l'International Electrotechnical Commission (IEC) selon une distribution spectrale  $AM1.5$  global (somme des rayonnements directs et diffus), d'intensité  $100 \text{ mW/cm}^2$  et pour une température de cellule de  $25^\circ\text{C}$ .

Au sol, le rayonnement solaire a au moins deux composantes : une composante directe et une composante diffuse (rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle : nuages, sol) formant le rayonnement global. La Figure I-6 montre le spectre d'émission solaire sous  $AM1.5$  global normalisé à  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

Sa valeur dépend de la pression, de l'altitude et de l'angle d'incidence des rayons lumineux. L'intégration de l'irradiance sur la totalité du spectre permet d'obtenir la puissance  $P$  (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) fournie par le rayonnement. Pour simplifier on utilise les notions suivantes:

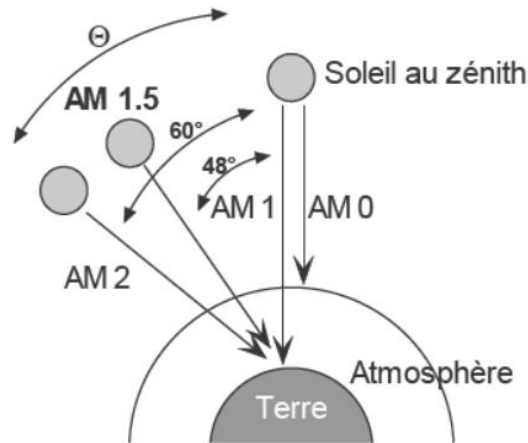
$\theta$ : L'angle que fait la position du soleil avec la verticale.

$AM0$ : Hors atmosphère (application spatiale).  $P \approx 1.36 \text{ KW} \cdot \text{m}^{-2}$ .

$AM1$  : Correspond au soleil au zénith ( $\theta = 0$ ), (à l'équateur).

$AM2$  : Correspond à l'horizon ( $\theta = 60^\circ$ ).

$AM1.5$  : Correspond ( $\theta = 48,19^\circ$ ), Spectre standard,  $P \approx 1 \text{ KW} \cdot \text{m}^{-2}$ .



**Figure I-6 :** Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre [9].

### I.2.3.2. Zone utile du spectre solaire

La bande interdite  $E_g$  (l'énergie du gap) d'un semi-conducteur détermine comment réagit une cellule solaire à la lumière. Elle détermine aussi la longueur d'onde nécessaire pour générer de l'énergie électrique. La relation reliant la bande interdite et la longueur d'onde est donnée par la relation suivante [9] :

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \Rightarrow \lambda(\mu m) = \frac{hc}{E_g(eV)} \quad (I.4)$$

Pour le Silicium à  $T = 300 \text{ K}$ ,  $E_g = 1,12 \text{ eV}$  correspond à  $\lambda = 1,1 \mu m$ . Les photons du spectre solaire ne vont pas être tous utilisables pour la génération des paires électrons-trous.

- Si  $\frac{hc}{\lambda} < E_g$  ( $E_g$  étant l'énergie du gap du semi conducteur), le photon n'est pas absorbé par le semi-conducteur qui est donc transparent pour cette longueur d'onde.
- Si  $\frac{hc}{\lambda} > E_g$  le photon est absorbé mais une partie de l'énergie est perdue par thermalisation.

La cellule solaire ne répond donc que dans un domaine limité de longueur d'onde

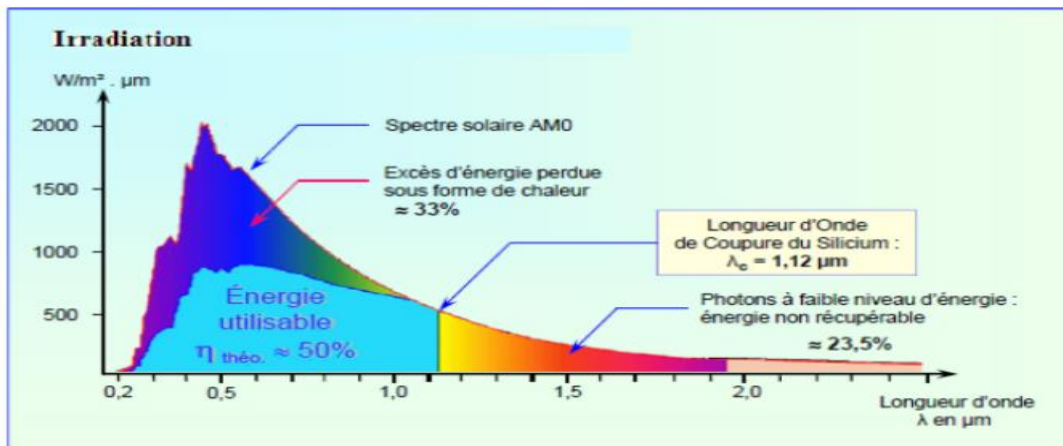


Figure I.7 : Zone utile de spectre solaire pour le silicium. [10]

### I.3. Cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques sont les éléments de base qui convertissent l'énergie solaire (lumière) directement en électricité. Ce mode de conversion repose sur un principe bien connu, l'effet photovoltaïque.

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le principe photovoltaïque a été découvert par le physicien français A. Becquerel en 1839 et expliqué par Albert Einstein en 1905 (c'est pour cette explication qu'il a reçu le prix Nobel de Physique en 1921) [11].

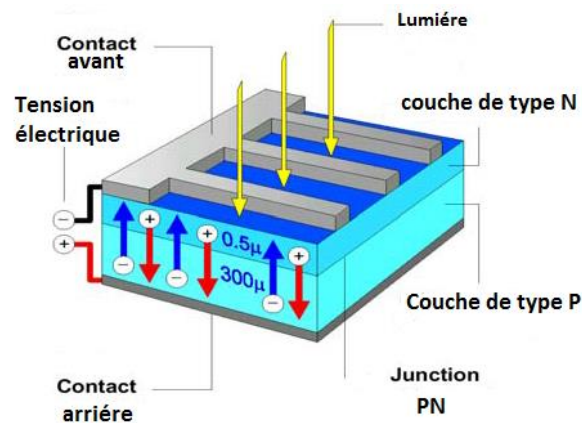
#### I.3.1. Les constituants de bases

La cellule photovoltaïque est constituée en principe d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. En effet, c'est la photo-excitation. De l'excitation et du transport des charges aux électrodes. Chaque couche doit vérifier certaines conditions, tout d'abord il faut que la lumière incidente ne soit pas absorbée dans les premières couches avant d'atteindre la couche active. La cellule solaire est formée par les couches suivantes :

- Une grille collectrice avant.
- Une couche dopée *N*.
- Une couche dopée *P*.
- Une couche conductrice arrière.



La figure (I.9) montre le principe d'une cellule photovoltaïque :



**Figure. I.9 :** principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque [12]

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est basé sur trois mécanismes : l'absorption des photons, la conversion de l'énergie optique en énergie électrique et la collecte de cette énergie sur un circuit extérieur. Le rendement de la cellule solaire est limité par différents facteurs, théoriques et technologiques. Chacun de ces mécanismes engendrent des pertes et pour améliorer le rendement de conversion des principaux composants sont utilisés dans de nombreuses structures de cellules.

### I.3.1.1. Passivation

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque, mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium ( $SiO_2$ ) et le nitrure de silicium hydrogéné ( $SiN_x:H$ ) [13].

### I.3.1.2. Texturation de surface

La texturation de surface est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, qui ne vaut plus  $R$  mais  $R^2$ .

Le relief crée donne lieu à une augmentation de la surface et induits des réflexions multiples sur les facettes des pyramides. La texturation assure le piégeage d'un maximum de lumière pénétrant dans la cellule réduisant les pertes liées à la réflectivité.

Différents procédés sont utilisés pour texturer la surface des cellules solaires : attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH [14], acides [15]), texturation mécanique [16].

### I.3.1.3. Couche antireflet

Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet est ajoutée. Le principe d'action de ces couches est basé sur l'interférences destructives des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces (voir la figure I.8)

Si l'épaisseur de la couche diélectrique est égale à  $d_{car}$  :

$$d_{car} = \frac{(2.N+1).\lambda}{4.n} \quad (I.5)$$

$d_{car}$  : Épaisseur de la couche antireflet

$N$  : Entier positif.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

$n$  : Indice de la couche antireflet.

On obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/car et car/semi-conducteur. Pour les cellules a haute rendement, une double couche antireflet est utilisée [17].

### I.3.1.4. Contacts face avant et arrière

Les contacts métalliques à l'émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Les contacts doivent être ohmiques, c'est-à-dire que la caractéristique  $I = f(V)$  du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme et le rendement. Différents procédés sont utilisés pour réaliser les contacts.

### I.3.1.5. Champ de surface arrière (BSF) :

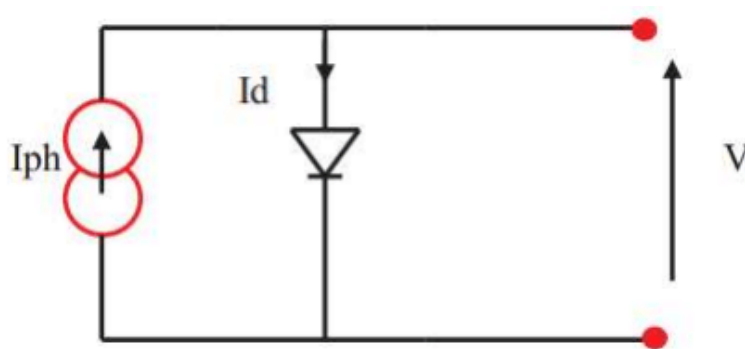
Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction p+/p) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la

base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base. Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée [18].

### I.3.2. Schéma électrique équivalent

#### I.3.2.1. Cellule idéale

Dans le cas idéal, la cellule d'une jonction PN soumise à l'éclairement photovoltaïque connectée à une charge peut être schématisée par un générateur de courant  $I_{ph}$  en parallèle avec une diode délivrant un courant. La Figure I.10 représente le circuit équivalent d'une cellule solaire idéale.



**Figure I.10:** Schéma électrique d'une cellule solaire idéale [19]

**Sous l'obscurité**, le courant dans une telle structure de type jonction p-n est appelé courant d'obscurité et a la forme suivante [20] :

$$I_{obs} = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (I.6)$$

Avec :

$q$  : charge élémentaire  $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C

$V$  : tension aux bornes de la jonction (V)

$k$  : constante de Boltzmann  $= 1.38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>

$T$  : température (K)

$I_s$  : courant de saturation inverse de la jonction p-n

$n$  : coefficient d'idéalité de la jonction

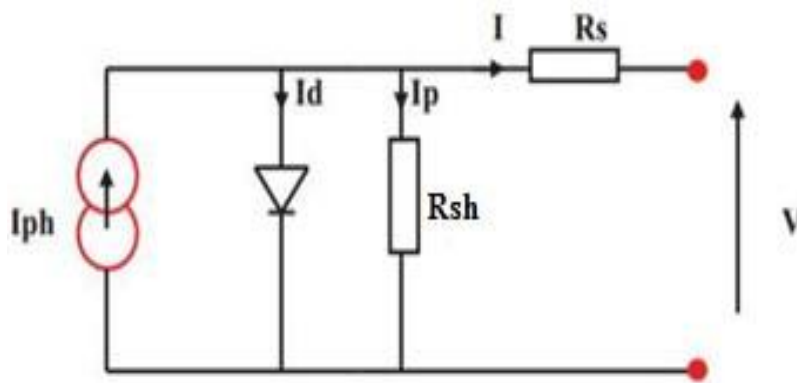
Ce courant d'obscurité correspond au courant de diode ( $I_d$ ), il résulte de la polarisation de la jonction.

**Sous éclairage**, un terme  $I_{ph}$ , tenant compte du photo-courant généré est rajouté. On obtient le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale sous éclairage qui est représenté par l'équation suivante :

$$I = I_{ph} - I_{obs} = I_{ph} - I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (I.7)$$

### I.3.2.2 Cellule réelle

La performance d'une cellule solaire est limitée par l'influence de deux phénomènes physiques assimilables à deux résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  (figure I.11).



**Figure I.11** : Schéma électrique d'une cellule solaire réelle [20]

$R_s$ : Résistance série, due essentiellement aux pertes par effets Joule à travers les grilles de collectes et la résistance propre des semi-conducteurs, ainsi qu'aux mauvais contacts (Semi-conducteur, électrodes).

$R_{sh}$  : Résistance parallèle, dite « Shunt », provient des pertes par recombinaisons dues essentiellement à l'épaisseur, aux effets de surface, ainsi qu'au non idéalité de la jonction PN.

Le courant de sortie d'une cellule photovoltaïque se met sous la forme mathématique suivante:

$$I = I_{ph} - I_s \left( \exp\left(\frac{q(V+R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right) - \frac{V+R_s I}{R_{sh}} \quad (I.9)$$

Où :

$I_{ph}$  : Courant photonique de la diode (A).

$I_s$ : Courant de saturation inverse de la diode (A).

$q$  : Charge de l'électron ( $1.603 \times 10^{-19} C$ )

$n$  : Facteur d'idéalité de la diode dépendant de sa technologie (matériau) est compris généralement entre 1 et 2.

$k$  : La constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$ )

#### **I.4. Fonctionnement des cellules photovoltaïques**

Les cellules solaires ont pour rôle de convertir directement le rayonnement lumineux (rayonnement électromagnétique provenant du soleil) en électricité. Elles s'appuient pour cela sur le phénomène photovoltaïque. On peut décomposer ce phénomène en trois catégories :

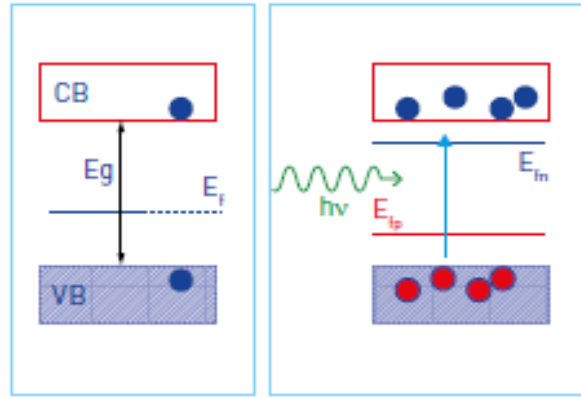
- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électrons-trou dans le matériau semi-conducteur.
- Collecte des particules générées dans les régions neutres  $N$  et  $P$  sous l'effet d'un champ électrique interne.

##### **I.4.1. Conversion photons-électrons**

La conversion photons-électrons (conversion photovoltaïque) est définie comme la transformation de l'énergie de photon en énergie électrique grâce à l'absorption de la lumière par des semi-conducteurs dans les cellules solaires.

###### **I.4.1.1. Absorption de la lumière**

La lumière peut s'interagir avec la matière, les photons qui composent la lumière peuvent interagir avec les atomes qui constituent la matière. Cette interaction se traduit par l'absorption de ces photons, l'énergie des photons transmis à l'atome



**Figure I.12 :** Absorption de la lumière par un semi-conducteur

Un rayon lumineux d'intensité initiale  $I_0(W m^{-2})$  qui traverse un matériau absorbant d'épaisseur  $d$  est atténué selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda, d) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (I.10)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du matériau ( $cm^{-1}$ ) dans lequel intervient  $k$  son coefficient d'extinction (partie imaginaire de l'indice de réfraction) et  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement ( $m$ ):

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad (I.11)$$

Dans une cellule solaire, la valeur du coefficient d'absorption traduit la capacité du matériau à créer des paires électrons-trous. Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite (ou gap), c'est-à-dire la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ( $E_g$ ). Seuls les photons dont l'énergie est comparable au gap du semi-conducteur vont être susceptibles de créer des paires électrons-trous ( $h\nu \sim E_g$ ). La région spectrale où le coefficient d'absorption est maximum dépend donc de la valeur du gap des matériaux.

L'inverse du coefficient d'absorption, définit la profondeur de pénétration, c'est à dire la distance pour laquelle le rayonnement est atténué de  $1/e$  (~36%). Cette grandeur nous renseigne donc sur l'épaisseur requise pour absorber la lumière à une longueur d'onde donnée.

### I.4.1.2 L'effet photovoltaïque

L'énergie lumineuse est véhiculée par des particules de lumière, les photons. Si la lumière est absorbée par un matériau, des photons peuvent transférer leur énergie à certains de ses électrons. L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.

Dans la plupart des dispositifs photovoltaïques, le matériau qui absorbe les photons est un semi-conducteur. Dans un tel matériau, il existe une plage d'énergie interdite pour les électrons, appelée « bande interdite » ou « gap », qui sépare deux zones où les énergies possibles sont réparties continûment : la bande de valence avec  $E_V$  comme niveau d'énergie le plus élevé, et la bande de conduction, avec  $E_C$  comme niveau le plus bas (figure I.13).

L'absorption de photons par certains de ces matériaux, permet à des électrons de passer des niveaux peuplés moins énergétiques (bande de valence, VB) vers des niveaux non peuplés plus énergétiques (bande conduction, CB). L'effet photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi-conducteurs dopés p (positif) et n (négatif), dénommé comme jonction p-n (ou n-p). Quand un photon incident (grain de lumière) interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie  $h\nu$  à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence. L'électron libéré migre vers la face supérieure laissant place à un trou qui migre en direction inverse.

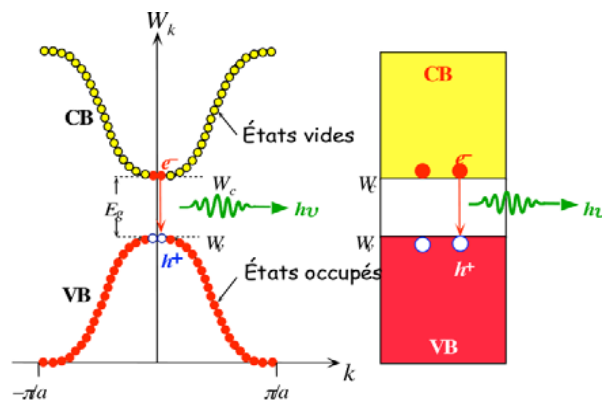


Figure I.13 : Effet photovoltaïque [12].

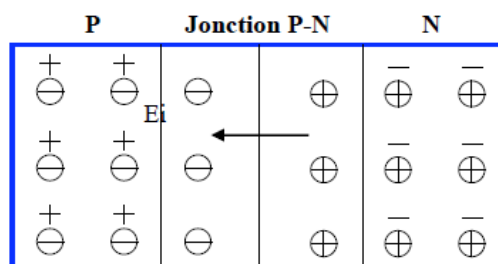
## I.4.2. Production d'énergie par un dispositif photovoltaïque

### I.4.2.1. Jonction p-n : base du dispositif photovoltaïque

Une Jonction PN résulte de la mise en contact de deux cristaux semi-conducteurs dopés respectivement avec des impuretés de types donneurs et accepteurs (N, P) (Figure I.14). Sous l'effet d'un gradient de charge, les électrons excédentaires de la zone N vont avoir tendance à migrer vers la zone P déficitaire en électrons et inversement pour les trous de la zone P. Les parties P et N étant initialement neutres, la diffusion des électrons et des trous a pour effet de charger positivement la partie N, négativement la partie P d'où la création d'un champ électrique interne. Ce champ repousse les porteurs majoritaires de chaque partie et arrête la diffusion.

L'interface entre ces deux régions s'appelle jonction. Pour réaliser des cellules photovoltaïques, il existe trois configurations de jonctions :

- Une jonction PN (homo-jonction, i.e. : les deux régions sont constituées d'un même matériau semi-conducteur, du silicium dans la majorité des cas).
- Une hétérojonction (jonction entre deux semi-conducteurs différents).
- Une jonction métal semi-conducteur.



**Figure I.14** la jonction p /N [19]

### I.4.2.2. Jonction p-n sous éclaircissement

Lorsque les rayons frappent une cellule photovoltaïque sur laquelle on a disposé deux bornes, les photons de la lumière transmettent leurs énergies aux électrons qui sont arrachés des atomes dans laquelle ils laissent des trous. Les électrons et les trous ainsi formés vont avoir tendance à se recombiner mais lorsque le phénomène a lieu dans ou au voisinage de la jonction p / n le champ électrique va au contraire contribuer à séparer les charges positives et négatives. Les électrons sont repoussés vers la couche n et les trous vers la couche p, les électrons cherchant à se combiner avec les trous sont alors obligés de passer par un circuit



extérieur pour rejoindre les trous créant ainsi un courant électrique continue qu'on appelle la faute au courant. Les électrons sont délivrés sous la tension crée dans la jonction  $p/n$  que l'on appelle la faute aux tensions. Le produit des deux correspond à la puissance électrique délivrée par la cellule qui convertit ainsi directement une partie de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

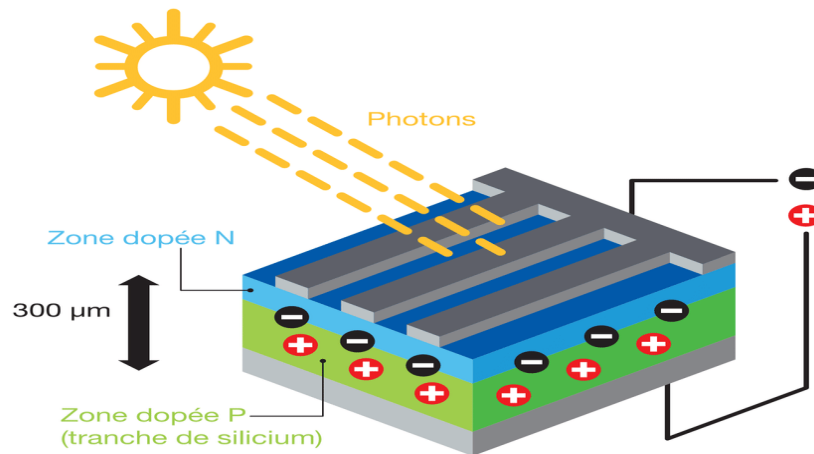
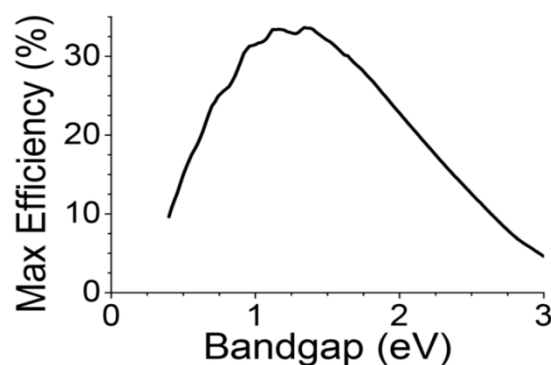


Figure I.15 : jonction  $p/n$  sous éclairement [21]

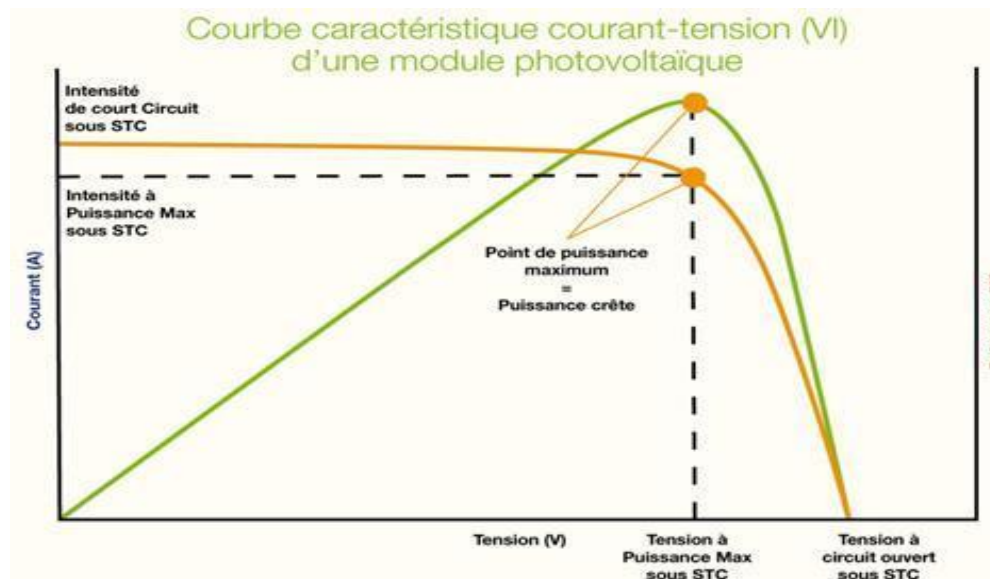
#### I.4.3. Limite à la conversion photovoltaïque

Cette limite, parmi les plus importantes à la production d'énergie solaire, est considérée comme une des contributions scientifiques les plus importantes dans ce domaine. La limite place la maximum efficacité de conversion solaire autour de 33,7 % en supposant une jonction  $p/n$  unique avec une bande interdite de  $1,34 \text{ eV}$ . C'est-à-dire que de toute la puissance contenue dans la lumière solaire tombant sur une cellule solaire idéale, seulement 33,7 % pourraient être transformés en électricité. Le matériau de cellule solaire le plus populaire, le silicium, a une bande interdite moins favorable de  $1,1 \text{ eV}$ , ce qui donne un rendement maximal d'environ 32 %.[22]



**Figure I.16** : Limite de SHOCKLEY-QUEISSER [23]**I.5. Caractéristique  $I(V)$  d'une cellule solaire et ces paramètres****I.5.1. La caractéristique  $I(V)$** 

Les performances de la cellule solaire sont représentées à travers la caractéristique courant-tension  $I(V)$ . Cette dernière apporte une lecture claire des paramètres caractérisant la cellule solaire comme le rendement de la cellule, les différents types des résistances parasites et le facteur de forme. Le courant est mesuré en fonction de la tension appliquée sous obscurité et sous ensoleillement, la lumière permet de décaler la courbe  $I(V)$ . Vers le bas dans le quatrième quadrant, car le courant photoélectrique provoque la production de l'énergie [24].

**Figure I.17**: Courbe caractéristique  $I(V)$  d'une cellule photovoltaïque [25]**I.5.2. Courant de court-circuit  $I_{CC}$** 

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule. Ce courant croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule, il dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde de rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

**I.5.3. Tension de circuit ouvert  $V_{co}$** 

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend de la barrière d'énergie, de la température et variée peut avec l'intensité lumineuse

### I.5.1. Facteur de forme

Il permet de juger de la qualité d'une cellule photovoltaïque. Il est défini comme le rapport entre le point de puissance maximale et le produit courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert [26].

$$FF = \frac{P_{max}}{(V_{co}I_{cc})} \quad (I.12)$$

$P_{max}$  : Puissance maximale délivrée par la cellule

$V_{co}$  : La tension de circuit ouvert

$I_{cc}$  : Le courant de court circuit

Plus ce paramètre est élevé, plus l'efficacité de conversion est meilleure. En dehors de ce point de fonctionnement  $P_m$  particulier, la diminution du courant par recombinaison intervient à des points de fonctionnement ayant  $V_x$  supérieur à  $V_m$  et des pertes par chauffage (effet joule) des résistances séries apparaissent dans le cas  $I > I_m$ .

### I.5.5. Le rendement de conversion

Le rendement des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{co} \times I_{cc}}{P_{in}} \quad (I.13)$$

$P_{in}$  : Puissance incidente.

$P_{max}$  : Puissance maximal

$V_{co}$  : La tension de circuit ouvert

$I_{cc}$  : Le courant de court circuit

$FF$  : le facteur de forme

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert [27]

## I.6. Réponse spectrale et rendement quantique de la cellule photovoltaïque

### I.6.1. Réponse spectrale ( $R_s$ )

On appelle réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque, l'efficacité avec laquelle elle transforme l'énergie d'un rayonnement d'une certaine longueur d'onde en énergie électrique.

Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau constituant la cellule photovoltaïque, car lorsqu'une cellule solaire est soumise au rayonnement solaire, seule une partie du rayonnement solaire sera transformée en électricité. Le rayonnement solaire est réparti sur une plage de longueurs d'onde débutant en deçà de l'ultraviolet ( $< 0.4 \mu m$ ) jusqu'à l'infrarouge ( $> 0.7 \mu m$ ). L'œil n'est sensible qu'aux longueurs d'onde comprises entre ces deux valeurs. Comme l'œil, la cellule n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire (celle comprise entre  $0.35$  et  $1.1 \mu m$ ) ; une partie essentiellement visible, et une partie du rayonnement ultraviolet (de  $0.35$  à  $0.4 \mu m$ ) et du rayonnement infrarouge (de  $0.7$  à  $1.1 \mu m$ ). Cette sélection des longueurs d'onde s'explique par le fait que le photon doit avoir suffisamment d'énergie pour arracher un électron [28].

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est donnée par le rapport

$$R_s(\lambda) = \frac{J_{cc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \quad (I.14)$$

$J_{cc}(\lambda)$ : Densité de courant de Court-circuit ( $A. cm^{-2}$ )

$P_{in}(\lambda)$ : Puissance incidente reçu par l'échantillon ( $w. cm^{-2}$ )

$\lambda$  : Longueur d'onde ( $nm$ )

### I.6.5. Rendement quantique (RQ) :

Le rendement quantique externe (RQE) est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Le rendement quantique externe est défini comme suit [29]

$$RQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} \quad (I.15)$$

Avec

$q$ : charge de l'électron

$h$  : Constante de Planck ( $kg. m^2. s^{-1}$ )

$c$ : Célérité de la lumière dans le vide ( $m. s^{-1}$ )

$\lambda$  : Longueur d'onde ( $nm$ )

Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons perdus par transmission à travers toute l'épaisseur de la cellule (à cause de l'absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle le rendement quantique

interne ( $RQI$ ). Ce paramètre donne le pourcentage d'électrons participant au photo-courant par rapport au nombre de photons qui ont été réellement absorbés dans la cellule :

$$RQI(\lambda) = \frac{RQE(\lambda)}{1-R(\lambda).A(\lambda).T(\lambda)} \quad (I.16)$$

Avec :

$R(\lambda)$ : Réflectivité de la cellule

$T(\lambda)$ : Rayonnement transmis à travers la cellule

$A(\lambda)$ : Absorption dans les couches non actives (%)

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, de l'énergie d'ionisation, du largeur de la zone de déplétion et de l'efficacité de collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique.

**Références de chapitre 01 :**

- [1] Benhaddouche Nesrine Fatima. « La Commande D'un Système photovoltaïque d'un Satellite ». Mémoire master, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2013.
- [2] Belmadi Mohamed, Abid TahaYacine. « Étude Technico-économique d'une installation photovoltaïque autonome », Mémoire de master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent 2017.
- [3]<https://www.maison-travaux.fr/maison-travaux/renovation-par-type/energies-enouvelables-renovation-par-type/panneau-solaire-energies-renouvelables-renovation-par-type/panneau-solaire-difference-entre-photovoltaique-thermique-fp-182351.html>
- [4] <https://www3.epa.gov/climatechange/kids/solutions/technologies/solar.html>
- [5] Jimmy Royer, Thomas Djiako, Eric Schiller, Bocar SadaSy, « le pompage photovoltaïque». Manuel de cours à l'intention des ingénieurs et des techniciens, Éditions Multi Mondes, Université d'Ottawa, Canada.1998.
- [6] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-longueur-onde-4575/>
- [7] L. Bekhouche, H. Haftari: « Synthèse sur les cellules solaire à base de silicium », Mémoire de Master, Université Abbas Laghrour de Khanchela, (2011).
- [8] Véronique Parasote, Docteur en physique Journaliste scientifique :  
<https://archi7.net/J34/index.php/notions/107-la-lumiere-visible-et-ses-couleurs>
- [9] A. Laugier, « Les photopiles solaires du matériau du dispositif aux applications », Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, Editions Tec & Doc, 1981.
- [10] Belaid Siham, « Simulation par Excel d'une cellule solaire conventionnelle en Silicium », Mémoire Master Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem 2015.
- [11] [https://document.environnement.brussels/opac\\_css/elecfile/IF](https://document.environnement.brussels/opac_css/elecfile/IF) ENERGIE  
Mod3FonctionnementtechnologiesPVFR.
- [12] Patrick HOUÉE, Ressources pour les STIED, Une installation photovoltaïque en site isolé, forum des technologies, Septembre- Octobre 2011.

- [13] Nichiporuk Oleksiy, «Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités », Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [14] Zhen qiang X., Deren Y. Investigation of texturization for monocrystalline silicon solar cells with different kinds of alkaline. Renewable Energy, 2004.
- [15] Stocks M.J., Carr A.J., Blakers A.W. Texturing of polycrystalline silicon. Solar En.Mat.&Sol.Cells, 1996.
- [16] Fath P., Borst C. et al. Progress in a novel high-throughput mechanical texturization technology for highly efficient multicrystalline silicon solar cells. Solar En.Mat.&Sol.Cells, 1997.
- [17] P. Fath, C. Marckmann, et al, Multicrystalline silicon solar cells using a high throughput mechanical texturization technology and roller printing metallization technique, Materials Science, 1995.
- [18] GuessouriWafa « étude et simulation d'une cellule solaire a base de CIGS par SCAPS »,Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra,2020.
- [19] S.M. Sze, 'Physics of Semiconductors Devices', A. Wiley, Interscience Publication, New York, 1981.
- [20] Angel Cid Pastor. « Conception et réalisation de modules photovoltaïques électroniques ». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France. 2006.
- [21] S. Rühle, « Valeurs tabulées de la limite de Shockley-Queisser pour les cellules solaires à simple jonction », énergie solaire, vol. 130, 2016.
- [22] A. De Vos, « Limite détaillée de l'efficacité des cellules solaires tandem », *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 13, numéro 5 ,1980.
- [23] Mr. Abderrazek Mahfoude, « modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haut rendement »,thèse de doctorat, université de Sétif,2015
- [24] Lahlouf Asma, « Influence de la température sur les caractéristiques d'une cellule solaire à base d'InGaN » mémoire master , Universite Abou Bekr Belkaid –Tlemcen , 2016.

- [25] A. Ricaud, Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières matériaux et procédés, Print book : French, 1997.
- [26] Halouane Assia, « Modélisation du transfert radiatif dans les strates supérieures d'un module photovoltaïque », mémoire master. Université M'Hamed Bougara- Boumerdes, 2017.
- [27] Roshanak Radbeh, «Réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones ». Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008
- [28] R. Sridhar et al, « Modeling of PV Array and Performance Enhancement by MPPT Algorithm ».International Journal of Computer Applications, Volume 7– No.5, 2010.



*Chapitre II*  
*La pérovskite pour le photovoltaïque*

## II.1 Introduction

A l'origine la pérovskite désignait le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , elle a été décrite pour la première fois vers 1830 par le minéralogiste Allemand Gustave Rose, ce dernier l'a nommé pérovskite en l'honneur au minéralogiste et homme d'état russe Lev ALEKSEVICH VONPEROVSKI. Aujourd'hui, le nom pérovskite désigne un ensemble d'oxydes ioniques de formule générale  $\text{ABO}_3$  possédant la même structure que  $\text{CaTiO}_3$ .

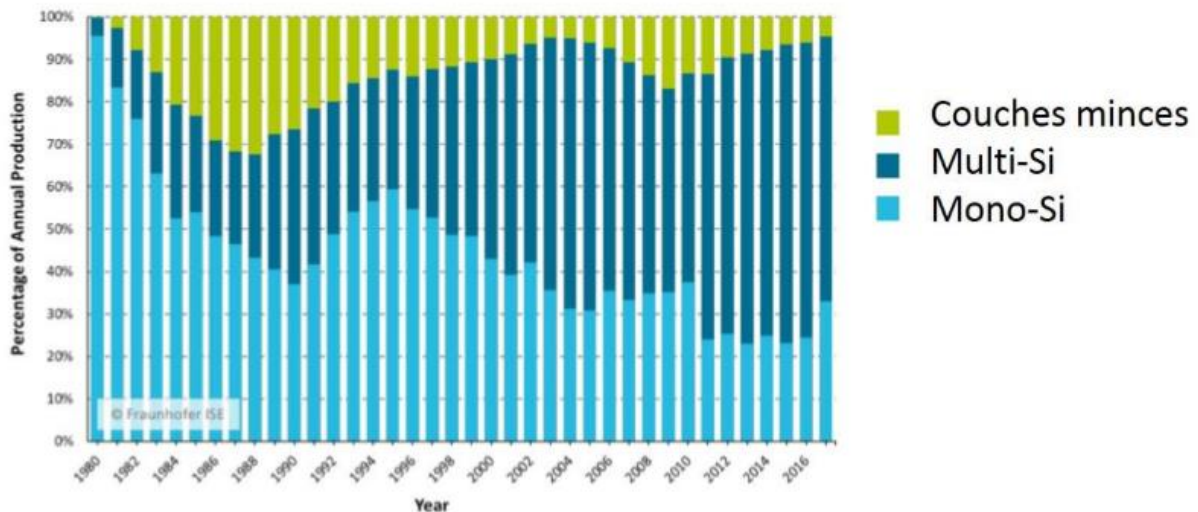
Dans ce deuxième chapitre de notre travail, nous allons présenter la place de la filière pérovskite dans le domaine photovoltaïque et nous aborderons ainsi en premier lieu le matériau pérovskite et plus particulièrement sa structure cristallographique et morphologique ainsi que la stabilité et les propriétés optoélectroniques de la pérovskite.

Ensuite nous allons décrire les cellules solaires à bases de matériau pérovskite et leur procédé de dépôt. A la fin de ce chapitre nous donnerons le fonctionnement des cellules solaires pérovskites et leurs caractéristiques.

## II.2 La place de la filière pérovskite pour le photovoltaïque

### II.2.1. Emergence de la filière

Il existe plusieurs types de technologies photovoltaïques, mais actuellement le marché est dominé à plus de 90 % par la filière photovoltaïque à base de silicium : les cellules polycristallines (« Multi-Si » ou « Poly-Si ») et les cellules monocristallines (« Mono-Si »). L'évolution au cours du temps de la production de ces deux technologies est représentée en bleu (foncé et clair, respectivement) sur la figure II.1. D'après cette dernière, en 1980 c'est le PV Mono-Si qui domine, alors que c'est le PV Poly-Si qui est majoritairement produit depuis les années 2000 car un peu moins coûteux à fabriquer et moins énergivore. La troisième technologie produite concerne le photovoltaïque de type « couches minces » et représente désormais moins de 5 % de la production globale [1].



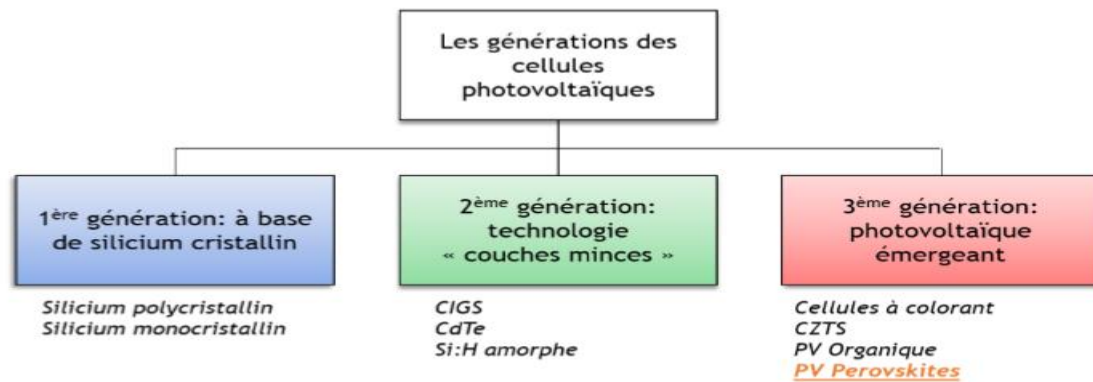
**Figure II.1** : Proportion de chaque type de photovoltaïque produit industriellement et manuellement dans le monde de 1980 à 2017[2]

Les performances des cellules photovoltaïques sont liées à différents paramètres décrits au chapitre I : courant de court-circuit  $J_{CC}$ , tension à vide  $V_{CO}$ , facteur de forme  $FF$ , résistance série  $R_s$  et parallèle  $R_{sh}$ . L'ensemble de ces paramètres contrôle le rendement de la cellule photovoltaïque, qui correspond à la puissance qu'elle délivre par rapport à la puissance de la lumière incidente. Par conséquent, l'efficacité d'une cellule photovoltaïque est une grandeur utilisée pour évaluer les performances des dispositifs photovoltaïques.

La catégorie des cellules multi-jonctions et simple jonction est un peu à part. Les cellules simple-jonction GaAs sont les cellules simple-jonction possédant les meilleurs rendements record. Cette haute technologie est très coûteuse et utilise des métaux rares (Gallium) et toxiques (Arsenic). Les cellules multi-jonctions, quant à elles, se basent sur l'association de plusieurs cellules photovoltaïques et sont les plus performantes puis qu'elles permettent de dépasser la limite théorique d'une simple jonction qui est d'environ 33 % (limite de Shockley Queisser) [3]. Ces architectures complexes, qui peuvent allier par exemple une cellule GaAs et une cellule silicium, ne sont produites que pour le domaine du spatial, tout comme les simples jonctions GaAs.

Aujourd'hui, le record des cellules monocristallines est de 27,6% et a été atteint en 2018. Mais malgré sa grande efficacité, son processus de fabrication reste complexe. Il nécessite plusieurs étapes, dont le frittage à 3000°C, qui nécessite beaucoup d'énergie et est une source de contamination. Par conséquent, la technologie est toujours plus chère que les autres productions d'énergie conventionnelles.

La deuxième génération de photovoltaïque, appelée « couches minces », s'est développée parallèlement à cette dernière. Non seulement il peut être fabriqué selon un procédé à plus basse température, mais il a aussi l'avantage d'utiliser moins de matière « active », puisque les cellules photovoltaïques se présentent sous forme de revêtements, qui sont actuellement à un rendement record de 23% [5].



**Figure II.2 :** Organigramme représentant les différentes générations des cellules photovoltaïques [2]

## II.2.2. Avenir de la filière

Une énergie dite « durable » est le fruit d'un équilibre entre des aspects sociaux, environnementaux et économiques. Elle doit répondre à un développement durable ; c'est-à-dire être viable économiquement, équitable socialement et écologiquement vivable [2].

### II.2.2.1. Economique

Pour assurer l'avenir économique de l'industrie de la pérovskite, il est nécessaire d'adapter sa technologie de fabrication à une échelle industrielle grâce à des procédés à faible coût. L'un des aspects importants pour trouver une solution économiquement viable réside dans l'utilisation de matériaux abondants et faciles à mettre en œuvre. D'autre part, le champ pérovskite est une technologie dite "à couches minces", où une cellule solaire n'est rien de plus qu'un ensemble de revêtements. Le principal avantage de cette technique est de réduire la quantité de matière active utilisée, puisqu'elle est généralement déposée sur du verre.

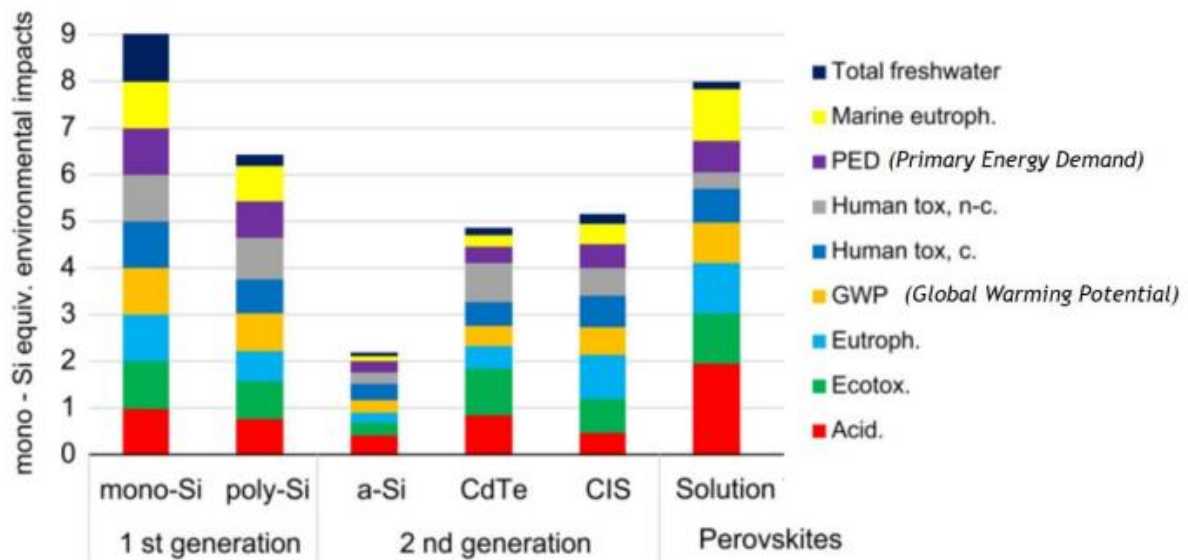
Actuellement, en laboratoire, la plupart des couches d'une cellule pérovskite sont formées par une méthode dite "spin coating", qui consiste à déposer quelques gouttes sur le verre ou la couche sous-jacente. La solution est ensuite dispersée par centrifugation. Un traitement thermique peut alors être effectué. Le film final doit être obtenu. Cependant, cette

méthode ne peut pas être utilisée à plus grande échelle, car il n'est pas le mieux adapté au revêtement de grandes surfaces. Malgré cela, Ce procédé est très utile pour la recherche et le développement de précurseurs de pérovskite [6].

### II.2.2.2. Environnemental

La figure II-3 ci-dessous détaille les différents effets de chaque type de cellule photovoltaïque par rapport à la technologie silicium [7]. Les pérovskites ont plus d'impact environnemental que le silicium couches minces poly cristallines ou techniques, totalisant environ 65% de marché actuel. Cela peut s'expliquer par la courte durée de vie des cellules photovoltaïques pérovskite.

De plus, toutes les études s'accordent à dire que les cellules solaires utilisent des matériaux abondants et se déposent avec moins de technologie énergivore, et le plus influent reste le développement de la contre-électrode, c'est-à-dire des électrodes en or déposées par évaporation sous vide [8], il est remplacé par exemple, l'argent ou l'aluminium, qui peuvent réduire considérablement l'impact environnemental.



**Figure II.3:**Répartition des impacts environnementaux pour chaque type de cellule photovoltaïque [9].

### II.2.2.3. Social

Un des principaux axes de recherche autour des matériaux pérovskites photovoltaïques il s'agit de la substitution du plomb, qui est un élément essentiel dans la structure des matériaux. Les métaux lourds sont en effet nocifs et toxiques, présentant un danger pour

l'environnement et la santé. En plus de la nécessité d'utiliser des niveaux de plomb inférieurs au seuil spécifié dans la directive, l'acceptation par les consommateurs semble être le problème le plus important à résoudre [10]. Surmonter la technologie photovoltaïque pérovskite, mais notez que le plomb n'est pas plus toxique ou plus gênant que d'autres éléments largement utilisés dans l'industrie de la microélectronique (Ga, Cd, Te, etc.)

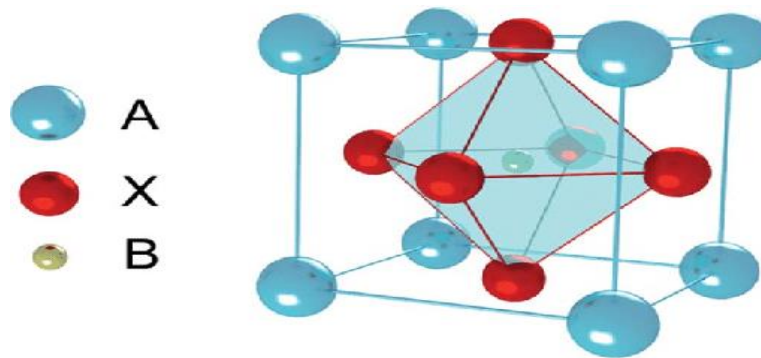
Le monde scientifique s'active pour proposer des solutions et trouver un élément qui puisse substituer au plomb dans le PV pérovskite. Un élément proche du plomb et sur lequel la recherche s'est focalisée est l'étain (Sn), cher et peu abondant dans la croûte terrestre. Malgré son potentiel, les performances photovoltaïques sont pour l'instant loin de rivaliser avec celles obtenues grâce au plomb. De plus, bien que l'usage de l'étain ne soit pas aussi régulé que celui du plomb, son écotoxicité et sa pollution lors de son extraction sont bien plus importantes que celles du plomb.

L'ensemble de ces recherches offrent la perspective de pouvoir développer la pérovskite photovoltaïque tout en maîtrisant et en limitant les impacts négatifs liés au plomb, en attendant de trouver un matériau de substitution convenable pour une vision au long terme de cette filière [11].

### **II.3. Le matériau pérovskite**

#### **II.3.1. Structure cristallographique de pérovskite**

La structure pérovskite est donnée par la formule chimique  $ABX_3$  (voir la figure II.4 ci dessus). Le groupement  $A$  forme une cage contenant en son centre le groupement  $BX_3$ . Ces derniers ont la propriété de prendre la forme d'un octaèdre. Les groupements  $A$  et  $B$  représentent des cations (+1 ou +2) et (+2 ou  $\pm 4$ ) respectivement, tandis que le groupement  $X$  représente un ion (-1 ou -2). Le rôle du cation  $A$  est de donner son électron au système formant l'octaèdre. En fait, l'octaèdre est la partie responsable du transport des porteurs. Ce qui rend intéressant ce type de cristal c'est qu'il est possible de changer le cation  $A$  par un cation  $A'$  sans pour autant affecter les propriétés électroniques de façon importante [12].



**Figure II.4** : Structure pérovskite  $ABX_3$ [12]

### II.3.2. Structure morphologique de la pérovskite

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques dans leur application classique, la pérovskite 3D n'est pas monocristalline. Elle va cristalliser sous forme de microcristaux. En général, pour un dépôt par tournette de MAPI à partir de solution liquide, la taille des grains obtenus se situe entre 200 nm et plusieurs micromètres. Il ne semble pas exister de structure ordonnée lors de la création des cristaux, et les grains ont des formes différentes. Dans tous les cas, la taille et la forme des cristaux dépendent finement des conditions d'élaboration, incluant l'utilisateur, ainsi que des précurseurs utilisés. La cristallinité est, par exemple, améliorée avec l'ajout de chlore dans la solution de pérovskite. La taille des grains est alors largement augmentée.

### II.3.3. Stabilité de pérovskite

La stabilité de pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

#### a) Facteur de tolérance

Ce facteur tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite. La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations des sites A et B.

La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité  $0,75 \leq t \leq 1$  où  $t$  est le facteur de tolérance définie par

$$t = \frac{r_a + r_0}{\sqrt{2} * (r_b + r_0)} \quad (\text{II.1})$$

$r_a$  : le rayon ionique de cation A

$r_b$  : le rayon ionique de cation B

$-r_0$  : le rayon ionique de l'oxygène

D'après ce critère, la structure cubique est observé pour  $t$  très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par  $t$  compris entre 0.75 et 1.06 [13]. En fonction de facteur de tolérance  $t$  on peut distinguer plusieurs situations

$t < 0.75$ : Ilménite	<b>0.75 &lt; t &lt; 1.06 : Pérovskite</b>			$t > 1.06$ hexagonal
	<b>0.75 &lt; t &lt; 0.96</b> Distorsion Orthorhombique	<b>0.96 &lt; t &lt; 0.99</b> Distorsion Rhomboédrique	<b>0.99 &lt; t &lt; 1.06</b> Cubique	

b) **L'ionicité des liaisons anions-cations** : Le caractère ionique d'une composition  $ABX_3$  est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité :

$$\Delta E = \frac{(X_A - X) + (X_B - X)}{2} = \frac{(X_A) + (X_B)}{2} - X \quad (\text{II.2})$$

$(X_A - X)$  et  $(X_B - X)$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre  $A$  et  $X$ ,  $B$  et  $X$ .

### II.3.4. Propriétés des matériaux pérovskites :

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc., en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz.

#### II.3.4.1 Propriété optoélectronique

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABX_3$  depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations  $A$  et  $B$  présents dans la structure. De ce fait cette modification des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes  $A$  et  $B$  [14].



### II.3.4.a Propriétés électriques

Il est possible de modifier les propriétés électriques de la pérovskite en changeant sa composition. Concernant la longueur de diffusion, on la définit comme étant la relation entre le coefficient de diffusion  $D$  et le temps de vie des porteurs  $\tau$  :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (\text{II.3})$$

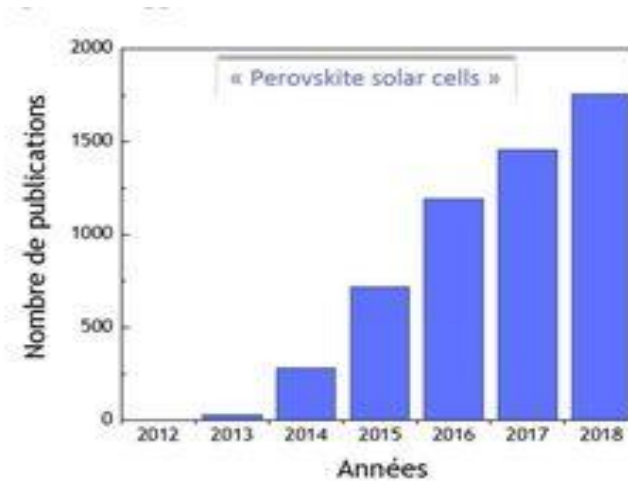
La longueur de diffusion des électrons et des trous est une caractéristique importante dans le domaine du photovoltaïque puisqu'elle va entrer en jeu dans le choix de l'épaisseur de la couche active. Dans le cas du silicium, la longueur de diffusion est de quelques centaines de micromètres [15]. Pour la pérovskite, les longueurs de diffusion des porteurs sont très inférieures à celles du silicium. Des longueurs de diffusion de l'ordre de 100 nm pour les trous et les électrons ont été mesurées par photoluminescence sur une couche de MAPI d'épaisseur 180 nm, mais jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  pour des couches minces de MAPI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> d'épaisseur 270 nm [16]. Il est donc préférable d'avoir des couches de pérovskite de l'ordre de la centaine de nanomètre pour optimiser les propriétés électriques.

### II.3.4.b Propriétés optiques

La pérovskite est un matériau à bande interdite directe et par conséquent, elle a une force d'absorption optique élevée et une plage plus large pour absorber suffisamment d'énergie solaire pour atteindre une valeur élevée d'efficacité de conversion de puissance [17]. À la longueur d'onde visible le coefficient d'absorption de la pérovskite est plus élevé. De sorte que la pérovskite peut absorber plus de photons. Cette grande absorption, comparée à celle du silicium cristallin permet de réduire l'épaisseur de la couche pérovskite à environ 500 nm pour une absorption quasi complète [18]. Les porteurs de charges photo générées sont alors plus facilement collectés du fait de la plus faible distance à parcourir.

### II.3.5. Le matériau pérovskite comme absorbeur solaire

La rapide progression de la filière photovoltaïque pérovskite est le fruit de l'activité croissante de la recherche sur ce sujet et est corrélée à la quantité de publications produites ces dernières années. Dès 2013, Henry J. Snaith a su en voir le potentiel et prédire l'engouement pour cette nouvelle technologie, basée sur l'utilisation de matériaux pérovskites halogénés aux propriétés électroniques très adaptées à l'application solaire [19].



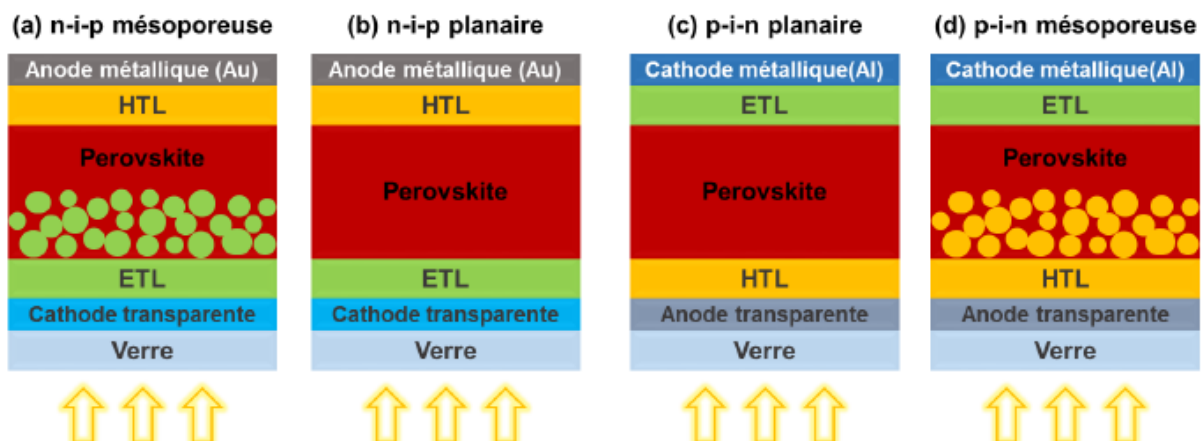
**Figure II.5 :** Nombre d'articles publiés chaque année dont les mots « pérovskite » et «solar » et « cells » apparaissent dans le titre d'après une recherche Web Of Science [2]

Pour exemple, la Figure II-5 représente le nombre d'articles publiés chaque année depuis 2012 possédant dans leur titre les mots « pérovskite », « solar » et « cells » d'après une recherche sur Web Of Science. Une augmentation fulgurante du nombre de publications est observée ces dernières années, illustrant le dynamisme de cette filière

## II.4. Cellules solaires à base de matériaux pérovskites

### II.4.1 Différentes structures des cellules solaires Pérovskites

Il existe différentes architectures de cellules solaires à base de Pérovskite. À ce jour, deux principales architectures sont étudiées : la méso-poreuse et la planaire. Ces deux structures peuvent être de type N-I-P ou P-I-N. La Figure II.6 est une description des architectures qui existent et leur développement, ainsi que les principaux matériaux utilisés pour chaque type de structure.



**Figure II.6** Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a) structure méso poreuse N-I-P, (b) structure planaire N-I-P, (c) structure planaire P-I-N, et (d) structures méso poreuse P-I-N [20].

#### a) Structure méso poreuse et structure planaire

La première cellule solaire à base de Pérovskite, rapportée par le groupe de Miyasaka, adoptait la même structure que les cellules à colorants, et utilisait un électrolyte liquide [21]. Depuis, cet électrolyte liquide a été remplacé par l'utilisation d'une couche d'oxyde métallique méso poreuse ( $TiO_2$  et  $Al_2O_3$ ) comme support pour le dépôt de Pérovskite. Cette configuration méso poreuse, illustrée à la figure II.6, a permis l'obtention des premières cellules à rendements élevés. La morphologie de la pérovskite est dans ce cas principalement contrôlée par l'échafaudage méso poreux sous-jacent, ce qui rend le dépôt de pérovskite facile et reproductible [22]. Les principaux inconvénients de cette structure sont les faibles  $V_{co}$  et la faible absorption de la lumière pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm [23]. De plus, le dépôt de la couche méso poreuse nécessite généralement un processus de recuit à haute température, ce qui est peu pratique pour la fabrication de dispositifs de grande surface sur des substrats flexibles. Par conséquent, en optimisant les interfaces et en contrôlant la croissance de la pérovskite, il a été possible de s'affranchir de la couche méso poreuse tout en obtenant des rendements élevés [24]. Des structures planaires, s'inspirant du photovoltaïque organique, ont ainsi été développées dans lesquelles la pérovskite est déposée entre deux couches semi-conducteurs, une de type *N* dite couche de transport d'électrons (*ETL*), et une autre de type *P* dite couche de transport de trous (*HTL*). Ces structures planaires peuvent être classées en deux catégories : N-I-P directe ou P-I-N inverse, selon quelle couche de transport rencontre la lumière en premier. En raison des différences de traitement, l'architecture des dispositifs détermine le choix des matériaux de transport de charges (*ETL* et *HTL*) et de collecte (cathode et anode), les méthodes de préparation des matériaux correspondantes et, par conséquent, les performances des cellules.

#### b) Structure planaire N-I-P directe

Pour cette architecture, le  $TiO_2$  nanoparticule a été utilisé en premier comme couche *N*. Un premier dispositif avec la structure FTO /  $TiO_2$  / MAPbI<sub>3</sub> / P3HT / Ag a été réalisé par Boyen et al avec un PCE de 13,6% en utilisant une couche de  $TiO_2$  traité à basse température [25]. Les travaux de recherche ont montré que la composition chimique et les conditions de traitement thermique sur la couche de  $TiO_2$  avaient des effets critiques sur les performances

du dispositif. Un grand travail a été consacré au remplacement de la couche de  $TiO_2$  par une autre couche  $N$  pour obtenir un transport de charge efficace tout en optimisant la croissance de la pérovskite et le contrôle de la densité de défauts créée dans cette couche.

### c) Structure planaire P-I-N inverse

Dans la structure P-I-N, la couche P (HTL) est déposée en premier sur le substrat verre / ITO, et est généralement un polymère conducteur de 50 à 80 nm d'épaisseur, tel que le poly(3,4-éthylène-dioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) (PSS). La couche mince de pérovskite est ensuite déposée sur la couche HTL et le dispositif est complété en déposant la couche N (ETL) au-dessus de la pérovskite. Cette couche, de manière générale, est une couche organique, typiquement le PCBM d'épaisseur de 10 à 60 nm et une cathode en métal (Al / Ag). Récemment, les efficacités du dispositif ayant une architecture P-I-N planaire ont considérablement augmenté grâce à l'utilisation de méthodes de préparation plus avancées [26] et au développement de cette structure qui a utilisé des couches inorganiques tels que les oxydes de Nickel (NiO) et de Zinc (ZnO), ce qui a permis d'élargir le choix des couches ETL.

### II.4.2 Précurseurs pour Pérovskite MAPI

La solution de précurseurs pour la pérovskite MAPI est préparée en mélangeant les halogénures organiques, iodure de méthylammonium (MAI) ou chlorure de méthylammonium (MACl) et les sels de plomb ( $PbI_2$  ou  $PbCl_2$ ), en ratio 3 :1 entre l'iode et le Plomb, dans du  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), du diméthylformamide (DMF) ou du diméthylsulfoxyde (DMSO). En variant les ratios des précurseurs, il est possible d'obtenir des structures de pérovskite variables plus ou moins riche en MAI. L'introduction du chlore dans les couches minces de MAPI est possible en utilisant le  $PbCl_2$  ou le MACl dans les précurseurs. De nombreuses recherches se sont focalisées sur la compréhension du rôle du chlore étant donné que sa présence est très bénéfique et a un impact positif sur la croissance et la morphologie [27], augmentant la taille et la texture des cristallites. En outre, une quantité infime de chlore améliore considérablement les propriétés électriques de la MAPI, en augmentant la longueur de diffusion des électrons et la durée de vie des porteurs de charge [28]. La mobilité des électrons a été améliorée de  $9,21 \times 10^{-6}$  à  $3,88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et celle des trous de  $1,75 \times 10^{-5}$  à  $3,48 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  par introduction du Cl en utilisant la technique de recuit à la vapeur d'acide chlorhydrique [29]. De même, de nombreuses recherches ont prouvé que l'incorporation de Cl était bénéfique pour la réduction de l'effet d'hystérésis [30] Cependant, les mécanismes menant à un tel comportement ne sont pas encore bien établis. La question de

savoir si le chlore est incorporé dans la structure de  $\text{MAPbI}_3$  a longtemps été sujet à débat. Les miscibilités des solutions de  $\text{PbI}_2 / \text{MACl}$  ou  $\text{PbCl}_2 / \text{MAI}$  ont été étudiées par Franz et al, et ont montré que le remplacement de l'iode par du chlore dans la structure  $\text{MAPbI}_3$  était limité à 2,2% en moles, la limite étant de 1,3% en moles pour la substitution du chlore par l'iode dans la pérovskite chlorée  $\text{MAPbCl}_3$ .

### II.4.3. Précurseurs pour Pérovskite multi cations

La maîtrise de la morphologie, de la cristallinité et de la qualité de la couche devient plus complexe dans le cas des pérovskites multi cations, mettant en jeu plus que 5 précurseurs différents. Les recherches ont commencé avec des mélanges de cations organiques MA / FA et des mix d'halogénures I et Br ou Br et Cl, pour atteindre des systèmes plus complexes tels que  $(\text{Cs/FA/MA})\text{Pb}(\text{I/Br})$  ou encore  $(\text{Rb/Cs/FA/MA})\text{Pb}(\text{I/Br})$ . Pour le système triple cations le plus répandu, la solution de précurseur est formée par différentes solutions : CsI, FAI, MABr,  $\text{PbI}_2$  et  $\text{PbBr}_2$ . Une étude a montré la corrélation entre le temps de vieillissement de la solution des précurseurs triples cations et les performances électriques des dispositifs ainsi que la qualité cristalline du film pérovskite [31]. Une solution de précurseur vieillie pendant un temps optimal était dépourvue de gros agrégats colloïdaux, tandis que d'autres (plus courtes ou plus longues que le temps optimal) contenaient des agrégats de la taille d'un micron.

## II.5. Procédés de dépôt des pérovskites

Il y a souvent corrélation entre la qualité de la couche absorbante et les performances des cellules photovoltaïques. Il y a donc intérêt à obtenir une couche de pérovskite de haute qualité, en contrôlant sa morphologie et sa cristallinité. Ces éléments dépendent, entre autres, de la méthode de dépôt, de la composition du précurseur ou de l'atmosphère de dépôt. Différentes techniques sont utilisées pour le dépôt des pérovskites.

### II.5.1. Techniques en solution

Cette famille de techniques, qui présente l'avantage d'être facile d'utilisation et peu coûteuse, ce qui en fait la plus répandue, peut nécessiter une ou plusieurs étapes. Notons par ailleurs que les techniques en solution sont privilégiées pour l'architecture méso-poreuse de cellules photovoltaïques, car la pérovskite pénètre plus facilement dans les espaces entre les pores [32]. Trois méthodes se distinguent : le spin coating, le dipcoating et le hot casting.

### II.5.2 Techniques en phase gazeuse

Les techniques de dépôt mis en œuvre ici consistent à exposer le substrat à un ou plusieurs composés volatiles dans une enceinte, le plus souvent sous vide. Ce ou ces composés vont venir se déposer sur l'échantillon, et peuvent réagir entre eux ou avec le précurseur déjà présent sur le substrat. Il s'agit donc de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou de dépôt physique en phase vapeur (PVD) s'il n'y a pas de réactions entre les précurseurs.

#### II.5.2.1 Evaporation sous vide

Le dépôt de pérovskite s'effectue dans une enceinte sous vide d'environ  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mbar. Deux sources sont présentes pour co-évaporer, en chauffant, les précurseurs organiques  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  et inorganique  $\text{PbI}_2$ , permettant de former une couche planaire uniforme sur le substrat. Cette technique lente, présente l'avantage d'obtenir un recouvrement total de la surface, des grains mieux définis, un contrôle de l'épaisseur et une faible rugosité [33]. Cependant, elle s'effectue à haute température ( $350^\circ\text{C}$ ) et il est compliqué de l'utiliser pour une autre composition que le MAPI.

#### II.5.2.2. Techniques hybrides d'évaporation

Développée par Chen et al, cette technique consiste en un mélange de dépôt à la tournette et d'évaporation sous vide [34]. Une couche de  $\text{PbI}_2$  est déposée par spin coating en premier, puis dans un second temps, le  $\text{PbI}_2$  est mis à réagir avec de la vapeur de MAI. Les grains obtenus sont de l'ordre du micron et avec une faible rugosité. Le procédé est moins coûteux qu'une technique d'évaporation sous vide. Un procédé hautement stable et évolutif a aussi été proposé à partir de la technique hybride en remplaçant le  $\text{PbI}_2$  avec du  $\text{PbCl}_2$ , et en utilisant ensuite la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour obtenir le film de pérovskite [35]. Cependant, les méthodes d'évaporation restent coûteuses. De nombreuses autres techniques hybrides ou en phase gazeuse ont été développées mais elles requièrent des équipements complexes.

#### II.5.2.3. Autres techniques

Sutherland et al. ont utilisé la technique de l'Atomic Layer Deposition (ALD) [36]. Ils déposent une première couche de  $\text{PbS}$  par ALD, qu'ils exposent ensuite au gaz diiode  $\text{I}_2$  pour transformer la couche en  $\text{PbI}_2$ . Pour obtenir le  $\text{MAPbI}_3$ , ils plongent leur substrat dans du

MAI. Ils obtiennent des grains de 150 nm pour une épaisseur de 75 nm. Cette technique leur permet d'observer un impressionnant coefficient d'absorption ( $3200 \text{ cm}^{-1}$ ) à 785 nm. Pour finir, le MIP (Microwave Irradiation Process) [37] a été employé par Cao et al. en 2016 pour la pérovskite [38]. La technique de dépôt est connue, puisqu'il s'agit de spin coating en une étape, cependant la méthode de recuit est différente. Effectivement, le substrat est placé dans un bac en Teflon et mis au four à micro-ondes (160 W) pendant quelques minutes. La couche de pérovskite se forme très rapidement puisque le solvant est évaporé directement. On peut alors contrôler la cristallisation du MAPI en modifiant la puissance et le temps des irradiations aux micro-ondes. Ce procédé est beaucoup moins gourmand en énergie et en temps qu'un procédé de recuit normal. Il existe de nombreuses méthodes de dépôt de pérovskite. Le dépôt à la tournette permet la formation de couche mince, et une amélioration de la couche est possible en réalisant le dépôt en deux étapes. Les techniques d'évaporation permettent un contrôle de l'épaisseur, une faible rugosité, et des grains mieux définis qui ont une taille supérieure au micron. Pourtant la technique de dépôt en solution de spin coating reste la plus répandue, car la plus simple d'utilisation.

## II.6. Fonctionnement des cellules solaires pérovskite

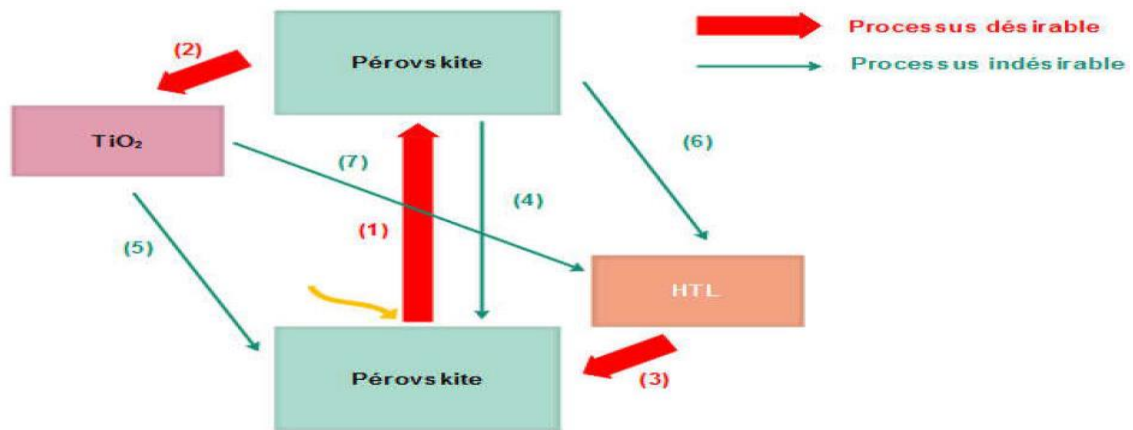
Dans une cellule pérovskite la couche active est prise en sandwich entre une couche de type p, également appelée HTM (Hole Transport Material), et une couche de type n appelée ETL (Electron Transport Layer), créant ainsi une configuration p-i-n. Le succès de la pérovskite en tant qu'absorbeur solaire dépend en grande partie de la longue longueur de diffusion des charges et des mobilités élevées des porteurs dans le milieu. Le principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite repose sur l'absorption de photons par la couche active de pérovskite. L'absorbeur de pérovskite a une faible énergie de liaison à l'exciton qui indique la génération de porteurs de charge libre lors de l'absorption de photons et se produit en quelques pico secondes. Ces porteurs de charge libres générés sont ensuite transportés vers les contacts d'interface. Pendant le processus de transfert, le processus souhaité (flèche rouge) se déroule en trois étapes :

- Photo-excitation dans l'absorbeur de pérovskite
- Transfert d'électrons dans l'ETL
- Transfert de trous en HTL (ou transfert équivalent d'électrons de HTL en pérovskite).

Toutefois un grand nombre de processus indésirables peuvent survenir (flèche verte). Ces processus consistent en :

- Une recombinaison des espèces photo-générées.
- Un transfert de charge arrière aux interfaces de HTL et de  $\text{TiO}_2$  avec de la pérovskite
- Un contact direct entre HTL et  $\text{TiO}_2$ .

Finalement, après avoir surmonté les barrières d'extraction au niveau des interfaces, les porteurs de charge restants peuvent être transférés via des interfaces de contact sélectives et peuvent être extraits par les électrodes respectives [39].



**Figure II.6:**Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite [39].

## II.7. Caractérisation des cellules solaires pérovskites

Les techniques évoquées jusqu'à présent sont exclusivement réalisées sur la couche active de la pérovskite, elles ne donnent pas d'information sur l'état complet de la cellule solaire. La partie qui suit présente les techniques de caractérisation de la cellule solaire complète.

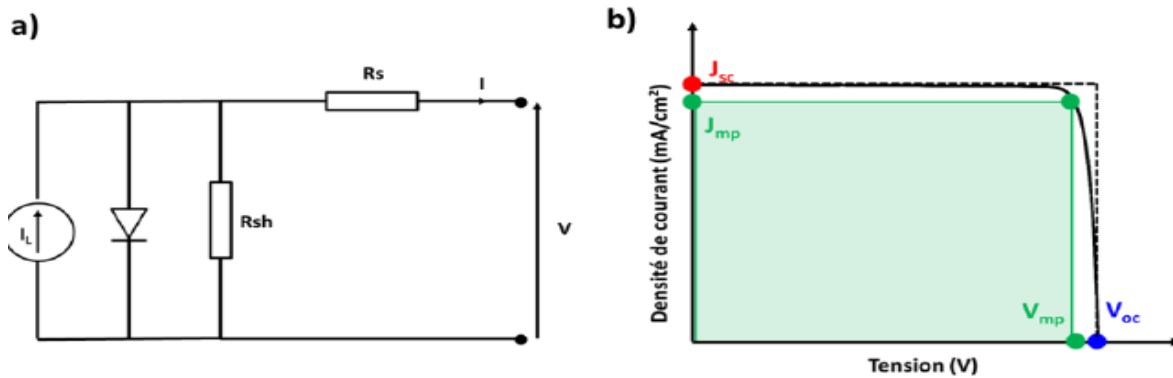
### II.7.1 Courbes courant-potentiel I(V)

Une courbe JV d'une cellule solaire est la superposition de la courbe de la cellule dans le noir (diode) avec la courbe sous illumination illustrant le courant photo-généré.

- **Tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ )**

La tension de circuit ouvert correspond à la tension maximale que peut délivrer la cellule solaire, à courant nul. Cette tension est représentée sur la Figure 7a.





**Figure II.7:** a) Circuit équivalent d'une cellule solaire sous illumination; b) Paramètres de la cellule solaire[40]

L'équation permettant d'obtenir une expression de la  $V_{oc}$  correspond à l'équation de la diode pour un courant nul :

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_s} + 1\right) \quad (\text{II.4})$$

$I_s$  : Courant de saturation

$I_{cc}$  : Courant de court-circuit

Cette expression permet d'illustrer la dépendance de la tension de circuit ouvert vis-à-vis du courant de saturation et du courant généré sous l'illumination, sachant que le courant de saturation est lui-même dépendant des recombinaisons ayant lieu dans la cellule. Donc la tension de circuit ouvert permet d'une information sur les recombinaisons ayant lieu dans le dispositif illuminé.

#### ○ Courant de court-circuit ( $I_{cc}$ )

Le courant de court-circuit correspond au courant maximal délivré par la cellule lorsque la tension aux bornes de cette dernière est nulle, c'est-à-dire lorsqu'elle est en court-circuit. Ce courant est représenté sur la Figure 7b.

Ce courant est très dépendant de la surface impliquée dans la génération de ce courant, donc de la surface de la cellule contribuant réellement à l'effet photovoltaïque. Afin de comparer les performances de dispositifs différents, il est donc préférable de parler de densité de courant (usuellement en  $\text{mA/cm}^2$ ) afin de s'affranchir des effets de taille des cellules solaires. La communauté parle alors de densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ).

De plus la  $J_{sc}$  est également fortement dépendante du nombre de photons incidents ainsi que de leur répartition dans la gamme du spectre, c'est pourquoi là aussi des standards d'éclairement sont utilisés afin de comparer les performances des cellules solaires. Les propriétés optiques de la cellule jouent elles aussi un rôle majeur dans la valeur de la  $J_{sc}$ , en effet le courant est fortement dépendante de l'épaisseur de la couche active du dispositif.

### ○ Facteur de forme

La tension de circuit-ouvert et le courant de court-circuit sont respectivement la tension et le courant maximum que délivre la cellule. Cependant lorsque le dispositif est à l'un de ces deux points, la puissance est nulle. Afin de rendre compte de la puissance maximale que peut délivrer la cellule, il est nécessaire de faire intervenir le facteur de forme ( $FF$ ). Ce dernier est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale de la cellule sur le produit de la  $J_{sc}$  et de la  $V_{oc}$ . Il est possible de représenter graphiquement le facteur de forme, il correspond à l'aire du plus grand rectangle sous la courbe JV, il est décrit sur la Figure 27b.

$$FF (\%) = \frac{P_{max}}{J_{sc} * V_{oc}} * 100\% = \frac{V_{mp} * J_{mp}}{J_{sc} * V_{oc}} * 100 \quad (II.4)$$

$V_{mp}$  :Tension au point de puissance maximale ;

$J_{mp}$  :Densité de courant au point de puissance maximale.

### ○ Le rendement

Le rendement d'une cellule solaire est quant à lui exprimé selon les trois paramètres cités précédemment :  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  et  $FF$ . Ce rendement de conversion (PCE) est défini comme étant le rapport de la puissance électrique délivrée par la cellule solaire sur la puissance incidente délivrée par le soleil. La formule du PCE est donc exprimée de la manière suivante :

$$PCE(\%) = \frac{P_{max}}{P_{source}} * 100 = \frac{J_{sc} * P_{oc} * FF}{P_{source}} \quad (II.5)$$

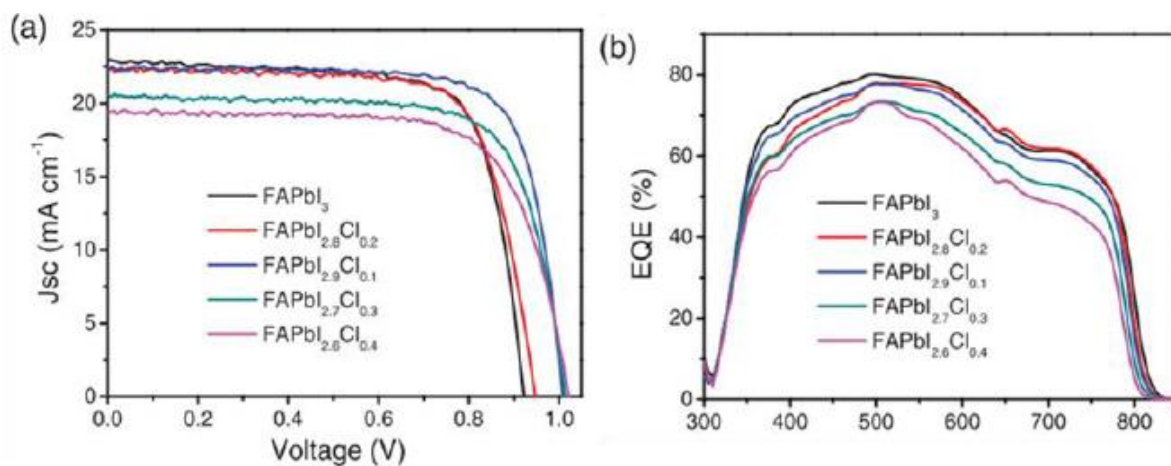
Le  $PCE$  permet donc de rendre compte de la performance globale d'une cellule solaire. Il est donc essentiel de mesurer une cellule solaire dans des conditions standards définies et usitées par toute la communauté photovoltaïque.

## II.7.2 Mesure d'efficacité quantique

Cette technique rend compte de la quantité de courant qu'une cellule solaire peut produire lorsqu'elle est irradiée par un photon de longueur d'onde spécifique. Il convient de distinguer deux types de mesures d'efficacité quantique : interne et externe. L'efficacité

quantique externe représente le ratio entre le nombre de charges collectées par la cellule sur le nombre de photons d'énergie spécifique émis par la source de rayonnement. L'efficacité quantique interne représente le ratio entre le nombre de charges collectées par la cellule et le nombre de photons émis par la source et absorbés par la cellule. Dans notre cas, nous allons nous intéresser exclusivement à l'efficacité quantique externe.

La Mesure d'efficacité quantique externe est généralement couplée aux spectroscopies d'absorption UV-visible et de photoluminescence, puisqu'elle permet de rendre compte des propriétés d'absorption et transfert de charges de la cellule. Elle est fréquemment utilisée dans le domaine des cellules solaires pérovskites, et est souvent directement corrélée aux performances photovoltaïques de la cellule, comme l'illustre la figure 8.



**Figure II.8:** a) Courbes courant potentiel de cellules pérovskites de différentes composition; b) Courbes d'efficacité quantique externe correspondantes [41]

La figure 8 montre que la mesure d'efficacité quantique est bien corrélée au courant de court-circuit de la cellule solaire, la courbe ayant le rendement le plus faible possède également le courant de court-circuit le plus faible.

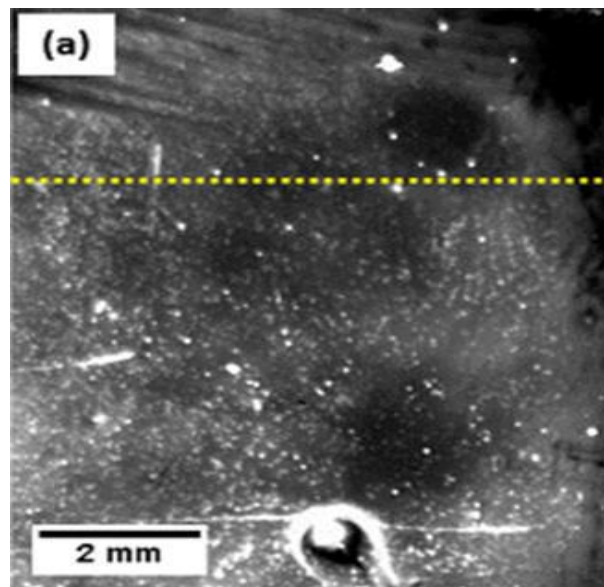
Tout comme la spectroscopie d'absorption UV-visible et les mesures de performances, cette technique de caractérisation est très souvent utilisée pour suivre le comportement en vieillissement des cellules solaires pérovskite.

### II.7.3 Imagerie de photoluminescence

L'imagerie de photoluminescence est une technique de caractérisation d'imagerie utilisée pour étudier spatialement les facteurs limitant l'efficacité des cellules solaires. La photoluminescence de l'échantillon est mesurée sur toute sa surface et permet d'obtenir une image rendant compte de l'homogénéité de l'intensité de PL sur toute la cellule. Cette

technique présente plusieurs avantages comme la rapidité de la mesure (de l'ordre de quelques secondes) et la non destruction de la cellule (aucun branchement aux électrodes n'est nécessaire) donc les échantillons dégradés (par exemple, ceux pour lesquels les courbes JV seraient non mesurables) peuvent continuer d'être caractérisés.

L'inconvénient de cette caractérisation vient du fait qu'il est impossible de distinguer, à intensité comparable, si un décalage de la longueur d'onde a eu lieu. Afin de pouvoir sélectionner au mieux la gamme de longueur d'onde participant à l'émission observée, des filtres optiques sont utilisés et combinés. Il est ainsi possible d'observer une émission comprise entre 650 nm et 800 nm en utilisant des filtres spécifiques. La figure 9 présente un exemple d'image de photoluminescence de cellule solaire pérovskite.



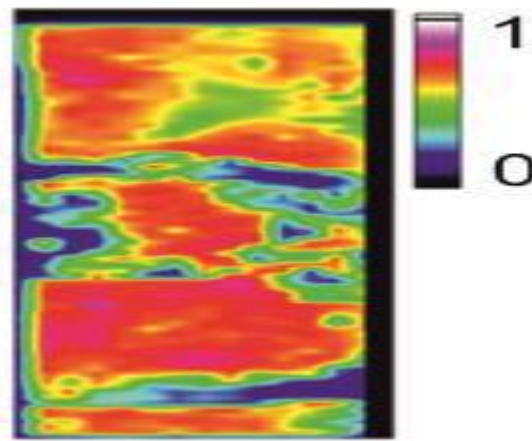
**Figure II.9:**Image de photoluminescence d'une cellule pérovskite [41]

L'imagerie de photoluminescence permet de rendre compte de l'impact du processus de fabrication voire d'encapsulation sur les échantillons et des mécanismes de dégradation ayant lieu au sein de la cellule.

Cependant, l'application de cette technique aux cellules de la troisième génération est encore limitée. Mais la méthode est en pleine expansion dans la communauté scientifique, et plusieurs articles font état de l'utilisation de cette technique [42]. L'interprétation des images est cependant compliquée lorsque des effets transitoires sont présents et affectent le signal de photoluminescence, comme la migration des halogènes dans la couche pérovskite [43].

### II.7.4 Mesure de courant induit par un faisceau lumineux (LBIC)

La technique de LBIC (mesure de courant induit par un faisceau lumineux) est une méthode permettant d'effectuer une cartographie des performances électriques de la cellule solaire. Cette méthode consiste en la mesure du courant de court-circuit local de l'échantillon. Cette caractérisation permet de sonder le mécanisme photovoltaïque entier : de l'absorption des photons jusqu'à l'extraction des charges. Cette technique permet de rendre compte de l'état global des performances de la cellule. La figure 10 présente la cartographie en courant de court-circuit d'une cellule pérovskite.



**Figure II.10:**Image de LBIC normalisée d'une cellule solaire pérovskite [44]

Cette technique de caractérisation reste assez peu utilisée dans le domaine des cellules solaires pérovskite [45] car l'acquisition d'une image peut être très longue, selon la taille du faisceau laser.

**Références de chapitre 02**

- [1] Photovoltaic Reports. (2019). Available at: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
- [2] Raphaëlle Belchi. Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO pour le photovoltaïque. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2019.
- [3] Shockley, W. & Queisser, H. J. J. Appl. Phys. 32, 510–519 (1961).
- [4] Solar Bag GCell Graetzel. Available at: <https://gcell.com/product/gratzel-solarbackpack>.
- [5] Yang, Z., Zhang, S., Li, L. & Chen, W. J. Mater. 3, 231–244 (2017).
- [6] Saule Technologies. Available at: <https://sauletech.com/about/>.
- [7] Celik, I. et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 156, 157–169 (2016).
- [8] Gong, J., Darling, S. B. & You, F. Energy Environ. Sci. 8, 1953–1968 (2015).
- [9] Celik, I. et al. Life Cycle Assessment (LCA) of perovskite PV cells projected from lab to fab. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 156, 157–169 (2016).
- [10] Kadro, J. M. & Hagfeldt, A. The End-of-Life of Perovskite PV. Joule 1, 1–18 (2017).
- [11] Zhang, S. et al. Cyclic Utilization of Lead in Carbon-Based Perovskite Solar Cells. ACS Sustain. Chem. Eng. 6, 7558–7564 (2018).
- [12] Jean-françois Chahot . Applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité matériaux hybrides organiques-inorganiques, puits quantiques et fullerènes . Département de Physique faculté des arts et des sciences . Université de Montréal . Juin, 2005
- [13] Richard JD. Tilley. Perovskites: structure–property relationships. John Wiley & Sons, 2016.
- [14] P. Edelman, W. Henley et J. Lagowski, « Imagerie de longueur de diffusion de photoluminescence et de porteurs minoritaires dans le silicium et le GaAs », Semicond. Sci. Technol., Vol. 7, non. 1A, p. A22 – A26, janvier 1992.
- [15] Q. Chen et al., « Sous le feu des projecteurs : la pérovskite hybride aux halogénures organiques et inorganiques pour les applications optoélectroniques », Nano Today, vol. 10, non. 3, p. 355-396, juin 2015.

- [16] P. Edelman, W. Henley et J. Lagowski, « Imagerie de longueur de diffusion de photoluminescence et de porteurs minoritaires dans le silicium et le GaAs », *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 7, non. 1A, p. A22 – A26, janvier 1992.
- [17] J.-W. Lee, D.-J. Seol, A.-N. Cho et N.-G. Park, « Pérovskite à haute efficacité cellules solaires basées sur le polymorphe noir de HC (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>, « *Advanced Matériaux*, vol. 26, non. 29, pages 4991 à 4998, 2014.
- [18] V. Sarritzu et al., « Bande interdite directe ou indirecte dans les pérovskites aux halogénures de plomb hybrides ? », *Adv. Opter. Mater.*, Vol. 6, non. 10, p. 1701254, mai 2018.
- [19] Snaith, H. J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 3623–3630 (2013).
- [20] GOUFI Meriem HAMDOUNI Badr << Etude et Simulation D'une Cellule Photovoltaïque à Pérovskite>> Université Larbi Ben M'Hidi O.E.B ; physique appliquée.2021
- [21] A. Kojima et al., “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [22] K. Zhu, “Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 655–689, 2016, doi: 10.1039/C4CS00458B.
- [23] T. Leijtens et al., “Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with mesosuperstructured organometal tri-halide perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 2885, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1038/ncomms3885.
- [24] H. Zhou et al., “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” 2014. [https://scholar.google.com/scholar?q=H.+Zhou+et+al.,+“Interface+engineering+of+highly+efficient+perovskite+solar+cells,”+2014&hl=fr&as\\_sdt=0&as\\_vis=1&oi=scholart](https://scholar.google.com/scholar?q=H.+Zhou+et+al.,+“Interface+engineering+of+highly+efficient+perovskite+solar+cells,”+2014&hl=fr&as_sdt=0&as_vis=1&oi=scholart)
- [25] H. Kim et al., “Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: Roles of interfacial layers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 12–30, 2016, doi: 10.1039/c5ee02194d.
- [26] T. Bin Song et al., “Perovskite solar cells: Film formation and properties,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9032–9050, 2015, doi: 10.1039/c4ta05246c.
- [27] M. Bouchard et al., “Direct Evidence of Chlorine-Induced Preferential Crystalline Orientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites Grown on TiO<sub>2</sub>,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 14, pp. 7596–7602, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11529.

- [28] S. D. Stranks et al., “Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 391–402, 2015, doi: 10.1038/nnano.2015.90.
- [29] H. C. Liao et al., “Enhanced Efficiency of Hot-Cast Large-Area Planar Perovskite Solar Cells/Modules Having Controlled Chloride Incorporation,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 8, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1002/aenm.201601660.
- [30] H. Rao et al., “A 19.0% efficiency achieved in CuOx-based inverted CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> solar cells by an effective Cl doping method,” *Nano Energy*, vol. 27, pp. 51–57, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.06.044
- [31] P. Boonmongkolras et al., “Understanding effects of precursor solution aging in triple cation lead perovskite,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 38, pp. 21551–21557, 2018, doi: 10.1039/c8ra03471k.
- [32] K. Orgassa, « Coherent Optical Analysis of the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cell », these de doctorat, Université de Stuttgart, 2004.
- [33] Q. Chen et al., “Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications,” *Nano Today*, vol. 10, no. 3, pp. 355–396, Jun. 2015.
- [34] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,” *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, Sep. 2013.
- [35] Q. Chen et al., “Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 622–625, Jan. 2014.
- [36] C.-W. Chen, H.-W. Kang, S.-Y. Hsiao, P.-F. Yang, K.-M. Chiang, and H.-W. Lin, “Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 38, pp. 6647–6652, Oct. 2014.
- [37] B. R. Sutherland et al., “Perovskite Thin Films via Atomic Layer Deposition,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 53–58, Jan. 2015
- [38] C.-J. Ko, Y.-K. Lin, and F.-C. Chen, “Microwave Annealing of Polymer Photovoltaic Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3520–3523, Nov. 2007.
- [39] Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* 2015, 517(7535), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>
- [40] Manon Spalla. Stabilité intrinsèque des cellules solaires pérovskites : impact de la formulation de la couche active et des couches de transport de charges. *Matériaux*. Université Grenoble Alpes, 2019.
- [41] Mu, C.; Pan, J.; Feng, S.; Li, Q.; Xu, D. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7 (6), 1601297.



[42] Hameiri, Z.; Soufiani, A. M.; Juhl, M. K.; Jiang, L.; Huang, F.; Cheng, Y.-B.; Kampwerth, H.; Weber, J. W.; Green, M. A.; Trupke, T. *Prog. Photovoltaics* 2015, No. 23, 1697–1705.

[43] El-Hajje, G.; Momblona, C.; Gil-Escrig, L.; Ávila, J.; Guillemot, T.; Guillemoles, J. F.; Sessolo, M.; Bolink, H. J.; Lombez, L. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9 (7), 2286–2294.

[44] De Quilettes, D. W.; Zhang, W.; Burlakov, V. M.; Graham, D. J.; Leijtens, T.; Osherov, A.; Bulović, V.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S.; Stranks, S. D. *Nat. Commun.* 2016, 7 (May).

[45] Razza, S.; Di Giacomo, F.; Matteocci, F.; Cinà, L.; Palma, A. L.; Casaluci, S.; Cameron, P.; D'Epifanio, A.; Licoccia, S.; Reale, A.; et al. *J. Power Sources* 2015, 277, 286–291.

***Chapitre III***  
***Résultats et discussions***

### III.1.Introduction

Les Cellules solaires organique-inorganique à base des pérovskites hybride de plomb, telles que  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ont obtenu des résultats significatifs et des progrès remarquables au cours des dernières années [1]. Cependant, la toxicité du plomb (Pb), largement utilisé dans les PSC à haut rendement, demeure un problème sérieux qui entrave l'application de ce "virtuose" matériel. Remplacer le Pb par des éléments respectueux de l'environnement sans sacrifier ses propriétés formidables pourrait augmenter considérablement son potentiel de production pratique [2]. Par exemple, la pérovskite inorganique  $\text{CsSnI}_3$  possède la brillante promesse en raison de sa structure élevée ou de sa dimensionnalité électronique [3], relativement haute stabilité intrinsèque ou thermodynamique [4], une petite bande interdite combiné à un coefficient d'absorption optique élevé et une faible énergie de liaison des excitons [5].

La pérovskite  $B - \gamma - \text{CsSnI}_3$  a été étudiée de manière approfondie et a montré qu'elle possédait des propriétés photoélectriques favorables pour l'application PV.  $B - \gamma - \text{CsSnI}_3$  a une bande interdite directe de  $\approx 1,3 \text{ eV}$ [6], qui convient au rayonnement solaire, un coefficient d'absorption élevé ( $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine visible) [6], et une mobilité élevée des porteurs de charge ( $\sim 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour les trous) [7].  $B - \gamma - \text{CsSnI}_3$  a une faible énergie de liaison des excitons ( $10 - 20 \text{ meV}$ , excitons de type Wannier) [6], de sorte que la séparation des porteurs dans  $\text{CsSnI}_3$  est plus facile que celle des absorbeurs organiques typiques. En outre, plusieurs études [8] ont montré que le  $\text{CsSnI}_3$  a un point de fusion de  $451^\circ \text{ C}$  et qu'il peut être synthétisé par fusion-solidification, ce qui implique une stabilité thermique intrinsèque supérieure. Très récemment, Li et al. [9] ont rapporté un PCE de 8,2 % (janvier 2021) pour les PSC  $\text{CsSnI}_3$ , et Ye et al. [10] ont déclaré des PCE de 10,1 et 9,6 % (mars 2021). Il est remarquable que le PCE de 10,1% soit le plus élevé parmi toutes les cellules solaires à pérovskite entièrement inorganiques sans plomb signalées jusqu'à présent [9]. Les considérations susmentionnées justifient l'étude de  $\text{CsSnI}_3$  en tant que pérovskite inorganique prometteuse, sans plomb et thermiquement stable pour les PSC de nouvelle génération.

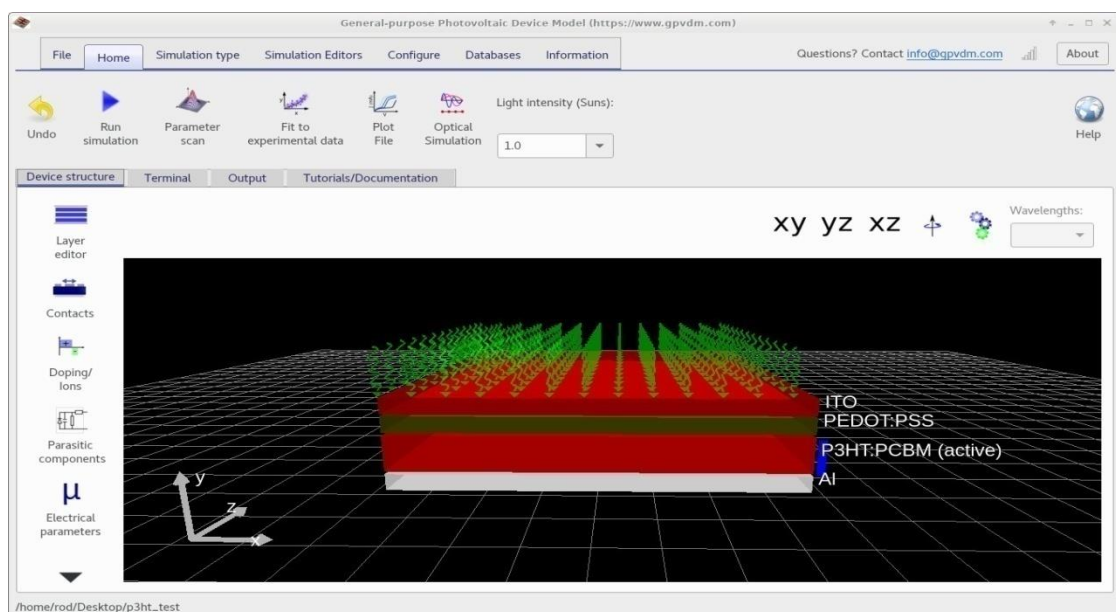
Des études théoriques et de simulation pourraient aider à trouver les structures de dispositifs optimales et fournir les possibilités théoriques de conception pour les PSC  $\text{CsSnI}_3$ . Dans ce travail,  $\text{CsSnI}_3$  est utilisé comme absorbeur entièrement inorganique sans plomb pour les PSC. Plusieurs semi-conducteurs inorganiques ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) sont adoptés comme

ETL pour les PSC  $CsSnI_3$ . Les effets de l'épaisseur de  $CsSnI_3$  et des ETL et de la concentration en dopant de  $CsSnI_3$  sur les performances photovoltaïques des PSC sont étudiés afin d'optimiser les structures de dispositifs pour les PSC  $CsSnI_3$ . Sur la base de la comparaison des performances photovoltaïques des PSC optimaux avec ces ETL, les raisons possibles (structures de bande, matériaux et paramètres de l'appareil) derrière les écarts de performances sont étudiées et discutées en détail, afin de fournir des conseils pour la conception des PSC  $CsSnI_3$ . De plus, les effets du mobilité et de bande interdite sont également étudiés en utilisant le logiciel de simulation GPVDM.

## III.2.Présentation du logiciel GPVDM

### III.2.1.Définition :

Nous utilisons un package de simulation existant appelé GPVDM (General Purpose Photovoltaic modèle d'appareil), créé par Roderick Mac Kenzie, pour étudier le courant dans les cellules solaires [11]. GPVDM est un outil universel gratuit pour la simulation 1D des dispositifs de capteurs de lumière. Il a été écrit pour simuler plusieurs classes de dispositifs, y compris OLED, OFET, pérovskites et de nombreux autres types de cellules solaires de 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> génération.



**Figure III.1** : GPVDM 3D de travail [3]

Actuellement, le modèle peut simuler :

- Cellules solaires organiques (appareils OPV).

- Les différents structures des cellules solaires organiques (monocouche, bicouches, hétérojonction en volume.....etc).
- LED organiques (OLED).
- Cellules à pérovskite
- Transistors à effet de champ organique (OFET)
- Cellules solaires au silicium cristallin
- Cellules solaires a-Si
- Cellules solaires CIGS

Pour ce faire, le modèle contient à la fois un solveur électrique et un solveur optique, permettant de simuler les caractéristiques de courant / tension ainsi que le modèle et le profil optique dans le dispositif. Le modèle facilite l'étude de l'influence de paramètres matériels tels que la mobilité, les troubles énergétiques, le dopage et la recombinaison sur les performances de dispositif. Tous les paramètres internes du périphérique sont facilement accessibles via l'interface graphique.

### III.2.2 Détails techniques :

Le modèle résout les équations du dispositif en régime permanent ou temporel, en 1D ou en 2D. Spécifiquement, le modèle résout à la fois la diffusion des dérivées des électrons et des trous et l'équation de continuité des porteurs dans l'espace de position pour décrire le mouvement de charge dans le dispositif. Le modèle résout également l'équation de poisson pour calculer le potentiel électrostatique interne.

La recombinaison et le piégeage des porteurs sont décrits dans le modèle en utilisant une formation de Schrockley-Read-Hall (SRH).

#### III.2.2.1 Le modèle physique :

##### a. Le modèle électrique :

Pour calculer le potentiel intégré du dispositif nous devons savoir :

- Les concentrations de porteurs majoritaires sur les contacts *net p*.
- Les densités efficaces des états  $N_{LUMO}$  et  $N_{HOMO}$ .
- La bande interdite effective  $E_g$ .

Pour obtenir la distribution de potentiel interne au sein de dispositif on résolve les équations suivantes :

i) L'équation de Poisson :

$$\frac{d}{dx} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d\phi}{dx} = q(n - p) \quad (\text{III.1})$$

$\varepsilon_0$  la permittivité de l'espace libre,  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du milieu,  $n$  la densité électronique totale ( $n = n_f + n_t$ ), et  $p$  la densité totale de trous ( $p = p_f + p_t$ ).

ii) le piégeage de la porteuse et recombinaison de shockley-Read-Hall :

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = r_{ec} - r_{ee} - r_{hc} + r_{he} \quad (\text{III.2})$$

où  $r_{ec}$  décrit la vitesse à laquelle les électrons sont capturés dans le piège à électrons,  $r_{ee}$  est la vitesse à laquelle les électrons peuvent s'échapper du piège à la population d'électrons libres,  $r_{hc}$  est la vitesse à laquelle les trous libres sont piégés, et  $r_{he}$  est la vitesse à laquelle les trous s'échappent vers la population de trous libres.

### b. Modèle optique

Les équations de Maxwell nous donnent la relation entre le champ électrique et le champ magnétique pour une onde plane.

$$\nabla^* \mathbf{E} = -j\omega\mu\mathbf{H} \quad (\text{III.3})$$

Où  $E$  le champ électrique,  $j$  est le nombre complexe,  $\omega$  la pulsation,  $\mu$  la susceptibilité magnétique,  $H$  : l'aimantation magnétique.

### III.2.3. Simulation de cellules solaires pérovskites avec GPVDM.

GpvdM contient tous les modèles physiques nécessaires à la simulation de cellules solaires à la pérovskite, y compris un solveur d'ions mobile. Le modèle effectue une simulation dans le domaine temps complet de la cellule pour effectuer des balayages de tension tels qu'ils seraient effectués dans un laboratoire. Le temps entre les mesures et les balayages de tension peut être varié afin d'étudier les effets d'hystérésis. De cette manière, on peut examiner l'interaction des ions mobiles, des porteurs de charge et d'un champ optique / externe variable.

### III.3. Structure de la cellule à simuler

En utilisant le logiciel GPVDM, on a réalisé la simulation de la cellule inorganique représentés sur la fig. III.2, qui est composée d'une couche active à base de (CsSnI3) comprise entre une couche de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> comme une couche de transport des

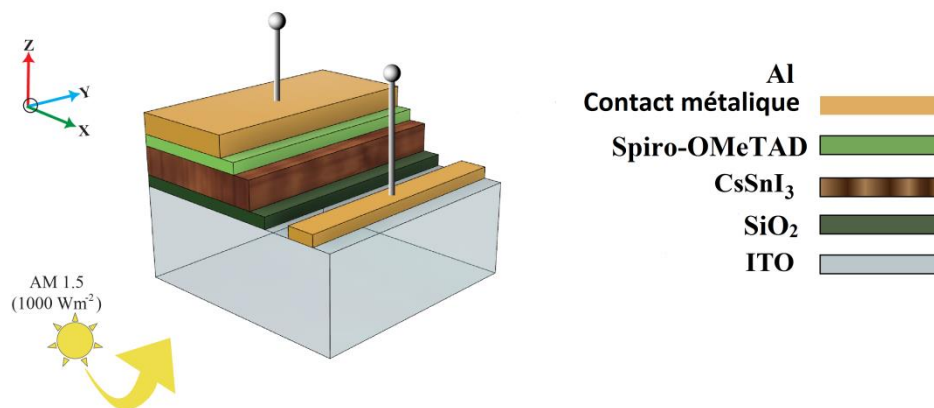
électrons (ETL) et une couche de *Spiro – ometad* comme une couche de transport des trous (HTL). La couche ETL/CsSnI<sub>3</sub>/HTL est comprise entre une anode d'oxyde d'indium-étain (ITO), et d'une cathode métallique d'Aluminium (Al).

Le dioxyde de silicium SnO<sub>2</sub> est utilisé comme couche intermédiaire entre l'anode et la couche active pour augmenter le travail d'extraction électronique de l'anode. C'est un très bon accepteur d'électrons, il est très utilisé du fait de ces propriétés de mobilité électronique élevées, avec de bonnes propriétés optiques et électriques.

Pour améliorer le transport de trous, une couche de *Spiro – ometad* est déposée comme une couche intermédiaire entre l'électrode en Al et la couche active CsSnI<sub>3</sub> pour augmenter le travail d'extraction électronique de la cathode.

Pour obtenir une grande efficacité et un meilleur rendement on a choisit l'aluminium (Al) comme une cathode avec un travail de sortie de 4.28 eV.

Pour l'anode on a choisit le film SiO<sub>2</sub> qui semble être le plus approprié pour les applications précitées en raison de ses meilleures propriétés [8]. SiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur oxyde à large bande interdite transparent à la lumière visible, avec une bande interdite de 3,7 à 4,0 eV, il présente une bonne transmittance de la lumière à la lumière visible, d'un grand coefficient d'absorption des ultraviolets, d'une faible résistivité, de propriétés chimiques stables et d'une forte résistance aux acides à température ambiante [9].



**Figure III.2 :** Cellule de référence

### III.4. Paramètres et propriétés de la cellule à étudier

#### III.4.1. Alignement des bandes énergétiques

#### III.4.2. Les paramètres de simulation

Les paramètres de base des différentes couches constituant la structure de la Figure III.1 sont illustrés dans le tableau III.1 :

Paramètres	Unité	<i>CsSnI<sub>3</sub></i>	<i>Spiro</i>	<i>SnO<sub>2</sub></i>	<i>ZnO</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>
– <i>ometad</i>						
La densité d'électrons	$m^{-3}eV^{-1}$	$10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{18}$
La densité des trous	$m^{-3}eV^{-1}$	$10^{18}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$
La mobilité des électrons	$cm^2V^{-1}s^{-1}$	585	$2 \cdot 10^{-4}$	100	100	20
La mobilité des trous	$cm^2V^{-1}s^{-1}$	585	$2 \cdot 10^{-4}$	25	25	10
La permittivité relative	Sans unité	9.93	3	9	9	3
Travail de sortie $X_i$	$eV$	3.6	2.45	4.5	4	4
$E_g$	$eV$	1.3	3	3.5	3.5	3.2

**Tableau III.1** : paramètres numériques des matériaux utilisés dans les couches

### III.5. Résultats et discussion

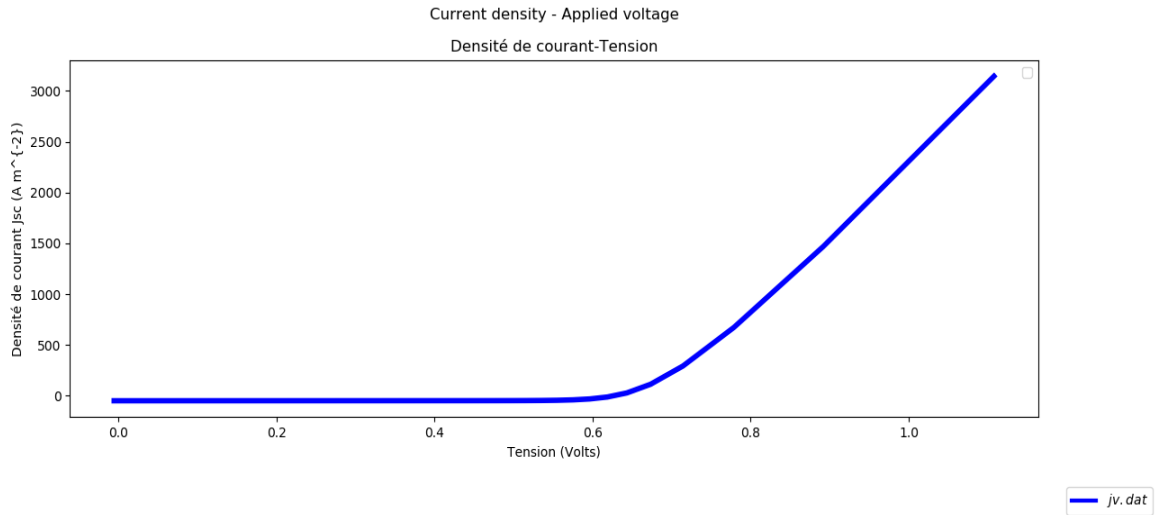
#### III.5.1. Cellule de référence

Nous avons obtenus grâce au logiciel GPVDM la caractéristique J(V), d'une cellule hétérojonction en volume comme le montre la fig. III.3, qui représente les variations de la densité de courant électrique (J) en fonction de la tension (V) d'une cellule photovoltaïque inorganique de structure *ITO/SnO<sub>2</sub>/CsSnI<sub>3</sub>/Spiro – ometad/Al* pour une épaisseur de la couche active de  $10^{-7}nm$  sous une illumination de  $1000mW/cm^2$ . Les résultats de la simulation sont donnés dans le tableau suivant :



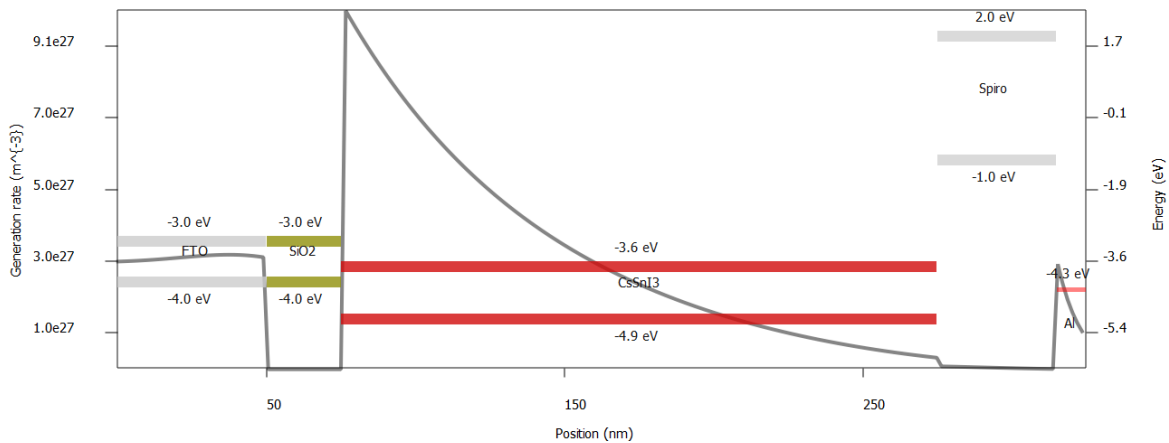
Paramètre	$J_{cc}$	$V_{co}$	$FF$	$\eta$
Unité	$A m^{-2}$	Volt	au	%
Valeur	51.97	0.63	0.81	2.63

**Tableau III.2** : résultats de la simulation de la cellule de référence.

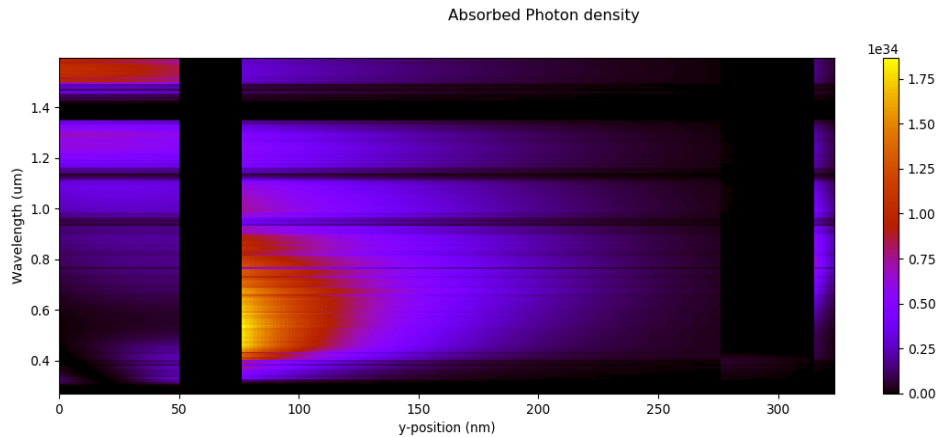


**Figure III.3** : Caractéristique J(V) de la cellule de référence

L'épaisseur initiale de couche donnée dans le tableau III.1 donne la courbe caractéristique J-V illustrée à la fig. III. 3, dans laquelle l'efficacité de la puissance de conversion PCE est de 2.36 %, le facteur de remplissage est 81 %, la tension en circuit ouvert  $V_{co}$  est de 0,63 V et la densité de courant du circuit est de  $51.97 A/m^2$ .



**Figure III.4** : Le taux de génération de porteurs de charge dans la cellule.



**Figure III.5** : Absorption des spectres de photons en fonction de l'épaisseur du dispositif.

Le modèle optique de GPVDM est résolu pour tous les matériaux dans la cellule  $ITO/SnO_2/CsSnI_3/Spiro - ometad/Alet$  le taux de génération des porteurs tout au long de la cellule solaire est obtenu. Le taux de génération de porteurs de charge est illustré à la Fig. III.4 et l'absorption des spectres de photons due à la cellule solaire est montrée sur la Fig. III.5 qui est responsable de la PSC de l'appareil.

Nous pouvons dire de la Fig. III.4 que lorsque nous illuminons la cellule solaire pérovskite par la lumière, la génération de paires électron-trou se produit dans la couche photovoltaïque (pérovskite  $CsSnI_3$ ) présente dans la cellule en raison de la bande interdite d'énergie accordable à l'interface de la cellule solaire. Il est visible sur le graphique que le pic diminue de 75 nm à 300 nm dans lequel le matériau absorbant est positionné. L'électron se déplacera vers la couche de  $SnO_2$  et le trou se déplacera vers la couche Spiro-MeOTAD et capturé par le circuit externe de récupération.

La cellule solaire fonctionne dans la région visible pour la conversion d'énergie qui est montrée dans la Fig. III.5, il a absorbé le spectre de la région visible et converti l'énergie photonique en énergie électrique et reflète tous les autres gammes en raison de la bande interdite d'énergie de la cellule solaire pérovskite 1,3 eV.

### III.5.2. Effet des différentes couches ETL

Pour étudier l'influence de la couche ETL (couche de transport des électrons) sur les différentes caractéristiques électriques de sortie de la cellule, à savoir le courant de court-circuit  $I_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  et le rendement  $\eta$ , nous avons varié le type de la couche ETL ( $SiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ) tout en fixant les autres paramètres. Les résultats de la simulation sont représentés dans le tableau suivant :

Couche	$J_{cc}$ (Am <sup>-2</sup> )	$V_{co}$ (V)	PCE (%)	FF
$SnO_2$	3.2766	0.803741	2.19208	0.83235
$ZnO$	3.5485	0.804817	2.324	0.813968
$TiO_2$	3.57	0.804791	2.328	0.809189

Tableau III.3 : Variation des différents paramètres caractéristique pour différentes ETL

On remarque que les valeurs de courant en court-circuit et de rendement sont meilleures pour la couche  $TiO_2$ . Il est clair que la structure à base de  $TiO_2$  présente de meilleurs paramètres électriques par rapport à celle à base de  $ZnO$  ou  $SnO_2$ . Cela est dû à la meilleure transparence du matériau  $TiO_2$  que le  $ZnO$  ou  $SnO_2$ , qui améliore l'absorption de la lumière dans la couche de pérovskite. Ainsi, le PCE pour les cellules solaires à base de  $TiO_2$  est meilleur.

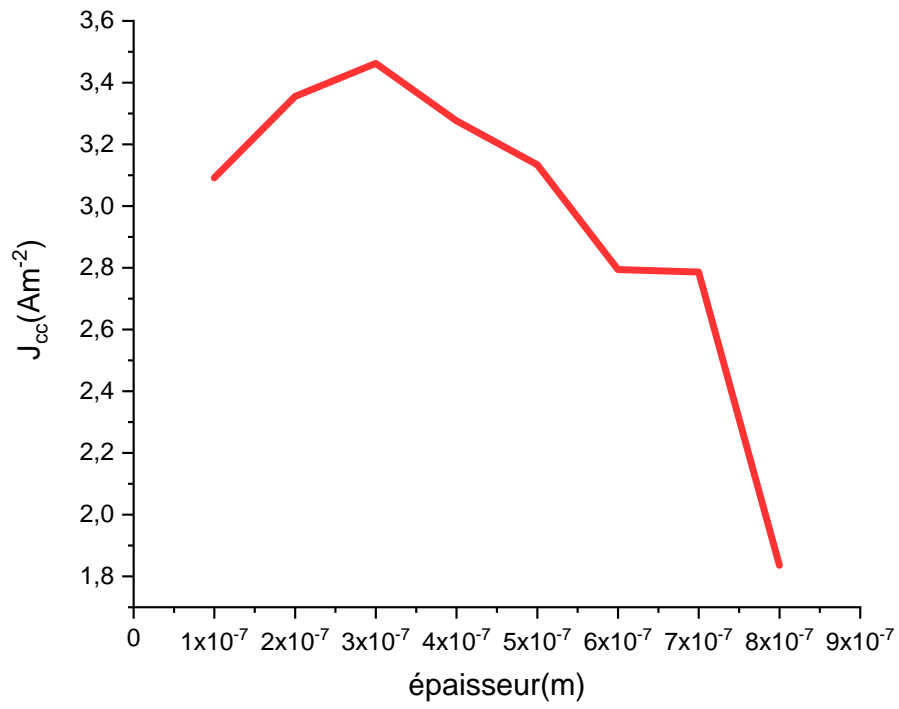
### III.5.3. Effet de l'épaisseur des couches de la cellule

Notant que des cellules épaisses accroissent le coût de fabrication d'un module. Et dans le but de réduire la proportion des matériaux dans le coût de fabrication, les industriels du photovoltaïque prévoient une réduction importante de l'épaisseur des couches. Dans cet esprit, nous allons voir l'influence de l'épaisseur des différentes couches sur les caractéristiques électriques de notre cellule.

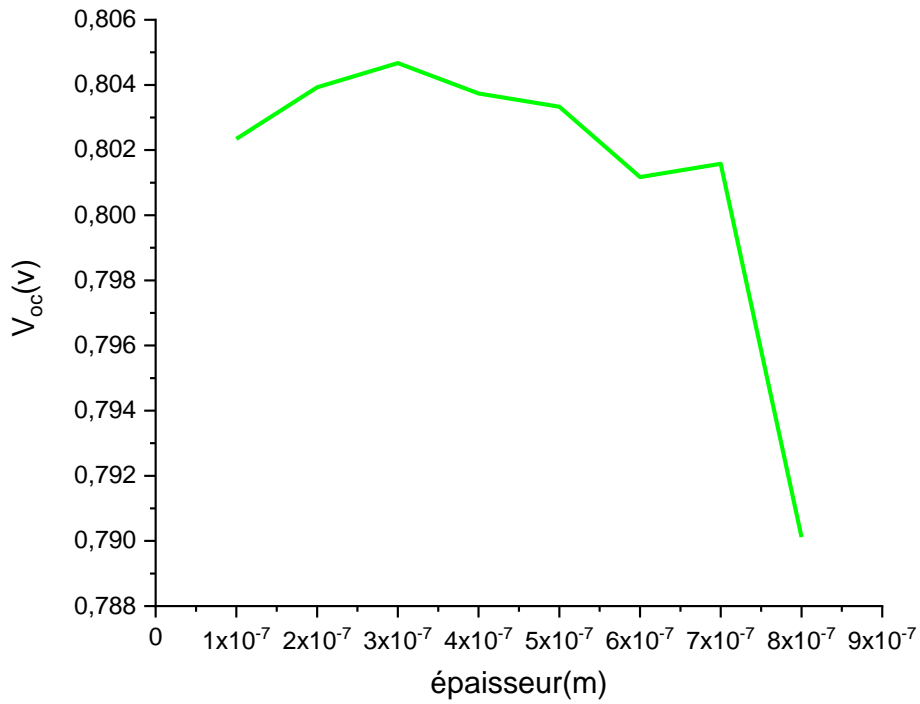
#### III.5.3.1. Effets de l'épaisseur de la couche active ( $CsSnI_3$ )

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de la couche active  $CsSnI_3$  sur les différentes caractéristiques électriques de sortie de la cellule, à savoir le courant de court-circuit  $J_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , le rendement  $\eta$  et le facteur de forme FF, nous avons varié son épaisseur de [100-700] nm avec un pas de 100 nm, tout en fixant les autres paramètres. Les résultats de la simulation sont représentés sur les figures (III.6, III. 7, III.8 et III.9) pour le

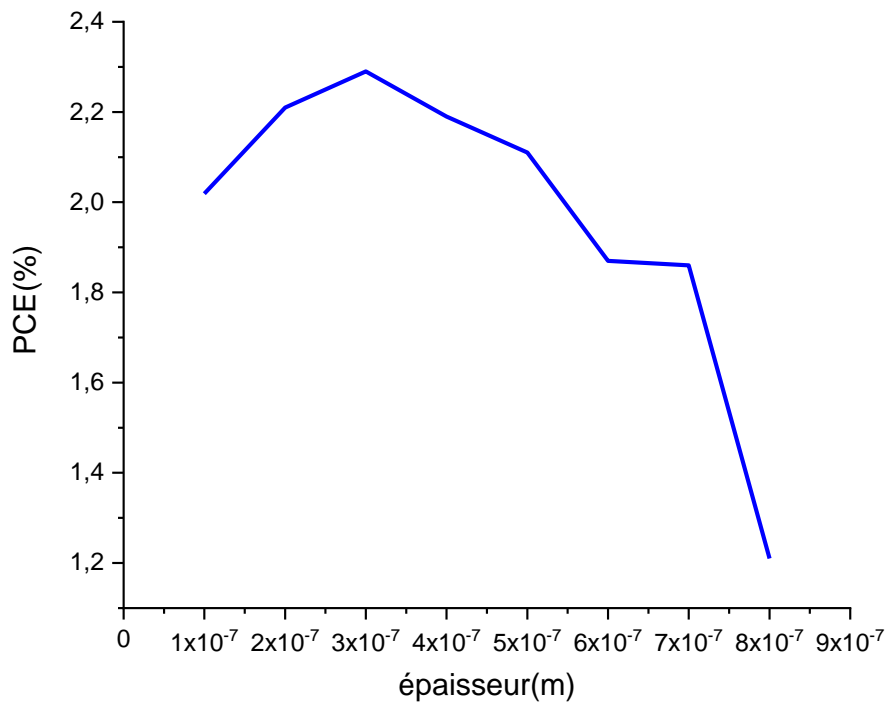
courant de court-circuit  $J_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , le rendement  $\eta$  et le facteur de forme FF respectivement.



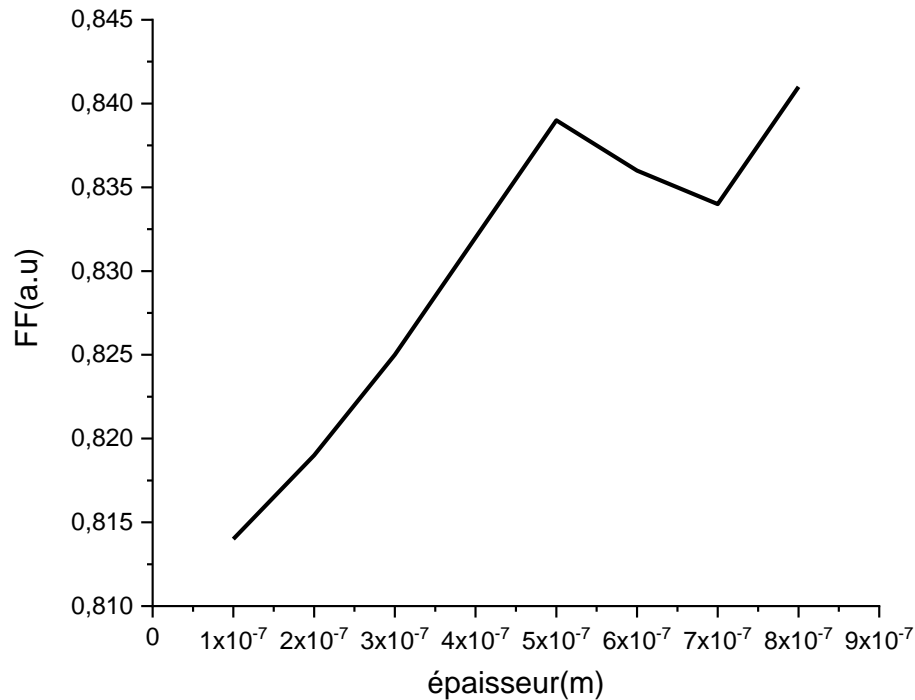
**Figure III.6** : Variation de  $J_{cc}$  en fonction de l'épaisseur de la couche active



**Figure III.7:** Variation de  $V_{co}$  en fonction de l'épaisseur de la couche active



**Figure III.8:** Variation du  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche active



**Figure III.9** : Variation du FF en fonction de l'épaisseur de la couche active

On observe que les caractéristiques J–V sont très sensibles à la variation de l'épaisseur de la couche active, comme mentionné précédemment. La densité de courant de court-circuit  $J_{cc}$  est un facteur déterminant pour l'efficacité de l'appareil, il est fortement lié à l'absorption de la couche active. D'après les Fig. III.6, III.7, III.8 et III.9, on observe que  $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ ,  $\eta$  et  $FF$  présentent des variations significative avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, suggérant que la photo-génération de porteurs augmente avec la couche active. La valeur maximale est obtenue lorsque l'épaisseur de la couche active est de 300 nm avec la saturation du  $J_{cc}$  optimal. C'est dû à une augmentation de transformation des photons incidents en électrons par effet photoélectrique.

La présence d'un maximum dans la courbe de courant à une certaine épaisseur signifie que pour des épaisseurs plus faibles, l'absorption n'est pas complète. Alors que des épaisseurs plus importantes dépassent la voie moyenne des excitons et réduit le champ interne qui assure la dissociation des excitons et donc l'efficacité de la collecte des porteurs sera plus faible.

### III.5.2. Effet de l'épaisseur de la couche des électrons SnO<sub>2</sub> sur les paramètres de la cellule photovoltaïque

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de la couche ETL sur les différentes caractéristiques électriques de sortie de la cellule, à savoir le courant de court-circuit  $J_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , le rendement  $\eta$  et le facteur de forme FF. Nous avons varié son épaisseur de [100-600] nm avec un pas de 100 nm, tout en fixant les autres paramètres. Les résultats de la simulation sont représentés sur les figures (III.10, III.11, III.12 et III.13) pour le courant de court-circuit  $J_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , le rendement  $\eta$  et le facteur de forme FF respectivement.

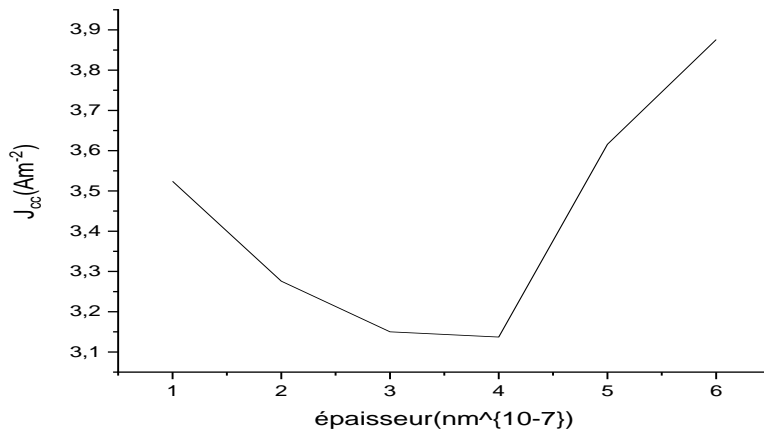
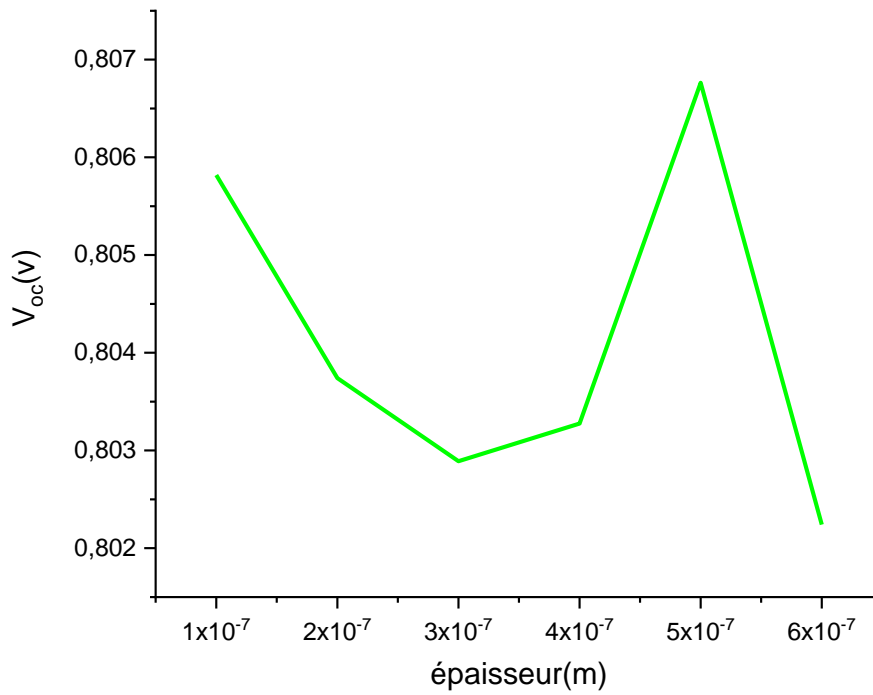
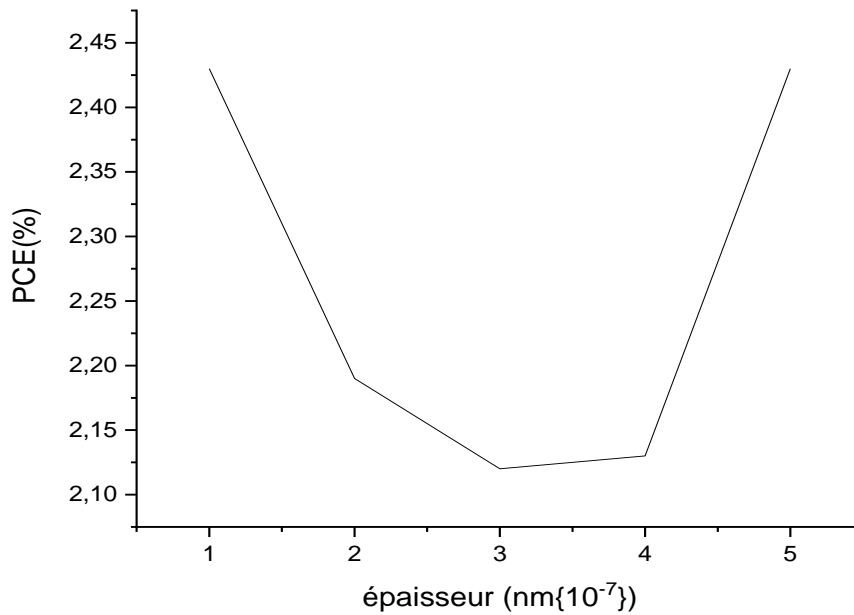


Figure III.10 : Variation de  $J_{cc}$  en fonction de l'épaisseur de la couche ETL

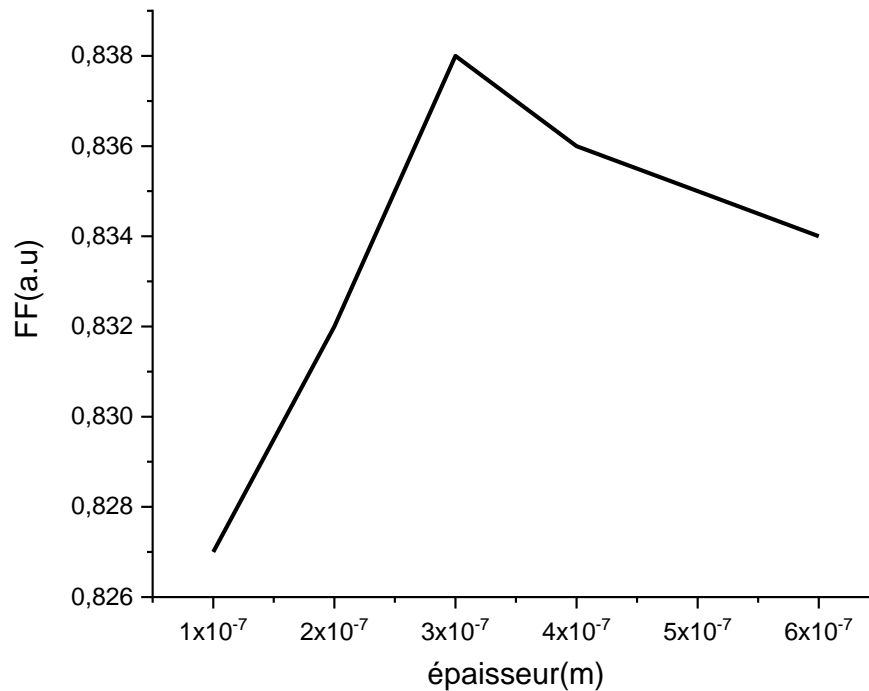


**Figure III.11** : variation de  $V_{co}$  en fonction de l'épaisseur de la couche ETL



**Figure III.12** : Variation de  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche ETL





**Figure III.13** : Variation de FF en fonction de l'épaisseur de la couche ETL

L'importance des couches ETL, également connues sous le nom de couches tampons, est la possibilité d'agir en tant que couches de blocage d'excitons (EBL) et d'améliorer le support extraction/collecte dans le dispositif. D'après les figures III.10 et II.12, il y a une certaine similitude entre les variations de  $J_{cc}$  et  $\eta$  de la cellule. De plus,  $J_{cc}$  et  $\eta$  augmentent fortement de 3,15 à 3,9 A/cm<sup>2</sup> et de 2,15 à 2,45 % respectivement.

Comme illustré sur cette figure III.11, lorsque l'épaisseur de la couche de transport des électrons augmente de 100 nm à 300 nm, nous remarquons une diminution de l'intensité de courant à circuit ouvert  $V_{co}$  jusqu'il atteint sa valeur minimale égale à 0,80 V. Ce paramètre caractéristique augmente lorsque l'épaisseur de la couche soit compris entre 300 nm et 500 nm. En outre, le facteur de forme  $FF$  s'évolue de manière inversement proportionnelle au rendement de la cellule. Les valeurs de facteur de forme sont croissantes avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche SnO<sub>2</sub> jusqu'à sa valeur maximale 0,838 % dont l'épaisseur égale à 300 nm. Une diminution de facteur de forme est remarquée avec l'augmentation de l'épaisseur à partir de 300 nm.

### III.5.3.Effet de l'épaisseur de la couche du transport des trous

pour étudier l'influence de l'épaisseur de la couche HTL sur les différentes caractéristiques électriques de sortie de la cellule, à savoir le courant de court-circuit  $J_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , le rendement  $\eta$  et le facteur de forme FF, nous avons varié son épaisseur de [100-800] nm avec un pas de 100 nm, tout en fixant les autres paramètres. Les résultats de la simulation sont représentés sur les figures (III.14, III.15, III.16et III.17) pour le courant de court-circuit  $J_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{co}$ , le rendement  $\eta$  et le facteur de forme FF respectivement.

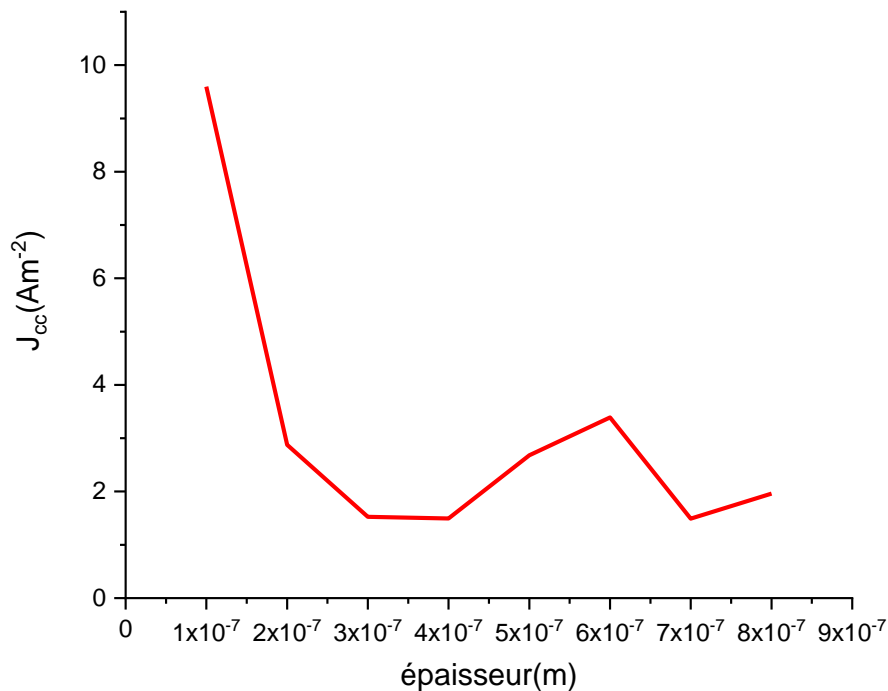
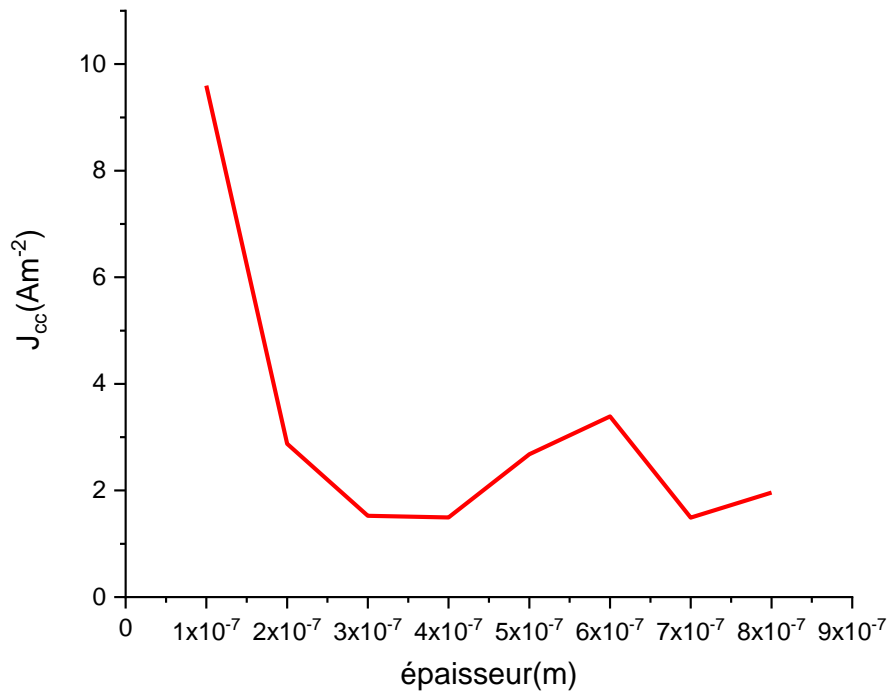
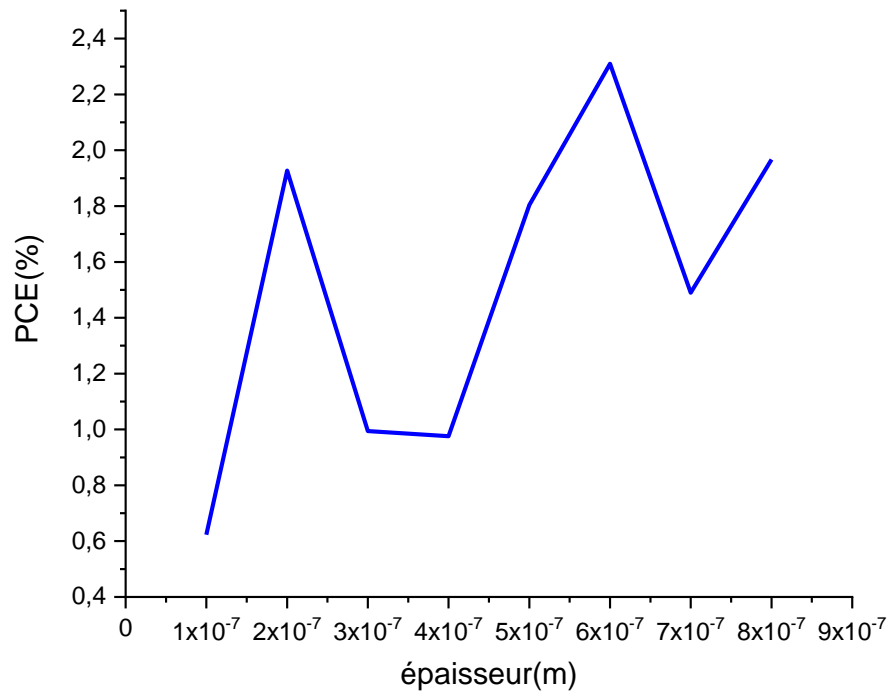


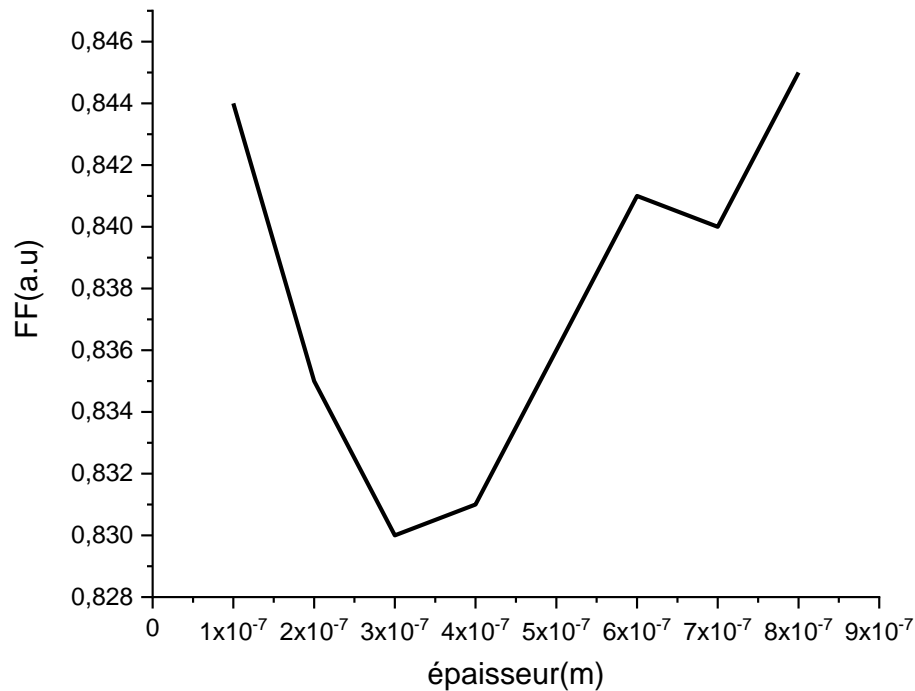
Figure III.14 : Variation  $J_{cc}$  en fonction de l'épaisseur de la couche HTL



**Figure III.15** : Variation  $V_{co}$  en fonction de l'épaisseur de la couche HTL



**Figure III.16** : Variation  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche HTL



**Figure III.17** : Variation  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche HTL

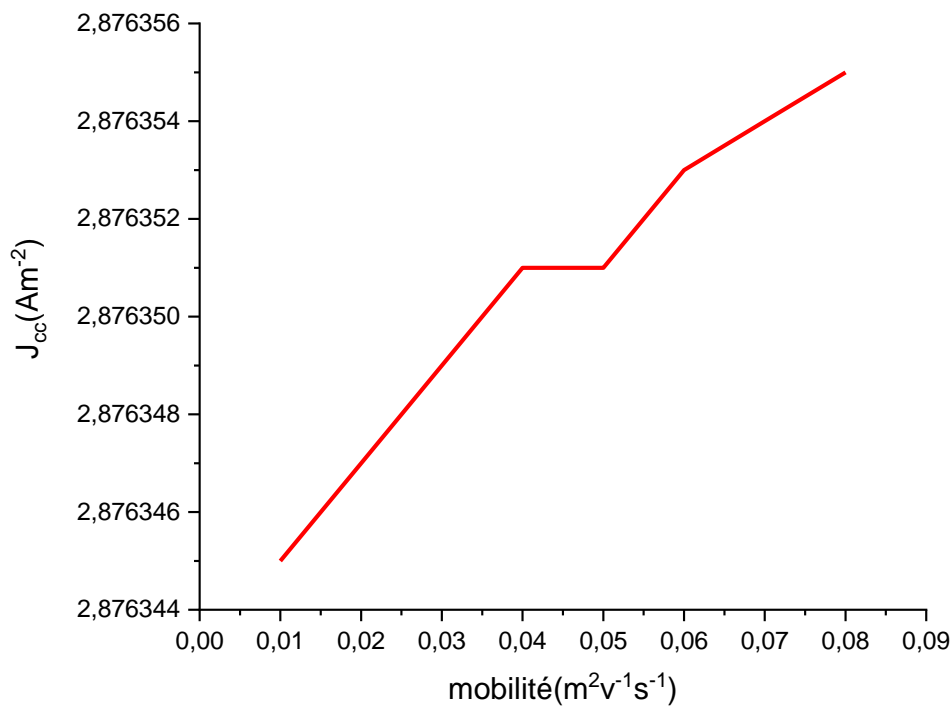
D'après la figure III.14 nous constatons que l'augmentation de l'épaisseur de la couche (HTL) de 100 nm à 400 nm provoque une diminution de courant en court-circuit jusqu'il atteint sa valeur minimale égale à  $1,49 \text{ A/cm}^2$  en 400 nm. La variation de courant en circuit ouvert augmente de 1.49 à  $2.219 \text{ A/cm}^2$  sous l'augmentation de l'épaisseur de 300 nm à 700 nm. Nous remarquons que la courbe de rendement a la même allure que celle de  $J_{cc}$ .

Nous remarquons aussi une diminution de courant en circuit ouvert avec l'augmentation de l'épaisseur de 200 nm à 300 nm où elle prend sa valeur maximale 0.809 V à l'épaisseur 600 nm.

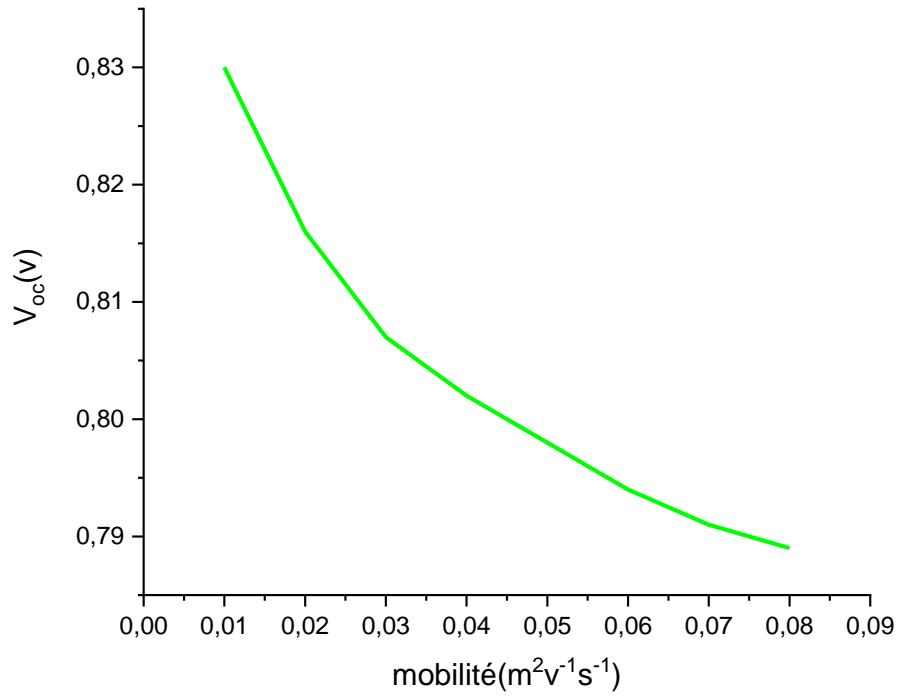
Pour le facteur de forme, on distingue deux parties, un abaissement dans l'intervalle [100-300 nm] où il prend sa valeur minimale égale à 0,830 dont l'épaisseur soit égale à 300 nm. Puis une augmentation avec l'augmentation de l'épaisseur. Globalement, l'effet de l'épaisseur du HTL est mineur et plus exactement inexistant pour  $FF$  et  $V_{co}$  qui peut s'expliquer par la faible mobilité des trous (porteurs majoritaires) dans cette région.

### III.5.4.L'effet de la mobilité des porteurs de charges sur les performances de la cellule solaire pérovskite

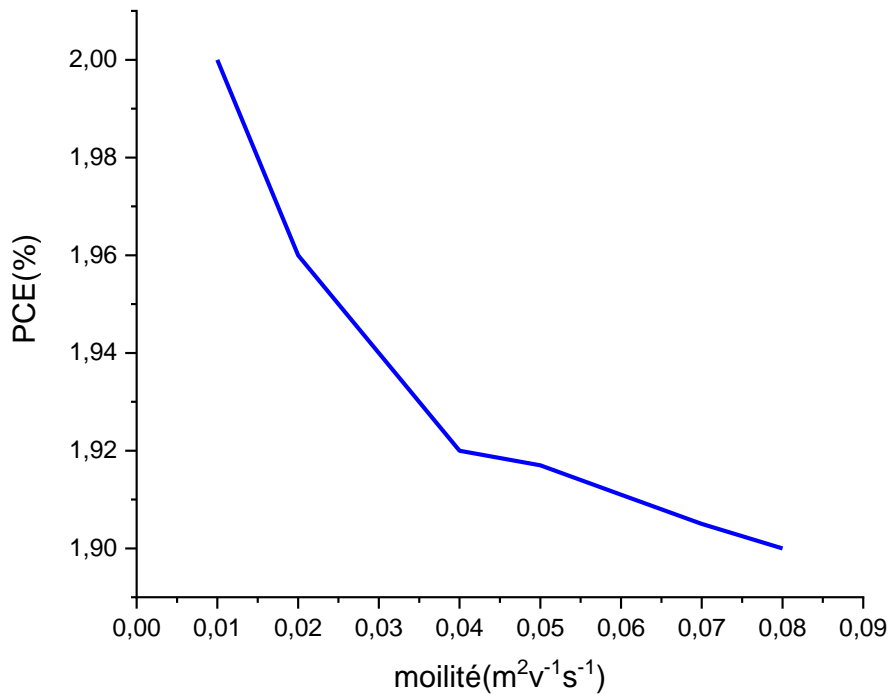
Pour étudier l'influence de l'épaisseur de la mobilité des porteurs de charges sur les différentes caractéristiques électriques de sortie de la cellule, à savoir le courant de court-circuit  $J_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , le rendement  $\eta$  et le facteur de forme FF, nous avons varié sa valeur de **[0.1-0.8]  $\text{m}^2/\text{Vs}$**  avec un pas de  $0.1 \text{ m}^2/\text{Vs}$ , tout en fixant les autres paramètres. Les résultats de la simulation sont représentés sur les figures (III.18, III.19, III.20et III.21) pour le courant de court-circuit  $J_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{co}$ , le rendement  $\eta$  et le facteur de forme FF respectivement.



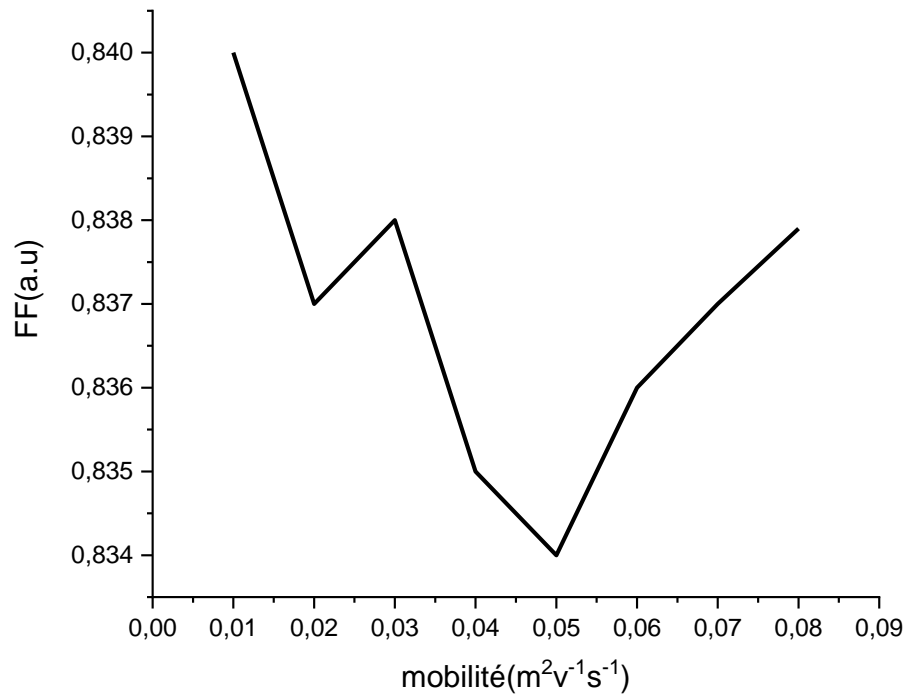
**Figure III.18** : Variation de  $J_{cc}$  en fonction de taux de recombinaisons de charges.



**Figure III.19** : variation de  $V_{co}$  en fonction de taux de recombinaisons



**Figure III.20** : variation de  $\eta$  en fonction de taux de recombinaisons des charges



**Figure III.21** : Variation de FF en fonction de taux de recombinaisons des charges

L'extraction et la recombinaison des porteurs de charge sont deux processus opposés dans la cellule solaire ; les deux sont accomplis grâce à la mobilité du transporteur de charge. Une mobilité accrue des porteurs chargés améliorerait l'extraction, mais augmenterait également la recombinaison des bimolécules, car elle aurait une influence bénéfique sur le transport des porteurs de charge.

Comme indiqué sur les Fig.III.18 à Fig.III.21, la mobilité des porteurs de charge a été modifiée de 0.1 à 0.8  $m^2/Vs$  pour explorer l'impact sur les performances de l'appareil, et il a été déterminé que le PCE diminue avec l'augmentation de la valeur de mobilité. Dans le graphique  $V_{co}$  vs Mobilité (Fig. III.19), la tension en circuit ouvert chute à mesure que le transport des porteurs s'améliore en raison de l'épuisement interne croissant de la puissance, ce qui réduit l'influence d'un champ électrique intégré. Lorsque la mobilité du porteur augmente, en raison d'un meilleur transport du porteur sur des bords particuliers, la densité de courant de court-circuit augmente, ce qui se traduit par un rendement et un facteur de forme élevé. À mesure que la mobilité des porteurs diminue, la densité de courant de court-circuit diminue en raison de la probabilité de séparation et du mauvais transport des porteurs de

charge, ce qui entraîne une réduction de l'efficacité de la conversion d'énergie, comme le montrent les Fig. III.18.

### III.6.Effet de la bande interdite

Le tableau III.4 représente la variation des paramètres caractéristiques de la cellule solaire pérovskite en fonction de l'énergie de gap. Dans cette partie de simulation nous avons varié la valeur de gap de 0.6 eV jusqu'à 1.8 eV, pour voir son influence sur les différents paramètres.

<b>E<sub>g</sub></b>	<b>J<sub>cc</sub></b>	<b>V<sub>oc</sub></b>	<b>PCE</b>	<b>FF</b>
<b>0.6</b>	<b>2.8822</b>	<b>0.577</b>	<b>1.359</b>	<b>0.816</b>
<b>0.8</b>	<b>2.876033</b>	<b>0.7679</b>	<b>1.88</b>	<b>0.851</b>
<b>1</b>	<b>2.876232</b>	<b>0.803582</b>	<b>1.965573</b>	<b>0.850</b>
<b>1.2</b>	<b>2.876317</b>	<b>0.803570</b>	<b>1.946275</b>	<b>0.842</b>
<b>1.4</b>	<b>2.876387</b>	<b>0.80032</b>	<b>1.914102</b>	<b>0.831</b>
<b>1.6</b>	<b>2.88201</b>	<b>0.8026</b>	<b>1.931</b>	<b>0.836</b>
<b>1.8</b>	<b>2.8823</b>	<b>0.802603</b>	<b>1.93119</b>	<b>0.836</b>

**Tableau III.4** : Les paramètres caractéristiques en fonction de gap

Le courant en court-circuit diminue avec l'augmentation de gap jusqu'à sa valeur minimale qui égale à 2.87 ou le gap soit égale à 1.2 eV. A partir de cette dernière, le courant en court-circuit augmente et revient à sa valeur initiale qui égale à 2.882.

Un accroissement de tension en circuit ouvert est remarqué lorsque le gap augmente jusqu'à 1.6 eV ou il se stabilise avec une petite perturbation sur la valeur 0.826 v. un meilleur rendement de la cellule est vérifié lorsque le gap soit égale à 1 eV. Et la simulation montre un meilleur facteur de forme lorsque le gap égale à 0.8 eV.

Il est préférable d'avoir une valeur de  $E_g$  optimale, permettant d'absorber un spectre plus large. Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire ( $I_{sc}$ ). Cependant, c'est la valeur de  $E_g$  qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre le courant et la tension.



**Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence des paramètres géométriques et physiques tel que l'épaisseur des différentes couches de la cellule, le type de la couche de transport des électrons (ETL), la mobilité des porteurs minoritaires ainsi que la valeur de la bande interdite  $E_g$  sur les caractéristiques de sortie de cellule solaire en pérovskite CsSnI<sub>3</sub>.

Nous avons observé que la variation de l'épaisseur des différentes couche de la cellule influe considérément sur les paramètres de sortie de la cellules entre autre le courant de court-circuit  $I_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  et le rendement  $\eta$ . Aussi le type de la couche de transport des électrons (ETL) a un effet majeur sur le rendement de la cellule solaire. Ensuite, nous avons observé l'influence de la mobilité des porteurs minoritaires qui influent inversement sur le bon fonctionnement de la cellule solaire. Enfin, nous avons étudié l'effet de valeur de la bande interdite  $E_g$ . Il a également été montré que pour une amélioration supplémentaire de la tension en circuit ouvert, une amélioration de la bande interdite est nécessaire.

**Références**

- [1] M. Kim, G.-H. Kim, T. K. Lee, I. W. Choi, H. W. Choi, Y. Jo, Y. J. Yoon, J. W. Kim, J. Lee, D. Huh, H. Lee, S. K. Kwak, J. Y. Kim and D. S. Kim, *Joule*, 2019, 3, 2179.2192.
- [2] M. G. Ju, M. Chen, Y. Zhou, J. Dai, L. Ma, N. P. Padture and X. C. Zeng, *Joule*, 2018, 2, 1231.1241.
- [3] Z. Xiao, Z. Song and Y. Yan, *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1803792.
- [4] Y. Zhou and Y. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 1495.1511.
- [5] Z. Chen, J. J. Wang, Y. Ren, C. Yu and K. Shum, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 093901.
- [6] Wang, N.; Zhou, Y.; Ju, M.; Garces, H. F.; Ding, T.; Pang, S.; Zeng, X. C.; Padture, N. P.; Sun, X. W. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, No. 1670137.
- [7] Chung, I.; Song, J. H.; Im, J.; Androulakis, J.; Malliakas, C. D.; Li, H.; Freeman, A. J.; Kenney, J. T.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 8579– 8587.
- [8] Chung, I.; Lee, B.; He, J.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. *Nature* 2012, 485, 486–489.
- [9] Li, B.; Di, H.; Chang, B.; Yin, R.; Fu, L.; Zhang, Y.; Yin, L. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, No. 2007447.
- [10] Ye, T.; Wang, X.; Wang, K.; Ma, S.; Yang, D.; Hou, Y.; Yoon, J.; Wang, K.; Priya, S. *ACS Energy Lett.* 2021, 6, 1480–1489.
- [11] Roderick C. I. MacKenzie, Thomas Kirchartz, George F. A. Dibb, and Jenny Nelson. *Nature* 2011, 476, 115(19):9806-9813.

# Conclusion générale

---

## Conclusion Générale

La conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale, différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plus part des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée.

Dans ce mémoire, nous avons étudié les caractéristiques électriques de la cellule solaire à pérovskite a base de matériau CsSnI<sub>3</sub>. Nous avons utilisé la simulation numérique par le logiciel GPVDM, pour l'étude des caractéristiques de cette cellule. Nous avons optimisé les paramètres des différentes couches de la structure tels que l'épaisseur de la couche active, de la couche ETL et HTL, la mobilité électronique ainsi que le gap pour obtenir un rendement de conversion électrique maximal.

En première lieu, nous avons étudié l'effet de différents types des couches ETL sur les différentes caractéristiques électriques de sortie de la cellule. L'oxyde de zinc (ZnO), TiO<sub>2</sub> et le SnO<sub>2</sub> ont été utilisés comme des couches intermédiaires transparentes pour le transport des électrons dans les cellules solaires pour leur bonne conductivité électrique combinée à une transparence élevée. Nos résultats montrent que le meilleur matériau est le TiO<sub>2</sub>. D'autre part, nos résultats indiquent que la couche d'oxyde transparent TiO<sub>2</sub> joue un rôle très important dans la contribution au courant de court-circuit, à la tension de circuit ouvert, et donc au rendement de conversion des cellules solaires de structure.

Nous avons analysé l'influence de l'épaisseur de la couche active CsSnI<sub>3</sub> sur les performances des cellules solaires à l'aide de la simulation dans l'intervalle **[100-700] nm**. Les résultats de notre simulation montrent que les paramètres  $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ ,  $\eta$  et  $FF$  présentent des variations significative avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active. Le meilleur rendement de ce type de cellules a été obtenu pour une valeur de l'épaisseur de la couche CsSnI<sub>3</sub> d'environ 300 nm.

Ensuite, en faisant varier l'épaisseur de la couche ETL de **[100-600] nm**, nos résultats de simulation indiquent nous que les meilleurs performances de la cellule solaire ( $V_{co}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) sont à l'ordre de 500 nm où :

$$\checkmark J_{cc} = 3.61, V_{co} = 0.806, \eta = 2.43 \text{ et } FF = 0.836$$

De même manière nous avons fait varier l'épaisseur de la couche HTL de **[100-800] nm** et nous déduisons les résultats suivants :

## Conclusion générale

---

- ✓ Un meilleur rendement  $\eta$  et une valeur plus élevée de tension en circuit ouvert  $V_{co}$  lorsque l'épaisseur tend vers 600 nm.
- ✓ Un meilleur FF et  $J_{cc}$  quand l'épaisseur égale à 100 nm ou FF= 0.844 et  $J_{cc}= 9.59$

Comme la mobilité des électrons dans la couche active  $\text{CsSnI}_3$  est facteur important pour améliorer les performances de la cellule solaire. A cet effet nous avons varié sa valeur de **[0.1-0.8]  $\text{m}^2/\text{Vs}$**  avec un pas de 0.1  $\text{m}^2/\text{Vs}$ . Nous avons observé que la mobilité des porteurs minoritaires influe inversement sur le bon fonctionnement de la cellule solaire. Les meilleurs valeurs des performances de la cellule sont obtenus lorsque la mobilité égale à 0.01 où  $J_{cc} = 2.87$ ,  $V_{co} = 0.830$ ,  $FF = 0.840$ ,  $\eta = 2.07$ .

En dernier lieu, nous avons varié la largeur de la bande interdite de [0.6-1.6] eV. Et nous avons trouvé que le meilleur rendement égale à 1.96 dont  $E_g = 1\text{eV}$  et  $FF = 0.85$ . Donc la valeur de  $E_g$  améliore considérablement les performances de ces cellules. Il a également été montré que pour une amélioration supplémentaire de la tension en circuit ouvert, une amélioration de la bande interdite est nécessaire.

# Résumé

---

## Résumé

Dans ce travail, B- $\gamma$ -CsSnI<sub>3</sub> est utilisé comme absorbeur entièrement inorganique pour les CSP. Plusieurs semi-conducteurs inorganiques (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>) sont adoptés comme ETL pour les CSP CsSnI<sub>3</sub>. Une étude comparative de ces matériaux transporteurs d'électrons a été réalisée pour sélectionner les matériaux transporteurs d'électrons appropriés. Les effets de l'épaisseur de CsSnI<sub>3</sub> et des ETL et de la mobilité ainsi que le gap  $E_g$  sur les performances photovoltaïques des CSP sont étudiés afin d'optimiser les structures de dispositifs pour les PSC CsSnI<sub>3</sub>. Nous avons observé que la variation de l'épaisseur des différentes couches de la cellule influence considérablement les paramètres de sortie de la cellule entre autres le courant de court-circuit  $I_{cc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  et le rendement  $\eta$ . Aussi le type de la couche de transport des électrons (ETL) a un effet majeur sur le rendement de la cellule solaire. La mobilité des porteurs minoritaires influence inversement sur le bon fonctionnement de la cellule solaire. Enfin, nous avons étudié l'effet de la valeur de la bande interdite  $E_g$ . Il a également été montré que pour une amélioration supplémentaire de la tension en circuit ouvert, une amélioration de la bande interdite est nécessaire.