



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Science des Matériaux

Par :

Mr KANOUN Ahmed-Ali

Sur le thème

Etude théorique et prédictive des nouveaux matériaux pour conception des cellules solaires et applications photovoltaïques

Soutenue publiquement le 06/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHABANE-SARI Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MERAD Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr AMARA Sofiane	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BENALLAL Rafik	Professeur	ESSA de Tlemcen	Examineur
Mr LASRI Boumediene	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Mr KANOUN Mohammed Benali	Professeur	Université Roi Faisal, Al-Ahsa, Arabie Saoudite	Invité

*Laboratoire Physique Théorique (LPT)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

A mes chers parents,

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

A ma chère Epouse Faiza

Je te suis très reconnaissant, et je ne te remercierai jamais assez pour ta présence, tes encouragements, ton aide précieuse.

A mon très cher frère et ami Benali sa femme Souraya et leurs enfants Mehdi, Smain et Meriem.

A mon très cher frère et ami Adil et sa femme Ikram et leur fils Youcef Amir.

A ma très chère sœur Nawal et son mari Fouad et leurs enfants Sanaa, Raweda et Ahmed Abderrahmane.

A ma très chère sœur Souhila et son mari Abdelmalek et leurs enfants Arslane, Nihel et Serine.

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A mes beaux parents et mon aimable belle sœur Manel.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie, notre Dieu **ALLAH** l'Omniscient, le Sage.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Equipe : Physique de l'état solide, Laboratoire de Physique Théorique dirigé par Monsieur MERAD Abdelkrim El-Hasnaine, Professeur à l'université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma gratitude tout particulièrement de m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour avoir accepté de diriger cette thèse. Je lui adresse mes vifs remerciements de la confiance de travailler sous l'ombre de son soutien permanent, ses conseils, l'amabilité dont il fait preuve et ses encouragements

Mes sincères remerciements et mes profondes reconnaissances s'adressent à Monsieur KANOUN Mohammed Benali, Professeur à l'université Roi Faisal (Arabie Saoudite) pour son soutien, ses conseils et sa rigueur, il a toujours été disponible et très ouvert à toutes les discussions. Je lui exprime mes sincères expressions de ma reconnaissance pour tous ce qui m'a appris durant la période dans laquelle on a travaillé ensemble, que ça soit par ses qualités scientifiques, et aussi bien humaines. J'ai bénéficié de ses grandes connaissances scientifiques, de sa rigueur et de sa persévérance.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame GOUMRI SAID Souraya Professeur à l'université Alfaisal (Arabie Saoudite) pour sa permanente disponibilité, son aide, son soutien et d'avoir consacré beaucoup de son temps. Je la remercie pour ses conseils et ses connaissances dans le domaine de photovoltaïque qu'elle a partagés avec moi au cours de longues discussions ainsi que ces encouragements pour s'adapter aux nouveaux outils de simulations.

Je tiens à remercier vivement Monsieur CHABANE SARI Nasr-Eddine, Professeur à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur d'accepté de présider le jury.

Mes respectueux remerciements s'adressent également à Monsieur AMARA Sofiane, Professeur à l'université de Tlemcen, à Monsieur BENALLAL Rafik, Professeur à l'école supérieur en sciences appliquées (ESSA) et à Monsieur LASRI Boumediene, Professeur à l'université de Saida de m'avoir fait l'honneur d'accepté de faire partie du jury.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, et particulier mon père, ma mère, ma femme et mes frères et sœurs pour leurs encouragements, la confiance et le soutien morale dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au succès de ce travail de thèse.

Table des matières

Liste des symboles.....	i
Liste des abréviations.....	iii
Introduction général	
Introduction général	2
Chapitre I: Etat de l'art	
Table des illustrations.....	11
I.1 Introduction.....	12
I.2 Rayonnement solaire.....	12
I.3 Cellule Solaire Photovoltaïque.....	15
I.3.1 Historique.....	15
I.3.2 Description	15
I.4 Évolutions des cellules solaires.....	16
I.4.1 Cellule solaire du Première Génération	17
I.4.1.1 Les cellules à base de Si monocristallin	18
I.4.1.2 Les cellules à base de Si multicristallin	18
I.4.2 Cellule solaire du Deuxième Génération (couche minces)	18
I.4.2.1 Le silicium amorphe	19
I.4.2.2 Le tellure de cadmium (CdTe)	21
I.4.2.3 Le di-séléniure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)	23
I.4.2.4 CZTSSe.....	25
I.4.3 Cellule solaire du Troisième Génération.....	25
I.4.3.1 La filière des cellules organiques.....	25
I.4.3.2 La filière des pérovskites.....	27
I.5 Avantages et Inconvénients de l'énergie photovoltaïque.....	29

I.5.1	Avantages.....	29
I.5.2	Inconvénients	29
I.6	Conclusion.....	30
	Bibliographie	31

Chapitre II : Description des matériaux photovoltaïques

	Table des illustrations.....	36
II.1	Introduction.....	38
II.2	Les cellules photovoltaïques couches mince à base de Chalcopyrite.....	38
II.2.1	Architecture des cellules CIGS	38
II.2.2	Le structure du matériau CIGS.....	39
II.2.3	Propriété optiques	41
II.3	Les cellules photovoltaïques couches mince à base de Kesterite.....	43
II.3.1	Architecture des cellules CZTS.....	43
II.3.2	Structure du matériau CZTSSe.....	44
II.3.3	Propriétés optiques	46
II.4	Les cellules photovoltaïques Hybride à base de Pérovskite.....	47
II.4.1	Architecture des cellules Pérovskite.....	47
II.4.2	Structure de la pérovskite	48
II.4.3	Propriétés du matériau pérovskite à base de Ge.....	50
II.4.3.1	Propriétés électroniques	50
II.4.3.2	Propriétés optiques	51
II.4.3.3	Extraction de la charge.....	52
II.4.3.4	Excitons.....	52
II.4.4	Principe de fonctionnement de cellule solaire à base de pérovskite.....	54
II.5	Conclusion.....	55
	Bibliographies.....	56

Chapitre III : Principe de fonctionnement des cellules solaires

Table des illustrations.....	63
III.1 Introduction.....	64
III.2 Jonction PN.....	64
III.3 L'effet Photovoltaïque.....	67
III.4 Fonctionnement d'une cellule solaire.....	69
III.4.1 L'interaction Rayonnement / Semi-conducteur	69
III.4.2 Génération des porteurs de charges	71
III.4.3 La mobilité et la collecte des porteurs de charge	71
III.4.4 Les caractéristiques d'une cellule solaire.....	74
III.4.4.1 Sous Obscurité	74
III.4.4.2 Sous Ensoleillement.....	75
III.4.5 Les Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire	76
III.4.5.1 La densité du courant de court-circuit (J_{sc})	77
III.4.5.2 La tension en circuit ouvert V_{oc}	77
III.4.5.3 Facteur de forme (FF)	78
III.4.5.4 Rendement photovoltaïque (η).....	78
III.4.5.5 Rendement quantique de la cellule QE	78
III.4.6 Les pertes intrinsèques	79
III.4.7 Les résistances parasites	80
III.4.7.1 Résistance Série	80
III.4.7.2 Résistance shunt.....	81
III.4.8 La Recombinaison	81
III.4.8.1 La recombinaison radiative.....	82
III.4.8.2 La recombinaison indirecte (assistée par piège)	82
III.4.8.3 La recombinaison Auger.....	83

III.5 Conclusion.....	83
Bibliographie.....	84

Chapitre IV: Modélisation et simulation

Table des illustrations.....	87
IV.1 Introduction.....	88
IV.2 Techniques de modélisation.....	88
IV.3 Simulation numérique.....	89
IV.3.1 AMPS	89
IV.3.2 wxAMPS	89
IV.3.3 PC1D	90
IV.3.4 AFORS-HET	90
IV.3.5 ASA	91
IV.3.6 SILVACO.....	91
IV.3.7 SCAPS.....	91
IV.3.7.1 Utilisation du SCAPS.....	92
IV.3.7.2 Avantages et inconvénients du SCAPS.....	104
IV.4 Conclusion.....	104
Bibliographies.....	105

Chapitre V: Résultats et interprétations

Table des illustrations.....	109
V.1 Introduction.....	111
V.2 Amélioration de la performance des cellules solaires CIGS et CZTSSe.....	111
V.2.1 Effet de l'épaisseur sur les performances des Chalcopyrites et les Kesterite.....	112
V.2.2 Effet de la température sur les performances des Chalcopyrites et les kesterite.....	115
V.2.3 L'étude les performances des Chalcopyrites et les Kesteriteavec des couches fines de Si ou de GaAs.....	116

V.2.4 Effet des résistances sur les performances des Chalcopyrites et les Kesterite	120
V.3 Cellules solaires pérovskites.....	121
V.3.1 Description des cellules solaire pérovskiteà base de Ge.....	121
V.3.2 Optimisation de la structure des cellules solairespérovskites à base de Ge.....	124
V.3.3 Influence de la concentration des défauts N_t sur les performances des cellules solaires pérovskitesà base de Ge.....	127
V.3.4 Influence de la mobilité des Trous (μ_p) sur les performances des cellules solaires pérovskitesà base de Ge.....	128
V.3.5 Influence de la concentration des porteurs de sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge.....	130
V.3.6 Influence de la concentration des porteurs de sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge.....	130
V.3.7 Influence de la température sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge.....	132
V.4 Conclusion.....	133
Bibliographies.....	134

Conclusion générale

Conclusion générale.....	142
--------------------------	-----

Introduction générale

Introduction générale

L'augmentation de la consommation mondiale en énergie, les ressources limitées des énergies fossiles telles que le charbon, le gaz et le pétrole, ainsi que l'opposition croissante à la production d'énergie nucléaire, motivées par des préoccupations relatives à la sécurité et à l'élimination des déchets radioactifs, ont entraîné une demande croissante de production d'énergie propre et renouvelable pour répondre aux futurs besoins énergétiques du monde[1]. Selon le dernier rapport de REN21 (Réseau de politiques sur les énergies renouvelables pour le XXIe siècle - 2017), les ressources renouvelables ont représenté environ 15% du total de la consommation énergétique mondiale et de la production d'électricité[2].

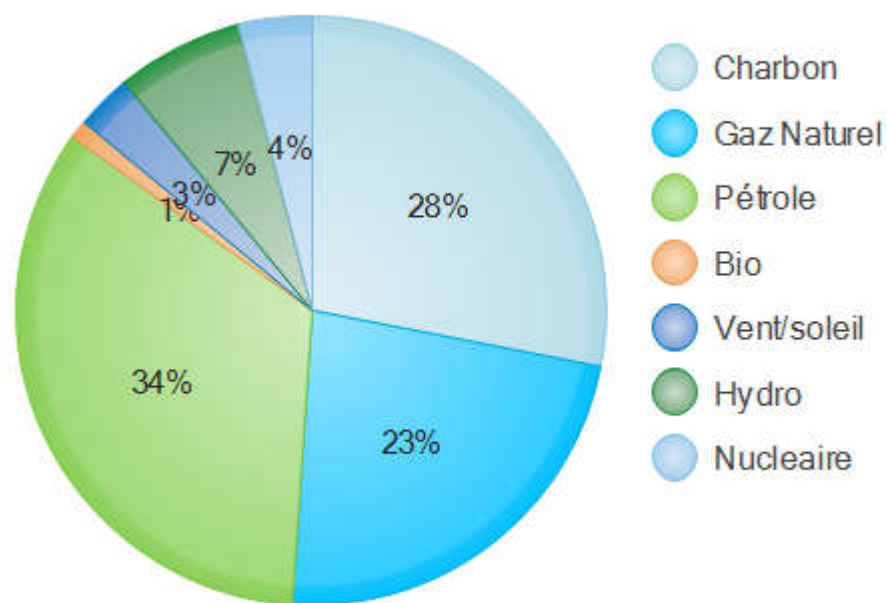


Figure 1 :La consommation d'énergie par source en 2017 [3].

Ces ressources d'énergie renouvelables constituent un groupe de sources d'énergie alternatives comprenant l'énergie du soleil, le vent, et le mouvement de l'eau dont les stocks sont illimités. Les technologies photovoltaïques (PV) sont des outils d'énergie renouvelables prometteuses et sont considérées comme un futur substitut viable pour les systèmes de production d'électricité utilisant des combustibles fossiles. Cette source d'énergie par le passé a été déjà exploitée depuis de nombreuses années [4] dans le domaine des satellites, des vaisseaux spatiaux [5] et puis pour des applications terrestres [6].

La croissance démographique, particulièrement importante dans les zones non reliées au réseau électrique est un autre facteur qui induit le développement de l'industrie photovoltaïque. L'intérêt suscité par les cellules solaires en tant que source

Introduction générale

d'énergie alternative pour les applications terrestres est également motivé par les préoccupations sociales motivées par l'amélioration du niveau de vie moderne, ainsi que par la forte volonté humaine de réaliser des économies. Il est également nécessaire de protéger notre santé et notre environnement. Celles-ci peuvent être réalisées grâce à l'utilisation d'énergie produite à partir d'une technologie photovoltaïque respectueuse de l'environnement, au lieu des combustibles fossiles, qui produisent des gaz à effet de serre nocifs pour l'environnement [7]. Pour faire face à ce défi, les chercheurs déploient des efforts considérables pour accroître la production d'énergie grâce à diverses sources d'énergie renouvelables, sans présenter de risques pour l'environnement ni appauvrir les ressources naturelles.

Les panneaux solaires photovoltaïques ont reçu une attention considérable de la part de la communauté scientifique et se sont rapidement développés au cours des dernières décennies parmi d'autres sources d'énergie renouvelables. Bien que la contribution de l'énergie solaire à la consommation totale d'énergie totale actuelle soit très inférieure, entre 2 et 3%, les développements récents et les progrès de la technologie photovoltaïque solaire laissent fortement présager de relever les défis énergétiques mondiaux [8]. L'augmentation du volume de production et les nouvelles technologies de cellules solaires rentables ont rendu cette réalisation possible. Il existe actuellement un certain nombre d'options prometteuses pour les développements futurs de la technologie photovoltaïque. La commercialisation de ces technologies a été entravée par le coût élevé des modules de cellules solaires. Même si les chercheurs ont déployé des efforts au fil des années pour améliorer les performances, réduire les coûts et améliorer la fiabilité des systèmes photovoltaïques qui restent une préoccupation majeure [4]. La nécessité de développer des technologies efficaces, en particulier des technologies à couches minces, qui sont encore moins chères et rentables et englobent également des matériaux peu coûteux.

Les technologies à base de silicium cristallin dominant actuellement le marché du photovoltaïque, grâce à leurs faibles coûts de fabrication et à la grande fiabilité de leurs matériaux et de leurs processus de fabrication [9]. Les efficacités typiques des modules sont d'environ 17 à 18%, avec une efficacité record du produit commercial de 22,2% [10]. Le dernier record certifié de Kaneka étant de 26,6% [11].

Les dernières années ont été marquées par une augmentation de la recherche et de l'activité commerciale dans les systèmes photovoltaïques à base de matériaux autres que le silicium, motivés à l'origine par la possibilité de fournir des technologies

Introduction générale

photovoltaïques fondamentalement moins coûteuses que le silicium. Toute technologie susceptible de réduire les coûts des cellules solaires à base de silicium prédominerait rapidement à l'échelle mondiale. Cependant, à mesure que les coûts des cellules solaires à base de silicium diminuent, il devient de plus en plus difficile de surpasser leur rapport puissance / coût [12], [13]. Les seules technologies restantes sont les chalcopyrites (CIGS), les kesterites (CZTSSe) et les pérovskites, qui sont des matériaux imprimables et permettent de fournir un rendement élevé d'environ 20% en laboratoire pour des surfaces inférieures à 1 cm².

Parmi les nombreux matériaux photovoltaïques inorganiques dont l'utilisation a été envisagée dans les appareils photovoltaïques peu coûteux, les cellules solaires à couche mince à base de CZTSSe et les matériaux associés ont suscité un intérêt considérable dans le contexte de la technologie PV, puisqu'ils contiennent des éléments abondants sur la terre et qu'ils ont une énergie de bande interdite et des coefficients d'absorption intéressants [14]. Récemment, les technologies de cellules photovoltaïques à couche mince CIGS, qui servent de couche absorbante, ont atteint un rendement solaire record de 22,6%, établissant un nouveau record mondial pour les dispositifs à couche mince [15] et dépassant de 1,3% les performances des cellules en silicium polycristallin [16].

Parmi toutes les technologies photovoltaïques solaires de troisième génération qui ont fait l'objet de recherches au cours des deux dernières décennies, la seule technologie qui a marqué de manière significative l'efficacité de conversion d'énergie est constituée par les cellules solaires basées sur des matériaux structurés à base de pérovskite, par exemple les matériaux hybrides organiques-inorganiques. Après leur découverte en 2009, les cellules solaires pérovskites ont connu une trajectoire extrêmement rapide avec leurs actuels rendements, rivalisant avec celles des cellules solaires à base de Si cristallin sur une très courte période de temps [17] avec un rendement de conversion maximal de plus de 22% [18]. De plus, les cellules solaires pérovskites reposent sur une technologie de production à faible coût basée sur des solutions, ce qui les rend très attractives pour la production de masse. L'efficacité plus élevée des cellules solaires pérovskites pourrait être obtenue en adaptant les propriétés PV grâce à l'ingénierie des matériaux et aux structures de dispositifs à cellules solaires.

Pour remédier aux deux premiers matériaux, l'inconvénient de l'utilisation de CIGS est le coût élevé des constituants qui sont l'indium et du gallium. Cela a affecté l'utilisation des cellules solaires à couche mince. Pour le CZTSSe, il a un rendement

Introduction générale

faible de l'ordre de 12,6% qui doit être encore améliorés [19]. Afin de pallier ce manque, il est intéressant de réduire l'épaisseur de la couche d'absorbeur, entraînant ainsi une réduction de l'utilisation d'indium et de gallium pour de CIGS par exemple. Il est nécessaire de proposer une nouvelle couche d'absorbeur qui peut associer le CIGS ou CZTSSe avec le Si et le GaAs formant une structure très mince.

D'autre part, en dépit de l'aspect positif et des progrès importants réalisés sur le matériau pérovskite aux halogénures de plomb, son instabilité et sa toxicité peuvent compromettre son utilisation potentielle et sa production commerciale à grande échelle [20]. Ainsi, les graves complications environnementales du plomb obligent à rechercher un autre matériau candidat de pérovskite hybride écologique présentant le même rendement élevé. La pérovskite hybride organique-inorganique à base de germanium peut présenter des performances photovoltaïques analogues à celles des dispositifs à pérovskite à base de Pb et de Sn car l'élément germanium appartient au même sous-groupe que le plomb et l'étain [21]. La conception et la simulation de ces couches minces fait actuellement l'objet d'une attention croissante, vu l'importance qu'apporte pour le domaine de photovoltaïque couche mince. En effet, l'utilisation d'outils de simulation informatique joue un rôle essentiel dans la conception, le développement et l'optimisation de dispositifs électroniques et physiques. Grâce à ces méthodes, nous pouvons réduire à la fois le temps et les coûts.

Ce travail de recherche a pour objectif principal est de développer une méthode efficace afin d'améliorer le rendement de la cellule solaire à base de chalcopyrite, de kesterite et de pérovskite en utilisant un programme de simulation numérique unidimensionnel.

En effet, il s'agit d'étudier le mécanisme et l'influence de plusieurs paramètres sur les performances de la cellule solaire tels que l'épaisseur de pérovskite, la densité de défauts, et la mobilité des trous. Nous avons ainsi étendu notre étude à déterminer l'effet de la température sur les cellules solaires.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre offre une introduction sur le rayonnement solaire et ces caractéristiques, ainsi que la description et l'évolution cellules photovoltaïques au fil du temps. Nous mentionnerons en particulier le développement technologique des différentes générations.

Le deuxième chapitre est centré sur la description de l'ensemble des matériaux photovoltaïques étudié dans ce travail tels que la chalcopyrite, le kesterite et la pérovskite. Nous motterons en évidence leurs différentes architectures, leurs structures

Introduction générale

cristallographiques ainsi que leurs propriétés physiques, électriques et optoélectroniques.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons le principe de fonctionnement de ces cellules solaire. Nous nous intéresserons tout d'abord à décrire le principe fondamental de la jonction p-n et l'effet photovoltaïques ainsi que fonctionnement de la cellule solaire. Nous verrons ensuite les différents paramètres et caractéristiques des cellules.

Le quatrième chapitre présente les outils de simulation que nous avons utilisé pour étudier les performances des cellules photovoltaïques. Nous présenterons en détails le principe de fonctionnement du programme SCAPS utilisé dans nos simulations.

En fin, le dernier chapitre sera consacré à présenter nos résultats originaux obtenus durant ces années de recherche. Dans la première partie, nous étudierons les performances des cellules solaires CIGS et CZTSSe en variant l'épaisseur de l'absorbeur avec différentes bandes interdites. La variation de température sur les performances de la cellule a également été invertie. Nous étendrons ainsi nos simulations pour analyser les performances de la nouvelle cellule très mince basé sur la structure de CIGS/Si ou /GaAs et CZTSSe/Si ou /GaAs. Nous présenterons une étude approfondie sur les performances des cellules solaires à pérovskite à l'halogénure à base de Ge ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$) ainsi que l'effet de l'épaisseur de l'absorbeur, les caractéristiques HTM et de la mobilité des porteurs de charges. En plus, nous montrerons le rôle de différents métaux comme électrode de contact arrière ainsi que l'effet de la température de fonctionnement.

Bibliographie

- [1] S. Chu and A. Majumdar, “Opportunities and challenges for a sustainable energy future,” *nature*, vol. 488, no. 7411, p. 294, 2012.
- [2] “http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_FullReport_.pdf, (2016).”
- [3] “<https://notalotofpeopleknowthat.wordpress.com/2018/06/15/bp-energy-review/>.”
- [4] J. L. Stone, “Photovoltaics: Unlimited electrical energy from the sun,” *Physics Today;(United States)*, vol. 46, no. 9, 1993.
- [5] R. R. King *et al.*, “24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition,” *Hamburg, Germany*, 2009.
- [6] H. J. Hovel, “Solar cells for terrestrial applications,” *Solar Energy*, vol. 19, no. 6, pp. 605–615, 1977.
- [7] T. L. Amu, “Performance Optimization of Tin Halide Perovskite Solar Cells Via Numerical Simulation,” PhD Thesis, 2014.
- [8] “[<http://www.irena.org/publications/2015/May/Renewable-Energy-and-Jobse-Annual-Review-2015>, (2015).”
- [9] C. Battaglia, A. Cuevas, and S. De Wolf, “High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives,” *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 5, pp. 1552–1576, 2016.
- [10] F. Fertig *et al.*, “Mass production of p-type Cz silicon solar cells approaching average stable conversion efficiencies of 22%,” *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 338–345, 2017.
- [11] K. Yoshikawa *et al.*, “Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%,” *Nature Energy*, vol. 2, no. 5, p. 17032, 2017.
- [12] R. Fu, D. Chung, T. Lowder, D. Feldman, K. Ardani, and R. Margolis, “U.S. Solar Photovoltaic System Cost Benchmark: Q1 2016,” National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), NREL/TP-6A20-66532, Sep. 2016.
- [13] “<https://data.nrel.gov/submissions/53>.”
- [14] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, and V. Bulović, “Pathways for solar photovoltaics,” *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 4, pp. 1200–1219, 2015.

Introduction générale

- [15] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, “Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%,” *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 583–586, 2016.
- [16] “http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.”
- [17] L. Zheng *et al.*, “Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells,” - *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 44, pp. 10582–10593, 2015.
- [18] W.S. Yang *et al.*, “Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells,” *Science*, vol. 356, no. 356, pp. 1376–1379, 2017.
- [19] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 46): Solar cell efficiency tables (version 46),” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 7, pp. 805–812, Jul. 2015.
- [20] P. P. Sun, Q.S. Li, S. Feng, and Z. S. Li, “Mixed Ge/Pb perovskite light absorbers with an ascendant efficiency explored from theoretical view,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 18, pp. 14408–14418, 2016.
- [21] H. Hu, B. Dong, and W. Zhang, “Low-toxic metal halide perovskites: opportunities and future challenges,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 5, pp. 11436–11449, 2017.

Chapitre 1

État de l'art

Table des matières

Table des illustrations.....	11
I.1 Introduction.....	12
I.2 Rayonnement solaire.....	12
I.3 Cellule Solaire Photovoltaïque	15
I.3.1 Historique.....	15
I.3.2 Description	15
I.4 Évolutions des cellules solaires	16
I.4.1 Cellule solaire du Première Génération	17
I.4.1.1 Les cellules à base de Si monocristallin	18
I.4.1.2 Les cellules à base de Si multicristallin	18
I.4.2 Cellule solaire du Deuxième Génération (couche minces).....	18
I.4.2.1 Le silicium amorphe	19
I.4.2.2 Le tellure de cadmium (CdTe)	21
I.4.2.3 Le di-sélénium de cuivre et indium (CIS ou CIGS)	23
I.4.2.4 CZTSSe.....	25
I.4.3 Cellule solaire du Troisième Génération.....	25
I.4.3.1 La filière des cellules organiques.....	25
I.4.3.2 La filière des pérovskites	27
I.5 Avantages et Inconvénients de l'énergie photovoltaïque.....	30
I.5.1 Avantages.....	30
I.5.2 Inconvénients	30
I.6 Conclusion	30
Bibliographie	31

Table des illustrations

Figure I. 1: Spectres du rayonnement solaire moyen incident au sommet de l'atmosphère (courbe noir) et à la surface de la Terre (bleu)[2]. 13

Figure I. 2: Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre. 14

Figure I. 3 : Mouvement des porteurs de charges libres dans une cellule solaire à base d'une simple jonction PN. 16

Figure I. 4 : Part de marché des différentes technologies solaires[9], [10]. 17

Figure I. 5 : Cellules solaires à base de silicium a) monocristallin, b) multicristallin.... 17

Figure I. 6 : Cellules solaires au silicium amorphe en couche mince[18]. 19

Figure I. 7 : Structure d'une cellule solaire au silicium amorphe..... 21

Figure I. 8 : Cellule solaire au tellure de cadmium en couche mince[22]. 22

Figure I. 9 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe. 23

Figure I. 10 : Cellule solaire au CIS en couche mince[22]..... 24

Figure I. 11 : Cellules solaire organique transparente [38]. 26

Figure I. 14 : L'évolution des rendements de cellules et modules photovoltaïques obtenus depuis l'origine (NREL) [44]. 29

I.1 Introduction

Le soleil est considéré comme étant le cœur de notre système solaire. Il est à l'origine de la majeure partie de l'énergie qui maintient la vie sur terre et produit l'attraction gravitationnelle nécessaire pour maintenir notre planète sur une orbite presque circulaire. La connexion et les interactions entre le soleil et la terre déterminent les saisons, les courants océaniques, la météo, le climat, les ceintures de radiation et les aurores. La distance entre la terre et soleil, R , est d'environ $1,5 \times 10^{11}$ m. Le soleil est supposé sphérique et que le spectre du rayonnement solaire du soleil est proche de celui d'un corps noir [1], dont la température de surface est d'environ 6000 K. Cette température de surface est maintenue par l'énergie générée par fusion nucléaire continue de l'hydrogène en hélium à l'intérieur. La température intérieure est d'environ 10^7 K. En raison de la température intérieure, la surface (photosphère) émet des ondes électromagnétiques dans toutes les directions. Même si le ciel est dégagé, l'intensité lumineuse est atténuée d'au moins 30% en raison de la diffusion par les molécules, des aérosols et des particules de poussière et de l'adsorption par ses gaz constitutifs tels que la vapeur d'eau, l'ozone ou le dioxyde de carbone.

I.2 Rayonnement solaire

Le soleil libère continuellement une énorme quantité d'énergie rayonnante dans le système solaire, cette dernière est constituée d'ondes électromagnétiques dont une partie atteint constamment la limite supérieure de l'atmosphère terrestre. En raison de la température superficielle du soleil (environ 6000 K), ce rayonnement électromagnétique se situe dans la gamme de longueur d'onde de la lumière visible dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet ($0.2 \mu\text{m}$) à l'infrarouge lointain ($2.5 \mu\text{m}$). En moyenne, 1367 watts atteignent chaque mètre carré de la couche atmosphérique externe. L'intensité et la distribution spectrale qui arrivent à la surface de la terre sont considérablement modifiées en raison de la diffusion et de l'absorption atmosphérique. Les puissances rayonnantes par unité dépendent fortement de la longueur du trajet des rayons du soleil dans l'atmosphère de la Terre. Le terme intensité de la masse d'air (AM) est souvent utilisé pour désigner le rapport du chemin optique au chemin normal au niveau de la mer par jour sans nuages [1]. En effet, en traversant les différentes couches de l'atmosphère, une partie de l'énergie solaire s'atténue (elle subit l'influence

de la couche atmosphérique traversée, tant pour son intensité que pour sa composition spectrale (raies d'absorption O_3 , O_2 dans la région UV, et H_2O , CO_2 , N_2O , CH_4 dans la région IR), (Figure I.1). Pourtant, la quantité d'énergie solaire qui atteint la surface de la terre en une heure représente 8000 à 10000 fois la quantité totale d'énergie consommée par la population mondiale en une année.

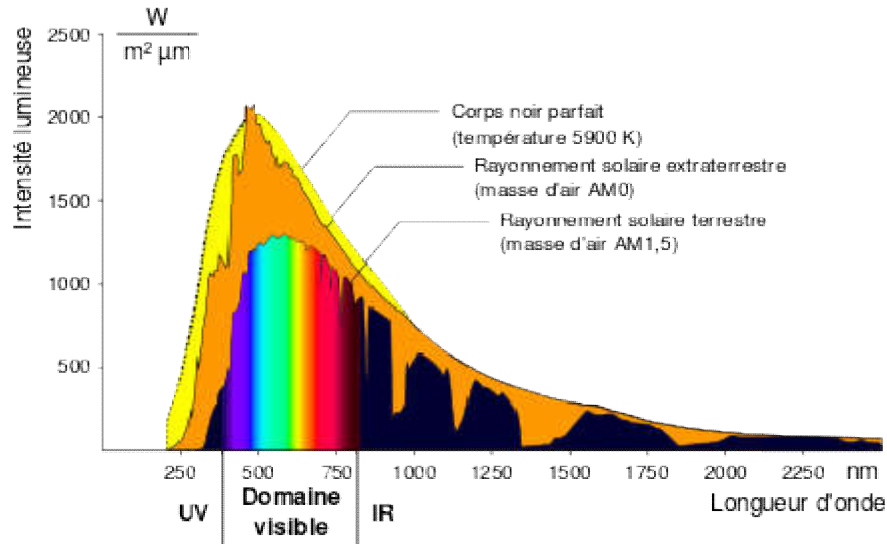


Figure I. 1: Spectres du rayonnement solaire moyen incident au sommet de l'atmosphère (courbe noire) et à la surface de la Terre (bleu) [2].

Pour tenir compte de la longueur effective parcourue à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct, on introduit la notion de masse d'air (AM x) (Figure I.2). Elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé en un point au niveau de la mer, le soleil étant au zénith [1].

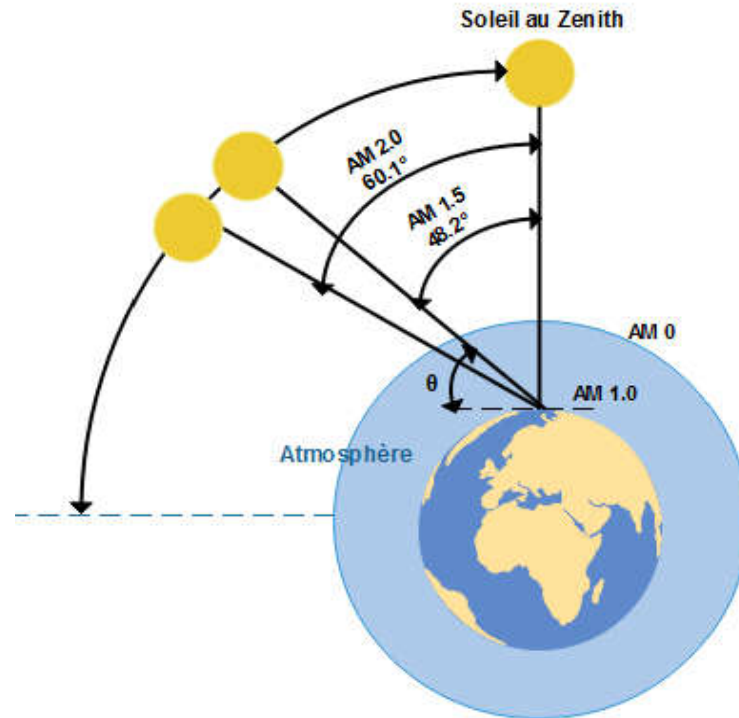


Figure I. 2: Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre.

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par l'équation I-1 :

$$AM \approx \frac{1}{\sin \theta} \quad (I.1)$$

Où l'angle θ est l'élévation solaire, l'angle exprime en radian, entre le rayonnement solaire et le plan horizontal. Le spectre solaire AM0 est la distribution spectrale et l'intensité de la lumière solaire en dehors de l'atmosphère terrestre. Pour un ciel clair, le soleil sera au Zénith, on obtient un rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM1). Le rayonnement solaire arrivant sur la terre avec une inclinaison d'un angle de 48° est de 1000 W/m^2 (soit 100 mW/cm^2) avec une masse d'air AM 1.5 [3], [4]. De la Figure I.1, on peut déduire que l'éclairement est maximal entre 450 et 700 nm, Le spectre solaire AM 1.5 se compose de 3 à 4 % de lumière ultraviolette ($\lambda < 390 \text{ nm}$), de 45 % de lumière visible ($390 < \lambda < 750 \text{ nm}$), de 52 % de lumière infrarouge qui se divise en deux sous-gammes (IR Proche ($750 < \lambda < 1400 \text{ nm}$) = 38 %) et (IR Lointain ($\lambda > 1400 \text{ nm}$) = 14%) [5].

Parmi les facteurs majeurs qui sont impliqués dans une conversion photovoltaïque efficace, on peut citer l'absorption de la lumière blanche reçue sur terre. En effet, pour une bonne optimisation des performances des dispositifs photovoltaïques,

le matériau choisi doit posséder un spectre d'absorption qui correspond au mieux au spectre d'émission du soleil. Pour avoir une grande capacité à absorber le maximum de photon sur une faible épaisseur afin d'éviter ou minimiser les phénomènes de recombinaison déroulant dans les différentes couches de la cellule solaires. Les caractéristiques photovoltaïques (PV) délivrées pour les cellules sont obtenues à partir de leur illumination sous AM 1.5.

I.3 Cellule Solaire Photovoltaïque

I.3.1 Historique

L'effet photovoltaïque, qui signifie la capacité d'un matériau à convertir l'énergie contenue dans le rayonnement solaire en une énergie électrique, ce phénomène a été découvert en 1839 par le physicien Alexandre Edmond Becquerel. Il observa qu'une différence de potentiel apparaissait entre deux électrodes plongées dans un électrolyte liquide lorsque le dispositif est sous éclairage. Le premier dispositif photovoltaïque a vu le jour en 1883 avec l'apparition de la première cellule solaire à base de sélénium, développée par Adam et Day [6]. Ce phénomène n'a été assimilé qu'en 1905 quand Planck et Einstein ont présenté la définition du photon et l'effet photovoltaïque. Il a fallu attendre 1954 pour que D. M. Chapin, C.S. Fuller et G. L. annoncent la mise au point de la première cellule au silicium dont le rendement a atteint 6 % [7], marquant ainsi véritablement la naissance de l'électricité photovoltaïque. Les premières applications ont lieu dès 1958 avec l'équipement de satellites spatiaux avec la mise au point d'une cellule avec un rendement de 9 %. Mais il faut attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industries investissent dans la technologie photovoltaïque afin d'accentuer les efforts de réduction des coûts de production pour permettre les applications terrestres.

I.3.2 Description

L'énergie solaire apporte une solution alternative aux énergies conventionnelles. Elle est considérée comme étant une énergie à faible coût, propre et respectueuse de l'environnement. Une cellule solaire est un dispositif photovoltaïque destiné à convertir l'énergie solaire (la lumière du soleil) en une énergie électrique, pour la fournir dans une charge adaptée de manière efficace [8]. La paire électron-trou photo-générée dans la

couche de l'absorbeur est séparée par le gradient du champ électrique crée par la jonction PN avant qu'elle ne se recombine. Il est important que les semi-conducteurs choisis dans l'application photovoltaïques possèdent de propriétés électriques adéquates telles qu'une mobilité élevée, une longueur de diffusion importante et un coefficient d'absorption très élevé. La figure I.3 présente le mouvement des porteurs de charges libres dans une cellule solaire à base d'une simple jonction PN.

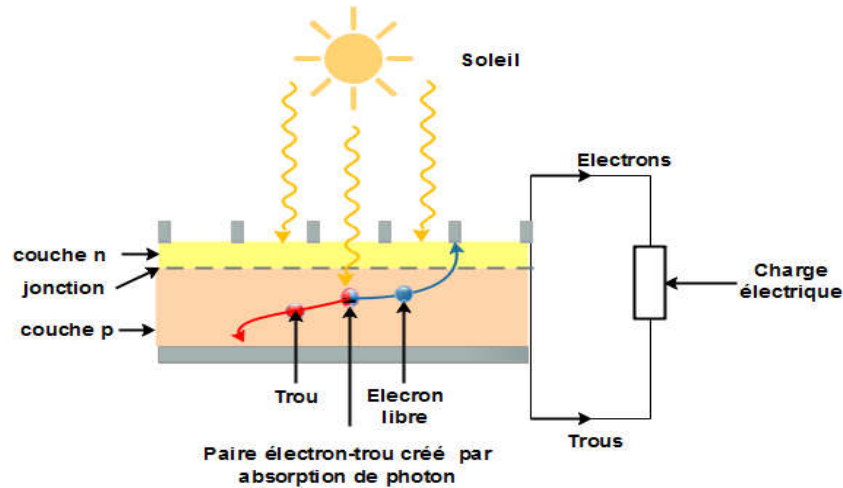


Figure I. 3 : Mouvement des porteurs de charges libres dans une cellule solaire à base d'une simple jonction PN.

I.4 Évolutions des cellules solaires

Le développement de la technologie des cellules solaires a pour but de produire une cellule solaire peu coûteuse, à haut rendement, stable et longue durée de vie, pour mieux remplacer la production d'énergie à partir de combustibles fossiles. Des recherches sont en cours pour atteindre les objectifs ultimes de la technologie photovoltaïque, qui ont conduit à la découverte de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication de cellules solaires. Dans le domaine de l'énergie solaire, Il existe différentes filières technologies (Figure I.4). On retrouve la filière à base de silicium cristallin comprenant le mono et le multi cristallin, elle couvre de l'ordre de 88% de la production mondiale. La filière des couches minces comprenant les cellules au silicium amorphe, multi cristallin ou monocristallin ; au tellure de cadmium, au cuivre indium sélénium, et à l'arséniure de gallium. Récemment, il y eu le développement de la filière des cellules organiques et hybrides. Récemment, vers les années 90, des chercheurs ont développé un nouveau type de cellule solaire appelée

cellules solaires à colorant (DSSC), et réduction supplémentaire de 50% du coût de fabrication par rapport aux cellules solaires au silicium [9]. Depuis lors, les recherches sur les cellules solaires sont entrées dans une nouvelle filière appelée la troisième génération. Les cellules solaires à pérovskite sont issues du concept de recherche sur les cellules solaires sensibilisées aux colorants.

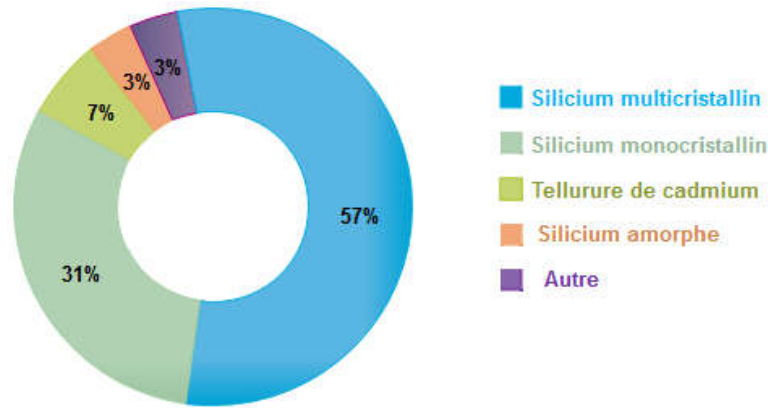


Figure I. 4 : Part de marché des différentes technologies solaires [10], [11].

I.4.1 Cellule solaire du Première Génération

Après l'oxygène, le silicium est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre, il a l'avantage de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi durable, la silice, un composant de granit, des sables et des grès. Cette filière de cellule solaire domine le marché du photovoltaïque en raison de leur rendement cellulaire le plus élevé [12], [13]. Il a aussi connu une avancée énorme en terme de coût de production et de performances [14]–[16].

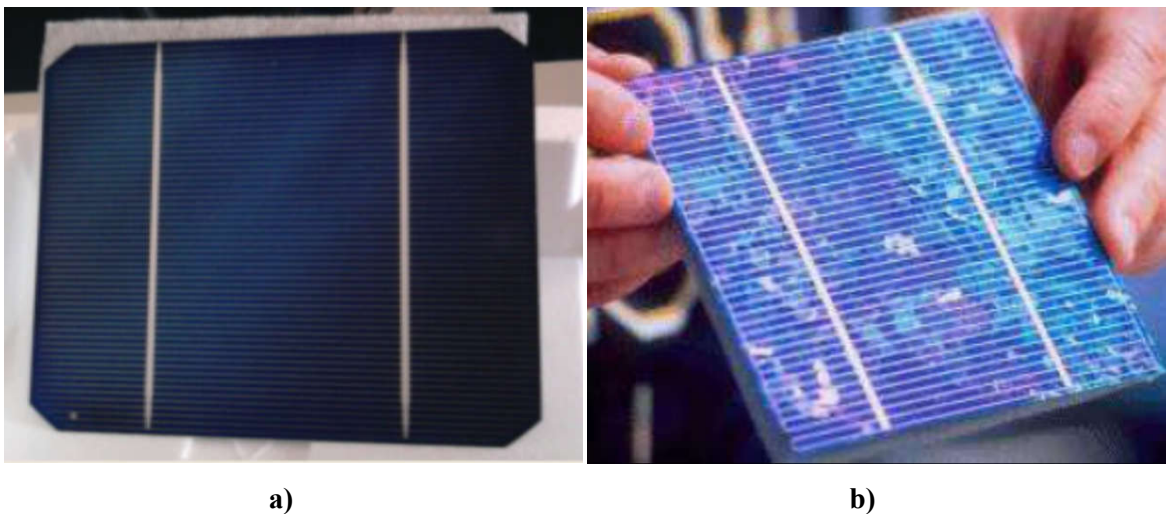


Figure I. 5 : Cellules solaires à base de silicium a) monocristallin, b) multicristallin.

La première cellule solaire au silicium a été fabriquée en 1954 aux laboratoires Bell aux Etats-Unis avec un rendement de 6% [5]. Il existe trois types de silicium utilisé dans cette génération de cellules solaires : le silicium monocristallin (c-Si), le silicium multicristallin et le silicium amorphe (a-Si). Cependant, le c-Si est coûteux et implique un coût de fabrication élevé (Figure I.5).

I.4.1.1 Les cellules à base de Si monocristallin

Le silicium monocristallin est obtenu par croissance ou tirage d'un lingot cylindrique à partir d'un monocristal « souche » selon le procédé Czochralski (CZ). Les cellules à base de Si monocristallin ont pu atteindre un rendement de 18% en marché [17] et de 26.7% en laboratoire [14]. Cependant la méthode de production de c-Si est laborieuse et coûteuse.

I.4.1.2 Les cellules à base de Si multicristallin

La cellule à base de silicium multi-cristallin est obtenue par un agglomérat de cristaux dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Sa mise au point est moins énergivore. En le comparant avec le monocristallin, le silicium multi-cristallin est un matériau moins pur. On trouve que la cellule de ce dernier a un rendement de conversion légèrement supérieur à celui du multi-cristallin 22.3% en laboratoire [14], mais le coût est élevé pour le premier par rapport au deuxième et le plus utilisé est le Si multi-cristallin.

I.4.2 Cellule solaire du Deuxième Génération (couche minces)

Par définition, Une couche mince ou TF (Thin Film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Cette technologie des cellules solaires ne dépose que la quantité de matériau photosensible capable d'absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseurs suffisent), ce qui rend ces cellules peu gourmandes en matériaux de fabrication et facilement adaptables aux supports flexibles.

Bien que ces cellules solaires à couche mince aient un avantage concurrentiel sur les cellules solaires de première génération en raison de leurs coûts plus bas et de leurs rendements élevés, elles présentent ainsi certains inconvénients. La plupart des matériaux qui composent ces cellules sont à la fois de plus en plus rares et de plus en plus coûteux (indium) ou hautement toxiques (cadmium). Les cellules solaires à

couches minces sont utilisées commercialement dans plusieurs technologies, y compris le tellure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre indium gallium (CIGS), le silicium amorphe à couches minces (a-Si, TF-Si) et les kesterites (CZTSSe) [16], [18].

I.4.2.1 Le silicium amorphe

Une cellule solaire à base de silicium hydrogéné (état non-cristallin) est fabriquée en déposant une ou plusieurs couches minces sur un substrat de verre [17] impliquant un rendement faible à cause de leur faible mobilité des porteurs de charge [17], [18]. Les cellules solaires en silicium amorphe sont apparues en 1976. Le silicium amorphe est souvent utilisé dans des appareils de petite puissance (calculatrices, lampes ou horodateurs), mais des firmes comme Solems, Solarex, Phototronic, Canon ou Fortum proposent des modules de taille équivalente à celle des modules cristallins.

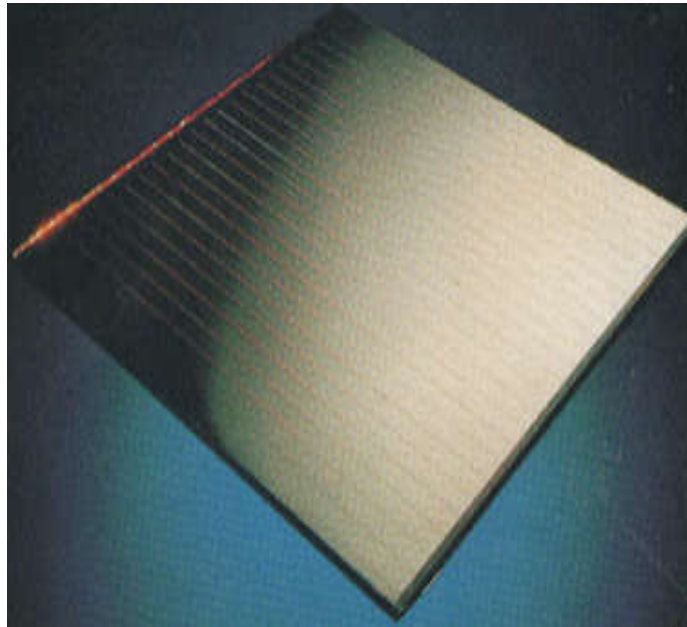


Figure I. 6 : Cellule solaires au silicium amorphe en couche mince [19].

Le silicium utilisé dans les cellules a-Si n'a pas subi une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans une organisation ordonnée, ce qui leur permet de mieux absorber la lumière (par rapport au silicium cristallin). En plus les charges générées ont beaucoup de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la structure de la matière, ce qui induit un faible coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement quantique est faible. Pour améliorer ce rendement, les couches de silicium sont régulièrement passivées avec de l'hydrogène (a-Si:H) [10], [20].

Concernant la technologie TF-Si qui est basée sur le silicium non cristallisé, ce dernier peut être directement déposé sur un substrat de verre à basse température par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [21]. Le processus de fabrication est très maniable. Il permet d'une part, de réduire significativement les coûts de productions et d'autre part, de générer de grandes surfaces unitaires, de l'ordre du mètre carré, en un seul tenant. En fait, le silicium amorphe, possédant un coefficient d'absorption optique plus élevé et meilleur que celui du silicium monocristallin ce qui réduit l'épaisseur de silicium destinée à la fabrication des cellules solaires à quelques microns, réduisant par conséquent et considérablement, les coûts de matière première et le risque de pénurie liée au manque de silicium. Cependant et malgré les rendements de conversion faibles de 7% à 10% (limités par le taux de recombinaisons très élevé), plusieurs solutions existent pour améliorer la conversion photovoltaïque dans ces cellules. Des matériaux créant des jonctions microcristallines ($\mu\text{c-Si}$) qui peuvent être ajoutés ou bien par l'incorporation de germanium pour former un $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) couche minces. L'introduction de ces matériaux innovants est prometteuse à long terme pour la technologie TF-Si, bien que les questions liées à la stabilité et à la dégradation à long terme demeurent la principale préoccupation pour ce matériau. Les cellules solaires à base de a-Si se composent généralement de plusieurs concepts existents, comme illustrée sur la (Figure I.7).

- D'une couche de verre qui permet la pénétration de la lumière.
- D'un film conducteur transparent (ou TCO, pour transparent conducting oxides) qui récupère les charges négatives, par exemple de l'oxyde d'indium-étain (ITO), de l'oxyde de zinc (ZnO) ou du stannate de cadmium (Cd_2SnO_4).
- De trois couches de silicium amorphe, respectivement n, i puis p.
- D'une couche conductrice réfléchive qui récupère les trous (souvent en aluminium).

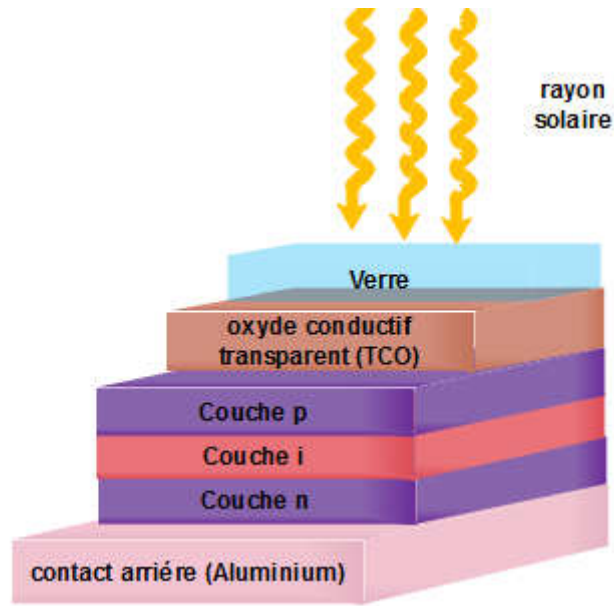


Figure I. 7 : Structure d'une cellule solaire au silicium amorphe.

Avantage :

- Fonctionnent avec un faible seuil d'éclairement,
- Moins coûteux par rapport aux autres types de cellules (silicium cristallin)
- Moins sensible aux températures élevées que les cellules mono- ou polycristallines.

Inconvénients.

- Rendement faible en plein soleil, que 60W/m².
- Performances qui diminuent sensiblement avec le temps.

I.4.2.2 Le tellure de cadmium (CdTe)

Il est ainsi appelé communément hétéro jonction à base de tellure de cadmium et sulfure de cadmium. Ces matériaux poly cristallin sont déposés sur un substrat de verre. Les premières cellules ont été étudiées dans les années 1960s et développées en 1972[17]. Au début, cette technologie aurait pu être la plus adaptée pour les couches minces puisque le CdTe possède une bande interdite directe idéale de $E_g = 1,45$ eV (qui s'approche de l'optimum théorique $E_g = 1.4$ eV [22]) et un coefficient d'absorption élevé, ce qui en fait l'un des grands prétendants des matériaux pour cellules solaires à couches minces à faible coût et haut rendement, avec un rendement supérieur à 15% [23]. Mais le problème de toxicité dû au cadmium a ralenti son développement. Le

deuxième point néfaste est la rareté de tellure. Il pourrait venir à manquer ou ne plus satisfaire les filières qui l'utilisent. Les cellules au tellure de cadmium (CdTe) offrent des avantages liés à la technologie des couches minces : légèreté, robustes.

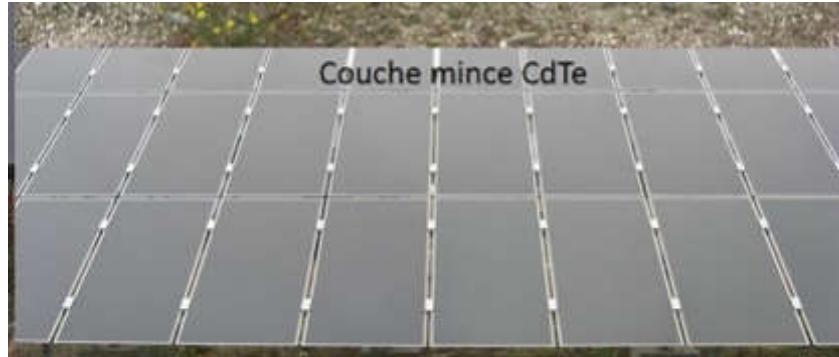


Figure I. 8 : Cellule solaire au tellure de cadmium en couche mince[23].

Le tellure de cadmium est utilisé en tant que semi-conducteur dopé p, possédant des propriétés optiques optimales, et une grande absorption dans tout le spectre solaire, Seulement de 1 à 8 μm de CdTe est suffisante pour absorber une grande quantité de lumière, y compris à l'aube, au crépuscule ou par temps couvert. Pour réaliser la jonction p-n (hétérojonction), un autre matériau de type n est nécessaire tel que CdS, SnO₂ ..etc. Les panneaux solaires rigides se manifestent largement mieux que les autres lorsque leur température augmente, ce qui subissent aux périodes les plus chaudes de la journée. Ils ne perdent que 3 % de leur puissance par tranche de 10 °C additionnelles [20]. Malgré ces performances, certains problèmes non négligeables se manifestent comme la stabilité des contacts, la sensibilité à la vapeur d'eau et l'agressivité pour l'environnement. Un rendement record de 18,7 % a été atteint en 2013 par une cellule expérimentale de First Solar [20]. Les panneaux commercialisés ont eudes performances moins élevées de l'ordre de 12,5 %. En revanche le coût de fabrication d'une cellule au tellure de cadmium serait de 50% à 75% moins élevé que celui d'une structure cristalline, notamment grâce à l'optimisation du procédé de fabrication, à la faible main-d'œuvre requise et aux économies d'échelle, le rendement de la cellule CdS / CdTe a été amélioré significativement au cours de la dernière décennie. En fait, le rendement de conversion maximal est de 18.7% [20]. Comparé aux autres technologies des couches minces, le CdTe est le plus facile à déposer ce qui le rend plus approprié à la production de module PV de surface importante. Néanmoins, l'inconvénient majeur actuel repose sur la toxicité reconnue du Cadmium, qui limite les

tentatives de développement de cette filière, bien qu'il a été démontré que les risques environnementaux liés aux cellules PV en CdTe sont minimales [24].



Figure I. 9 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe.

Comme il est illustré sur la figure I.9, une cellule au CdTe se compose, de haut en bas :

- Un verre protecteur ;
- Une couche conductrice transparente (d'oxyde d'indium-étain (ITO) ou d'oxyde de zinc (ZnO)).
- De sulfure de cadmium CdS de type n;
- De tellure de cadmium de type p;
- De la couche conductrice inférieure métallique.
- Du substrat, dont la nature peut varier selon les propriétés désirées (souple ou rigide).

I.4.2.3 Le di-séléniure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)

Réalisées en 1975 par "S. Wagner et coll de Bell Telephone" [17], les cellules CIGS utilisent aussi le principe de la jonction p-n. Elles renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2,5 μm d'épaisseur étant de type p, nécessite d'être recouverte d'un matériau de type n, les cellules CIGS sont aussi des cellules de type hétérojonction. Du fait que leur coefficient d'absorption optique, le rendement record de 22.3 % a été atteint levers la fin de l'année 2015 par une cellule solaire d'environ 0,5 cm^2 de Solar Frontier-Japon [10], et 25 % par simulation [25]. Ces résultats mettent le CIGS comme le CdTe au premier plan des cellules solaires en termes de compromis coût-rendement. Bien que la filière chalcogénure ternaire (CIS) et quaternaire (CuInGaSe_2) et ses nombreuses variantes n'a

pas eu la croissance explosive du CdTe, elle reste encore la plus pertinente pour se lancer aujourd'hui dans les couches minces car elle combine le meilleur compromis de haut rendement, de bonne stabilité et de faible coût potentiel sans offenser l'environnement. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe₂ par l'utilisation d'alliages du type CuInSe₂ et du CuGaSe₂ (diséléniure de cuivre et de gallium), avec des gaps, respectivement, 1.02 eV et de 1.67 eV [26], [27]. En plus ces matériaux possèdent certaines caractéristiques exceptionnelles telles que : le coefficient d'absorption qui a presque le même seuil que celui du c-Si mais il est 100 à 1000 fois plus large dans la gamme 1.1 à 2.6 eV, ce qui permet un épaisseur d'absorbeur de 1 à 2 µm, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires particulièrement liées aux applications photovoltaïques, et surtout la tolérance aux défauts qui permet une production à très grande échelle. En outre, il existe d'autres matériaux basés sur des alliages et qui sont extrêmement performants, mais aussi extrêmement chers (comme l'arséniure/indium de gallium InGaAs). Ils sont utilisés beaucoup plus pour les applications spatiales à l'aide de concentrateurs de lumière.

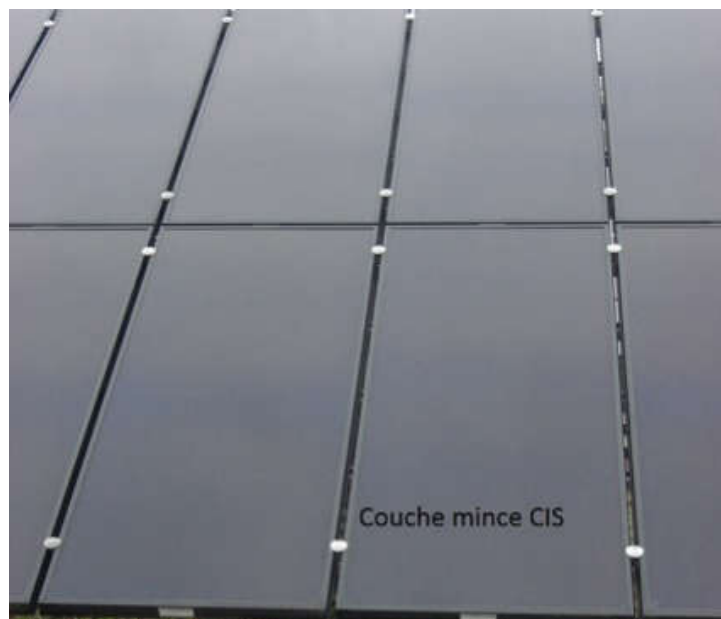


Figure I. 10 : Cellule solaire au CIS en couche mince [23].

Les cellules en CIGS résistent mieux à l'échauffement que les cellules au silicium cristallin, mais moins bien que les cellules au CdTe. En plus, elles captent la lumière au début et à la fin de journée, comme toutes les couches minces.

Avantage :

- Permet d'obtenir les meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince.
- Permet de s'affranchir du silicium.
- La cellule peut être construite sur un substrat flexible.

Inconvénients :

- Les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.
- La rareté de l'indium et du gallium.

I.4.2.4 CZTSSe

D'un point de vue technique, les modules à couches minces disponibles dans le commerce souffrent actuellement d'un faible rendement tel que a-Si, d'une pénurie de matières premières telles que Te dans le cas du CdTe et, dans le cas de la technologie CIGS, ou d'une toxicité matérielle telle que le Cd dans du CdTe. Dans ce contexte, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ communément (CZTSSe) apparaît comme un matériau très attractif et à fort potentiel, utilisé comme absorbeur de chalcogénure dans les cellules solaires couches minces, du fait qu'il est fabriqué à partir de matériaux non toxique (dans le cas de un composé pur à base de soufre, sans sélénium), des matières premières abondantes en terres et à faible coût, et qui présente un potentiel de rendement élevé dans un avenir proche [28], [29]. Les travaux menés pour développer ces matériaux quaternaire ont pu améliorer son rendement de 0.66% [30], [31] jusqu'au 12.6% [32] en utilisant plusieurs procédés de fabrication, par voie humide, par évaporation et par pulvérisation.

I.4.3 Cellule solaire du Troisième Génération

I.4.3.1 La filière des cellules organiques

Vers la fin des années 50, l'effet photovoltaïque a été observé en utilisant les cellules organiques à base de l'anthracène [33]. Les premières cellules ont fourni de très faibles rendement. En 1978, des scientifiques de IBM prévoyait que le rendement pourrait dépasser 1% [34], alors que, ce n'est qu'en 1986 avec les travaux de Tang que ce rendement a été affiché à 0.95% [35]. Par la suite, de nombreux travaux ont été réalisés dans le domaine des cellules solaires organiques, mais des rendements très faibles ont été obtenus en raison de la faible concentration et de la mobilité des porteurs de charge gratuits.[36]. Quelques années plus tard, Shaheen et ses collaborateurs ont

signalé une efficacité de 2,5% des cellules solaires [37]. En outre, la cellule bi-couche CuPc/C60, avec une couche bloquant l'excitation, offre une efficacité de 3,6% (Peumans et al [38]) sous éclairement AM1.5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} . Récemment, une efficacité supérieure à 5% a été annoncée pour les structures optimisées dans les deux appareils [39].



Figure I. 11 : Cellules solaire organique transparente [40].

Les cellules photovoltaïques organiques ont récemment montré une augmentation impressionnante de leur rendement et, dans certains rapports récents, $\geq 8\%$ [41] allant jusqu'à 13.2% (taille $1,1 \text{ cm}^2$) Heliatek [42], [43]. Ces cellules sont générées à partir de matériaux peu coûteux, riches en substances terrestres mais complexes. Son développement à grande échelle est dû grâce à la grande flexibilité et la simplicité d'intégration de différentes formes et tailles, rendant ainsi la technologie plus attractive pour des solutions intégrées personnalisées. Les cellules photovoltaïques flexibles sont constituées de polymères minces, qui sont robustes, durables. Respect de l'environnement - l'électricité produite est propre et le processus de fabrication repose sur des matériaux abondants et recyclables [44].

Les scientifiques chinois ont atteint un record de 17,3% de rendement de conversion électrique des cellules solaires organiques, marquant un pas en avant dans l'application à grande échelle de la batterie écologique.

Mais cet essor est aujourd'hui ralenti par la faible mobilité des porteurs de charges dans ce type de matériau puisqu'il est généralement amorphe, limitant le rendement, et aussi la faible durée de vie des cellules.

I.4.3.2 La filière des pérovskites

Depuis la découverte des matériaux pérovskites hybrides, les efforts permanents de la communauté scientifique ont conduit à d'énormes progrès dans le développement des cellules solaires à pérovskite (PSC). Ces derniers sont peut-être considérés comme étant les technologies les plus prometteuses des systèmes photovoltaïques solaires récents. La découverte du matériau hybride halogénure organique/inorganique, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, un composé tridimensionnel (3D) qui partage des caractéristiques structurales similaires avec le minéral du même nom, CaTiO_3 [45]. Cependant, l'histoire des pérovskites aux halogénures remonte bien avant, celle des travaux de Wells (1893) [46] et de Møller (1957-1959) [47] et Auger et Karantassis [48], [49] sur les matériaux pérovskites inorganiques. La première structure de dispositif de cellule solaire à base de matériau pérovskite a été inspirée par la structure de cellule sensibilisée à colorant (*dye-sensitized solar cell*, ou DSSC), et ainsi développée par Miyasaka et son groupe [50] en 2009, dans laquelle les derniers ont déposé le matériau à base de pérovskite à la surface de TiO_2 . Cependant, le moment décisif est survenu en 2012, lorsque Kanatzidis et ses collègues [51] ont démontré que les cellules sensibilisées à colorant à base d'une couche solide de pérovskite CsSnI_3 peuvent agir comme une couche de transport de trous et un absorbeur de lumière conduisant à un rendement d'environ 10%. Après cela, le domaine de pérovskite aux halogénures a connu un véritable avancement démontrant des rendements de conversion de puissance plus de 23% comparables à ceux de nombreux semi-conducteurs inorganiques [52], [53]. De plus, Gratzel [54] a montré que le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ peut absorber la lumière mieux que les absorbeurs sensibilisés classiques.

Au cours des dix dernières années, les recherches sur les cellules solaires à base de pérovskite ont connu un développement remarquable. Au moins en laboratoire, le rendement de conversion énergétique des cellules de pérovskite (la dernière entrée dans le graphique) est désormais supérieur à celle de ceux à base de silicium (voir «

Meilleure rendement en matière de *recherche* sur les *cellules* » [55] fournies par le NREL (Laboratoire national des énergies renouvelables). De plus, le rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules solaires de type pérovskite a été considérablement augmenté, passant de 2.2% en 2006 à plus de 22.1% en 2016. Les panneaux de toit en silicium ont une efficacité de 16 à 20%; les cellules de type pérovskite pourraient théoriquement atteindre 31%, et des rendements plus élevés pourraient être obtenus en combinant des dispositifs en silicium et en pérovskite [56]. Mais l'utilisation de pérovskites à une échelle commerciale reste comme un défi majeur. Le principal défi est la stabilité : les cellules ne durent que quelques mois à l'extérieur, tandis que les panneaux solaires en silicium sont généralement garantis pendant au moins 25 ans. Les changements climatiques et les niveaux de lumière extrêmes, la température et l'humidité entraînent la décomposition des cellules de pérovskite. L'humidité est le pire problème. Les réactions avec l'eau forment des hydrates qui modifient la structure des cristaux, de sorte qu'ils ne peuvent pas absorber la lumière visible. Au cours de la dernière décennie, la durée de vie des cellules est passée de quelques minutes à six mois. Mais il reste encore beaucoup à faire [56].

Tableau I. 1 : Evolution des rendements record du photovoltaïque sur 2ans, entre 2015 et 2018 d'après les données de NREL et comparaison entre les différentes filières.

Type de cellule	Rendement (%) 2015	Rendement (%) 2018
Silicium monocristallin	25.3	25.6
Silicium polycristallin	20.8	21.9
couche mince Silicium	13.6	21.2
Tellure de Cadmium (CdTe)	21.5	22.1
Déséléniure de cuivre et indium CIGS	21.7	22.6
Organiques	11.5	11.5
Pérovskite hybride	20.1	22.1

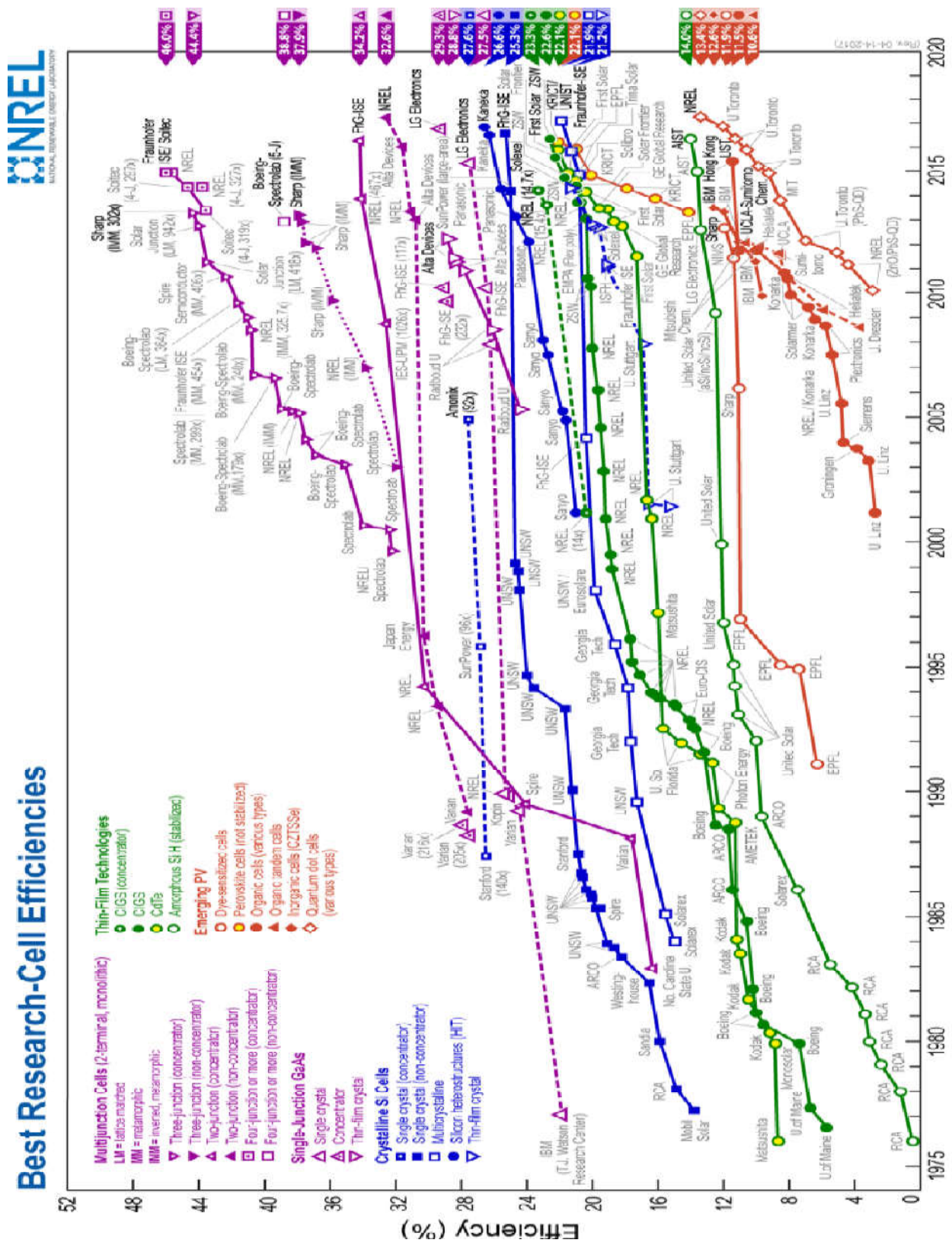


Figure I. 12 : L'évolution des rendements de cellules et modules photovoltaïques obtenus depuis l'origine (NREL) [55].

I.5 Avantages et Inconvénients de l'énergie photovoltaïque

I.5.1 Avantages

- ✓ Une fiabilité élevée car la majorité des fabricants des modules photovoltaïques garantissent leurs produits jusqu'à 25 ans.
- ✓ L'option modulaire que les panneaux photovoltaïques facilitent l'adaptation du montage avec des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt.
- ✓ Coût de fonctionnement et d'entretien réduits.
- ✓ Cette technologie possède un impact positif sur le plan écologique.

I.5.2 Inconvénients

- ✓ Coût de fabrication de certaines filières photovoltaïques reste élevé à cause de son investissement.
- ✓ Les installations solaires nécessitent des surfaces énormes pour leur fonctionnement.
- ✓ Le rendement reste relativement faible jusqu'à présent (28% sur le marché).
- ✓ Faible compétition entre les générateurs solaires face aux générateurs Diesel ou à Gaz naturel.
- ✓ Le point le plus crucial est le stockage d'énergie qui nécessite des batteries, ce qui influe sur le coût de l'installation.

I.6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis en premier lieu de donner une description de l'énergie solaire et ces différentes gammes de rayonnement. En second lieu nous avons présenté un aperçu historique sur les cellules solaires et leurs évolutions en décrivant ces différentes filières.

Bibliographies

- [1] J. Metzdorf, S. Winter, and T. Wittchen, "Radiometry in photovoltaics: calibration of reference solar cells and evaluation of reference values," *Metrologia*, vol. 37, no. 5, p. 573, 2000.
- [2] "https://fr.wikipedia.org/wiki/Raies_de_Fraunhofer."
- [3] P. Lyons, J. Wong, and M. Bhandari, "A comparison of window modeling methods in EnergyPlus 4.0," *Proc. SimBuild*, vol. 4, no. 1, pp. 177–184, 2010.
- [4] "American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1 (1992). - Yahoo Search - Actualités." [Online]. Available: [https://fr.search.yahoo.com/search?fr=mcafee&type=E210FR91105G0&p=American+Society+for+Testing+and+Materials+\(ASTM\)%2C+G173-03%2C+ISO+9845-1+\(1992\)](https://fr.search.yahoo.com/search?fr=mcafee&type=E210FR91105G0&p=American+Society+for+Testing+and+Materials+(ASTM)%2C+G173-03%2C+ISO+9845-1+(1992)). [Accessed: 06-Mar-2019].
- [5] R. J. Komp, "Practical Photovoltaics," *Ann Arbor Aatec Publ.*, 1995.
- [6] S. Fonash, *Solar cell device physics*. Elsevier, 2012.
- [7] P. Rappaport, "The photovoltaic effect and its utilization," *Sol. Energy*, vol. 3, no. 4, pp. 8–18, 1959.
- [8] H. J. Hovel, "Semiconductors and semimetals. Volume 11. Solar cells," 1975.
- [9] B. O'regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *nature*, vol. 353, no. 6346, p. 737, 1991.
- [10] Z. El Jouad, "Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques," PhD Thesis, Université d'Angers, 2016.
- [11] "<https://www.photovoltaique.info/fr/Les-types-de-modules.html/>."
- [12] "<https://data.nrel.gov/submissions/53>."
- [13] X. Wang, J. Byrne, L. Kurdgelashvili, and A. Barnett, "High efficiency photovoltaics: on the way to becoming a major electricity source," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 1, no. 2, pp. 132–151, 2012.
- [14] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, 2018.
- [15] N.-G. Park, "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology," *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 65–72, 2015.
- [16] "Global Market outlook for photovoltaics until 2019. Solar Power Europe.- Yahoo Search - Actualités." [Online]. Available:

- <https://fr.search.yahoo.com/search?fr=mcafee&type=E210FR91105G0&p=Global+Market+outlook+for+photovoltaics+until+2019.+Solar+Power+Europe>. [Accessed: 06-Mar-2019].
- [17] A. Bouraiou, "Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition," 2009.
- [18] M. A. Green, "Silicon solar cells: evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1, p. 1, 1993.
- [19] "Electronique et Electricite: Les cellules photovoltaïques au silicium amorphe," *Electronique et Electricite*.
- [20] "www.futura-sciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/developpementdurable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires-1688/."
- [21] U. Stephan, J. Kuske, W. Frammelsberger, P. Lechner, W. Psyk, and H. Schade, "Large area deposition technique for PECVD of amorphous silicon [solar cells]," in *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1997*, 1997, pp. 647–650.
- [22] Y. B. He, W. Kriegseis, B. K. Meyer, A. Polity, and M. Serafin, "Heteroepitaxial growth of CuInS₂ thin films on sapphire by radio frequency reactive sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 9, pp. 1743–1745, 2003.
- [23] L. M. et Nous, "Le photovoltaïque dans tous ses états (2/2)," *Le Monde et Nous*.
- [24] V. M. Fthenakis, "Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 8, no. 4, pp. 303–334, 2004.
- [25] H. Ullah, B. Marí, and H. N. Cui, "Investigation on the Effect of Gallium on the Efficiency of CIGS Solar Cells through Dedicated Software," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 448, no. 453, pp. 1497–1501, 2014.
- [26] L. Ribeaucourt, G. Savidand, D. Lincot, and E. Chassaing, "Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper–indium–gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells," *ElectrochimicaActa*, vol. 56, no. 19, pp. 6628–6637, 2011.
- [27] A. Duchatelet, "Synthèse de couches minces de Cu (In, Ga) Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium," PhDThesis, Lille 1, 2012.

- [28] G. Altamura, "Development of CZTSSe thin films based solar cells," PhD Thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2014.
- [29] W. Ki and H. W. Hillhouse, "Earth-abundant element photovoltaics directly from soluble precursors with high yield using a non-toxic solvent," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 732–735, 2011.
- [30] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, "Preparation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of E□ B evaporated precursors," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 49, no. 1–4, pp. 407–414, 1997.
- [31] R. Fillon, "Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe," PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [32] W. Wang *et al.*, "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301465, 2014.
- [33] H. Kallmann and M. Pope, "Photovoltaic effect in organic crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 2, pp. 585–586, 1959.
- [34] V. Y. Merritt, "Organic photovoltaic materials: squarylium and cyanine-TCNQ dyes," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 22, no. 4, pp. 353–371, 1978.
- [35] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [36] D. Wöhrle and D. Meissner, "Organic solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 129–138, 1991.
- [37] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, "2.5% efficient organic plastic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 6, pp. 841–843, 2001.
- [38] P. Peumans and S. R. Forrest, "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C 60 photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 1, pp. 126–128, 2001.
- [39] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, "4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 16, pp. 3013–3015, 2004.
- [40] "Image : Heliatek enregistre un record d'efficacité avec des cellules ..." [Online]. Available:
<https://www.google.com/imgres?imgurl=http%3A%2F%2Fphotos.prnewswire.com%2Fprn%2F20140324%2F677269->

a&imgrefurl=https%3A%2F%2Fwww.prnewswire.com%2Fnews-releases%2Fheliatek-enregistre-un-record-defficacite-avec-des-cellules-solaires-organiques-transparentes-a-40--252261531.html&docid=HLyfEhISivYaSM&tbnid=0Zb7i7KJUyDIFM%3A&vet=12ahUKEwit0O79zu_gAhUMkRQKHcZ2Az04ZBAzKCEwIXoECAEQIg.i&w=455&h=500&itg=1&bih=597&biw=1242&q=cellule%20solaire%20organique&ved=2ahUKEwit0O79zu_gAhUMkRQKHcZ2Az04ZBAzKCEwIXoECAEQIg&iact=mr c&uact=8. [Accessed: 07-Mar-2019].

- [41] E. L. Ratcliff, B. Zacher, and N. R. Armstrong, "Selective interlayers and contacts in organic photovoltaic cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 1337–1350, 2011.
- [42] Heliatek, "Heliatek établit un nouveau record de rendement avec des cellules photovoltaïques organiques à 13,2 %." [Online]. Available: <https://www.prnewswire.com/news-releases/heliatek-etablit-un-nouveau-record-de-rendement-avec-des-cellules-photovoltaïques-organiques-a-132--568000051.html>. [Accessed: 07-Mar-2019].
- [43] J. E. Jaffe and A. Zunger, "Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of CuInSe₂," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 9–10, pp. 1547–1552, 2003.
- [44] M. Pagliaro and G. Palmisano, "and Rosaria Ciriminna," *Flex. Sol. Cells WILEYVCH Verlag GmbH Co KGaA*, 2009.
- [45] D. Z. Weber and B. J. Naturforsch, *ChemSci*, vol. 33, no. 33, pp. 1443–1445, 1978.
- [46] Wells, H. L. Über die. Z.Anor, *AllgChem*, vol. 3, no. 3, pp. 195–210, 1893.
- [47] C. K. MØLLER, "Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides," *Nature*, vol. 182, no. 4647, p. 1436, 1958.
- [48] V. Auger and T. Karantassis, *Compt Rend*, vol. 181, no. 181, pp. 665–666, 1935.
- [49] T. Karantassis and L. Capatos, "Sur les complexes iodés du germanium divalent," *Compt Rend*, vol. 201, pp. 74–75, 1935.
- [50] N.-G. Park, "Organometalperovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 15, pp. 2423–2429, 2013.
- [51] B. Lee, J. He, R. P. Chang, and M. G. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency," *Nature*, vol. 485, no. 7399, p. 486, 2012.

- [52] H.-S. Kim *et al.*, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” *Sci. Rep.*, vol. 2, p. 591, 2012.
- [53] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, “Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,” *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, 2012.
- [54] M. Grätzel, “The light and shade of perovskite solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, p. 838, 2014.
- [55] “National Renewable Energy Laboratory (NREL) Home Page | NREL.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/>. [Accessed: 07-Mar-2019].
- [56] Y. Yang and J. You, “Make perovskite solar cells stable,” *Nat. News*, vol. 544, no. 7649, p. 155, 2017.

Chapitre II

Description des matériaux pour le photovoltaïque

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

Table des matières

Table des illustrations	36
II.1 Introduction	38
II.2 Les cellules photovoltaïques couches mince à base de Chalcopyrite	38
II.2.1 Architecture des cellules CIGS	38
II.2.2 Structure du matériau CIGS	39
II.2.3 Propriétés optiques	41
II.3 Les cellules photovoltaïques couches mince à base de Kesterite.	43
II.3.1 Architecture des cellules CZTS.....	43
II.3.2 Structure du matériau CZTSSe.....	44
II.3.3 Propriétés optiques	46
II.4 Les cellules photovoltaïques Hybride à base de Pérovskite.....	46
II.4.1 Architecture des cellules Pérovskite.....	46
II.4.2 Structure de la pérovskite	48
II.4.3 Propriétés du matériau pérovskite à base de Ge.....	49
II.4.3.1 Propriétés électroniques	50
II.4.3.2 Propriétés optiques	51
II.4.3.3 Extraction de la charge.....	52
II.4.3.4 Excitons.....	52
II.4.4 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite.....	54
II.5 Conclusion.....	55
Bibliographies.....	56

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

Table des illustrations

Figure II. 1 : Structure en coupe d'une cellule CIGS : (a) schéma, (b) Image au microscope à balayage (MEB) [2].	39
Figure II. 2 : Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS. Structure chalcopyrite [3].	40
Figure II. 3 : Principaux types de gradients de bande interdite rencontrés dans les couches de CIGS (a) bandes plates, (b) simple gradient et (c) double gradient avec présence d'un <i>notch</i> .	42
Figure II. 4 : Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS présentant les trois principales zones de recombinaisons : (a) dans la zone quasi-neutre (ZQN) du CIGS, (b) dans la zone de charge d'espace (ZCE), (c) à l'interface CdS/CIGS. Les flèches horizontales en pointillés indiquent la possible participation de l'effet tunnel aux recombinaisons.	43
Figure II. 5 : Structure en coupe d'une cellule CZTSe : (a) schéma, (b) Image au microscope à balayage (MEB)[22].	44
Figure II. 6 : Les familles de semi-conducteur dont le CZTSSe est issu.	45
Figure II. 7 : Structures cristalline du $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$: Structures kesterite (gauche) et stannite (droite)	45
Figure II. 8 : Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition x qui vaut pour ce schéma $x = [\text{Se}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ [29].	46
Figure II. 9 : Quatre architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire.	47
Figure II. 10 : Structure cubique de pérovskite.	49
Figure II. 11 : Diagramme des niveaux d'énergie utilisé dans les différentes combinaisons du matériau pérovskite.	51
Figure II. 12 : Coefficient d'absorption de (a) MAGeX_3 and MAPbI_3 , (b) AGeI_3 [46].	51
Figure II. 13 : Diagramme d'alignement des bandes de l'ETL et de l'HTL utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite.	52
Figure II. 14 : (a) Diagramme de l'exciton de type Wannier (b) Diagramme de bande d'un matériau semi-conducteur.	53
Figure II. 15 : (a) Diagramme de l'exciton de type Frenkel (b) Diagramme de bande moléculaire d'un matériau organique.	53

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

Figure II. 16: Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite. 55

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

II.1 Introduction

La modélisation des dispositifs photovoltaïques est complexe car elle dépend extrêmement de plusieurs facteurs tels que les propriétés optoélectroniques du matériau qui regroupent la recombinaison, la durée de vie et la mobilité des porteurs de charge, la longueur de diffusion, la réflexion et le coefficient d'absorption. Cette diversité de paramètres complique la résolution des équations analytiques. Pour cela on opte souvent pour la résolution numérique qui apporte des solutions proches des caractéristiques expérimentales. La modélisation des cellules solaires nécessite la connaissance des propriétés physiques et électroniques des matériaux constituant ces dispositifs. Dans ce chapitre nous allons décrire des différents matériaux utilisés dans notre travail ainsi que leurs propriétés physiques, électriques et optoélectroniques.

II.2 Les cellules photovoltaïques couches mince à base de Chalcopyrite

II.2.1 Architecture des cellules CIGS

Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS font parties de la famille des cellules à hétérojonction. Dans cette cellule, le CIGS est considéré comme étant l'absorbeur de la cellule de type p (d'où les paires électrons trous sont générées sous illumination). L'hétérojonction p-n à base de CIGS est formée en juxtaposant une couche appelée « couche tampon ». Cette dénomination provient du fait qu'elle joue aussi un rôle de protection physique du CIGS lors du dépôt par pulvérisation cathodique des couches suivantes[1]. Elle est appelée aussi couche fenêtre, car elle laisse le rayonnement s'infiltrer jusqu'à l'absorbeur. A présent, les meilleurs rendements sont obtenus en exploitant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). De plus, il est considéré comme étant le matériau le plus utilisé. En raison de la toxicité du cadmium, d'importantes tentatives sont réalisées pour le développement des couches tampons alternatives ($Zn(O,S)$, $(Zn,Mg)O$, $In_2(S,Se)_3$, etc.). L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (*Chemical Bath Deposition*, CBD). Puis une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium, donc fortement dopée de type n, forme la fenêtre avant, conductrice, et transparente, pour récupérer les électrons. Un contact ohmique, comme par exemple une grille de Ni/Al, peut être ajouté pour collecter le courant de manière plus efficace. Le CIGS est un semi-conducteur de bande interdite direct avec un large

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

coefficient d'absorption : 2 μm d'épaisseur sont suffisants par rapport à 200 μm pour l'homojonction au silicium. La structure d'une telle cellule solaire est schématisée sur la Figure II.1. A l'arrière de la jonction, le substrat en verre, le molybdène (Mo) forme l'électrode de contact arrière (contact ohmique). Elle a pour rôle principal de collecter les porteurs de charges générés dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque, et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. La méthode de dépôt la plus utilisée pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique.

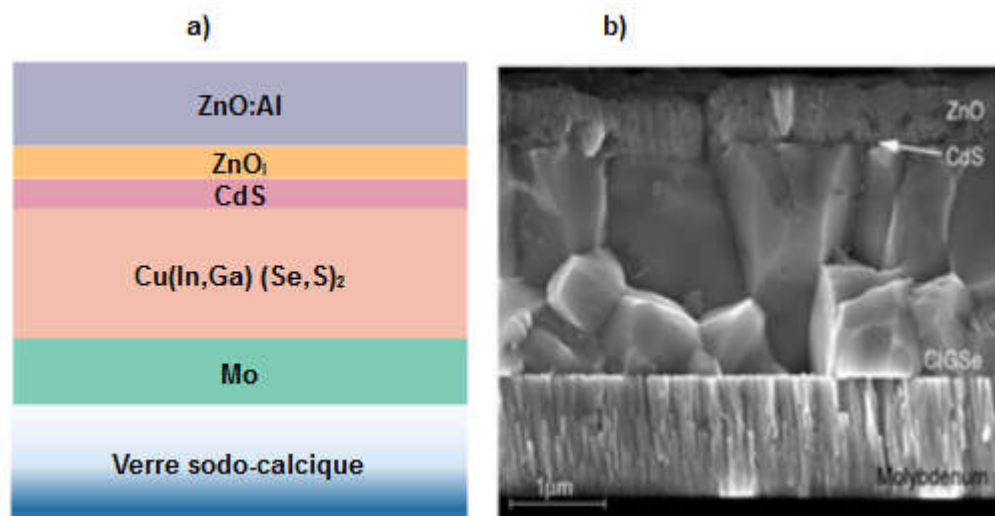


Figure II. 1 : Structure en coupe d'une cellule CIGS : (a) schéma, (b) Image au microscope à balayage (MEB) [2].

II.2.2 Structure du matériau CIGS

Le matériau original du CIGS est le CIS (CuInSe_2). C'est un semi-conducteur I-III-VI₂ qui possède une structure cristalline *chalcopyrite*. Cette structure tétragonale peut être décrite comme une superposition de deux structures *zinc-blende* interpénétrés (anions et cations) cubiques à faces centrées dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe III (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et II (In) (cations)[3]. La Figure II.2 présente les différences structures cristallines des trois matériaux semi-conducteurs utilisés dans le photovoltaïque : le Si, le CdTe et le CIGS.

Un des paramètres clés pendant l'élaboration des cellules CIGS est l'orientation cristalline du CIGS qui dépend extrêmement des conditions dans lesquelles il est élaboré [4], et aussi des propriétés du substrat [5]. La majorité des travaux montrent que

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

l'orientation (220/204) permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques. Il n'existe pas d'explication claire de cet effet pour le moment. Il a été noté qu'une orientation préférentielle en (220/204) permet une meilleure diffusion des atomes de Cd dans le CIGS lors du dépôt de la couche de CdS. Cela peut avoir pour effet de générer une couche d'inversion dans le CIGS (jonction enterrée), améliorant la qualité de la diode [6]. Malgré que cette hypothèse est aussi contestée [3], d'autres études avancent plus généralement que l'orientation (220/204) permet de former une interface CdS/CIGS avec moins de défauts [7], [8].

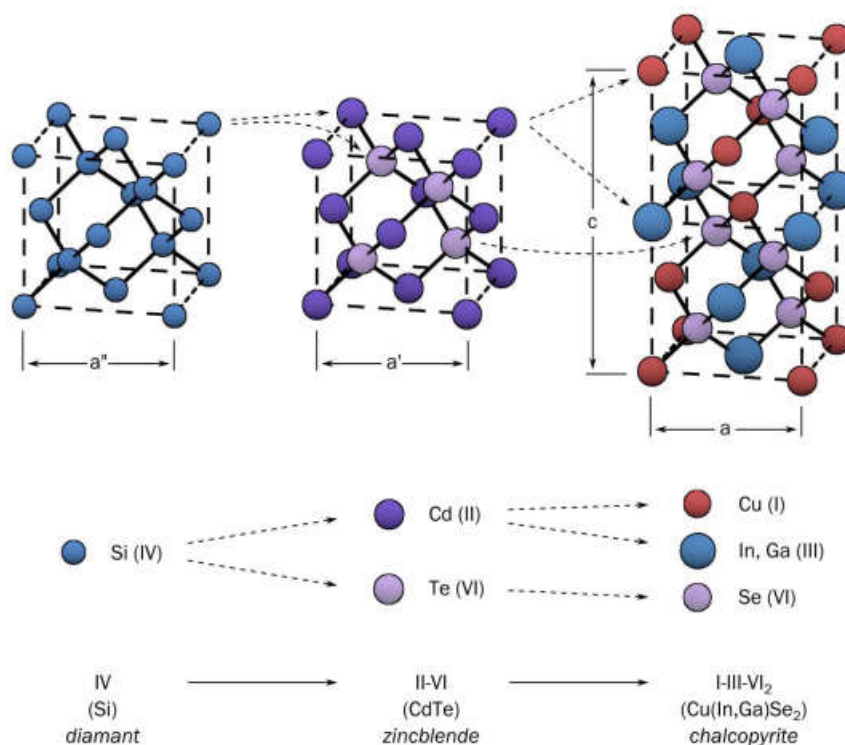


Figure II. 2 : Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS. Structure chalcopyrite [3].

Tableau II.1 : Aperçu du marché des métaux [9].

	Ressources (t)	Réserves (t)	Production minière 2015 (t)	Prix (\$/kg)		Variation du prix 2010-2015 (\$/kg)	Autre utilisation majeur
Cu	2M identifié	720 000	18 700	7	6	5-10	Conducteur
In	95000	50 000	755	705	540	200-800	ITO
Ga	>1M	?	435	365	295	150-1000	GaN
Se	?	120 000	?	50	50	11-165	Impuretés

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

II.2.3 Propriétés optiques

Le CuInSe₂ et le CuGaSe₂ sont les matériaux parents du CIGS avec des gaps directs (E_g) de 1.035 eV et 1.68 eV, respectivement. Cette différence est complètement liée à une différence de minimum de la bande conduction (E_C) [10]. Le CIGS est le mélange solide de ces deux matériaux avec un ratio $x=[Ga]/([In]+[Ga])$ qui détermine le taux d'atomes de gallium remplaçant les atomes d'indium dans la structure, donc la largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de x entre les valeurs du CIS et du CGS, suivant la loi empirique suivante [11]:

$$E(x)_g = 1.035 + 0.65 x - 0.264 x(1 - x) \quad (\text{II. 1})$$

Par conséquent, le CIGS est un matériau dont E_g peut être varié entre 1.035 eV et 1.68 eV en fonction du taux de gallium. La valeur optimale de E_g résulte de plusieurs facteurs en suivant l'absorption des photons comme paramètres clés. Il est préférable d'avoir une valeur de E_g réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'onde), pour un courant plus important collecté par la cellule solaire (J_{sc}). En revanche, c'est la valeur de E_g qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin d'optimiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre le courant et la tension. La plupart des résultats expérimentaux publiés dans ce domaine montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2 eV [12], ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30%. Le choix d'un gradient de concentration en Ga dans la couche d'absorbeur conduit à obtenir une variation de la bande interdite à travers l'épaisseur du matériau. Ce gradient de gap (*Band gap grading*) fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du CIGS, car il peut être manipulé dans les étapes usuelles de dépôt de CIGS tels que la Co-évaporation en 3 étapes [13]. La Figure II.3 présente les trois types de gradients de gap principalement rencontrés dans les cellules CIGS. Dans le premier cas (a), ou aucun gradient n'est présent, le transport des électrons n'est pas particulièrement influencé par la structure de bandes. Dans le deuxième cas qui est appelé gradient *simple* (b), le gap au contact arrière (E_{g2}) est plus grand que le gap au contact avant (E_{g1}). La différence de potentiel conclu a facilité le transport des électrons vers la zone de charge d'espace [10]. De plus, du fait de la présence d'un large gap au contact arrière, les recombinaisons dans cette même zone sont diminuées[14]. Le troisième profil de gap est appelé *double gradient* (c). Il est en effet le résultat du mélange d'une première zone allant du contact arrière (E_{g2}) jusqu'à une position communément appelée "*notch*",

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

d'un gap plus faible (E_{g3}). Ce premier gradient présente les mêmes avantages que le profil simple (différence de potentiel et plus large gap au contact arrière). Dans la seconde partie, le gradient est inversé et remonte jusqu'à un gap E_{g1} . Ce dernier permet d'améliorer le gap effectif à l'hétérojonction et de limiter les recombinaisons à l'interface CIGS/CdS[15]. Ainsi, dans la configuration en double gradient, la valeur du gap minimum (E_{g3}) sera déterminante pour l'absorption des photons et donc le courant en court-circuit (J_{sc}). De même, les valeurs des gaps maximums (E_{g1} et E_{g2}) influenceront sur la tension en circuit ouvert (V_{oc})[14].

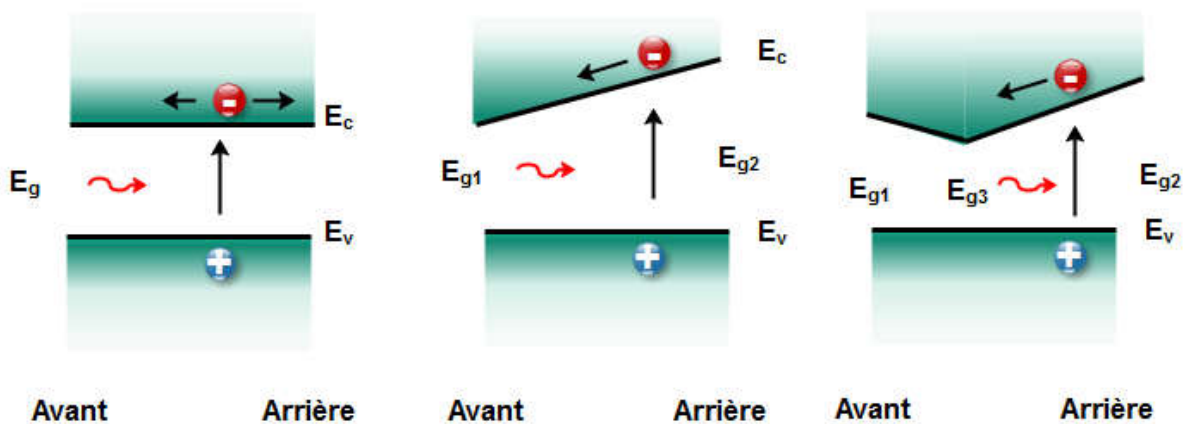


Figure II. 3 : Principaux types de gradients de bande interdite rencontrés dans les couches de CIGS (a) bandes plates, (b) simple gradient et (c) double gradient avec présence d'un notch.

Malgré tout, il a aussi été démontré qu'en présence de trop forts gradients de Ga, le notch (position au gap minimum) peut aussi se comporter comme une barrière aux porteurs de charges et favorise leurs recombinaisons[16]. L'optimisation des gradients de concentration en Ga fait donc partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec des cellules à base de CIGS.

Les mécanismes de recombinaisons peuvent se produire à différentes positions dans l'épaisseur de la cellule. Les trois principales zones dans lesquelles elles se produisent sont: la zone quasi-neutre du CIGS, la zone de charge d'espace et l'interface CIGS/CdS comme illustre sur la Figure II.4 [17]. Il a été montré que la majorité des recombinaisons se produisent dans le CIGS, c'est-à-dire dans les deux premières zones[18].

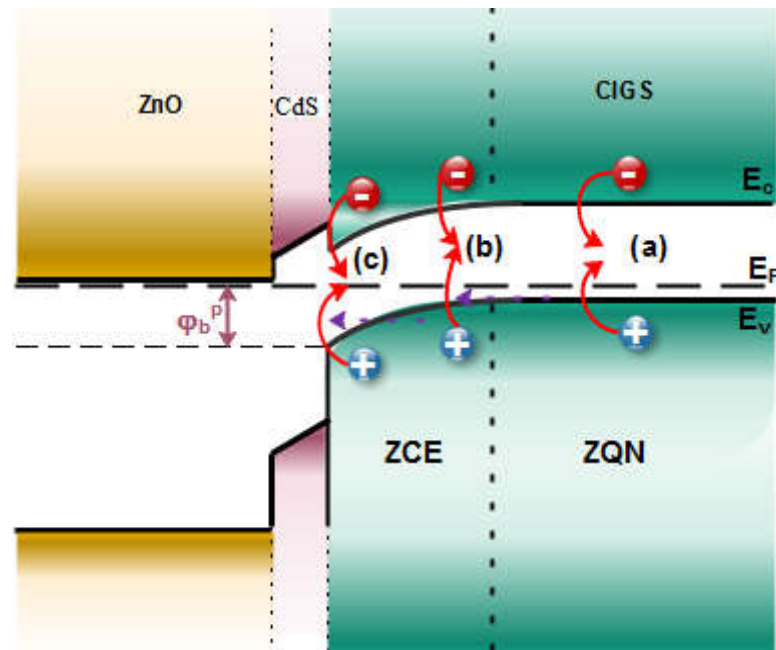


Figure II. 4 : Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS présentant les trois principales zones de recombinaisons : (a) dans la zone quasi-neutre (ZQN) du CIGS, (b) dans la zone de charge d'espace (ZCE), (c) à l'interface CdS/CIGS. Les flèches horizontales en pointillés indiquent la possible participation de l'effet tunnel aux recombinaisons.

II.3 Les cellules photovoltaïques couches mince à base de Kesterite.

Ces dernières années, un nouveau matériau, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), a été étudié pour les applications photovoltaïques puisqu'il possède un gap direct pour lequel les chercheurs ont porté un intérêt croissant dans la filière des couches minces. De plus, son coefficient d'absorption est supérieur à 10^4cm^{-1} [19], [20].

II.3.1 Architecture des cellules CZTS

Même si leur architecture de cellule est similaire à celle de chalcopyrite, il existe de nombreuses différences entre les absorbeurs kesterite et chalcopyrites. Ces différences résident à la fois au niveau des propriétés physiques, électroniques, l'état de leur compréhension et de leur industrialisation.

Le CZTS (Cuivre-zinc-étain-soufre) est un semi-conducteur avec d'excellentes propriétés photovoltaïques tels que le gap à bande direct, le coefficient d'absorption élevé, et possède une énergie de bande optimale allant de 1.4 à 1.5 eV fortement souhaitée en matière photovoltaïque.

En outre, les cellules utilisant CZTS sont non toxique et peu coûteuse. La disponibilité de cuivre, de zinc, de l'étain et du soufre sur terre sont respectivement de

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

50 ppm, 75 ppm, 2,2 ppm et 260 ppm, alors que la disponibilité de l'indium est de 0,049 ppm qui est relativement très faible par rapport au zinc et à l'étain [21].

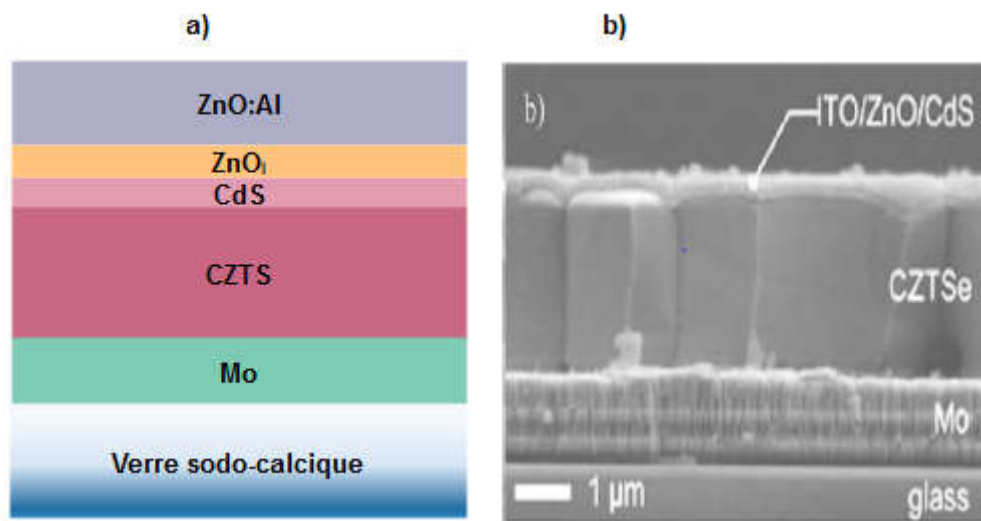


Figure II. 5 :Structure en coupe d'une cellule CZTSe : (a) schéma, (b) Image au microscope à balayage (MEB)[22].

II.3.2 Structure du matériau CZTSSe

Les semi-conducteurs les plus simples sont issus de la 4^{ème} colonne du tableau périodique (colonne du Si). Il est possible de former des semi-conducteurs binaires, comme en substituant l'élément de la 4^{ème} colonne par un élément de la 2^{ème} colonne et un élément de la 6^{ème} colonne (CdTe) qui représente un semi-conducteur II-VI. Les semi-conducteurs à base de CIGS sont dérivés de la structure du CdTe dans lequel les atomes du groupe II sont remplacés par des atomes du groupe I et III. Alors que Les semi-conducteurs à base de CZTSSe sont quant à eux dérivés du CIGS. L'atome du groupe III est remplacé par deux atomes des groupes II et IV (figure II.6).

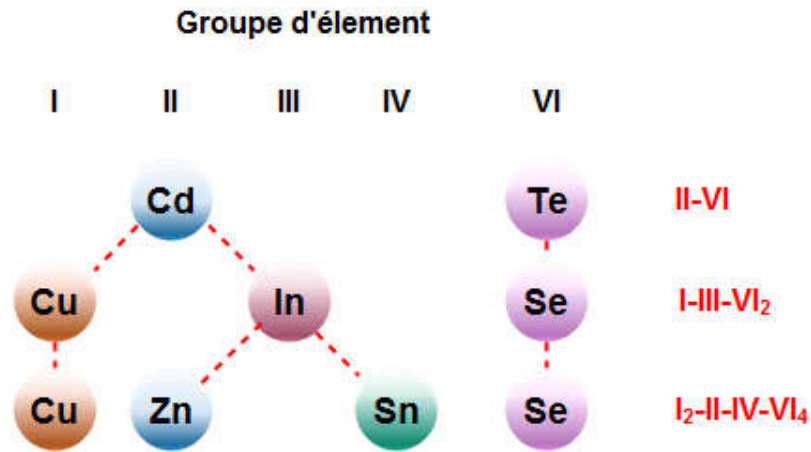


Figure II. 6 : Les familles de semi-conducteur dont le CZTSSe est issu.

Le CZTSSe cristallise dans une structure type kesterite et/ou stannite qui est dérivée de celle des chalcopyrites, elle-même dérivée de la structure sphalérite-cubique (Zinc-Blende). L'empilement des cations sur l'axe « c » fait l'objet de distinction entre Les structures kesterites et stannites [23]–[25]. La Figure II.7 montre un empilement de type (-[CuSn]-[CuZn]-[CuSn]-[CuZn]-) pour la structure kesterite et un empilement de type (-[ZnSn]-[Cu₂]-[ZnSn]-[Cu₂]-) pour la structure stannite. Il est très probable d'avoir les deux types de structures dans un matériau car leurs énergies de formation diffèrent très peu (environ 3 meV par atome). La structure kesterite est celle qui aurait l'énergie la plus basse et serait donc la plus stable [26].

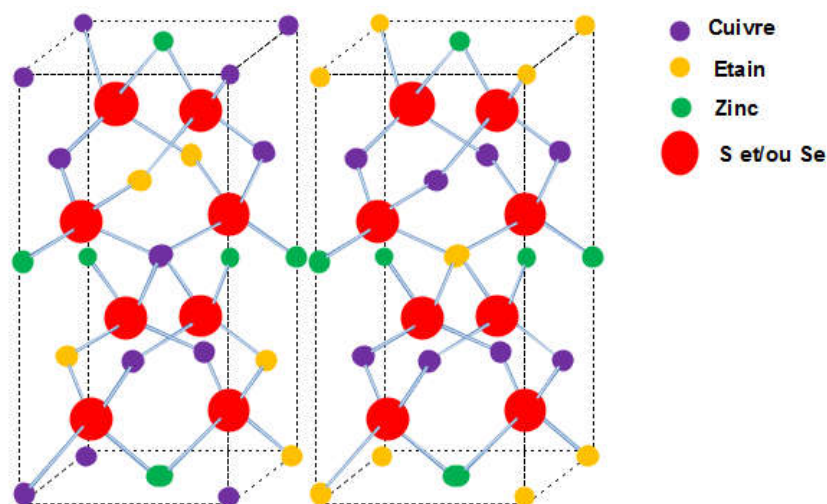


Figure II. 7 : Structures cristalline du $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$: Structures kesterite (gauche) et stannite (droite) .

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

II.3.3 Propriétés optiques

L'énergie de bande interdite vaut 1.0 eV pour le CZTSe pur tandis que celle du CZTS pur est de 1.5 eV [23]. Pour le CZTSSe, l'énergie de bande interdite varie entre ces deux bornes et peut être modulée grâce au ratio de soufre et de sélénium [27]. La valeur de la bande interdite de l'ordre de 1,13 eV est proche de la valeur optimale qui permet une absorption du spectre solaire en atteignant la limite de Shockley-Queisser à 32% de rendement pour un absorbeur [28]. Chen *et al.* [29] montrent que la largeur de bande interdite peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$E_g(x) = (1 - x) E_g(\text{CZTSe}) + x E_g(\text{CZTS}) - bx(1 - x) \quad (\text{II. 2})$$

Où x représente le taux $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ et b est un paramètre d'ajustement. La variation de la largeur de la bande interdite est présentée sur la Figure II.8. Le CZTSSe possède un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} [30] au maximum d'émission du spectre solaire qui permet d'avoir une absorption de 90% de la lumière [31], [32] du spectre solaire sur une épaisseur relativement faible de l'ordre des micromètres.

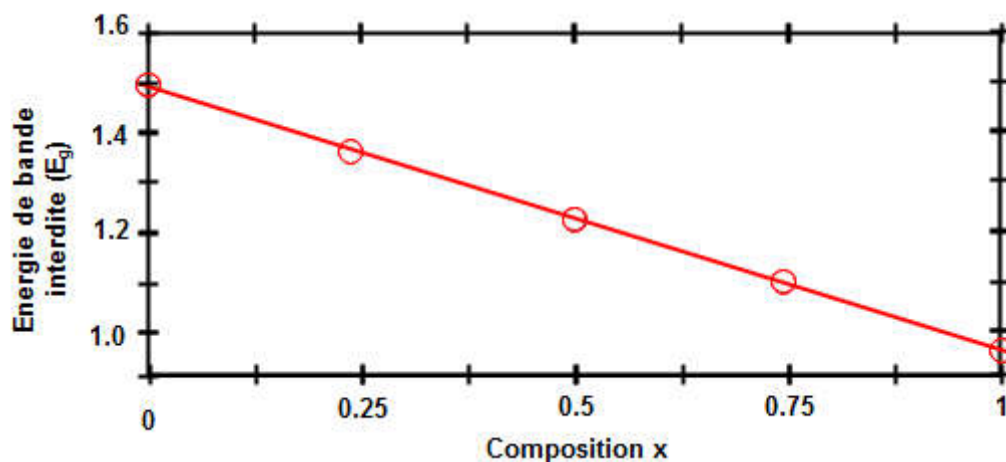


Figure II. 8 : Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition x qui vaut pour ce schéma $x = [\text{Se}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ [29].

II.4 Les cellules photovoltaïques Hybride à base de Pérovskite

II.4.1 Architecture des cellules Pérovskites

Il existe quatre architectures principales utilisées dans la conception et la fabrication de cellules solaires à base de pérovskite avec des performances différentes. Ces architectures sont appelées mésoporeux, couche de recouvrement, n-i-p planaire et

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

p-i-n planaire, comme illustrée sur la Figure II.9. Pour la modélisation et la simulation numérique, il sera préférable d'utiliser la configuration d'une cellule solaire à couche mince type p-i-n ou n-i-p planaire à hétérojonction. Ces dernières caractérisent les cellules solaires à base de pérovskite, d'une manière similaire à la structure de cellules solaires à semi-conducteurs composites à couche mince, telles que CIGS [33].

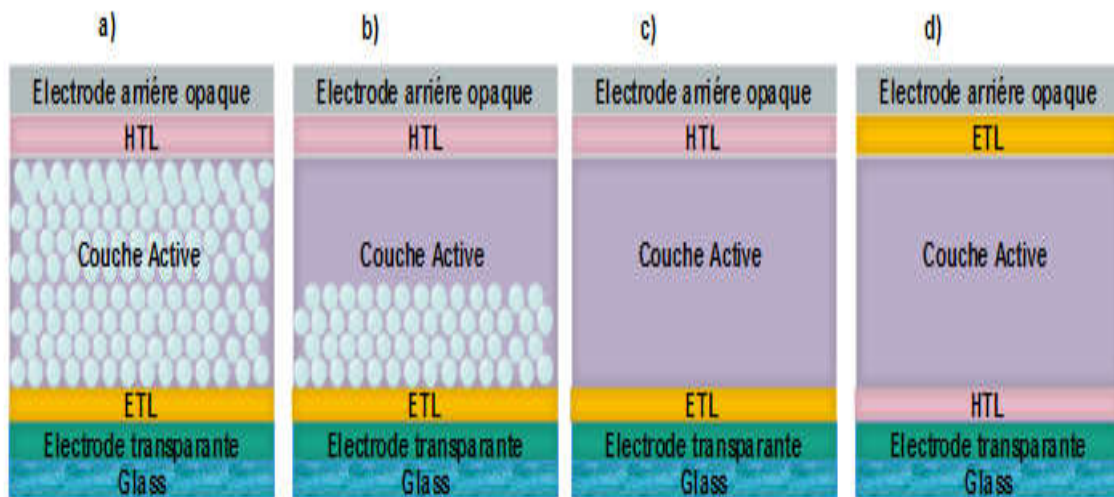


Figure II. 9 : Quatre architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire.

Les configurations ci-dessus sont couramment utilisées dans les dispositifs à cellules solaires à pérovskite. La Figure II.9 (a) présente une structure mésoporeuse, sur un substrat de verre et l'électrode transparente, une couche compacte de transport d'électrons (ETL), généralement du TiO_2 , est déposée. En plus, un ETL mésoporeux (TiO_2 ou Al_2O_3) est produit en frittant de petites particules ensemble à haute température ($> 400^\circ \text{C}$). Cette structure mésoscopique poreuse est ensuite remplie de la couche active de pérovskite sur laquelle repose la couche de transport de trous solides (HTL), généralement dopée en 2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD), et un contact arrière opaque (généralement de l'or (Au)). À partir de cette configuration mésoscopique, la structure de la couche de recouvrement (Capping-layer) a évolué. Comme il a été constaté que la pérovskite n'a pas besoin de l'interface ETL / pérovskite pour séparer les excitons photo-générés en charges libres et que le matériau à base de pérovskite est capable de transporter efficacement les charges ambipolaires, l'épaisseur de la structure mésoscopique a été réduite de manière significative et une couche de recouvrement épais (capping-layer) de

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

pérovskite pure est créée sur le dessus (Figure II.9 (b)) [34]. En excluant complètement la structure mésoporeuse, une structure n-i-p planaire se forme sans nécessité d'étape de frittage à haute température (Figure II.9 (c)). L'architecture p-i-n planaire est réalisée en déposant le HTL (généralement du poly (3,4-éthylènedioxythiophène): polystyrène sulfonate (PEDOT: PSS)) sur le substrat en verre transparent recouvert d'électrode. Ensuite, la couche de pérovskite est déposée, suivie du dépôt de l'ETL (généralement l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl-C61-butyrique (PCBM)) et d'un contact arrière opaque (de l'aluminium (Al) ou de l'argent (Ag)), (Figure II.9 (d)).

II.4.2 Structure de la pérovskite

La pérovskite tient son nom du minéralogiste russe L.A. Perovski qui a découvert le minéral inorganique CaTiO_3 (ABX_3). Les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base des halogénures métalliques présentent une grande diversité du point de vue caractéristiques structurales et compositions chimiques des parties organiques et inorganiques [35]. Ces matériaux sont basés sur la pérovskite "classique" tridimensionnelle (3D) de symétrie cubique et. Dans cette structure cristalline, le cation « A » occupe les huit sommets d'un cube entouré par douze anions « X », alors que le cation « B » se trouve au centre d'un octaèdre formé par six anions X $[\text{BX}_6]^{4-}$ situés aux centres des faces du cube [36]. La structure cristalline des pérovskites est illustrée sur la Figure II.10. Les pérovskites sont divisées en deux groupes ; les pérovskites sous forme d'oxydes qui sont inorganiques et les pérovskites halogénées qui peuvent être inorganiques ou inorganiques-organiques (hybrides) [37]. Dans le cas des oxydes, X représente un atome d'oxygène O, B est un cation métallique tétravalent [38] tels que Ti^{4+} , Si^{4+} et Sn^{4+} , ..., et A représente un cation divalent tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , ... Dans le cas des pérovskites halogénées, X est un atome d'halogène, Cl^- , Br^- ou I^- , B représente un métal ionique divalent tel que Pb^{2+} , Sn^{2+} ou Ge^{2+} [39]. L'élément A peut représenter un métal alcalin monovalent tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+ (cas d'une pérovskite halogénée inorganique) ou une petite molécule organique telles que le méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}^+ = \text{MA}$) ou le formamidinium ($\text{HC}[\text{NH}_2]_2^+ = \text{FA}$) (cas des matériaux hybrides) [40], [41]. Le remplacement de A par le cation MA pour générer les premières pérovskites hybrides tridimensionnelles a été publié par Weber et al [42]. Les pérovskites hybrides halogénées sont celles qui attirent la plus grande attention dans

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

le domaine du photovoltaïque depuis quelques années étant donné les hautes performances encellules qu'elles ont permis d'atteindre.

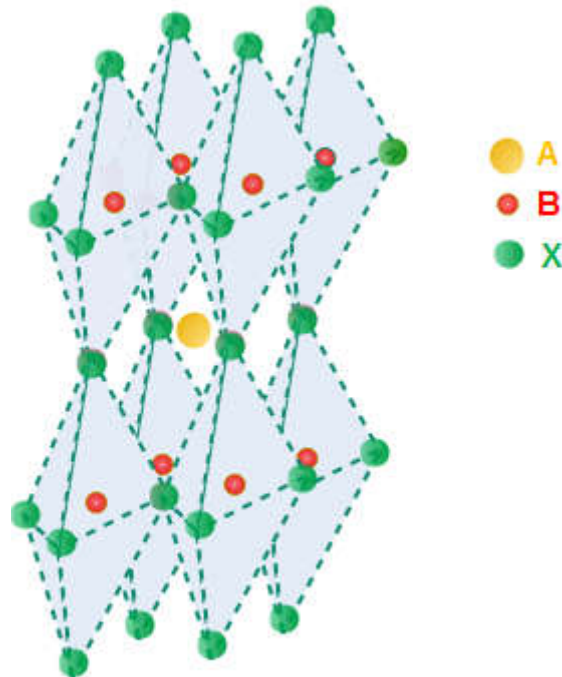


Figure II. 10 : Structure cubique de la pérovskite.

Les pérovskites hybrides peuvent changer de structure cristallographique en fonction de la température, due à un mouvement de rotation du cation organique. Les valeurs de températures de transitions de phases de la structure de pérovskites hybrides halogénées dépendent des différents éléments composant le matériau.

La plupart de ces matériaux ont une symétrie cubique à haute température, cela en dépit de la polarité du cation organique MA. Une symétrie cubique permet en effet d'avoir des propriétés électroniques optimums. Le cation MA est le plus utilisé pour les cellules solaires pérovskites. La pérovskite bromée possède deux transitions de phase tétragonale, l'une correspondant à celle de la pérovskite iodée (tétragonal I) et l'autre à celle de la pérovskite chlorée (tétragonal II).

II.4.3 Propriétés du matériau pérovskite à base de Ge

Des caractéristiques structurales précises sont essentielles pour prédire les propriétés électroniques et optiques des pérovskites. Comparées aux liaisons Pb–I équivalentes dans la pérovskite MAPbI_3 tétragonale [43], les liaisons Ge–X dans MAGeX_3 trigonale sont divisées en deux types de liaisons: l'une est une liaison courte

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

avec une interaction covalente forte et l'autre est une liaison longue avec une interaction faible.

II.4.3.1 Propriétés électroniques

En tant que capteurs de lumière dans les cellules solaires, les structures électroniques des pérovskites sont des facteurs cruciaux pour l'efficacité d'absorption spectrale [44]. Les structures de bandes de MAGeX_3 ($X = \text{Cl}^-$, Br^- et I^-) sont similaires, dans lesquelles maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés à la même position le Zone de Brillouin. Cela indique que les pérovskites de MAGeX_3 sont des semi-conducteurs à bande interdite directe. La bande interdite de MAGeX_3 de Cl^- , Br^- à I^- varie de 1,91, 1,60 à 1,20 eV. Les pérovskites trigonales de type CsGeI_3 et FAGeI_3 ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{GeI}_3$) sont également des semi-conducteurs à bande interdite directe. Cependant, les pérovskites monocliniques de type de MOGeI_3 ($\text{CH}_3(\text{NH}_2)_3\text{GeI}_3$) et GAGeI_3 ($\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{GeI}_3$) sont des semi-conducteurs à bande interdite indirecte avec le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction situés à différents points. La bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure des cristaux monocliniques ne fluctuent pas aussi fortement que celles des cristaux trigonaux, ce qui indique que les états des cristaux monocliniques sont fortement délocalisés. Ce phénomène augmente les bandes interdites des cristaux monocliniques et nuit ainsi à l'efficacité de leurs excitations et de leur transport. L'augmentation de la taille des cations A, pourrait affecter leurs structures électroniques des pérovskites. Lorsque A est modifié dans la séquence de $\text{Cs} \rightarrow \text{MA} \rightarrow \text{FA} \rightarrow \text{MO} \rightarrow \text{GA}$, les bandes interdites des pérovskites AGeI_3 présentent une tendance à la hausse. Les bandes interdites de ces pérovskites varie de 1,6 eV (CsGeI_3) à 2,8 eV (TAGeI_3). Mhaisalkar et al. a synthétisé trois pérovskites d'halogénure AGeI_3 , à savoir CsGeI_3 , MAGeI_3 et FAGeI_3 , avec des bandes interdites correspondantes de 1,6, 1,90 et 2,35 eV [45].

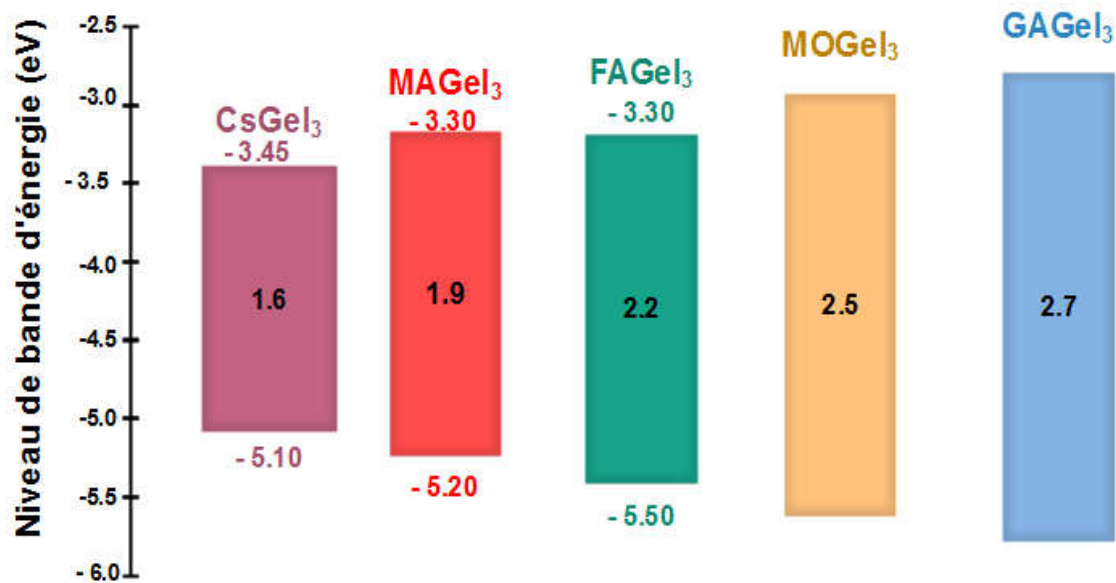


Figure II. 11: Diagramme des niveaux d'énergie utilisé dans les différentes combinaisons du matériau pérovskite.

II.4.3.2 Propriétés optiques

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est directement lié à la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ des matériaux et décrit leur comportement d'absorption. Ainsi, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est déterminé en fonction de l'expression II.3 :

$$\alpha(\omega) = 2\sqrt{\omega} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{II. 3})$$

Avec, $\epsilon_1(\omega)$ la partie réelle de la fonction diélectrique et $\epsilon_2(\omega)$ la partie imaginaire de la fonction diélectrique suivant la relation de Kramer-Kronig.

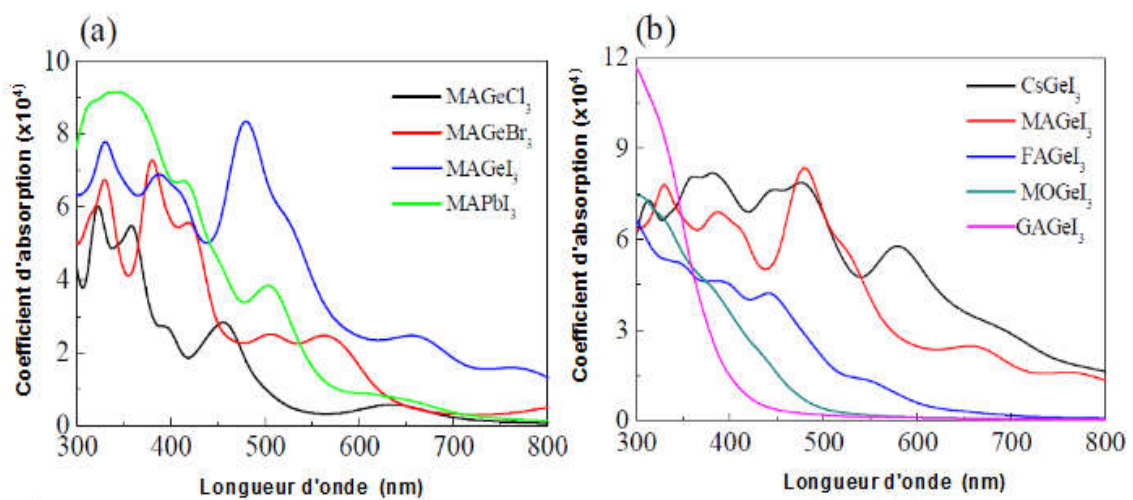


Figure II. 12 : Coefficient d'absorption de (a) MAgex₃ and MAPbI₃, (b) AGeI₃ [46].

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

II.4.3.3 Extraction de la charge

Pour extraire efficacement les charges des cellules solaires à base de pérovskite, il est nécessaire de sélectionner les bandes de l'ETL et de l'HTL avec des alignements de bande de conduction et de valence favorables avec ceux de la couche de pérovskite. De plus, un transfert de charge équilibré au niveau des interfaces est également important pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques [47].

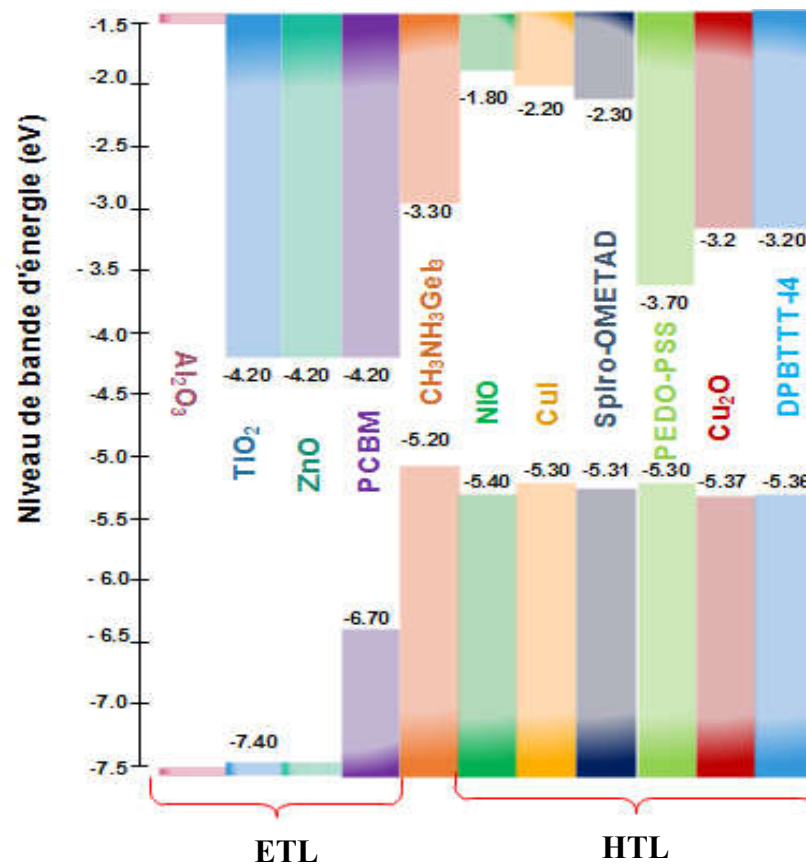


Figure II. 13: Diagramme d'alignement des bandes de l'ETL et de l'HTL utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite.

II.4.3.4 Excitons

Les excitons sont un quantum fondamental de l'excitation électronique consistant en un électron chargé négativement et un trou chargé positivement lié l'un à l'autre par attraction électrostatique. Ils sont créés lorsqu'un solide absorbe des photons [48].

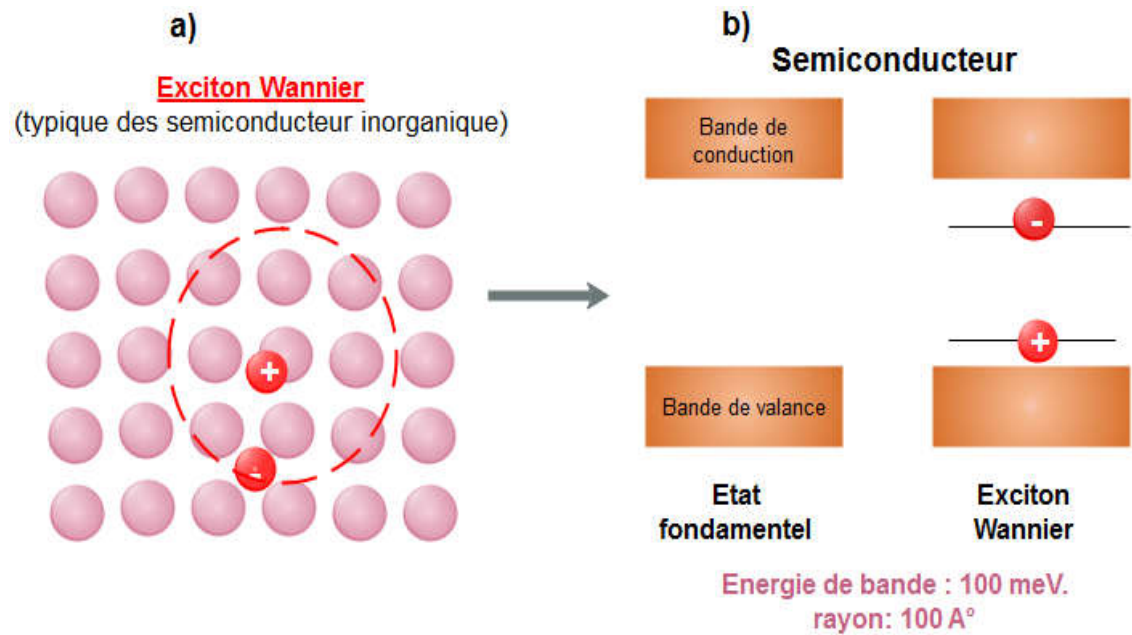


Figure II. 14 : (a) Diagramme de l'exciton de type Wannier (b) Diagramme de bande d'un matériau semi-conducteur.

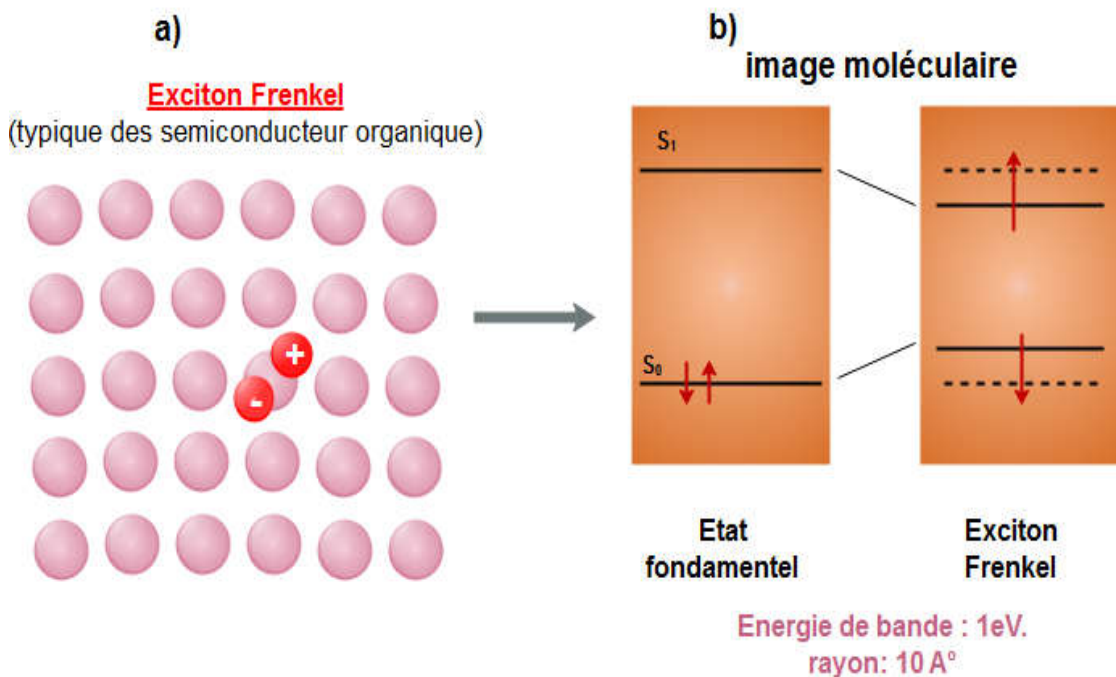


Figure II. 15 : (a) Diagramme de l'exciton de type Frenkel (b) Diagramme de bande moléculaire d'un matériau organique.

Les excitons sont de deux types, les excitons de Wannier (Figure. II.14 (a)) et les excitons de Frenkel (Figure. II.15 (a)) en fonction de leur taille par rapport aux distances interatomiques ou intermoléculaires dans le matériau. Dans les excitons de Wannier, généralement observés dans les semi-conducteurs et les isolants covalents, l'électron et le trou sont séparés par une distance beaucoup plus grande que l'espacement

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

atomique, de sorte que l'effet du réseau cristallin sur l'exciton est négligeable. Les excitons de Frenkel, se trouvent principalement dans les matériaux organiques, par exemple cristaux de gaz rares ou moléculaires, l'électron et le trou sont séparés par une distance comparable à l'espacement atomique, de sorte que l'exciton est localisé dans un site unique à un moment donné. Les excitons de Wannier se déplacent essentiellement comme des particules libres, tandis que le mouvement des excitons de Frenkel est vu comme un saut d'un site à l'autre [49].

II.4.4 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite

Un principe de fonctionnement simplifié de la cellule solaire à base de pérovskite implique l'absorption de photons par la couche d'absorbeur 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 picosecondes. Ces porteurs de charge libres générés sont ensuite transportés vers les contacts d'interface. Pendant le processus de transfert (figure II.16), le processus souhaité (flèche rouge) se déroule en trois étapes :

- Photo-excitation dans l'absorbeur de pérovskite (1).
- Transfert d'électrons dans l'ETL (2).
- Transfert de trous en HTL (ou transfert équivalent d'électrons de HTL en pérovskite) (3).

Un grand nombre de processus indésirables (flèche verte) peuvent survenir. Ils consistent en :

- Une recombinaison des espèces photo-générées (4).
- Un transfert de charge arrière aux interfaces de HTL et de TiO₂ avec de la pérovskite (5, 6)
- Un contact direct entre HTL et TiO₂ (7).

Finalement, après avoir surmonté les barrières d'extraction au niveau des interfaces, les porteurs de charge restants peuvent être transférées via des interfaces de contact sélectives et peuvent être extraits par les électrodes respectives [50].

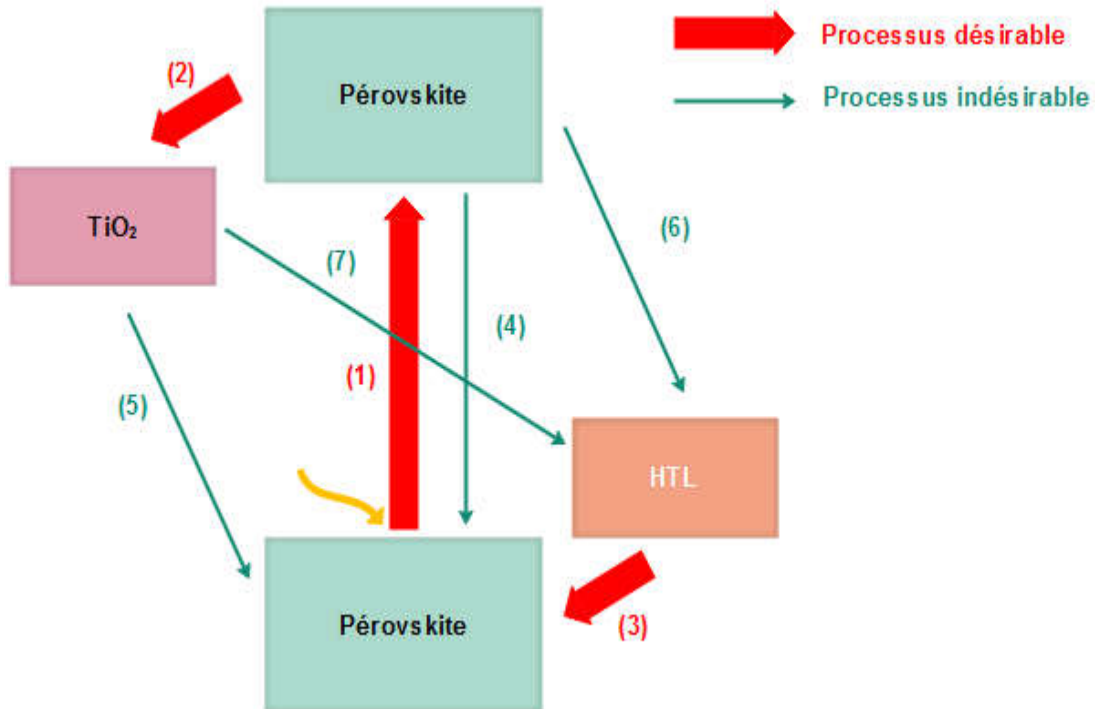


Figure II. 16: Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mené une étude bibliographique plus approfondie sur les nouveaux matériaux utilisés dans les cellules solaires et en particulier le CIGS, le CZTS et le MAGeI_3 avec une description de leurs différentes architectures et propriétés.

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

Bibliographies

- [1] N. Naghavi *et al.*, “Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ based thin film photovoltaics: present status and current developments,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, no. 6, pp. 411–433, 2010.
- [2] J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*, vol. 5. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] W. N. Shafarman, S. Siebentritt, and L. Stolt, “Cu (InGa) Se₂ Solar Cells,” *Handbook of photovoltaic science and engineering*, pp. 546–599, 2010.
- [4] S. Ishizuka, A. Yamada, P. Fons, and S. Niki, “Texture and morphology variations in (In, Ga) 2Se_3 and Cu (In, Ga) Se₂ thin films grown with various Se source conditions,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, no. 4, pp. 544–553, 2013.
- [5] D. H. Shin, Y. M. Shin, J. H. Kim, B. T. Ahn, and K. H. Yoon, “Control of the preferred orientation of Cu (In, Ga) Se₂ thin film by the surface modification of Mo film,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 1, pp. B1–B5, 2011.
- [6] S. Chaisitsak, A. Yamada, and M. Konagai, “Preferred orientation control of Cu (In_{1-x}Ga_x) Se₂ ($x \approx 0.28$) thin films and its influence on solar cell characteristics,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 2R, p. 507, 2002.
- [7] J.-H. Yoon, W.-M. Kim, J.-K. Park, Y.-J. Baik, T.-Y. Seong, and J. Jeong, “Control of the preferred orientations of Cu (In, Ga) Se₂ films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 22, no. 1, pp. 69–76, 2014.
- [8] M. A. Contreras, K. M. Jones, L. Gedvilas, and R. Matson, “Preferred orientation in polycrystalline Cu (In, Ga) Se₂ and its effect on absorber thin-films and devices,” National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2000.
- [9] S. M. Jasinski, “Mineral commodity summaries 2016,” *US Geological Survey*, pp. 124–125, 2016.
- [10] M. Turcu, I. M. Kötschau, and U. Rau, “Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu (In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ alloy system,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 3, pp. 1391–1399, 2002.

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

- [11] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman, “Optical characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 2, pp. 879–888, 2003.
- [12] Sunghun Jung, SeJin Ahn, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, Donghwan Kim, and Yoon Kyunghoon, “Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique,” *Current Applied Physics*, no. 10(4), pp. 990–996, Jul. 2010.
- [13] S. Seyrling *et al.*, “Cu(In,Ga)Se₂ growth process modifications : Influences on microstructure, Na distribution, and device properties.,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, no. 95, pp. 1477–1481, Feb. 2011.
- [14] Marianna Kemell, Mikko Ritala, and Markku Leskelä, “Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, no. 30(1), pp. 1–31, 2005.
- [15] Tokio Nakada, “Invited Paper : CIGS-based thin film solar cells and modules : Unique material properties,” *Electronic Materials Letters*, no. 8(2), pp. 179–185, Apr. 2012.
- [16] Adrian Chirila, Stephan Buecheler, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Christina Gretener, Alexander R Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Julian Perrenoud, Sieghard, Seyrling, Rajneesh Verma, Shiro Nishiwaki, Yaroslav E Romanyuk, Gerhard Bilger, and Ayodhya N Tiwari, “Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films,” *Nature materials*, no. 10(11), pp. 857–61, Nov. 2011.
- [17] U. Rau and H.W. Schock, “Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges,” *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, vol. 69, p. 131, 1999.
- [18] U. Rau, A. Jasenek, H.W. Schock, F. Engelhardt, and T. Meyer, “Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361–362, p. 298, 2000.
- [19] C. P. Chan, H. Lam, and C. Surya, “Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 207–211, 2010.
- [20] K. Ito and T. Nakazawa, “Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 11R, p. 2094, 1988.

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

- [21] O. Daranfed, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,” 2013.
- [22] Y. S. Lee *et al.*, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 7, p. 1401372, 2015.
- [23] S. Siebentritt and S. Schorr, “Kesterites—a challenging material for solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 5, pp. 512–519, 2012.
- [24] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, “Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 16, p. 165211, 2009.
- [25] S. Schorr, “The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1482–1488, 2011.
- [26] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, “Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X= S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 4, p. 041903, 2009.
- [27] P. M. P. Salomé *et al.*, “Growth and characterization of Cu_2ZnSn (S, Se)₄ thin films for solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 101, pp. 147–153, 2012.
- [28] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of applied physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [29] S. Chen *et al.*, “Compositional dependence of structural and electronic properties of Cu_2ZnSn (S, Se)₄ alloys for thin film solar cells,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 12, p. 125201, 2011.
- [30] G. Altamura, “Development of CZTSSe thin films based solar cells,” PhD Thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2014.
- [31] T. K. Todorov *et al.*, “Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art Cu_2ZnSn (S, Se)₄ solar cells,” *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 34–38, 2013.
- [32] S. Bourdais *et al.*, “Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells?,” *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 12, p. 1502276, 2016.

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

- [33] T. Minemoto and M. Murata, "Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells," *Journal of applied physics*, vol. 116, no. 5, p. 054505, 2014.
- [34] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites," *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, 2012.
- [35] D. B. Mitzi, "Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 1, pp. 1–12, 2001.
- [36] T. C. Sum and N. Mathews, "Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 8, pp. 2518–2534, 2014.
- [37] D. Bi *et al.*, "Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%," *Nature Energy*, vol. 1, no. 10, p. 16142, 2016.
- [38] M. Habibi, F. Zabihi, M. R. Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, "Progress in emerging solution-processed thin film solar cells—Part II: Perovskite solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 1012–1031, 2016.
- [39] S. Luo and W. A. Daoud, "Recent progress in organic–inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 17, pp. 8992–9010, 2015.
- [40] J.-H. Im, J. Chung, S.-J. Kim, and N.-G. Park, "Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃," *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, p. 353, 2012.
- [41] J.-W. Lee, D.-J. Seol, A.-N. Cho, and N.-G. Park, "High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of HC(NH₂)₂PbI₃," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 29, pp. 4991–4998, 2014.
- [42] D. Weber, "CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-system mit kubischer perowskitstruktur/CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-system with cubic perovskite structure," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 33, no. 12, pp. 1443–1445, 1978.
- [43] J. P. P. Ramalho, J. R. Gomes, and F. Illas, "Accounting for van der Waals interactions between adsorbates and surfaces in density functional theory based calculations: selected examples," *RSC Advances*, vol. 3, no. 32, pp. 13085–13100, 2013.

Chapitre II : Description des matériaux pour le photovoltaïque

- [44] W. Geng, L. Zhang, Y.-N. Zhang, W.-M. Lau, and L.-M. Liu, “First-principles study of lead iodide perovskite tetragonal and orthorhombic phases for photovoltaics,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 34, pp. 19565–19571, 2014.
- [45] T. Krishnamoorthy *et al.*, “Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 47, pp. 23829–23832, 2015.
- [46] X. Lu *et al.*, “First-principles insight into the photoelectronic properties of Ge-based perovskites,” *RSC Advances*, vol. 6, no. 90, pp. 86976–86981, 2016.
- [47] R. Ihly *et al.*, “Efficient charge extraction and slow recombination in organic–inorganic perovskites capped with semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 4, pp. 1439–1449, 2016.
- [48] A. Fakharuddin, F. Di Giacomo, I. Ahmed, Q. Wali, T. M. Brown, and R. Jose, “Role of morphology and crystallinity of nanorod and planar electron transport layers on the performance and long term durability of perovskite solar cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 283, pp. 61–67, 2015.
- [49] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, and S. Mhaisalkar, “Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 24, pp. 9221–9225, 2014.
- [50] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, “The emergence of perovskite solar cells,” *Nature photonics*, vol. 8, no. 7, p. 506, 2014.

Chapitre III

Principe de fonctionnement des cellules solaires

Table des matières

Table des illustrations	63
III.1 Introduction.....	64
III.2 Jonction PN.....	64
III.3 Effet Photovoltaïque	67
III.4 Fonctionnement d'une cellule solaire.....	69
III.4.1 Interaction Rayonnement / Semi-conducteur	69
III.4.2 Génération des porteurs de charges	71
III.4.3 Mobilité et la collecte des porteurs de charge	71
III.4.4 Caractéristique (J-V) d'une cellule solaire.....	74
III.4.4.1 Sous Obscurité	74
III.4.4.2 Sous Ensoleillement.....	75
III.4.5 Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire.....	76
III.4.5.1 Densité du courant de court-circuit (J_{sc}).....	77
III.4.5.2 Tension en circuit ouvert V_{oc}	77
III.4.5.3 Facteur de forme (FF)	78
III.4.5.4 Rendement photovoltaïque (η).....	78
III.4.5.5 Rendement quantique de la cellule QE	78
III.4.6 Pertes intrinsèques	79
III.4.7 Résistances parasites	80
III.4.7.1 Résistance Série	80
III.4.7.2 Résistance shunt.....	81
III.4.8 Recombinaison	81
III.4.8.1 Recombinaison radiative.....	82
III.4.8.2 Recombinaison indirecte (assistée par piège)	82
III.4.8.3 Recombinaison Auger.....	83
III.5 Conclusion	83
Bibliographie	84

Table des illustrations

Figure III. 1 : Jonction PN.....	65
Figure III. 2 : Les paramètres électriques d'une jonction PN.....	67
Figure III. 3 : Effet PV dans (a) une jonction p-n simple et (b) multi-jonctions [1].....	68
Figure III. 4 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	69
Figure III. 5 : Transition bande a bande dans un semi-conducteur (a) bande interdite directe, (b) bande interdite indirecte.	70
Figure III. 6 : Diagramme énergétique; (a) semi-conducteur/métal isolés (b) semi-conducteur/métal en contact à l'équilibre.....	72
Figure III. 7 : Diagramme énergétique; (a) régions p/n isolés (b) régions p/n en contact à l'équilibre.....	73
Figure III. 8 : Diagramme énergétique illustrant la formation de l'hétérojonction; (a) régions p/n isolés (b) régions p/n en contact à l'équilibre.....	74
Figure III. 9 : Schéma équivalent d'une cellule solaire dans le cas idéal.....	75
Figure III. 10 : Schéma équivalent d'une cellule solaire dans le cas réel.	76
Figure III. 11 : Caractéristique J(V) d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous ensoleillement.....	77
Figure III. 12 : Rendement quantique externe de la cellule solaire et les différents types de perte [10].....	79
Figure III. 13 : Différents pertes optiques et électriques existant dans une cellule solaire [10].....	80
Figure III. 14 : L'effet de la résistance série sur la caractéristique J-V, simulation SCAPS-1D [8].	81
Figure III. 15 : Principaux mécanismes de recombinaison dans un semi-conducteur (a) radiative, (b) Auger et (c) SRH.....	82

III.1 Introduction

L'optimisation, l'amélioration et le développement des cellules solaires exigent une certaine connaissance physique et électronique de ce dispositif. Ce chapitre présente quelques bases et notions essentiels dans la conversion photovoltaïque. En premier lieu nous allons introduire l'effet photovoltaïque avec ces différents mécanismes, ensuite nous allons décrire le fonctionnement de la cellule solaire, et à la fin, nous aborderons les différents facteurs qui affectent le fonctionnement de la cellule solaire tels que les résistances parasites et les pertes optiques et électriques.

III.2 Jonction PN

La jonction PN est réalisée quand deux semi-conducteurs de type n et de type p sont juxtaposés, les électrons et les trous majoritaires vont diffuser d'un semi-conducteur à l'autre (phénomène de diffusion) et ils se recombineront créant une zone sans porteur mobile (atomes ionisés) appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion. La recombinaison d'une paire électron-trou va engendrer un déséquilibre dans la neutralité des charges, puisque les concentrations des ions (N_A^- et N_D^+) dans les deux régions proches de la jonction deviennent plus imposantes que les concentrations des porteurs libres (n et p). Ainsi, une charge positive fixe va apparaître proche de l'interface du côté du semi-conducteur de type n, et une charge négative fixe du côté du semi-conducteur de type p. Un champ électrique induit par ces charges fixes arrête la diffusion des porteurs libres majoritaires et entraîne une stabilité et un alignement du niveau de Fermi E_F ce qui induit une courbure des bandes ainsi qu'une barrière de potentiel V_D . La Figure III.1 montre une jonction p-n avec les charges fixes et le champ électrique induit et la largeur de la zone de charges d'espace (ZCE).

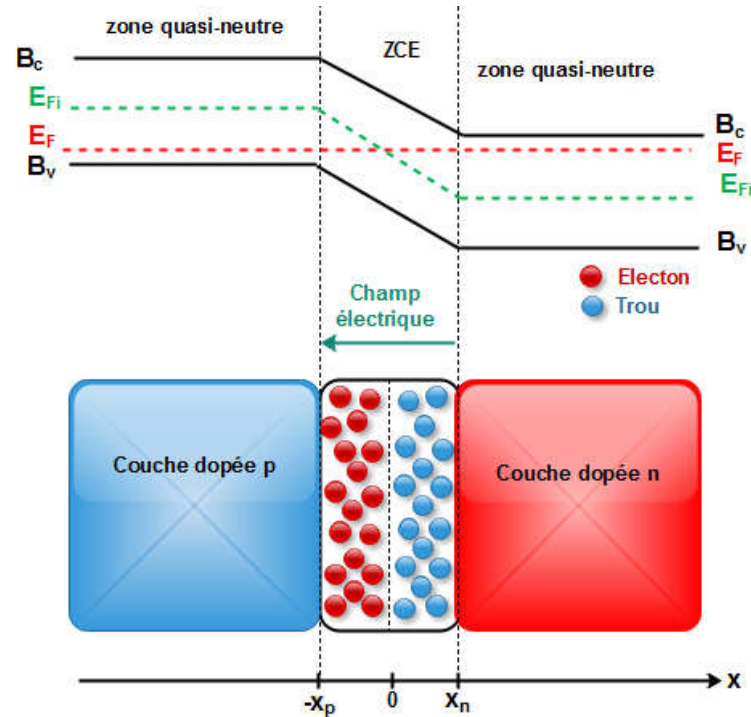


Figure III. 1 : Jonction PN.

La ZCE dépend de la concentration des dopants. Il en est de même pour le champ électrique et le potentiel induit. Par la suite nous allons calculer la dépendance de ces trois paramètres à la concentration de dopage pour le cas d'une jonction p-n. D'après l'équation de poisson 1D :

$$\frac{d\vec{E}}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{III. 1})$$

Où ρ représente la densité de charges [C/cm^3], et ϵ est la permittivité du matériau [F/cm^{-1}].

La densité des charges dans la ZCE est :

$$\rho = \begin{cases} -qN_A & \text{si } -x_p \leq x < 0 \\ qN_D & \text{si } 0 \leq x \leq x_n \end{cases} \quad (\text{III. 2})$$

Alors :

$$\vec{E} = \begin{cases} \int \frac{-qN_A}{\epsilon} \cdot dx = \frac{-qN_A}{\epsilon} x + C_1 & \text{si } -x_p \leq x < 0 \\ \int \frac{qN_D}{\epsilon} \cdot dx = \frac{qN_D}{\epsilon} x + C_2 & \text{si } 0 \leq x \leq x_n \end{cases} \quad (\text{III. 3})$$

On peut déduire les constantes C_1 et C_2 puisque le champ électrique est continu dans la ZCE et nul en dehors de cette dernière :

Chapitre III : Principe de fonctionnement des cellules solaires

$$\vec{E}(-x_p) = 0 \Rightarrow C_1 = \frac{qN_A}{\varepsilon} x_p ; \vec{E}(x_n) = 0 \Rightarrow C_2 = \frac{qN_D}{\varepsilon} x_n$$

Puisque le champ électrique à l'interface est continu, cette continuité oblige que, dans le cas d'une homo-jonction ($\varepsilon_n = \varepsilon_p$) :

$$\vec{E}(0^-) = \vec{E}(0^+) \Rightarrow N_D \cdot x_n = N_A \cdot x_p \quad (\text{III. 4})$$

Ce qui implique que la ZCE est plus étendue vers le côté le moins dopé. Si N_A augmente, x_p diminue et vice-versa. Le potentiel induit (potentiel interne) dans la jonction p-n est calculé par :

$$\psi(x) = - \int E(x) dx = \begin{cases} \int \frac{qN_A}{\varepsilon} (x + x_p) \cdot dx = \frac{qN_A}{\varepsilon} \left(\frac{x^2}{2} + x_p \cdot x \right) + C_3 & \text{si } -x_p \leq x < 0 \\ \int \frac{-qN_D}{\varepsilon} (x - x_n) \cdot dx = \frac{-qN_D}{\varepsilon} \left(\frac{x^2}{2} - x_n \cdot x \right) + C_4 & \text{si } 0 \leq x \leq x_n \end{cases} \quad (\text{III. 5})$$

Comme la différence de potentiels aux bornes de la jonction est la plus significative, alors on peut supposer que le potentiel est nul d'un côté, par exemple $\psi(-x_p) = 0$, nous avons alors : $C_3 = (qN_A/2\varepsilon) \cdot (x_p)^2$. Similaire au champ électrique, le potentiel est continu à l'interface : $\psi(0^-) = \psi(0^+)$; alors :

$C_4 = C_3 = (qN_A/2\varepsilon) \cdot (x_p)^2$. Cela mène à :

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{qN_A}{\varepsilon} (x + x_p)^2 & \text{si } -x_p \leq x < 0 \\ \frac{-qN_D}{\varepsilon} \left(\frac{x^2}{2} - x_n \cdot x \right) + \frac{qN_A}{2\varepsilon} x_p^2 & \text{si } 0 \leq x \leq x_n \end{cases} \quad (\text{III. 6})$$

Les trois paramètres sont illustrés sur la Figure III.2; la charge ($Q(x)$), le champ électrique ($\underline{E}(x)$) et le potentiel ($\psi(x)$). Le potentiel interne d'une jonction p-n est :

$$\psi_i = \psi(x_n) = \frac{q}{2\varepsilon} (N_D \cdot x_n^2 + N_A \cdot x_p^2) \quad (\text{III. 7})$$

Sachant que $N_D \cdot x_n = N_A \cdot x_p$ pour une homo-jonction, alors la largeur de la ZCE est :

$$W_{ZCE} = x_n + x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} \cdot \psi_i \cdot \left(\frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A} \right)} \quad (\text{III. 8})$$

Où ψ_i peut être donné par :

$$\psi_i = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (\text{III. 9})$$

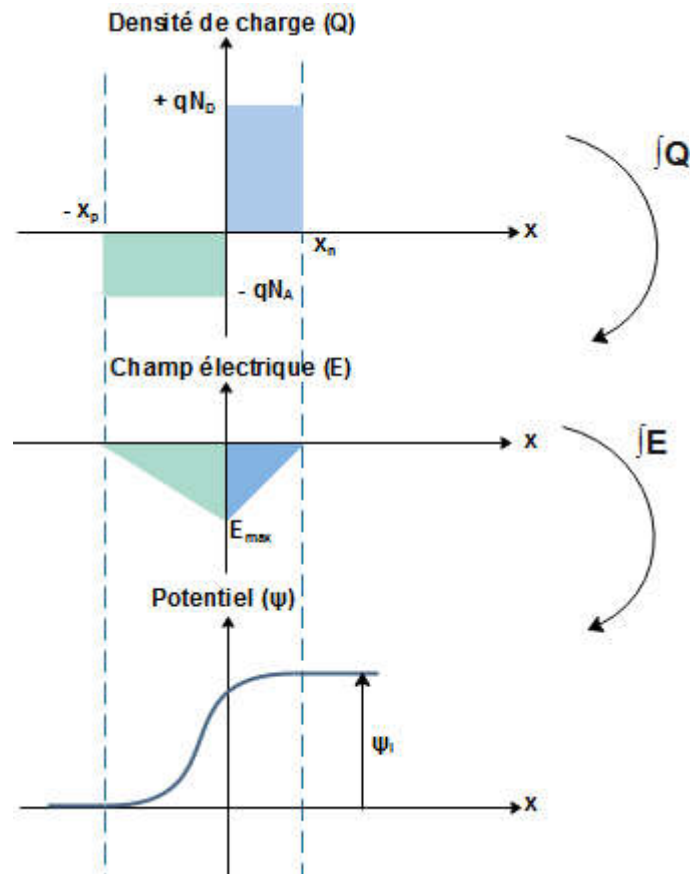


Figure III. 2 : Les paramètres électriques d'une jonction PN.

III.3 Effet Photovoltaïque

Dans le cas des semi-conducteurs soumis à un éclairage (flux de photons), quand un photon arrive sur un matériau, deux possibilités s'obligent : s'il a une énergie plus faible comparant à celle du gap (E_g), dans ce cas le matériau est transparent pour ce photon, mais s'il a une énergie équivalente ou supérieure à celle du gap (E_g), il sera absorbé pour créer une paire électron-trou. Si l'on arrive à séparer cette paire électron-trou et collecter les porteurs de charges avant leur recombinaison, un courant électrique sera obtenu. En général, la séparation d'une paire électron-trou est réalisée grâce à une jonction p-n qui élabore un champ électrique séparant les porteurs de charge libres. La Figure III.3(a) montre l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Les photons

Chapitre III : Principe de fonctionnement des cellules solaires

possédant une énergie très élevée par rapport à l'énergie interdite (E_g) donnent lieu à un excès d'énergie pour les électrons. Cette énergie excédante sera perdue sous forme de chaleur, ce phénomène est appelé la thermalisation. Ce qui réalise une conversion partielle de l'énergie transportée par le photon en énergie électrique. Pour cette raison, un concept d'empiler plusieurs jonctions p-n avec différents E_g (multi jonctions) peut réduire cette problématique et convertir le maximum d'énergie optique en énergie électrique, comme illustré sur la Figure III.3(b).

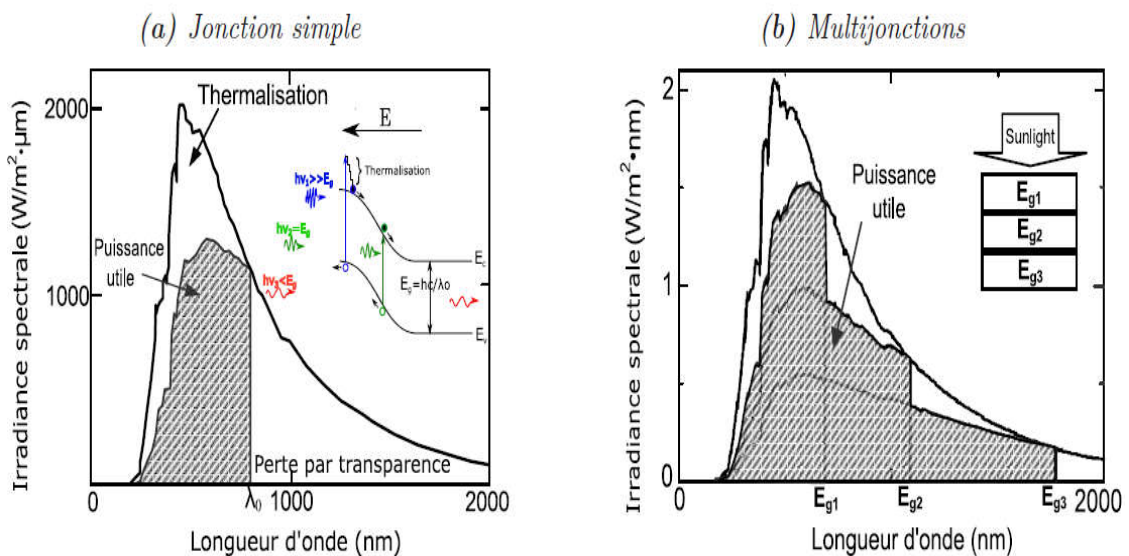


Figure III. 3 : Effet PV dans (a) une jonction p-n simple et (b) multi-jonctions[1].

Le principe de fonctionnement de la cellule solaire est illustré sur la Figure III.4. Les photons incidents créent des porteurs libres dans chacune des régions (1), (2) et (3) dont le comportement diffère suivant le lieu de leur création.

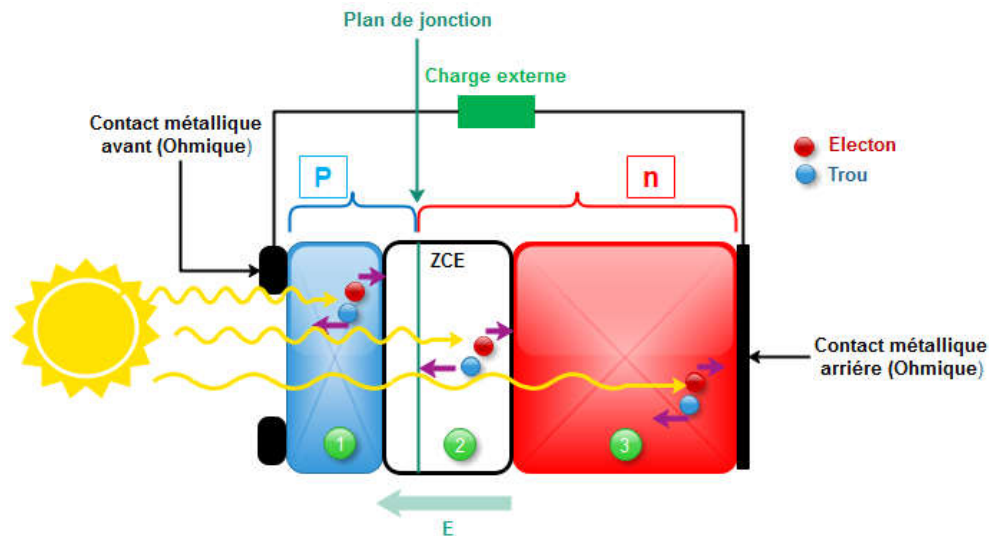


Figure III. 4 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

III.4 Fonctionnement d'une cellule solaire

III.4.1 Interaction Rayonnement / Semi-conducteur

Pour tous les semi-conducteurs inorganiques, l'indice de réfraction(n) se situe entre 3 et 4, par conséquent environ 30 % du rayonnement incident est réfléchi. Les trois processus qui peuvent se produire lors de l'interaction rayonnement/semi-conducteur sont :

- L'absorption fondamentale qui décrit le saut d'un électron d'un état occupé de la bande de valence à un état vide de la bande de conduction après l'absorption d'un photon.
- L'émission instantanée qui représente le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence en libérant un photon,
- L'émission stimulée qui représente le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence suite à l'absorption d'un photon avec l'émission d'un deuxième photon.

Ces différents mécanismes sont relatifs au type de semi-conducteur. Nous devons distinguer les semi-conducteurs à bande interdite directe et ceux à bande interdite indirecte. Un semi-conducteur est à bande interdite directe quand le minimum de la bande de conduction (les électrons) et le maximum de la bande de valence (les

Chapitre III : Principe de fonctionnement des cellules solaires

trous) sont obtenus pour une même valeur du vecteur d'onde k (voir la Figure III.5(a)). Ces transitions électroniques bande à bande (de la bande de conduction vers la bande de valence) sont radiatives (émission spontanée) et associées à deux particules : électron – photon, et sont favorisées avec ce type de semi-conducteur utilisé en optoélectronique (matériau III-V en général comme le GaAs, CdTe...). Un semi-conducteur est à bande interdite indirecte quand le minimum de la bande de conduction est décalé par rapport au maximum de la bande de valence dans l'espace des vecteurs d'onde k . Les transitions bande à bande impliquent un changement de vecteur d'onde k et sont donc non-radiatives (voir Figure III.5(b)). Dans ce cas une troisième particularité entre en jeu. Elle est associée aux vibrations du réseau cristallin et est désignée sous le terme de « phonon » d'énergie Ω . Ceci est le cas même si avec un photon de plus grande énergie, un électron peut être directement excité vers un minimum relatif de la bande de conduction et se thermalise dans le minimum absolu de la bande de conduction. Cette structure de bande indirecte s'applique à des matériaux comme le silicium, le germanium, le GaP, etc...

Les phénomènes décrits auparavant, implique que l'absorption optique dans les semi-conducteurs à gap direct est considérablement plus élevée que dans les semi-conducteurs à gap indirect. En revanche, la durée de vie des porteurs de charge y est plus faible, car elle ne dépasse pas 10^{-8} s, tant que dans les semi-conducteurs à gap indirect, la durée de vie des porteurs libres sera 1000 fois plus grande [2].

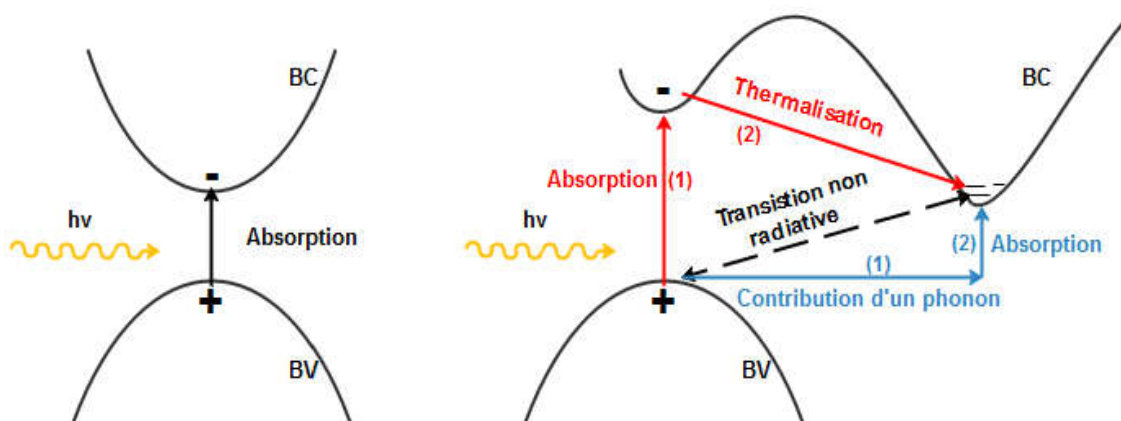


Figure III. 5 : Transition bande a bande dans un semi-conducteur (a) bande interdite directe, (b) bande interdite indirecte.

Chapitre III : Principe de fonctionnement des cellules solaires

III.4.2 Génération des porteurs de charges

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure à E_g (pour les semi-conducteurs ayant un gap direct) ou à $E_g + \Omega$ (pour les semi-conducteurs ayant un gap indirect), est absorbé par le semi-conducteur, une paire électron-trou est créée. Les charges électriques (électron et trou) restent liées par une force coulombienne et forment un ensemble appelé « exciton ». Pour générer un courant électrique, les excitons doivent se dissocier en électrons et trous libres avant que ces deux éléments ne se recombinent. Il existe principalement deux types de recombinaison. Le premier est dû à un processus physique d'émission spontanée (recombinaison radiative) [3]. Le deuxième mécanisme est celui qui résulte de la recombinaison par pièges qui peuvent être des impuretés et des défauts présents dans le matériau. Ces impuretés introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite et créent ainsi des centres de recombinaison.

III.4.3 Mobilité et la collecte des porteurs de charge

Lorsque les paires électrons-trous se sont dissociées, les charges libres doivent diffuser jusqu'aux électrodes pour être collectées. La mobilité des porteurs de charges définit l'aptitude de ces électrons ou de ces trous à se déplacer à l'intérieur d'un matériau. Elle s'exprime en $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Son expression générale est donnée par la relation :

$$\mu = \left| \frac{qt_c}{2m} \right| \quad (\text{III. 10})$$

Avec t_c : Le temps entre deux collisions du porteur avec les atomes du cristal ou des impuretés, m : la masse effective du porteur de charge (électron ou trou).

Le dispositif de collecte exige un champ électrique élevé pour séparer les paires électron-trou. Il peut être créé en juxtaposant le semi-conducteur en contact intime avec un métal (barrière Schottky) ou avec un autre semi-conducteur. Dans ce dernier cas, les semi-conducteurs peuvent être de même matériau mais dopés différemment (homo-jonction) ou de matériaux différents (hétérojonction).

• *Barrière Schottky* :

Le contact Schottky est typiquement conçu entre un semi-conducteur de type P et un métal ayant un faible travail de sortie (Aluminium, Molybdène...) ou un semi-conducteur de type N et un métal ayant au contraire un grand travail de sortie. Ce dernier cas est représenté par le diagramme énergétique suivant :

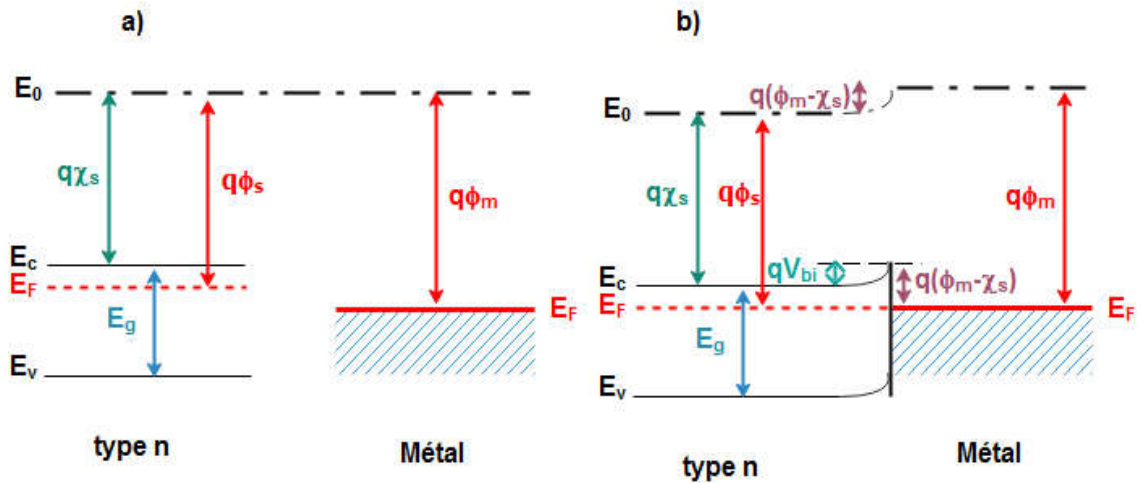


Figure III. 6 : Diagramme énergétique; (a) semi-conducteur/métal isolés (b) semi-conducteur/métal en contact à l'équilibre.

Pendant la mise en contact des deux matériaux, en raison de la différence des travaux de sortie, les électrons diffusent du semi-conducteur vers le métal. Ce phénomène entraîne l'apparition d'une zone de charge d'espace. La tension de diffusion augmente progressivement pour atteindre la valeur d'équilibre V_{bi} (Figure III.6 (b)) qui arrête la diffusion et définit l'état d'équilibre (V_{bi} est donnée par la différence des travaux de sortie des deux matériaux).

• **Homojonction :**

L'homojonction est la juxtaposition de deux matériaux semi-conducteurs de même nature mais de type différent : l'une de type P et l'autre de type N. La Figure III.7 montre la formation de cette jonction.

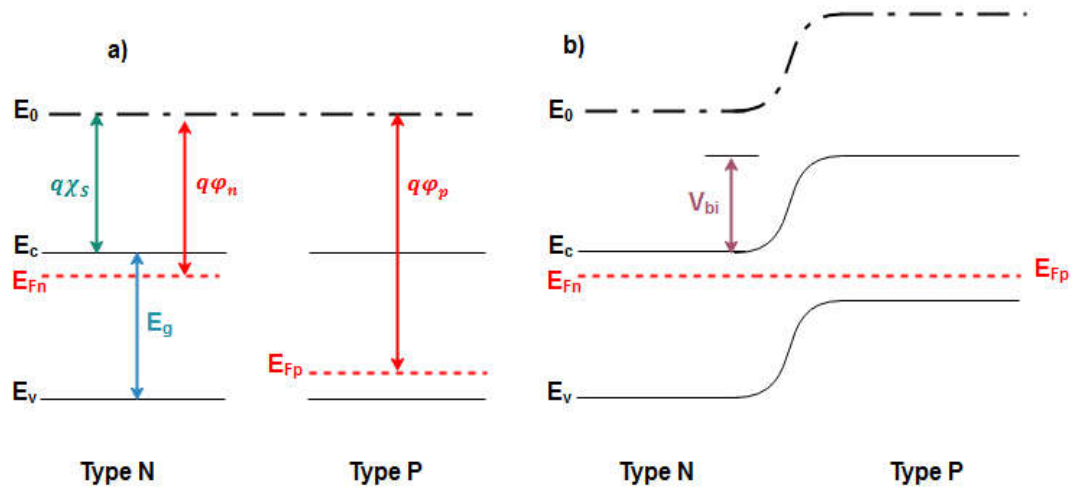


Figure III. 7: Diagramme énergétique; (a) régions p/n isolées (b) régions p/n en contact à l'équilibre.

Cette adjonction entraîne des courants de diffusion d'électrons et de trous au voisinage de la jonction. Une barrière de potentiel est alors créée. Elle s'oppose aux courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone. Cette barrière ne dépend que des travaux de sortie des deux régions (V_{bi} est correspond à la différence entre les niveaux de Fermi).

• **Hétérojonction :**

Elle se forme au contact de deux matériaux semi-conducteurs possédant des valeurs de gaps différentes (Figure III.8). Contrairement à l'homojonction, l'hétérojonction laisse apparaître un pic dans la bande de conduction (Figure III.8 (b)) qui peut également survenir dans la bande de valence selon la nature et le dopage des deux semi-conducteurs.

Dans ce cas la barrière d'énergie dépend du gap, de l'affinité électronique et de la concentration des dopants des deux semi-conducteurs.

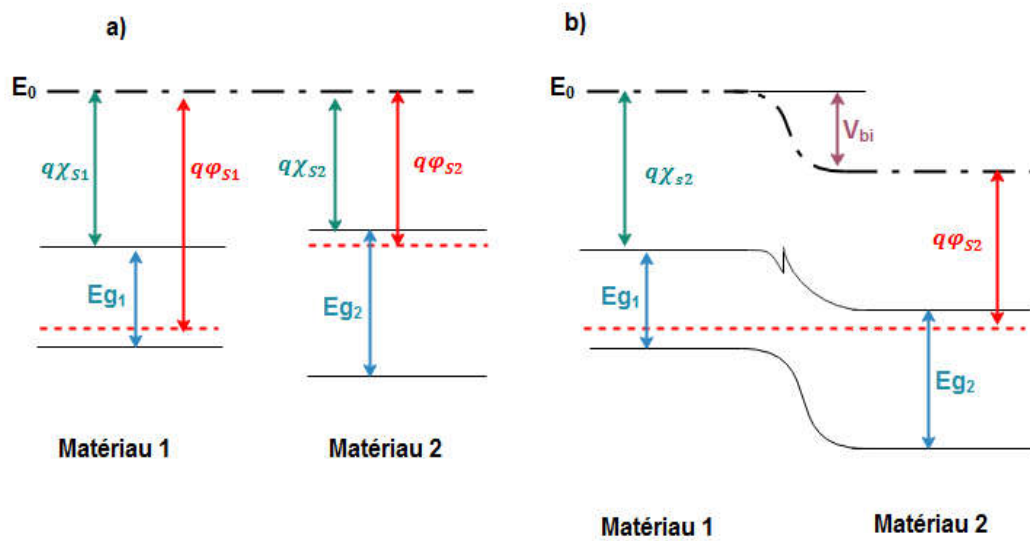


Figure III. 8: Diagramme énergétique illustrant la formation de l'hétérojonction; (a) régions p/n isolées (b) régions p/n en contact à l'équilibre.

III.4.4 Caractéristique (J-V) d'une cellule solaire

III.4.4.1 Sous Obscurité

Dans l'obscurité la cellule solaire ne produit aucun courant, la densité de courant totale traversant la cellule solaire dans l'obscurité J_D (J_{Dark}) est donnée par:

$$J_D = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{AK_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{III. 11})$$

Ou par le courant :

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{AK_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{III. 12})$$

Où K_B est la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K), T la température absolue en degrés kelvin, q la charge élémentaire (1.602×10^{-19} C), A le facteur d'idéalité de la diode et J_0 densité de recombinaison des porteurs minoritaires dans les deux régions quasiment neutres n et p, leur valeur est définie par l'équation (III.13).

$$J_0 = q \left(\frac{D_p n_i^2}{L_p N_D} + \frac{D_n n_i^2}{L_n N_A} \right) \quad (\text{III. 13})$$

où D_n et D_p sont respectivement les coefficients de diffusion des porteurs minoritaires dans les matériaux n et p ; n_i la concentration intrinsèque ; L_n et L_p les longueurs de

Chapitre III : Principe de fonctionnement des cellules solaires

diffusion des minoritaires dans les régions n et p ; N_A et N_D les concentrations de dopage dans les régions P et N.

III.4.4.2 Sous Ensoleillement

La caractérisation d'une cellule solaire sous éclaircissement se fait selon deux cas, soit le cas idéal (pertes négligeables) ou le cas réel dont lequel l'effet des résistances parasites sera pris en compte.

III.4.4.2.1 Cas Idéal

Quand une cellule solaire reçoit un flux lumineux, un certain nombre de photon transportant une quantité d'énergie qui va engendrer la création d'un photo-courant à ses bornes, ce photo-courant généré est proportionnel au flux lumineux. La caractéristique (J-V) correspondante au cas idéal est représentée par l'équation III.14. Ou le premier terme représente le courant sous obscurité (J_{Dark}) et le deuxième terme J_{ph} représente le courant photo-généré.

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{Ak_B T}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (\text{III. 14})$$

La figure III.9 représente le schéma équivalent de la cellule solaire.

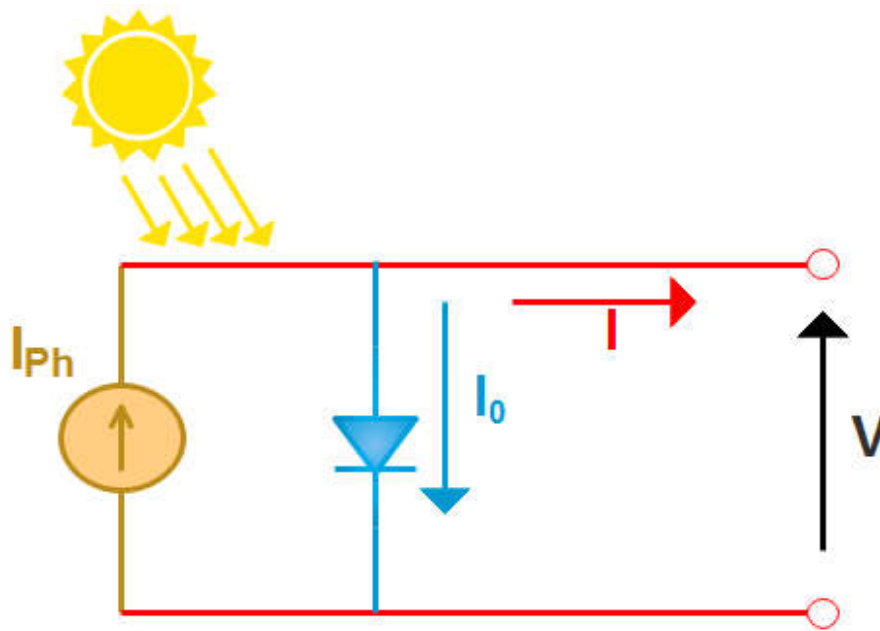


Figure III. 9 : Schéma équivalent d'une cellule solaire dans le cas idéal.

III.4.4.2.2 Cas Réel

Le cas réel de la cellule solaire en fonctionnement peut se référer à un générateur de courant avec une diode en parallèle. Cette dernière représente le comportement de la cellule en obscurité (jonction PN), en ajoutant les deux résistances parasites série R_s et parallèle R_{sh} pour assimiler les pertes dans la cellule.

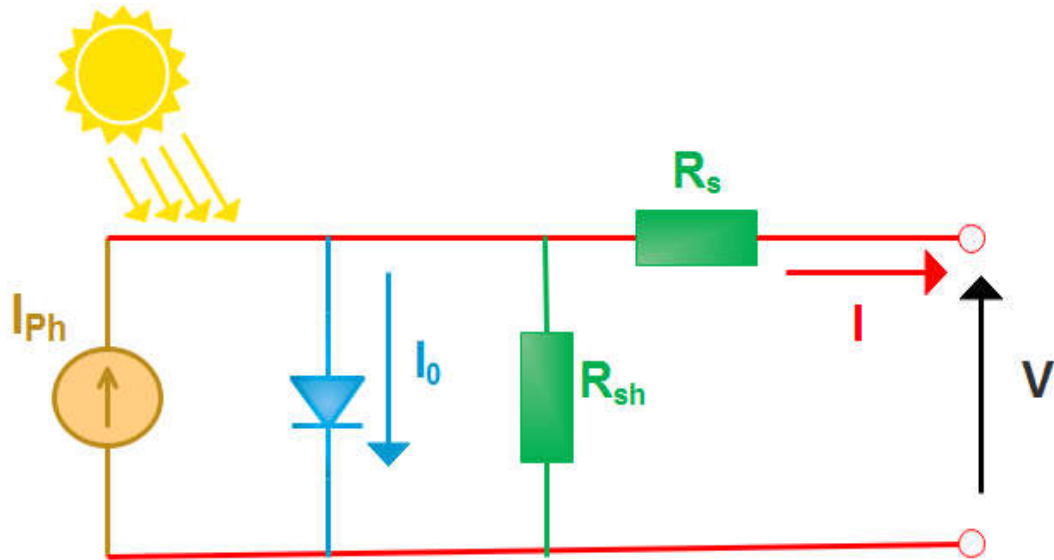


Figure III. 10 : Schéma équivalent d'une cellule solaire dans le cas réel.

Le schéma de la Figure III.10 est représenté mathématiquement par l'équation III.15

$$J = J_{ph} - J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + JR_s)}{Ak_B T} \right) - 1 \right] - \left(\frac{V + JR_s}{R_{sh}} \right) \quad (\text{III. 15})$$

III.4.5 Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire

Le comportement de la cellule solaire est caractérisé à travers les quatre paramètres électriques (J_{sc} , V_{oc} , FF, η) ou J_{sc} représente la densité du courant de court-circuit, J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} , FF le facteur de remplissage (forme) et η le rendement de conversion de la cellule solaire. La Figure III.11 illustre la caractéristique $J(V)$ d'une cellule solaire en obscurité et sous ensoleillement en présentant tous les paramètres électriques.

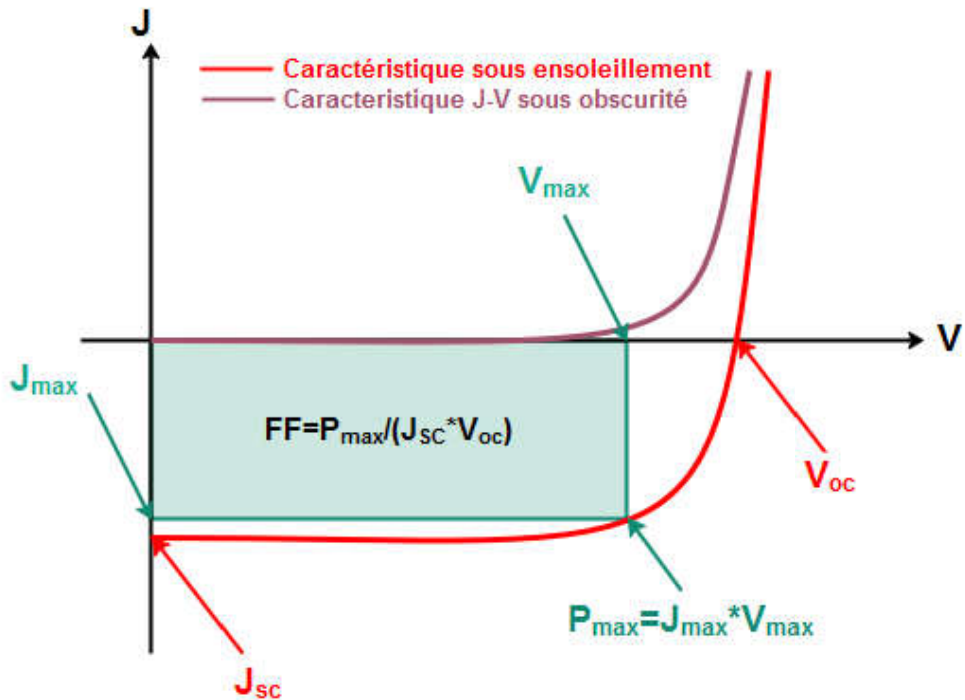


Figure III. 11 : Caractéristique $J(V)$ d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous ensoleillement.

III.4.5.1 Densité du courant de court-circuit (J_{sc})

J_{sc} correspond à la densité du courant avec une tension nulle aux bornes de la cellule solaire ($V=0$), A partir du spectre solaire et en suivant l'équation III.16 [4], [5] on peut calculer la valeur de la densité du courant de court-circuit.

En prenant le cas idéal ou $R_s = 0$ et $R_{sh} = \infty$, la densité de courant de court-circuit varie proportionnellement avec l'éclairement [6], [7].

$$J_{sc} = q \int F(\lambda) \{1 - R(\lambda)\} IQE(\lambda) d\lambda \quad (\text{III. 16})$$

Où $F(\lambda)$ est la densité du flux incident sur une unité de surface par unité de temps, $R(\lambda)$ est le coefficient de réflexion et IQE est le rendement quantique interne de la cellule solaire.

III.4.5.2 Tension en circuit ouvert V_{oc}

Le premier paramètre caractéristique d'une cellule photovoltaïque est la tension en circuit ouvert V_{oc} . La tension V_{oc} est définie comme la tension maximale que peut générer la cellule. Celle-ci se mesure lorsque le courant est nul. L'équation III.17 décrivant la tension V_{oc} peut être déduire de l'équation III.14.

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (\text{III. 17})$$

III.4.5.3 Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme permet de qualifier la qualité de la cellule solaire, il est calculé à partir de la formule III.18. Le facteur de forme représente le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule sur le produit de $V_{oc} \times J_{sc}$. Ce rapport doit avoir une valeur la plus proche possible de 1 (100%).

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (\text{III. 18})$$

III.4.5.4 Rendement photovoltaïque (η)

A partir de des paramètres V_{oc} , J_{sc} et FF, il est possible de déterminer le rendement de la cellule. C'est le paramètre le plus important car il permet d'évaluer les performances de la cellule PV. Le rendement exprime le rapport entre la puissance générée par la cellule (P_{out}) et la puissance incidente (P_{in}) du rayonnement lumineux éclairant la cellule dans les applications terrestres le spectre solaire AM1.5 (1000 W/m²) ou spatiale AM0 (1376 W/m²). Il se calcule selon la formule suivante (III.19) :

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (\text{III. 19})$$

III.4.5.5 Rendement quantique de la cellule QE

Le rendement quantique définit la probabilité d'un transfert énergétique à partir d'un photon incident à un électron du cristal, ce paramètre décrit la qualité et quantité de la conversion photovoltaïque dans la cellule solaire. Car il permet en premier lieu de mesurer le rapport entre les électrons générés et les photons incidents et en deuxième lieu, la quantification des pertes dans la cellule solaire afin d'interpréter les résultats pour améliorer le rendement de la conversion [8], [9].

$$QE = \frac{\Delta J/q}{\phi} = \frac{\text{paires (electron-trou) collectees}}{\text{photons incidents}} \quad (\text{III. 20})$$

Chapitre III : Principe de fonctionnement des cellules solaires

Parmi les propriétés des matériaux qui affectent le rendement quantique, le coefficient d'absorption, la profondeur de la jonction, l'épaisseur de la zone de charge de déplétion, la durée de vie des porteurs et leur mobilité, la recombinaison en surface, nombre des couches formant le dispositif [8], [9]. La figure III.12 [10] illustre les différents types de pertes affectant le rendement quantique.

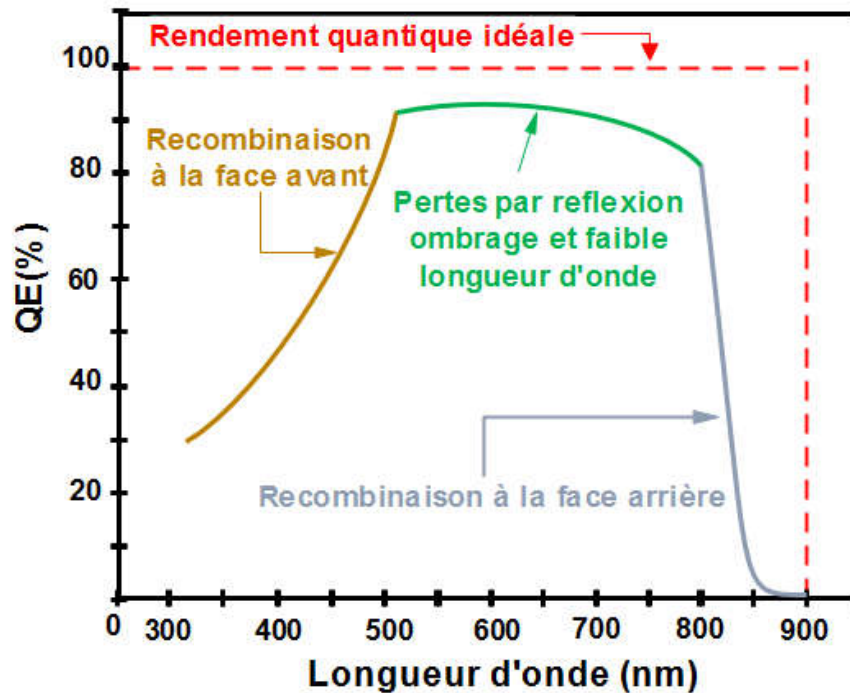


Figure III. 12 : Rendement quantique externe de la cellule solaire et les différents types de perte [10].

III.4.6 Pertes intrinsèques

Les pertes intrinsèques sont généralement dues aux phénomènes suivants :

- ✓ La thermalisation pour les photons incidents ayant une énergie supérieure à celle du gap (E_g) : $E_g < E_{ph}$.
- ✓ La transparence de la cellule pour les photons incidents ayant une énergie inférieure à celle du gap (E_g) : $E_{ph} < E_g$.
- ✓ La recombinaison radiative dans la cellule.

La figure III.13 présente les différentes sources de perte optique et électrique.

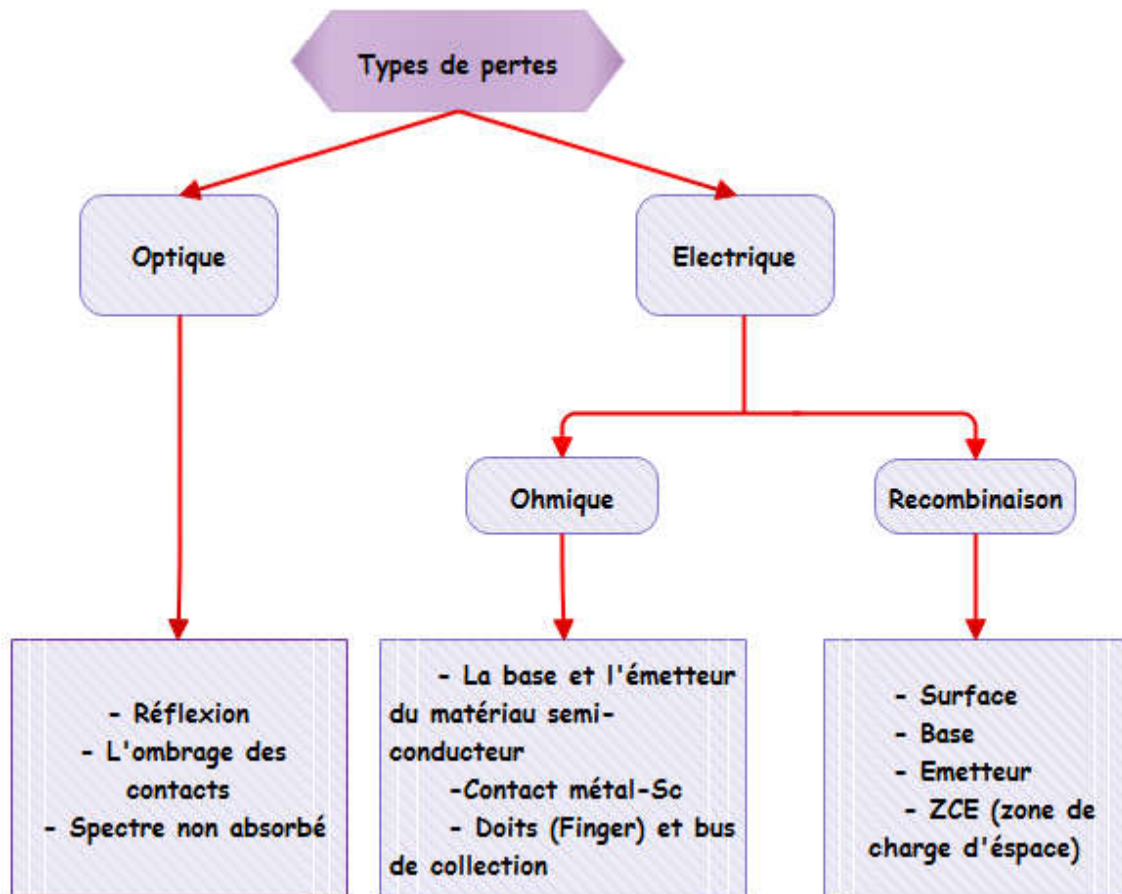


Figure III. 13: Différents pertes optiques et électriques existant dans une cellule solaire[10].

III.4.7 Résistances parasites

Une cellule photovoltaïque n'est jamais parfaite et cela par la présence des résistances parasites illustrées dans la figure III.10, car elles dissipent une partie de la puissance photo-générée par la cellule solaire sous forme de pertes électriques, leur effet dépend de la géométrie de la cellule et de la technologie de fabrication.

III.4.7.1 Résistance Série

La résistance série (R_s) qui traduit la résistance aux interfaces causée par l'impédance des électrodes (métallisation de grille et de la face arrière), et le dopage insuffisant dans les régions quasiment neutre (Emetteur et Base). Cette résistance doit donc être la plus faible possible (inférieure à 1Ω) [11] car elle influe sur le facteur de forme (FF). L'impact de la résistance série sur la caractéristique J-V est illustrée dans la Figure III.14 ou on peut noter que la résistance R_s diminue le courant de court-circuit J_{sc} , ce qui rend l'épaisseur de l'émetteur et la surface du contact metal-semiconducteur des points essentiels pour l'optimisation du rendement de la cellule.

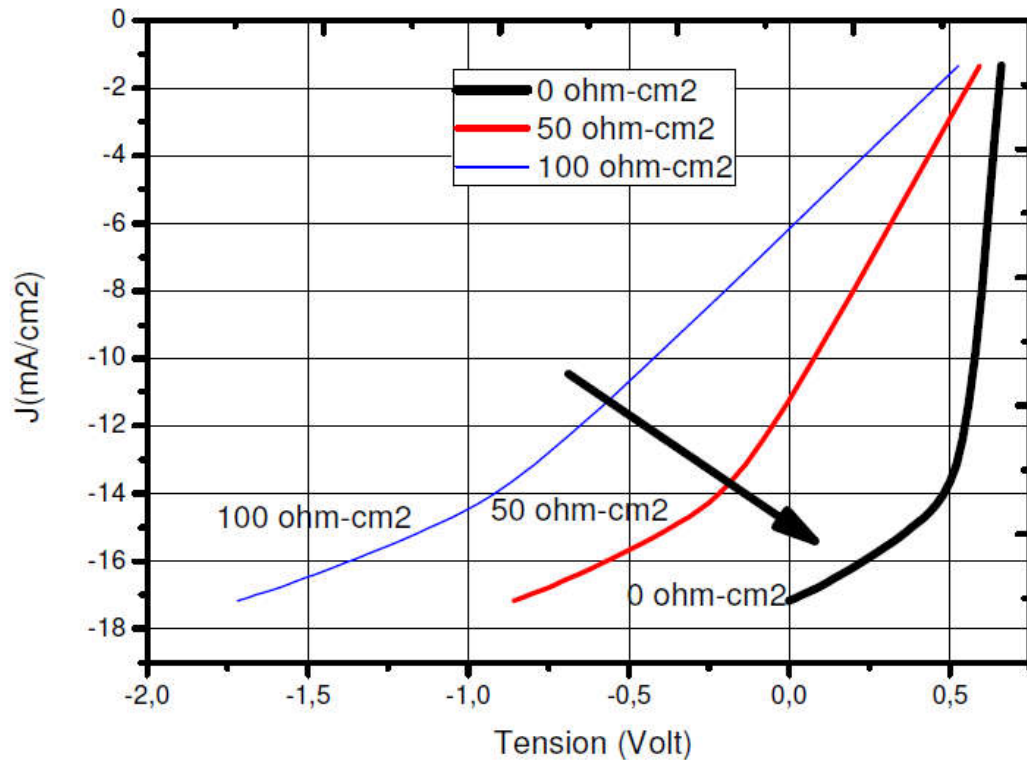


Figure III. 14 : L'effet de la résistance série sur la caractéristique J-V, simulation SCAPS-1D [8].

III.4.7.2 Résistance shunt

Les facteurs gérant la résistance parallèle (shunt) sont globalement :

- ✓ Les défauts de fabrication tel que la diffusion des contacts dans les matériaux composant la jonction PN [12].
- ✓ La diminution de l'épaisseur de la cellule dans la filière couche mince[12].

Pour avoir une bonne fonctionnalité de la cellule solaire la résistance shunt doit-être supérieure à $10^4 \Omega$ [8].

III.4.8 Recombinaison

Un phénomène de recombinaison donné est caractérisé par un taux de recombinaisons R , correspondant à un nombre de recombinaisons par unité de temps et par unité de valeur de matériau semi-conducteur. Il existe trois types principaux de mécanismes: l'effet Auger, la recombinaison radiative (Band à Band) et la recombinaison assistée par un piège dans la bande interdite appelée aussi recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH).

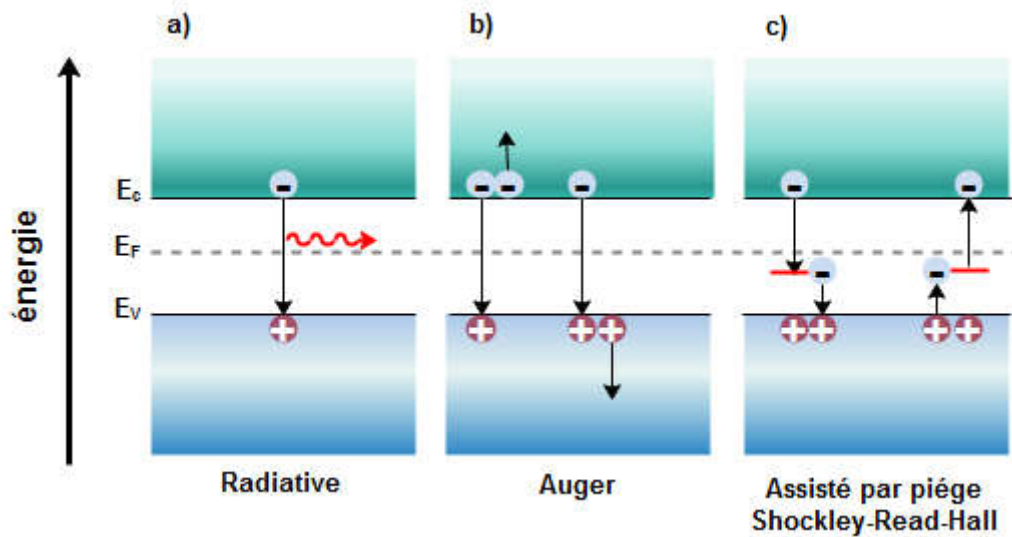


Figure III. 15 : Principaux mécanismes de recombinaison dans un semi-conducteur (a) radiative, (b) Auger et (c) SRH.

III.4.8.1 Recombinaison radiative

Les semi-conducteurs à gap direct englobent généralement ce type de recombinaison qui est le mécanisme inverse de l'absorption optique ou un électron de la bande de conduction se combine avec un trou dans la bande de valence en émettant un photon qui possède une énergie équivalente à celle du gap de la bande interdite du matériau. Ce mécanisme se caractérise par la courte durée de vie des porteurs de charge.

III.4.8.2 Recombinaison indirecte (assistée par piège)

Contrairement au premier phénomène, ce type de recombinaison se produit dans les semi-conducteurs à gap indirect. La recombinaison assistée par un piège dans la bande interdite appelée aussi recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) provient des impuretés ou de la structure du réseau. La position la plus efficace pour les pièges pour permettre cette transition sera située en milieu de bande interdite. Le taux de recombinaison-génération résultant R , peut être donné par l'équation III.21 et la densité des porteurs libres est donnée par l'équation III.22 [8]:

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{SRH,n} \left(p + n_i e^{\left(\frac{E_R - E_{Fi}}{kT} \right)} \right) + \tau_{SRH,p} \left(n + n_i e^{\left(\frac{E_R - E_{Fi}}{kT} \right)} \right)} \quad (III. 21)$$

$$U_{SRH} = \frac{\sigma_p \sigma_n V_{th} N_t (pn - n_i^2)}{\tau_{SRH,n} \left(p + n_i e^{\left(\frac{E_R - E_{Fi}}{kT} \right)} \right) + \tau_{SRH,p} \left(n + n_i e^{\left(\frac{E_R - E_{Fi}}{kT} \right)} \right)} \quad (III. 22)$$

Chapitre III : Principe de fonctionnement des cellules solaires

Avec :

$\tau_{SRH,n}$, $\tau_{SRH,p}$: sont respectivement les durées de vie d'électrons et des trous.

n_i : la concentration intrinsèque

E_R : l'énergie associée aux centres piège.

N_t : la concentration des défauts

σ_p , σ_n : les sections efficaces de capture par le trou et l'électron

V_{th} : la vitesse thermique

E_i : le niveau de Fermi intrinsèque

U_{SRH} : les porteurs libres ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

III.4.8.3 Recombinaison Auger

Ce phénomène est apparait en présence d'une forte concentration de porteurs libres, comme dans les semi-conducteurs à gap indirect [8]. L'énergie émis pendant cette recombinaison pousse un électron à un niveau supérieur de la bande de conduction, ou un trou vers un niveau plus profond de la bande de valence.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini des notions fondamentales qui sont importantes sur l'effet photovoltaïque. Ensuite nous avons présenté une description du fonctionnement de la cellule solaire décrivant les différents paramètres de cette dernière. Finalement, nous avons établis les différents phénomènes agissant sur le rendement de la cellule solaire tel que les pertes (optiques et électrique), la recombinaison et les résistances parasites.

Bibliographie

- [1] W. El-Huni, "Modélisation de cellules solaires multi-tandem bas coût et très haut rendement à base de nitrures des éléments III-V," PhD Thesis, Université Paris-Saclay, 2016.
- [2] A. Rockett, *The materials science of semiconductors*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [3] J. Nelson, *The physics of solar cells*. World Scientific Publishing Company, 2003.
- [4] H. J. Hovel, "Semiconductors and semimetals. Volume 11. Solar cells," 1975.
- [5] R. K. Willardson and A. C. Beer, *Semiconductors and semimetals*, vol. 12. Academic press, 1977.
- [6] M. A. Green, "Solar cells: operating principles, technology, and system applications," *Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, Inc.*, 1982. 288 p., 1982.
- [7] A. Kitai, *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [8] A. Mahfoud, "Modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haut rendement," PhD Thesis, 2018.
- [9] P. Würfel and U. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*. John Wiley & Sons, 2016.
- [10] A. R. Jha, *Solar cell technology and applications*. Auerbach publications, 2009.
- [11] H. Mathieu, T. Bretagnon, and P. Lefebvre, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques-Problèmes Résolus*.Dunod, 2001.
- [12] M. E. Klausmeier-Brown, "Status, prospects and economics of terrestrial single junction GaAs concentrator cells," *Solar Cells and their Applications*", *Wiley, New York*, 1995.

Chapitre VI

Modélisation et simulation

Table des matières

Table des matières	86
Table des illustrations	87
IV.1 Introduction.....	88
IV.2 Techniques de modélisation.....	88
IV.3 Logiciels de simulation les plus utilisés	89
IV.3.1 AMPS	89
IV.3.2 wxAMPS	90
IV.3.3 PC1D	90
IV.3.4 AFORS-HET	90
IV.3.5 ASA	91
IV.3.6 SILVACO	91
IV.3.7 SCAPS.....	91
IV.3.7.1 Utilisation du SCAPS.....	92
IV.3.7.2 Avantages et inconvénients du SCAPS.....	104
IV.4 Conclusion	104
Bibliographies.....	105

Table des illustrations

Figure IV. 1: Fenêtre d'exécution « Action panel » de SCAPS..... 93

Figure IV. 2:Définition du point de fonctionnement..... 94

Figure IV. 3: Choix de l'illumination..... 94

Figure IV. 4 :Panneau de définition de la structure..... 95

Figure IV. 5:Panneaux de définition des propriétés des couches..... 96

Figure IV. 6:Ajouter/ supprimer “defects”..... 96

Figure IV. 7: Panneaux de définition des propriétés par défaut..... 97

Figure IV. 8 : Processus de recombinaison a) radiative, b) Auger et c) SRH..... 98

Figure IV. 9 : Modèle de recombinaison..... 99

Figure IV. 10 : propriétés du contact..... 99

Figure IV. 11: stratégie de fonctionnement de SCAPS..... 101

Figure IV. 12:Panneau d'affichage des résultats de bande d'énergie, courant et concentration..... 102

Figure IV. 13 : Panneau I-V avec visualisation des paramètres de la cellule..... 103

Figure IV. 14: Panneau du rendement quantique..... 103

Figure IV. 15: les choix possible du panneau de rendement quantique QE..... 104

IV.1 Introduction

Les dispositifs optoélectroniques ont fait l'objet d'une attention toute particulière ces dernières années, car ils constituent des composants essentiels des systèmes électroniques et optiques, notamment le photovoltaïque. La complexité des mécanismes physiques au sein de tels dispositifs fait de la simulation numérique un outil essentiel pour l'analyse des performances et l'optimisation de la conception. Au fil des années, plusieurs outils de modélisation spécifiques aux dispositifs photovoltaïque à couches minces ont été développés. Un certain nombre de ces outils ont atteint un stade de maturité et sont disponibles pour la communauté photovoltaïque [1]. Ces outils permettent aux ingénieurs et aux scientifiques de concevoir et de comprendre des dispositifs de nanostructure de plus en plus sophistiqués. La grande variété de matériaux, de dispositifs, de mécanismes physiques et d'approches de modélisation rend souvent difficile la sélection de modèles théoriques ou de logiciels appropriés.

IV.2 Techniques de modélisation

En modélisation numérique, il a été difficile de discrétiser un dispositif au moyen d'une grille « grid » (en 2D) ou d'un maillage « mesh » (en 3D). Un maillage avec une concentration de points uniformément élevée ne peut pas être traité car il contiendrait des millions de points de maillage. Donc, il est nécessaire de choisir un maillage dense dans les régions où l'ensemble des variables d'entrée et de sortie change à des distances faibles ; dans les autres régions, un maillage plus grossier suffit. Un bon choix de la grille détermine si les algorithmes numériques appliqués convergent rapidement et vers une solution correcte ou non [2], [3]. Pour modéliser précisément les propriétés électriques de sorties dans la plupart des types de cellules solaire, il suffit de résoudre les équations de base des semi-conducteurs [4] avec l'approximation dérive-diffusion:

- Equation de poisson :

$$-\nabla E = \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \Psi) = -q(p - n + N_D^+ - N_A^-) \quad (\text{IV.1})$$

- Equations de continuité :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n + G - R_n \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \nabla \cdot J_p + G - R_p \quad (\text{IV.3})$$

- Equations de derive-diffusion:

$$J_n = -q\mu_n n \nabla \Psi + qD_n \nabla n \quad (\text{IV.4})$$

$$J_p = -q\mu_p p \nabla \Psi + qD_p \nabla p \quad (\text{IV.5})$$

IV.3 Logiciels de simulation les plus utilisés

La simulation numérique est une technique permettant d'étudier et d'analyser le comportement d'un dispositif réel. Une simulation est basée sur un modèle mathématique qui décrit le système. La simulation numérique s'est révélée au fil des années un outil fiable et indispensable pour étudier et comprendre les propriétés des cellules solaires, telles que les propriétés optiques, électriques et mécaniques [1]. Il contribue également à réduire les coûts de traitement et le temps consacré à la fabrication de la cellule solaire en fournissant des informations utiles sur la manière de faire varier les paramètres de production pour améliorer les performances de la cellule [5].

Durant ces dernières années de nombreux simulateurs solaires ont été développés dans le but de modéliser et simuler les cellules solaires. On peut citer comme suite les programmes de simulation numériques tels que : AMPS, wxAMPS, PC1D, AFORS-HET, ASA, SILVACO, SCAPS. Avec l'évolution de ces modèles numériques, les mécanismes des cellules solaires ont été mieux compris, ce qui a contribué à son tour au développement de la cellule en vue d'améliorer le rendement et les performances.

IV.3.1 AMPS

AMPS (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures) est un logiciel physique à une seule dimension (1D) développée par le professeur Stephen Fonash [6] et plusieurs de ses étudiants de l'université de Pennsylvanie. AMPS est un outil informatique pour l'analyse physique et la conception de dispositifs à deux terminaux (deux électrodes) y compris les cellules solaires.

IV.3.2 wxAMPS

wxAMPS est un logiciel conçu par l'université de l'Illinois (US) en collaboration avec l'université de Nankai (Chine) [7]. Son interface multiplateforme permet une saisie rapide des données et une visualisation améliorée. En plus du noyau AMPS initial, wxAMPS contient deux modèles d'effet tunnel et un algorithme qui combine les méthodes de Newton et Gummel et qui offre la possibilité d'introduire un nombre illimité de couche. L'ajout du modèle à effet tunnel assisté par piège permet une simulation plus précise des cellules solaire multi-jonctions [2].

IV.3.3 PC1D

PC1D est un programme couramment utilisé, développé pour Sandia National Labs9 par Basore et ses collègue puis développée par la suite par UNSW en Australie [1]. Son succès repose sur sa vitesse d'exécution, son interface, et ses mises à jour continues des dernières cellules solaires. Utiliser pour simuler les performances des nouveaux dispositifs et permettre aux utilisateurs de mieux comprendre la physique de ces dispositifs [8].

PC1D se limite à la simulation unidimensionnelle, c'est pour cette raison qu'il a été développé un programme de dispositifs de cellules solaires à référentielle circulaire PC2D pour simuler les cellules solaires au silicium. Il modélise les effets 2D dans un tableur Microsoft Excel, les équations de dérive-diffusion des semi-conducteurs sont implémentés à l'aide de solution itérative des formules de cellule solaire contenant un référentielle circulaire [9].

IV.3.4 AFORS-HET

AFORS-HET (automate pour la simulation d'hétéro-structures) est un programme numérique à une seule dimension permettant de modéliser des cellules solaires multicouches homo ou hétérojonction, ainsi que certaines méthodes de caractérisation courantes des cellules solaires [10]. Diverses techniques de caractérisation courantes ont été implémenté dans le programme, telles que la caractéristique courant-tension (IV), le rendement quantique interne (IQE : internal), l'impédance, la capacité (CV, CT), la photo-tension statique de surface (SPV : static surface photovoltage), le courant induit par faisceau d'électrons (EBIC) et photoluminescence (PL). Une interface conviviale permet d'effectuer facilement des variations de paramètres, de visualiser et de comparer les simulations effectuées [2]. La

modélisation des porteurs de charge à travers la barrière tunnel a été ajoutée au simulateur numérique AFORS-HET, ce qui permet de calculer le courant tunnel [11].

IV.3.5 ASA

ASA (Advanced Semi-conductor Analysis) a été développé par le groupe du professeur Miro Zeman de l'Université technique de Delft aux Pays-Bas en tant que logiciel de simulation optimisé pour les cellules solaires au silicium amorphe [12]. ASA peut simuler à la fois le taux de génération par résolution spatiale d'un formalisme de matrice de transfert et le transport électrique et la recombinaison de charges dans un système multicouche avec une distribution de défauts de sous-gap. Ce logiciel fonctionne en exécutant des scripts contenant les paramètres d'entrée. Il est donc possible de modifier les variables dans ces scripts en utilisant des langages de programmation externes ou des logiciels tels que Matlab et donc de contrôler l'ensemble du logiciel via des scripts externes. Cette flexibilité permet l'utilisation de ce logiciel de manière innovante [13].

IV.3.6 SILVACO

SILVACO (Silicon Valley Corporation) est une société internationale Américaine ayant son siège à Santa Clara en Californie. Fondée en 1984 par *Dr. Ivan Pesic* [14]. SILVACO est un simulateur qui permet de concevoir et prévoir les performances des dispositifs à semi-conducteur. Son entrée dans la technologie TCAD en 1989 et l'avancé du département des dispositifs physiques de l'université de Stanford, ont fait naître deux modules SILVACO : « Athena » simulateur 2D de procédés technologiques qui permet de développer et optimiser des processus de fabrication de semi-conducteur (les différentes étapes effectuées en Salle Blanche) et fournir une plate-forme pour simuler l'implantation ionique, la diffusion, gravure, le dépôt, la lithographie et l'oxydation des matériaux semi-conducteurs et « Atlas » simulateur physique de dispositifs à semi-conducteur 2D ou 3D qui permet de simuler le comportement électrique (statique ou dynamique) de structures spécifiées des dispositifs à semi-conducteur [15].

IV.3.7 SCAPS

SCAPS « Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension » est un programme de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé à l'Université de Gent en Belgique par l'équipe de chercheurs (Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen

Decock, Johan Verschraegen, Stefaan Degraeve) pour simuler les caractéristiques électriques des dispositifs photoniques tels que les cellules solaires à couches minces [16]–[21].

En premier temps, le SCAPS a été développé pour modéliser des systèmes photovoltaïques comprenant des semi-conducteurs CuInSe_2 et de CdTe . Par la suite, ce programme a été élargi pour d'autres cellules telles que cellules cristallines (Si et GaAs) et cellules amorphes (a-Si et Si micro-morphe). Il permet ainsi de simuler des cellules solaires constituées au maximum de sept couches ayant chacune des propriétés différentes tel-que le profil de dopage, l'épaisseur, la distribution énergétique des niveaux donneurs ou accepteurs, l'absorption optique ...etc. Il calcule les bandes d'énergie, les concentrations et les courants, les caractéristiques J-V, les caractéristiques alternatives (C et G en fonction de V et / ou de f), la réponse spectrale (QE). Depuis la version 2.8, SCAPS a été adapté également pour les cellules solaires graduées [18].

IV.3.7.1 Utilisation du SCAPS

Le programme est organisé en plusieurs panneaux dans lesquels l'utilisateur peut définir les paramètres ou dans lesquels les résultats sont calculés [22]. SCAPS analyse la physique du modèle et explique les profils de recombinaison, la distribution du champ électrique, le mécanisme de transport de la porteuse et les densités de courant individuelles. Le SCAPS possède trois grandes fenêtres :

IV.3.7.1.1 Fenêtre d'exécution (Action Panel)

La fenêtre d'exécution « Action panel » de SCAPS est accessible dès le démarrage du logiciel. Elle est constituée de différent bloc comme le montre la figure VI.1 :

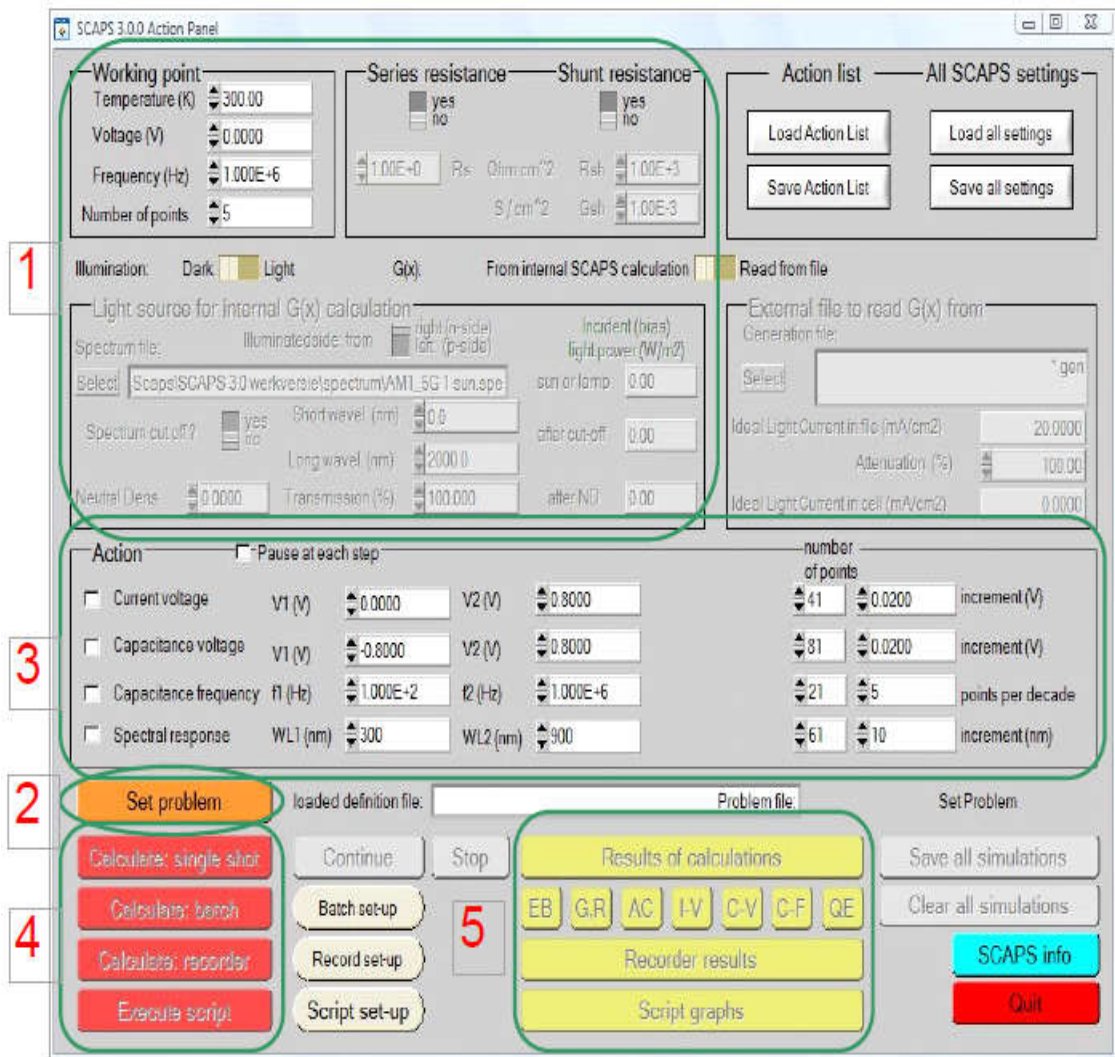


Figure IV. 1: Fenêtre d'exécution « Action panel » de SCAPS.

- ✓ Bloc1 : permet la spécification des conditions de simulation :
 - Spécification du point de fonctionnement (température, tension, fréquence).
 - Condition d'illumination.
 - Résistance.
- ✓ Bloc2 : permet de définir le problème : spécification de la géométrie, des matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire.
- ✓ Bloc3 : permet de sélectionner les grandeurs à simuler à savoir : la caractéristique I-V, la capacité – voltage, la capacité-fréquence et la réponse spectrale.
- ✓ Bloc4 : permet de lancer les calculs.
- ✓ Bloc5 : permet une visualisation des résultats.

IV.3.7.1.2 Définir le point de fonctionnement

Le point de fonctionnement spécifie les paramètres qui ne sont pas modifiés dans une mesure de simulation et qui sont importants pour cette mesure.

- la température T: importante pour toutes les mesures. Note: dans SCAPS, seulement NC (T), NV (T), les vitesses thermiques, la tension thermique kT et toutes leurs dérivés sont les seules variables qui ont une dépendance explicite de la température; vous devez entrer pour chaque T les paramètres de matériaux correspondants.
- la tension V: est éliminée dans les simulations I-V et C-V. C'est la tension de polarisation continue dans la simulation C-f et dans la simulation QE (λ). SCAPS commence toujours à 0 V et passe à la tension du point de fonctionnement en un nombre de pas que vous devez spécifier (number of point).
- La fréquence f: est ignorée dans les simulations I-V, QE (λ) et C-f. C'est la fréquence à laquelle la mesure C-V est simulée.

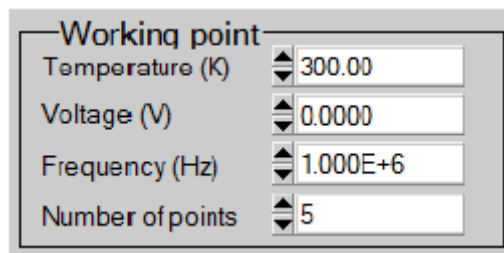


Figure IV. 2: Définition du point de fonctionnement.

- L'éclairement (illumination): est utilisé pour toutes les mesures. Pour la mesure QE (λ), il détermine les conditions de lumière de polarisation. Les réglages de base sont les suivants : sombre ou clair, choix du côté éclairé, choix du spectre. Une illumination à un soleil (= 1000 W/m^2) avec le spectre global de la masse d'air 1,5 est le paramètre par défaut, mais vous disposez d'un large choix de lumière monochromatique et de spectres pour vos simulations spécialisées. Si vous disposez d'un simulateur optique, vous pouvez immédiatement charger un profil de génération au lieu d'utiliser un spectre.

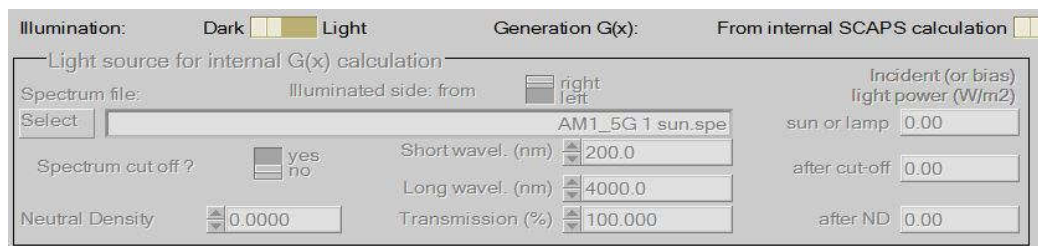


Figure IV. 3: Choix de l'illumination.

IV.3.7.1.3 Fenêtre de conception du dispositif (Set Problem)

Lorsque vous cliquez sur le bouton "Set Problem" dans le panneau Actions (figure IV.1 bloc 2), le panneau "Solar cell definition" s'affiche (Figure IV.4). Ce panneau permet de créer/éditer des structures de cellules solaires, d'afficher une fenêtre qui contient un grand nombre de données comme l'énergie de gap, la permittivité électrique, l'affinité, le dopage, et le type de dopage. En plus, les défauts de différents types peuvent être définis, à la fois, dans la masse de couches et aux interfaces. En considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux à savoir : le type de charge, la distribution énergétique, la propriété optique et les transitions métastables entre les niveaux, et de les sauvegarder ou de les charger à partir de fichiers de définition. Ces fichiers de définition sont des fichiers ASCII standard portant l'extension «*.def».

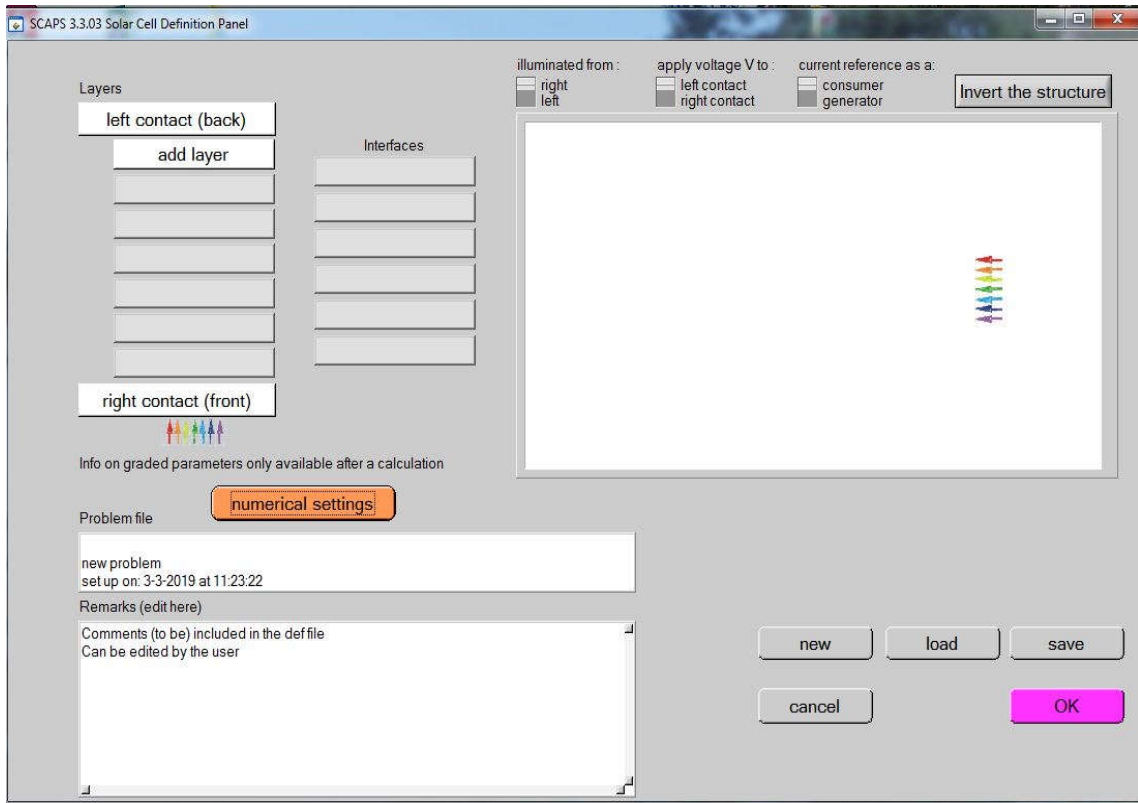


Figure IV. 4 : Panneau de définition de la structure.

Les propriétés des couches, de contact et d'interface peuvent être modifiées en cliquant sur la case appropriée, comme illustré à la figure IV.5. De la même manière, vous pouvez ajouter des couches en cliquant sur "Add layer".

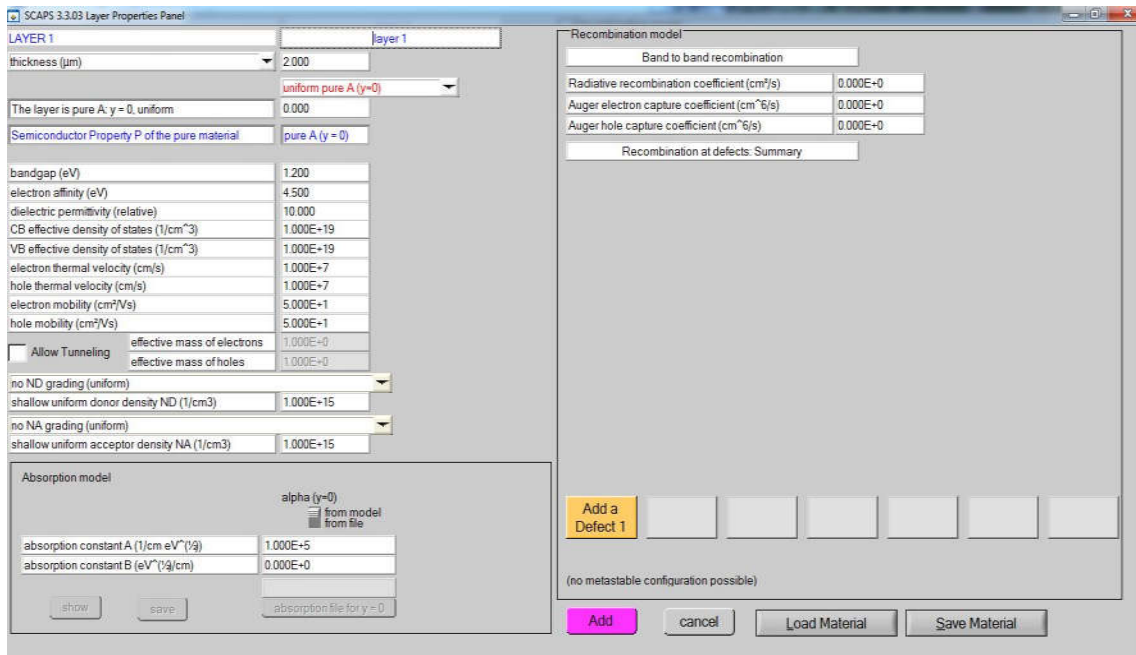


Figure IV. 5: Panneaux de définition des propriétés des couches.

a) Défaut (Defects)

Dans SCAPS, seule la référence par défaut est utilisée : tension appliquée au contact gauche, flèche de référence actuelle de gauche à droite, donnant lieu à une référence en tant que consommateur. Dans toutes les sorties (graphiques, tableaux d'affichage/enregistrement), le résultat est affiché conformément au choix de l'utilisateur en matière de référence.



Figure IV. 6: Ajouter/supprimer “defects”.

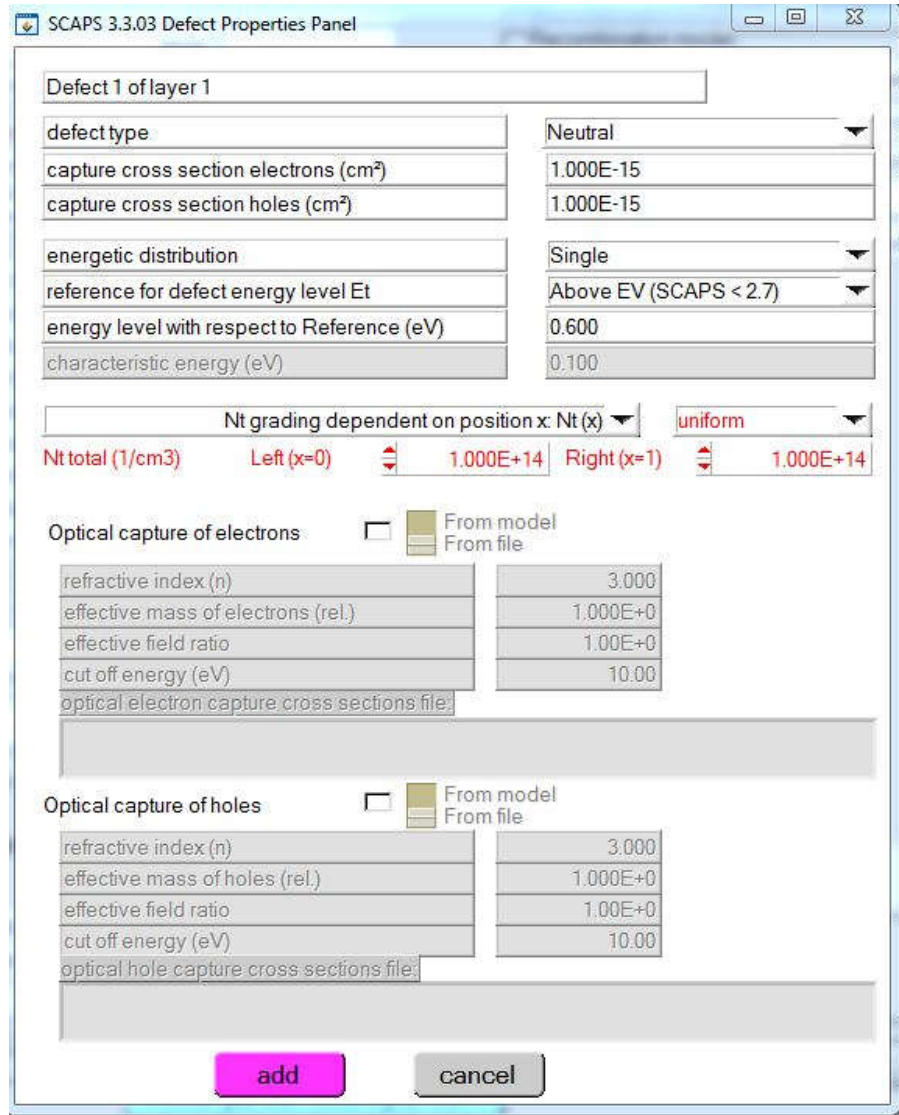


Figure IV. 7: Panneaux de définition des propriétés par défaut.

b) Mécanisme de recombinaison

Dans SCAPS, on retrouve trois types différents de processus de recombinaison : Band-à-band (radiatif), Shockley-Read-Hall (SRH) et Auger.

- Recombinaison bande à bande : est un processus inverse à celui de l'absorption de photons. Les électrons dans la bande de conduction redescendent dans la bande de valence émette un photon et se recombinent avec des trous (Figure IV.8.a). Le taux de recombinaison dans ce cas peut être exprimé par :

$$R = \gamma(np - n_i^2) \quad (IV.6)$$

- Recombinaison Auger : est un processus lors duquel une recombinaison de pair électron-trou se produit pendant la transition d'un niveau d'énergie élevé à un niveau d'énergie faible et l'énergie résultante est transmise à un troisième porteur (Figure IV.8.b). Il peut être décrit par:

$$R = (c_n^A + c_p^A)(np - n_i^2) \quad (IV.7)$$

- Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH) : également appelée recombinaison assistée par un piège (Figure IV.8.c). Elle se produit en raison de défauts ou d'impuretés dans les matériaux. Le taux de recombinaison SRH est donné par :

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_0) + \tau_n(p + p_0)} \quad (IV.8)$$

Où, R est le taux de recombinaison, γ est le coefficient de recombinaison, τ_n et τ_p sont respectivement les durée de vie des électrons et des trous. n_0 et p_0 sont respectivement les concentrations des électron et des trous à l'équilibre, c_n^A et c_p^A sont des constantes, qui peuvent être définie dans SCAPS.

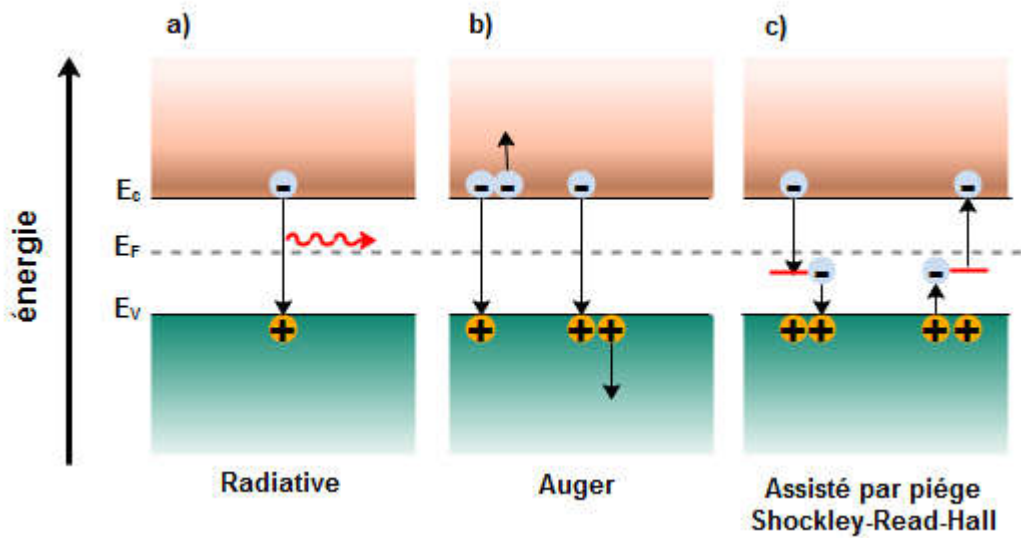


Figure IV. 8 : Processus de recombinaison a) radiative, b) Auger et c) SRH.

c) Absorption

Le coefficient d'absorption peut être défini comme le degré d'absorption d'énergie par un matériau. Il est déterminé par la nature du matériau (Figure IV.9). Dans SCAPS, le coefficient d'absorption est donné par l'équation IV.9 :

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{h\nu}\right) \sqrt{h\nu - E_{gap}} \quad (IV.9)$$

Où, A et B sont les constants d'absorption, h est la constante de Planck et ν est la vitesse de la lumière [23].

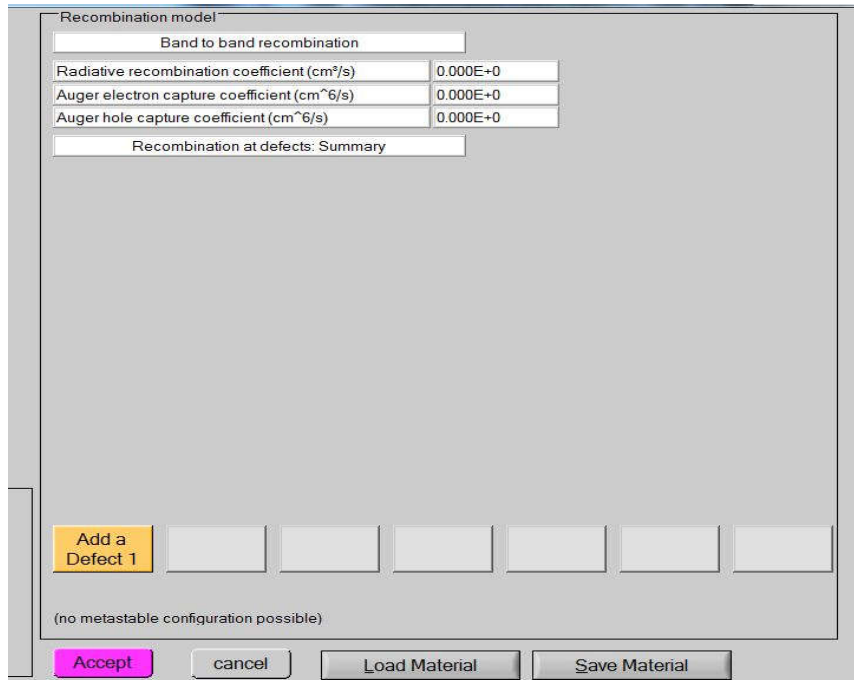


Figure IV. 9 : Modèle de recombinaison.

d) Contact

Les propriétés du contact peuvent être définies en cliquant sur le bouton de contact avant ou arrière dans le panneau de définition de cellule, ce qui ouvre le "panneau des propriétés du contact", Figure IV.10.

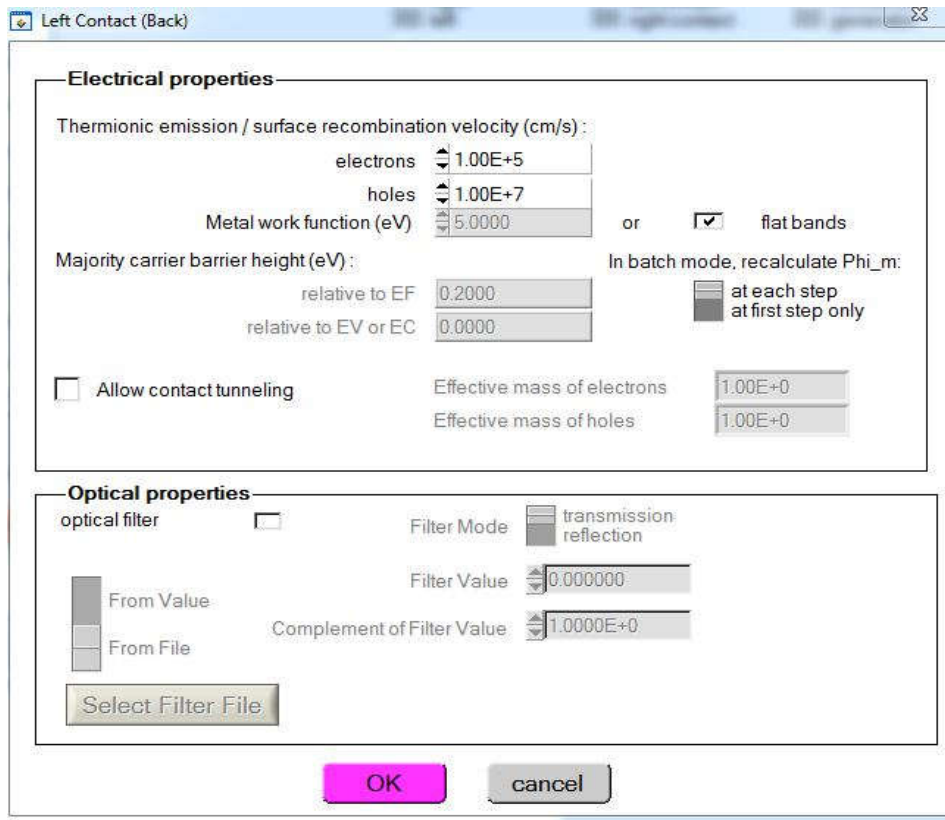


Figure IV. 10 : Propriétés du contact.

Le travail de sortie est l'énergie minimale requise pour déplacer un électron d'un solide vers le vide. La valeur du travail de sortie est utilisée pour décrire la force de l'énergie de liaison d'un électron dans les matériaux. Dans SCAPS, le travail de sortie peut être définie par l'utilisateur ou calculé à l'aide du modèle de SCAPS, comme représenté dans les équations IV.10, IV.11 et IV.12.

Contact de type-n :

$$\phi_m = \chi + k_B T \ln\left(\frac{N_c}{N_D - N_A}\right) \quad (\text{IV.10})$$

Contact de type-p :

$$\phi_m = \chi + E_{gap} - k_B T \ln\left(\frac{N_c}{N_A - N_D}\right) \quad (\text{IV.11})$$

Contact de type intrinsèque :

$$\phi_m = \chi + k_B T \ln\left(\frac{N_c}{n_i}\right) \quad (\text{IV.12})$$

Où, ϕ_m est le travail de sortie, χ est l'affinité électronique, N_c est la densité effective d'état de la bande de conduction, N_A et N_D sont la concentration de dopage des accepteurs et des donneurs et n_i est la concentration intrinsèque.

e) Théorie de fonctionnement

La théorie principale de SCAPS-1D consiste à résoudre les équations de Poisson et les équations de continuité. La figure IV.11 montre la stratégie de fonctionnement de SCAPS-1D. Chaque calcul commence au point départ et utilise l'hypothèse initiale, qui est exprimée en utilisant des niveaux de quasi-Fermi, pour obtenir la situation d'équilibre. Dans cette situation, aucun éclairage et tension ne sont appliqués. Lorsque le point de travail est défini dans un état sans éclairage, la condition d'équilibre est appliquée pour calculer la solution. Lorsqu'elle est réglée dans des conditions d'éclairage, la situation de court-circuit sera calculée et cette nouvelle valeur sera utilisée comme valeur initiale de l'étape suivante.

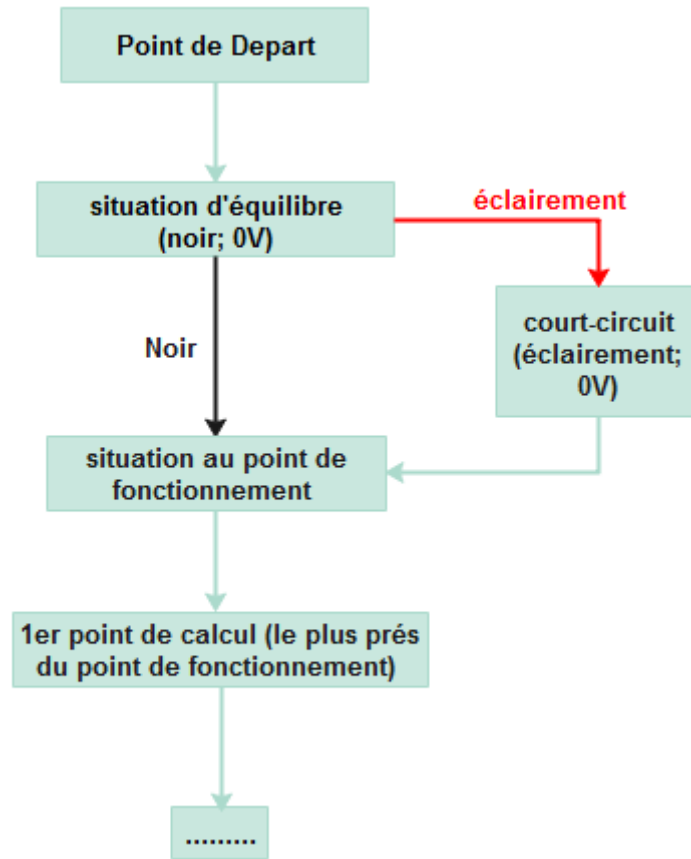


Figure IV. 11: Stratégie de fonctionnement de SCAPS.

SCAPS utilise pour la convergence un schéma d'itération de type Gummel avec l'algorithme de Mewton-Raphson pour les calculs numériques. Après avoir défini un point de calcul, SCAPS suivra l'algorithme de Newton-Raphson pour effectuer le calcul d'itération jusqu'à l'obtention de la valeur d'optimisation.

IV.3.7.1.4 Fenêtre de résultat

Cette fenêtre affiche les résultats de la simulation sous forme de graphe avec la possibilité de les sauvegarder ou exporter leurs valeurs. SCAPS est capable de calculer les bandes d'énergie, les concentrations et les courants à un point de fonctionnement donné (Figure IV.12), les caractéristiques (I-V), les caractéristiques (C-V) et (C-f), le rendement quantique (QE), et les bandes d'énergies en régime alternatif (ac-bands).

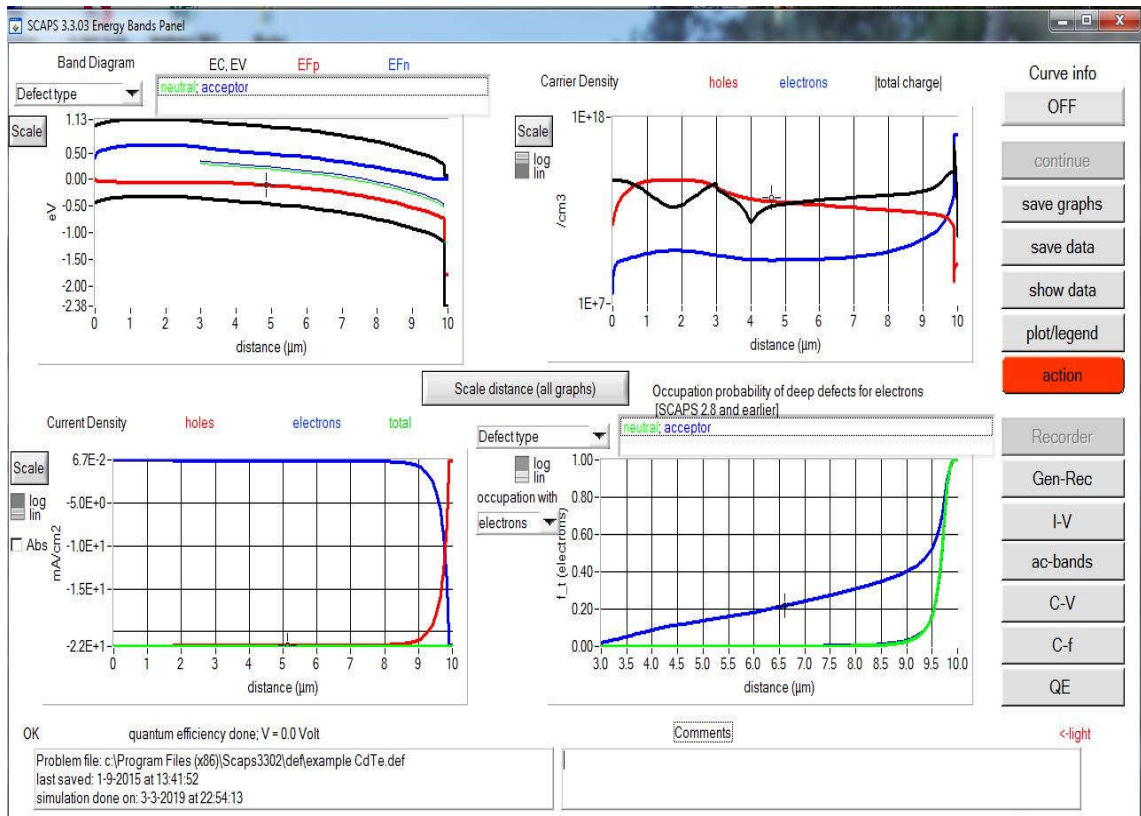


Figure IV. 12: Panneau d’affichage des résultats de bande d’énergie, courant et concentration.

a) Panneau I-V (I-V panel)

Les résultats des simulations courant-tension sont représentés sur le panneau IV « IV panel ». Le graphique de gauche affiche toutes les simulations I-V. Le graphique de droite fournit des informations détaillées sur les courants de recombinaison dans la dernière simulation. Cela permet de voir le mécanisme de recombinaison principal dans la structure pour des tensions variables. Si la simulation est effectuée sous illumination, les paramètres de la cellule solaire sont calculés et affichés (Figure IV.13).

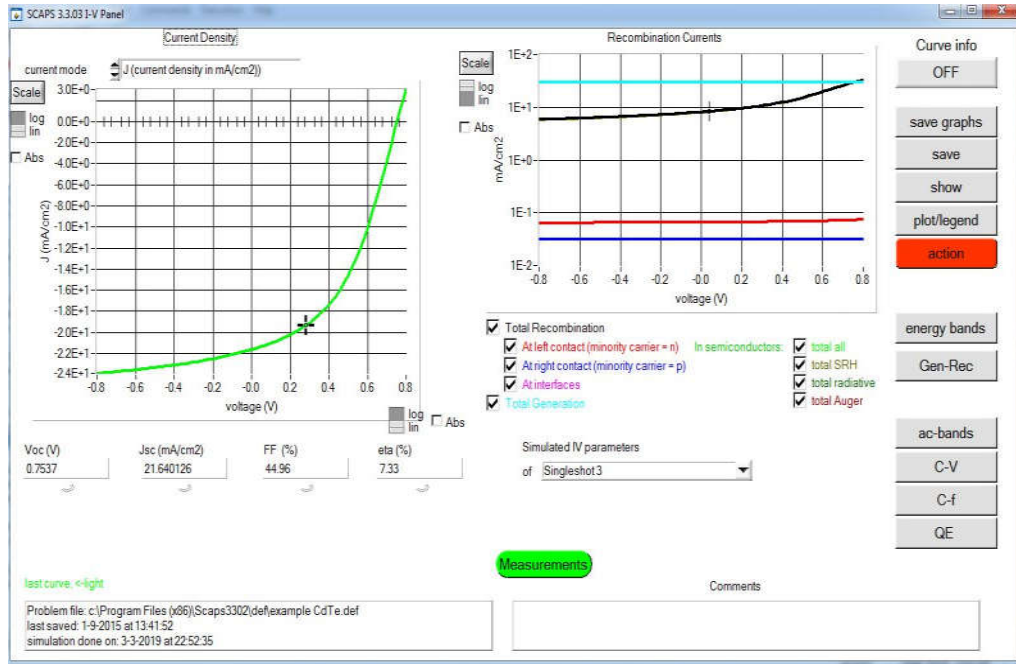


Figure IV. 13 : Panneau I-V avec visualisation des paramètres de la cellule.

b) Panneau QE (QE-panel)

Comme le montre la figure IV.14, ce panneau permet d'analyser les simulations du rendement quantique. Sur l'axe horizontal, il est possible d'afficher la longueur d'onde ou l'énergie photonique de la lumière monochrome. Sur l'axe vertical on a plusieurs possibilités (Figure IV.15).

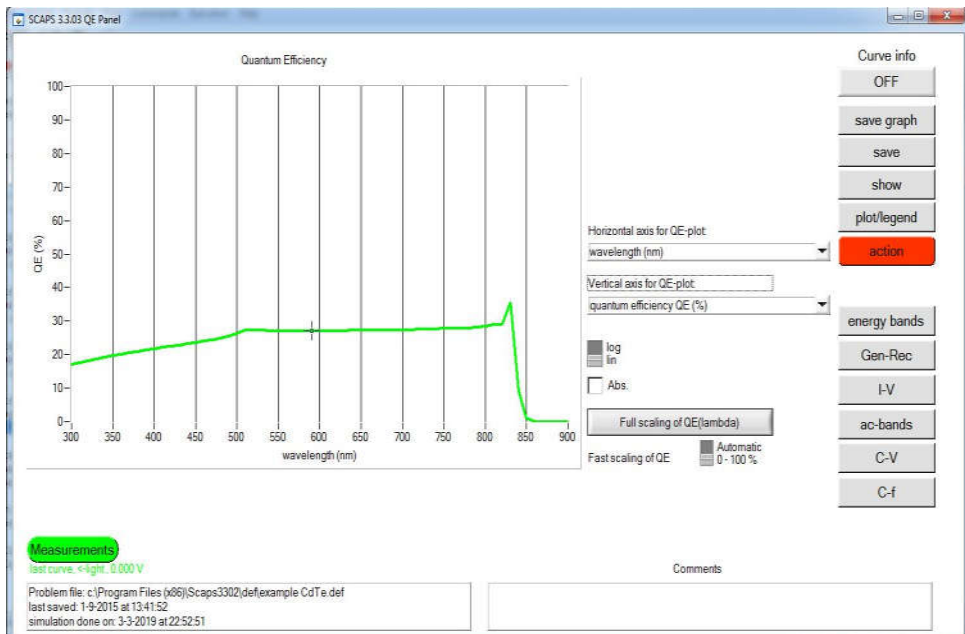


Figure IV. 14: Panneau du rendement quantique.

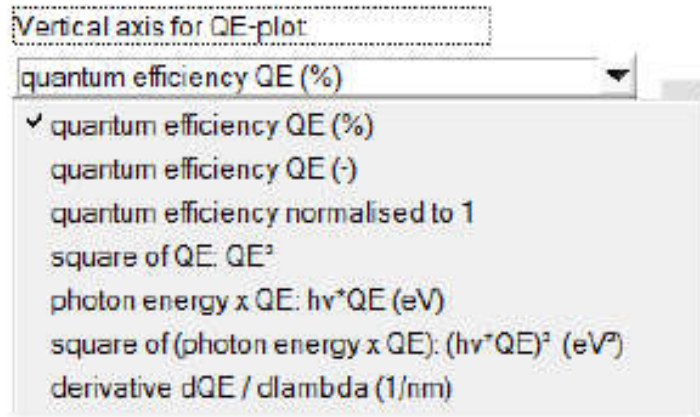


Figure IV. 15: Les choix possible du panneau de rendement quantique QE.

IV.3.7.2 Avantages et inconvénients du SCAPS

SCPAS offre plusieurs avantages : une grande vitesse d'exécution, des fichiers d'entrée accessible aux utilisateurs en format texte (donnée spectrale, paramétré de description du dispositif), la possibilité d'introduire des interfaces et la prise en compte des phénomènes de recombinaison, la possibilité d'introduire les résistances séries et parallèles et permet de visualiser les caractéristiques capacité-tension et capacité-fréquence. Néanmoins, ses inconvénients impliquent l'absence de la gestion du phénomène de réflexion aux interfaces des différentes couches constituant la cellule solaire.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le modèle de la cellule solaire afin d'optimiser les paramètres géométriques, électriques et optiques, Nous avons établi le model de calcul des courants, la génération et la recombinaison dans les différentes régions de la cellule solaire. Puis nous avons donné un aperçu sur les différents logiciels de simulation utilisés dans la conception et la simulation des cellules solaires. Enfin, nous avons terminé ce chapitre par une description détaillée du simulateur SCAPS-1D qui sera considéré comme l'outil de simulation principal dans notre travail.

Bibliographies

- [1] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave, and P. Nollet, “Modeling thin-film PV devices,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, no. 2–3, pp. 143–153, 2004.
- [2] N. Messei, “Study of the effect of grading in composition on the performance of thin film solar cells based on AlGaAs and CZTSSe, a numerical simulation approach,” 2016.
- [3] S. W. Koch, J. Hader, A. Thränhardt & J. V. Moloney (auths.), and Joachim Piprek (eds.), *Optoelectronic devices: advanced simulation and analysis*. Verlag New York: Springer, 2005.
- [4] W. Van Roosbroeck, “Theory of the flow of electrons and holes in germanium and other semiconductors,” *The Bell System Technical Journal*, vol. 29, no. 4, pp. 560–607, 1950.
- [5] T. Minemoto and M. Murata, “Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells,” *Journal of applied physics*, vol. 116, no. 5, p. 054505, 2014.
- [6] S. Fonash, *Solar cell device physics*. Elsevier, 2012.
- [7] Y. Liu, D. Heinzl, and A. Rockett, “A new solar cell simulator: WxAMPS,” in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011, pp. 002753–002756.
- [8] “<http://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/PC1D/> (11/2015).”
- [9] P. A. Basore and K. Cabanas-Holmen, “PC2D: A circular-reference spreadsheet solar cell device simulator,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 1, no. 1, pp. 72–77, 2011.
- [10] R. Stangl, C. Leendertz, and J. Haschke, “Numerical simulation of solar cells and solar cell characterization methods: the open-source on demand program AFORS-HET,” in *Solar Energy*, IntechOpen, 2010.
- [11] R. Varache, C. Leendertz, M. E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, and L. Korte, “Investigation of selective junctions using a newly developed tunnel current model for solar cell applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 141, pp. 14–23, 2015.
- [12] M. Zeman and J. Krc, “Optical and electrical modeling of thin-film silicon solar cells,” *Journal of Materials Research*, vol. 23, no. 4, pp. 889–898, 2008.

- [13] D. Beljonne and J. Cornil, *Multiscale modelling of organic and hybrid photovoltaics*, vol. 352. Springer, 2014.
- [14] Silvaco International, “VWF Interactive Tools, Device Simulation Software, Silvaco International, 2004.” 2004.
- [15] Silvaco International, “ATLAS User’s Manual, Device Simulation Software, 2004.” 2004.
- [16] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, “Modelling polycrystalline semiconductor solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 527–532, 2000.
- [17] K. Decock, S. Khelifi, and M. Burgelman, “Modelling multivalent defects in thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7481–7484, 2011.
- [18] M. Burgelman and J. Marlein, “Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS,” in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia*, 2008, pp. 2151–2155.
- [19] J. Verschraegen and M. Burgelman, “Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6276–6279, 2007.
- [20] S. Degrave, M. Burgelman, and P. Nollet, “Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in scaps version 2.3,” in *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of*, 2003, vol. 1, pp. 487–490.
- [21] A. Niemegeers and M. Burgelman, “Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells,” in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1996*, 1996, pp. 901–904.
- [22] M. Burgelman, K. Decock, A. Niemegeers, J. Verschraegen, and S. Degrave, *SCAPS manual*. February, 2016.
- [23] W. S. Yang *et al.*, “Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells,” *Science*, vol. 356, no. 6345, pp. 1376–1379, 2017.

Chapitre V
Résultats et interprétations

Chapitre V: Résultats et interprétations

Table des matières

Table des illustrations	109
V.1 Introduction.....	111
V.2 Amélioration de la performance des cellules solaires CIGS et CZTSSe.....	111
V.2.1 Effet de l'épaisseur sur les performances des Chalcopyrites et les Kesterite.	112
V.2.2 Effet de la température sur les performances des Chalcopyrites et les kesterite	115
V.2.3 L'étude les performances des Chalcopyrites et les Kesteriteavec des couches fines de Si ou de GaAs.....	116
V.2.4 Effet des résistances sur les performances des Chalcopyrites et les Kesterite	120
V.3 Cellules solairespérovskites.....	121
V.3.1 Description des cellules solaire pérovskiteà base de Ge.....	121
V.3.2 Optimisation de la structure des cellules solairespérovskites à base de Ge...	124
V.3.3 Influence de la concentration des défauts N_t sur les performances des cellules solaires pérovskitesà base de Ge.....	127
V.3.4 Influence de la mobilité des Trous (μ_p) sur les performances des cellules solaires pérovskitesà base de Ge.....	128
V.3.5 Influence de la concentration des porteurs de sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge.....	130
V.3.6 Influence de la concentration des porteurs de sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge.....	130
V.3.7 Influence de la température sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge.....	132
V.4 Conclusion	133
Bibliographies.....	134

Table des illustrations

Figure V. 1 : Structure de la cellule solaire au CIGS ou CZTSSe.....	112
Figure V. 2 : Simulation des performances de la cellules solaire de CIGS en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur et l'énergie de gap (a) tension de circuit ouvert V_{oc} , (b) courant de court-circuit J_{sc} , (c) facteur de forme FF et (d) rendement.	113
Figure V. 3 : Simulation des performances de la cellules solaire de CZTSSe en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur et l'énergie de gap (a) tension de circuit ouvert V_{oc} , (b) courant de court-circuit J_{sc} , (c) facteur de forme FF et (d) rendement.	114
Figure V. 4 : Effet de la température sur (a) V_{OC} (b) J_{SC} (c) FF et (d) rendement.....	115
Figure V. 5 : Structure de la cellules solaire CIGS/Si ou /GaAs et CZTSSe/Si ou /GaAs.	116
Figure V. 6 : Caractéristiques J-V simulés pour les cellules solaires de type CIGS et CZTSSe avec et sans la couche Si ou GaAs.....	118
Figure V. 7 : Courbes de simulation du rendement quantique des cellules solaires de type CIGS et CZTSSe avec et sans couche de Si ou GaAs.	118
Figure V. 8 : Evolution du rendement de la cellule en fonction de l'énergie de la bande interdite et de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS.	119
Figure V. 9 : Evolution du rendement de la cellule en fonction de l'énergie de la bande interdite et de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe.	120
Figure V. 10 : Rendement des cellules de type CIGS (a) et CZTSSe (b) en fonction des résistances série R_s et résistances Shunt R_{sh}	121
Figure V. 11 : Structure de la cellules solaire de type pérovskite.....	123
Figure V. 12 : Diagramme de niveau d'énergie des matériaux utilisés dans le cellules solaire pérovskite avec différents métaux de contact.	124
Figure V. 13 : Variation des performances de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de la couche d'absorbeur.	125
Figure V. 14 : Performances de la cellule dans l'intervalle de la densité de défauts 10^{14} - 10^{18} cm ⁻³ dans la couche d'absorbeur de pérovskite.	128
Figure V. 15 : Effet de la mobilité des trous du D-PBTTT-I ₄ sur les paramètres de la cellule.....	129
Figure V. 16 : Effet de la mobilité des trous du Cu ₂ O sur les paramètres de la cellule.	129

Chapitre V: Résultats et interprétations

Figure V. 17 : Effet de la concentration en dopants de la couche absorbeur en pérovskite sur (a) Voc et Jsc, (b) FF et rendement.	130
Figure V. 18 : Variation des paramètres de performance de la cellule avec le travail de sortie de l'électrode métallique: (a) Voc et Jsc, et (b) FF et rendement.....	131
Figure V. 19 : Variation des paramètres de performance de la cellule avec la température: (a) Voc et Jsc, et (b) FF et rendement.....	132

V.1 Introduction

L'inconvénient major qui gêne jusqu'à présent l'exploitation de l'énergie solaire photovoltaïque est le coût des panneaux solaires. C'est pourquoi, le principal objectif des chercheurs à travers le monde est d'améliorer le rendement de conversion de la cellule solaire ainsi que diminuer leur coût de fabrication. Pour cela, il sera intéressant d'utiliser un minimum de quantité du matériau absorbeur de la cellule, ce qui exige un matériau possédant un large coefficient d'absorption et une excellente mobilité des porteurs. Parmi ces absorbeurs, le CIGS est un matériau de type I-III-VI₂, de structure chalcopyrite très prometteur pour la conversion photovoltaïque, ainsi que le CZTS qui est un matériau de type I-II-IV-VI, de structure Kesterite. Ces matériaux ont l'avantage d'avoir une largeur de bande interdite ajustable, et une excellente stabilité. Le troisième matériau étudié dans cette thèse est les pérovskites qui sont les matériaux hybrides ayant une structure cristalline comprenant à la fois des composés organiques et inorganiques.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les effets majeurs qui influent sur les performances de la cellule solaire tels que la variation de l'épaisseur de la couche d'absorbeur, additionner deux couches de semi-conducteurs dans la couche de l'absorbeur, la mobilité des porteurs de charge et la température.

V.2 Amélioration de la performance des cellules solaires CIGS et CZTSSe

Les semi-conducteurs chalcopyrites et Kesterites sont devenus des matériaux prometteurs à faible coût, non toxiques et à haut rendement pour les applications photovoltaïques (PV) [1]–[3]. Des matériaux chalcopyrites (CIGS) et Kesterites (CZTSSe), ont été utilisés pour fabriquer des cellules solaires à couche mince [3]. Récemment, les technologies de cellules photovoltaïques à base de CIGS, qui servent de couche absorbante, ont atteint un rendement de conversion record de 22,6%, établissant un nouveau record mondial pour les dispositifs à couche mince [4] et dépassant de 1,3% les cellules en silicium poly-cristallin [2]. CIGS est un alliage de chalcogénure de zinc-blende ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$), obtenues par un mélange de CuInSe_2 (CIS) avec CuGaSe_2 (CGS), possédant une bande interdite directe variant de 1,04 à 1,68 eV [5]. En outre, de nouvelles cellules solaires à film mince semi-conductrices basées sur $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) ont attiré une attention considérable des chercheurs dans le domaine de la

Chapitre V: Résultats et interprétations

technologie photovoltaïque en raison de leur bande interdite appropriée variant de 1,0 à 1,5 eV, de leur coefficient d'absorption d'environ 10^4 cm^{-1} et d'éléments abondants[6]–[8]. Cependant, le meilleur rendement de la cellule est de l'ordre de 12,6%[9], [10]. Pour améliorer les propriétés de la cellule solaire CZTSSe dans les cellules solaires, il sera important de contrôler et de développer une fabrication de cellules plus optimisée [11].



Figure V. 1 : Structure de la cellule solaire au CIGS ou CZTSSe.

V.2.1 Effet de l'épaisseur sur les performances des Chalcopyrites et les Kesterite

De nombreuses études expérimentales et théoriques basées sur les semi-conducteurs à base de chalcopyrite et de Kesterite ont été réalisées afin d'améliorer les rendements de conversion[12]–[18]. Il a été démontré, par exemple, qu'une réduction de l'épaisseur des absorbants CIGS et CZTSSe pouvait permettre de réduire les coûts de fabrication des cellules solaires à couche mince et d'améliorer les rendements solaires. De ce fait, des couches minces à base de couches d'absorbants CIGS ultra-minces ont récemment été fabriquées, afin d'obtenir des rendements moyens élevés pour les cellules solaires [19].

La performance des cellules solaires dépend de la réponse du spectre solaire. L'épaisseur de la couche d'absorbeur est un paramètre important et joue un rôle essentiel dans l'optimisation des performances de la cellule solaire. Les paramètres de performance de la cellule solaire sont simulés en fonction de la bande interdite d'énergie et de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS et CZTSSe. Les courbes résultantes V_{oc} , J_{sc} , FF et du rendement sont représentées sur la Figure V.2 et Figure

Chapitre V: Résultats et interprétations

V.3. L'épaisseur de CIGS et de CZTSSe a été variée de 200 nm à 1 000 nm ainsi que l'énergie de la bande interdite (E_g) de 1,2 eV à 1,6 eV [20], [21] et de 1,0 eV à 1,5 eV [18], [22] pour le CIGS et CZTSSe, respectivement.

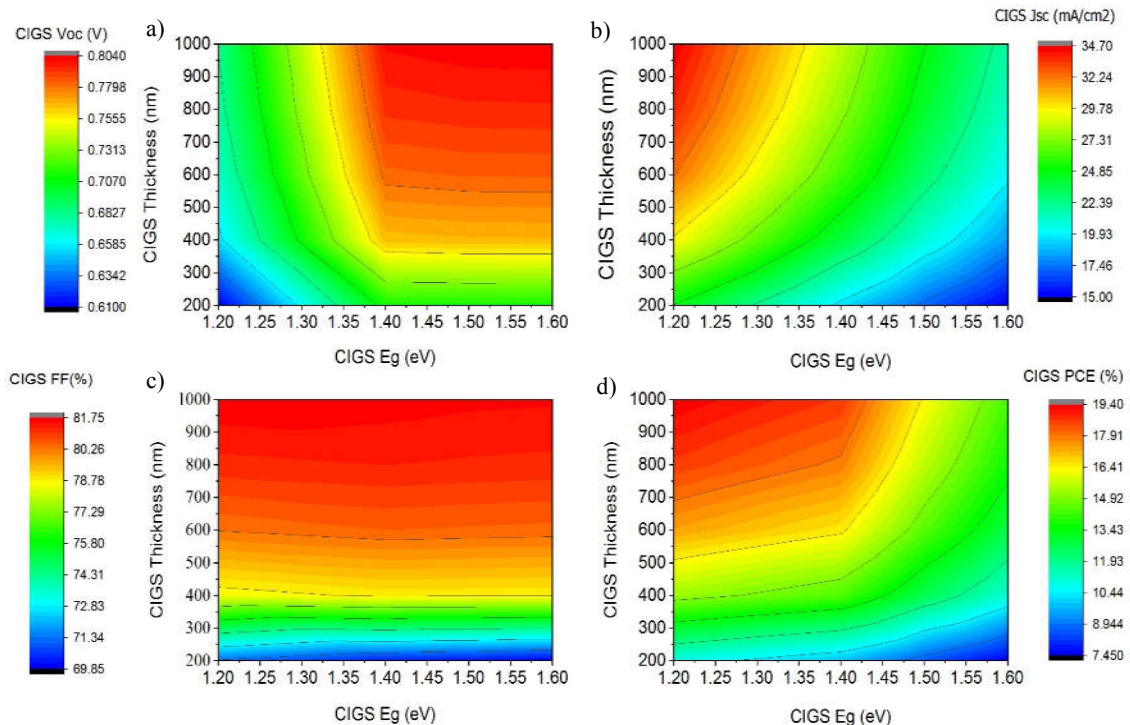


Figure V. 2 : Simulation des performances de la cellule solaire de CIGS en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur et l'énergie de gap (a) tension de circuit ouvert V_{oc} , (b) courant de court-circuit J_{sc} , (c) facteur de forme FF et (d) rendement.

Pour le CIGS, la Figure V.2 (a) montre une augmentation de V_{oc} lorsque l'épaisseur passe de 200 nm à 1000 nm. De plus, l'augmentation de l'énergie de la bande interdite de 1.20 eV à 1.4 eV entraîne une augmentation de V_{oc} de 0,61 V à 0,71 V et reste constante entre 1,4 eV et 1,6 eV. D'après la Figure V.2 (b), le J_{sc} calculé augmente avec l'augmentation de l'épaisseur et la diminution de l'énergie de la bande interdite. L'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur entraîne une amélioration considérable du facteur de forme FF de 70% à 82%, et ce dernier reste constant lorsque l'énergie de la bande interdite augmente. Par contre, les rendements des cellules solaires sont presque constants jusqu'à une épaisseur de 500 nm. Les rendements commencent à diminuer lorsque l'épaisseur de l'absorbeur est inférieure à 500 nm, principalement en raison de la diminution de J_{sc} . En général, les performances des cellules basées sur CIGS sont limitées en déduisant J_{ph} parce que le processus de recombinaison induit par le contact

Chapitre V: Résultats et interprétations

arrière quand il est très proche de la région d'appauvrissement et par la diffusion de porteurs minoritaires au contact arrière[22], [23]. De plus, le rendement diminue avec l'augmentation de l'énergie de la bande interdite.

Pour CZTSSe, le V_{oc} est relativement constant avec l'épaisseur de la couche d'absorbeur, comme le montre la figure V. 3 (a). Par contre, le tracé du contour sur la figure 3b indique une légère augmentation de J_{sc} quand l'épaisseur de l'absorbeur augmente, principalement en raison de l'augmentation du nombre de photons absorbés par la couche absorbeur. En outre, nos résultats montrent que CZTSSe a des valeurs de J_{sc} élevées par rapport au CIGS, en raison de la bande interdite à basse énergie de CZTSSe[24]. Ensuite, le FF reste presque constant, autour de 72% pour une bande interdite d'énergie de 1,0 eV, en dépit du changement de la couche d'épaisseur d'absorbeur. On peut constater que V_{oc} et FF augmentent avec une augmentation de l'énergie de la bande interdite, tandis que J_{sc} diminue. Enfin, il est évident d'observer la grande influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur sur le rendement. Il atteint sa valeur maximale à 1000 nm, puis diminue ensuite pour une couche d'épaisseur inférieure à 500 nm. Le paramètre de performance optimal a été obtenu à une épaisseur de 1000 nm de CIGS et CZTSSe avec $E_g = 1.2$ eV et 1.5 eV respectivement.

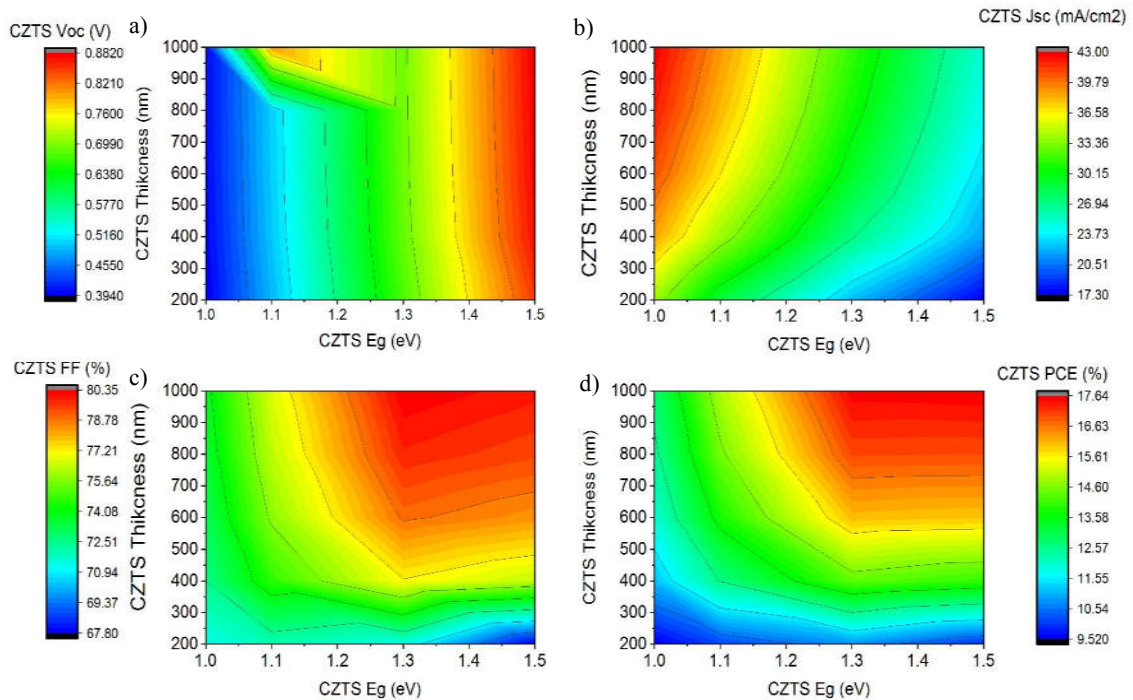


Figure V. 3 : Simulation des performances de la cellule solaire de CZTSSe en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur et de l'énergie de gap (a) tension de circuit ouvert V_{oc} , (b) courant de court-circuit J_{sc} , (c) facteur de forme FF et (d) rendement.

Chapitre V: Résultats et interprétations

V.2.2 Effet de la température sur les performances des Chalcopyrites et les kesterite

En tant que facteur clé affectant directement les performances de la cellule solaire, la température de fonctionnement joue un rôle important pour contrôler l'évolution et les performances des cellules solaires CIGS et CZTSSe. Nos calculs ont pu fournir une analyse approfondie de l'évolution des paramètres photovoltaïques du CIGS et du CZTSSe à des températures variées entre 200 K et 340 K. Cette simulation est réalisée en considérant les valeurs optimales de l'épaisseur d'absorbeur (1000 nm), et de bande interdite de 1,2 eV et 1,5 eV pour CIGS et CZTSSe, respectivement.

La figure V. 4 montre la variation de J_{sc} , V_{oc} , FF et le rendement en fonction de la température pour les couches CIGS et CZTSSe. Les résultats de la simulation montrent que les performances des cellules solaires diminuent avec l'augmentation de la température, considérée comme le paramètre le plus affecté par augmentation de la température et dépend directement du courant de saturation, ce qui réduit le rendement de la cellule à environ 12%.

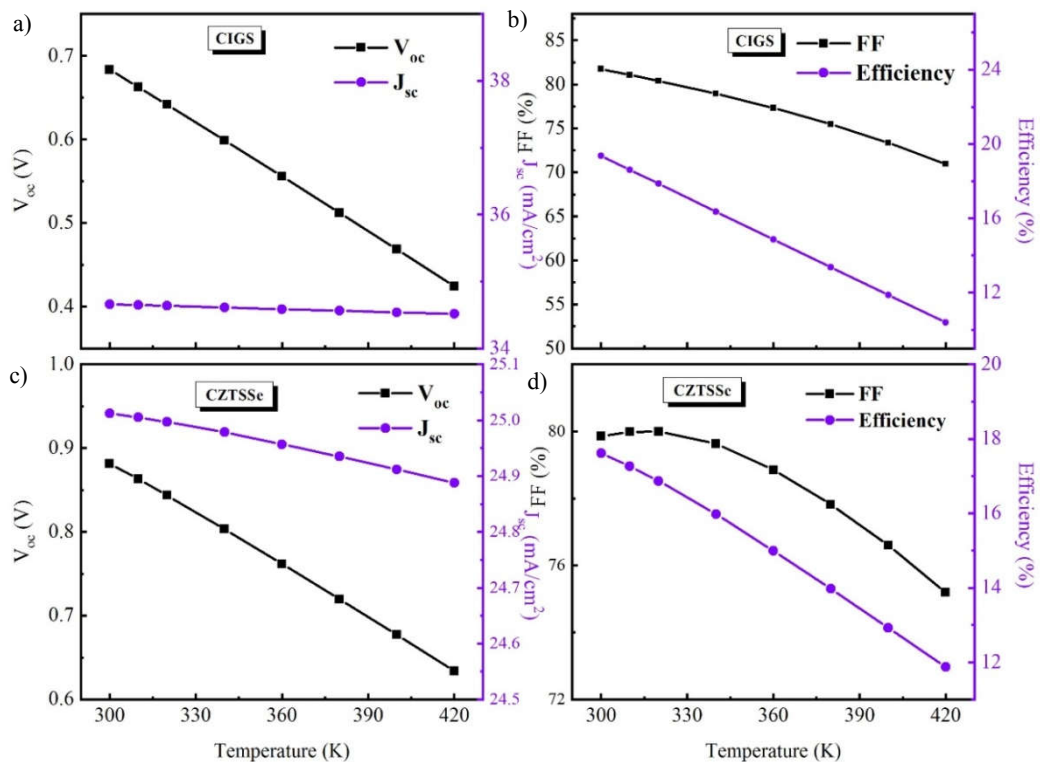


Figure V. 4 : Effet de la température sur (a) V_{oc} (b) J_{sc} (c) FF et (d) rendement.

Chapitre V: Résultats et interprétations

V.2.3 L'étude les performances des Chalcopyrites et les Kesterite avec des couches fines de Si ou de GaAs

Pour améliorer les performances des cellules solaires à base de chalcopyrite et de Kesterite, nous avons étudié la possibilité d'ajouter une nouvelle couche de Si ou de GaAs dans la couche d'absorbeur CIGS et CZTSSe. De plus, la couche d'absorbeur d'épaisseur doit être identique à celle des calculs précédents. Dans cette simulation, Si ou GaAs ont été ajoutés au côté du contact arrière en créant des interfaces à partir de CIGS / Si ou GaAs et CZTSSe / Si ou GaAs minimisant les pertes de recombinaison possible au contact arrière des cellules solaires CIGS et CZTSSe (voir Figure V. 5). Le tableau V. 1 fournit les principaux paramètres des matériaux considérés.



Figure V. 5 : Structure de la cellule solaire CIGS/Si ou /GaAs et CZTSSe/Si ou /GaAs.

La figure V. 6 montre les courbes J-V des cellules CIGS et CZTSSe avec et sans nouvelle couche afin de comparer les effets de la nouvelle couche. De toute évidence, les cellules solaires CIGS et CZTSSe avec nouvelle couche présentent des différences importantes dans le V_{oc} (environ 11% en moyenne). Ce résultat reflète l'importance d'ajouter une couche très mince. La figure V. 7 illustre les courbes d'efficacité quantique des cellules solaires CIGS et CZTSSe en fonction de la longueur d'onde. Les simulations obtenues révèlent que les cellules solaires CIGS et CZTSSe avec et sans nouvelle couche ne présentent pas de différence significative dans la région de longueur d'onde courte (inférieure à 500 nm). Toutefois, pour les grandes longueurs d'onde

Chapitre V: Résultats et interprétations

(supérieures à 560 nm), on peut constater une nette augmentation du rendement d'environ 15% à 900 nm. Ainsi, l'incorporation de la couche semi-conductrice supplémentaire offre un rendement plus important que la seule couche absorbante CIGS ou CZTSSe.

Tableau V. 1 : Principaux paramètres des matériaux utilisés.

Propriétés des couches	ZnO	n-CdS	p-CIGS	p-CZTSSe	Si	p-GaAs
Energie de gap E_g (eV)	3.40	2.40	1,1-1.6	1.0-1.5	1.12	1.42
Affinité des électrons χ_e (eV)	4.55	4.50	4,80	4.35	4.01	4.70
Permittivité relative ϵ_r (F.cm ⁻¹)	10	10	12	13.6	11.7	12.90
Mobilité des électrons μ_n (cm ² /V.s)	50	100	100	100	1400	8500
Mobilité des trous μ_p (cm ² /V.s)	20	25	25	25	450	400
Densité d'état effective de la bande de conduction N_C (cm ⁻³)	4×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	4.7×10^{18}	4.7×10^{17}
Densité d'état effective de la bande de valence N_V (cm ⁻³)	9×10^{18}	1.8×10^{19}	1×10^{19}	1.8×10^{19}	9×10^{18}	9×10^{18}
Concentration des impuretés donneuses N_D (cm ⁻³)	1×10^{17}	2.0×10^{18}	-	-	-	-
Concentration des impuretés accepteurs N_A (cm ⁻³)	-	-	8.0×10^{16}	8.0×10^{16}	8.0×10^{16}	8.0×10^{16}
Epaisseur (μm)	0.05	0.05	1	1	1	1
Densité de défaut (cm ⁻³)	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}

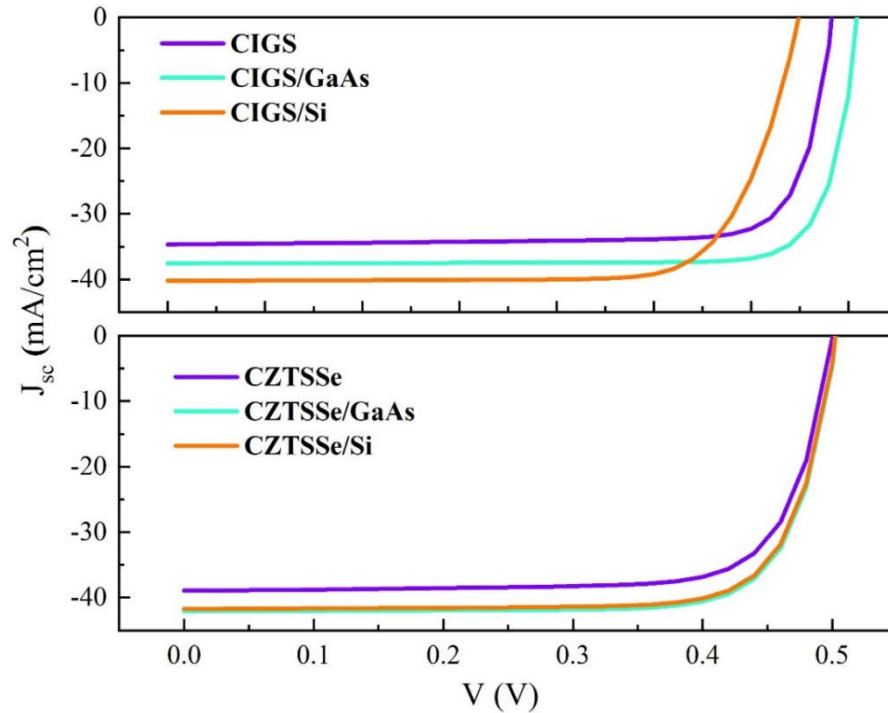


Figure V. 6 :Caractéristiques J-V simulés pour les cellules solaires de type CIGS et CZTSSe avec et sans la couche Si ou GaAs.

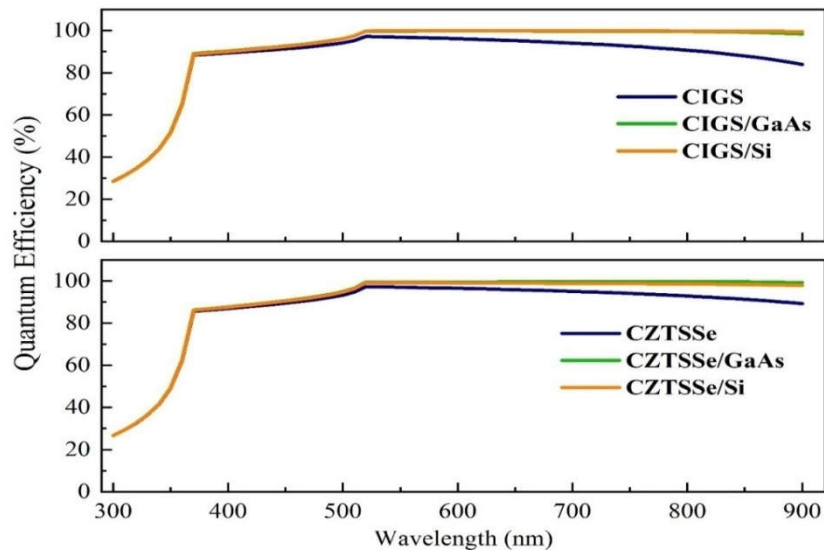


Figure V. 7 : Courbes de simulation du rendement quantique des cellules solaires de type CIGS et CZTSSe avec et sans couche de Si ou GaAs.

La figure V. 8 illustre l'évolution de l'efficacité de la cellule en fonction de l'énergie de la bande interdite et de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS. Pour CIGS/Si, il existe un impact plus prononcé sur le rendement de la cellule solaire uniquement pour une énergie de la bande interdite de 1,2 eV. Ce comportement est dû à un bon alignement des bandes entre les deux couches de CIGS et Si [25]. Pour la

Chapitre V: Résultats et interprétations

structure CIGS/GaAs, le rendement de la cellule a tendance à augmenter au fur à mesure que l'épaisseur de l'absorbeur et l'énergie de la bande interdite augmentent.

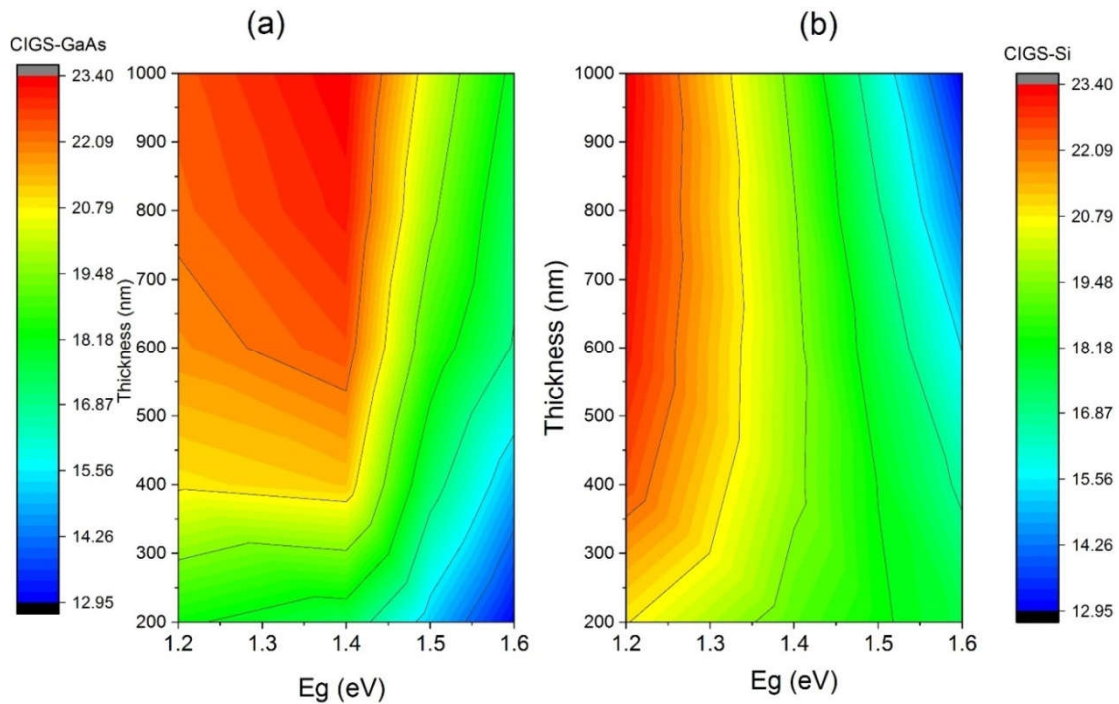


Figure V. 8 : Evolution du rendement de la cellule en fonction de l'énergie de la bande interdite et de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS.

Concernant le CZTSSe, nous observons que le rendement de CZTSSe/(Si ou GaAs) augmente avec l'épaisseur croissant de l'absorbeur CZTSSe dans l'intervalle de 200 à 600 nm et il devient constant lorsque l'épaisseur atteint la valeur 1000 nm. Les cellules solaires à base de CZTSSe/Si et de CZTSSe/GaAs, dont le gap est proche de celui du Si et GaAs respectivement ($E_g=1.1$ eV) et ($E_g=1.5$ eV), se sont avérées des rendements cellulaires supérieurs, de 16.36% et 20.41%, respectivement, par rapport aux autres valeurs des bandes interdites (figure V. 9). Cette tendance est attribuée à un bon alignement de la bande du Kesterite et Si ou GaAs. Les résultats simulés révèlent que toutes les combinaisons possibles avec l'interface Si conduisent à des rendements similaires d'environ 16 à 20%, tandis que les cellules solaires CIGS et CZTSSe / GaAs offrent un meilleur rendement (23%, 20,41%) par rapport aux cellules solaires de CIGS et CZTSSe.

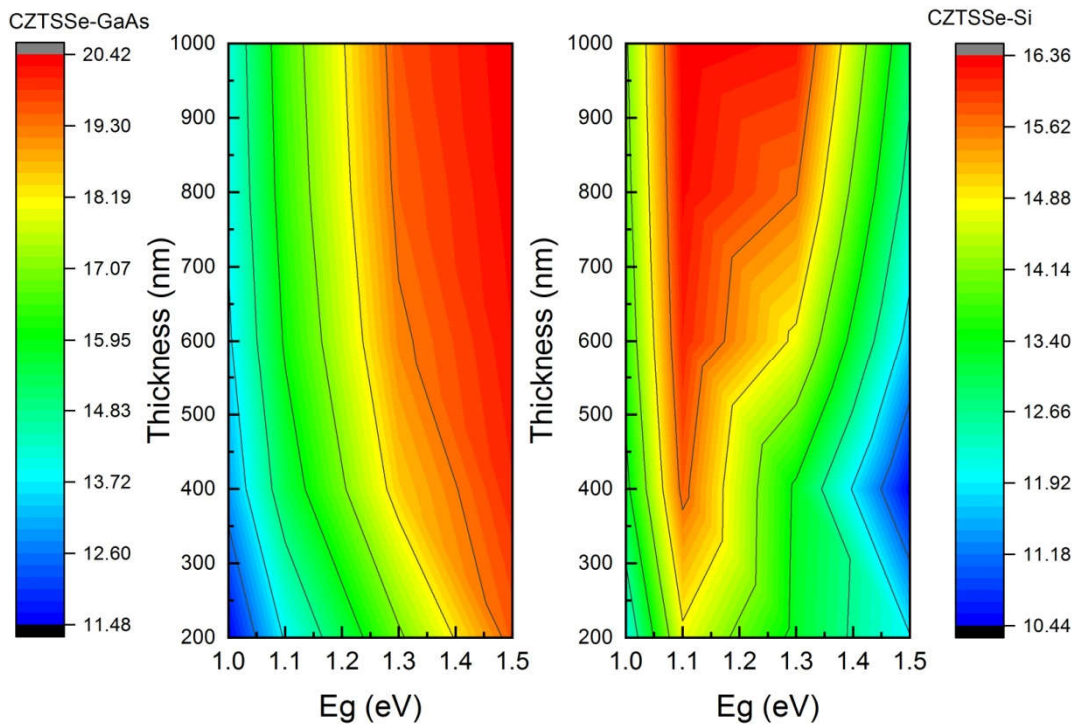


Figure V. 9 : Evolution du rendement de la cellule en fonction de l'énergie de la bande interdite et de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe.

V.2.4 Effet des résistances sur les performances des Chalcopyrites et les Kesterite

Il est connu que la résistance shunt provient de défauts générés lors de la fabrication de la cellule solaire. La résistance de shunt est responsable de l'abaissement de la tension de circuit ouvert sans induire de modification du courant de court-circuit. De plus, la présence de la résistance série provient principalement du contact entre le contact arrière et le semi-conducteur ou le courant dans l'émetteur. Une résistance de série élevée réduira le courant de court-circuit sans impact sur la tension de circuit ouvert. Par conséquent, un modèle photovoltaïque idéal suppose que la résistance de série est nul et la résistance parallèle infiniment grande.

Dans ce modèle, l'équation courant-tension de la cellule photovoltaïque est définie par,

$$I = I_0 \exp \left[\frac{e(V - IR_s)}{A k_b T} \right] - I_L - \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (V. 1)$$

Où, I_{ph} est le courant photo-généré, A le facteur d'idéalité, k_b est la constante de Boltzmann, T la température et e la charge de l'électron.

Dans ce cas-là, nous avons étudié l'effet des résistances série (R_s) et shunt (R_{sh}) sur la cellule solaire. La figure V.10 montre les courbes d'efficacité obtenues en fonction de la

Chapitre V: Résultats et interprétations

résistance en série et en shunt. On peut constater qu'une faible diminution du rendement de la cellule a été observée, passant de 19,38% à 19% et de 17,65% à 17,05%, lorsque la R_s augmente de 0.0 cm^2 à 8.0 cm^2 pour les cellules solaires CIGS et CZTSSe, respectivement. Ce résultat montre que l'augmentation de R_s affecte de manière significative l'efficacité. De plus, l'efficacité de la cellule est calculée par une résistance de shunt variant de 102 à 108 $\Omega.\text{cm}^2$. Il est montré que le rendement de la cellule diminue de manière drastique pour abaisser les valeurs de résistance parallèle ($\leq 103\Omega.\text{cm}^2$). Enfin, à partir des calculs actuels, nous pouvons déduire les valeurs optimisées de R_s et R_{sh} pour les cellules solaires actuelles sont de l'ordre de 1 $\Omega.\text{cm}^2$ et $10^4\Omega.\text{cm}^2$ pour R_s et R_{sh} respectivement.

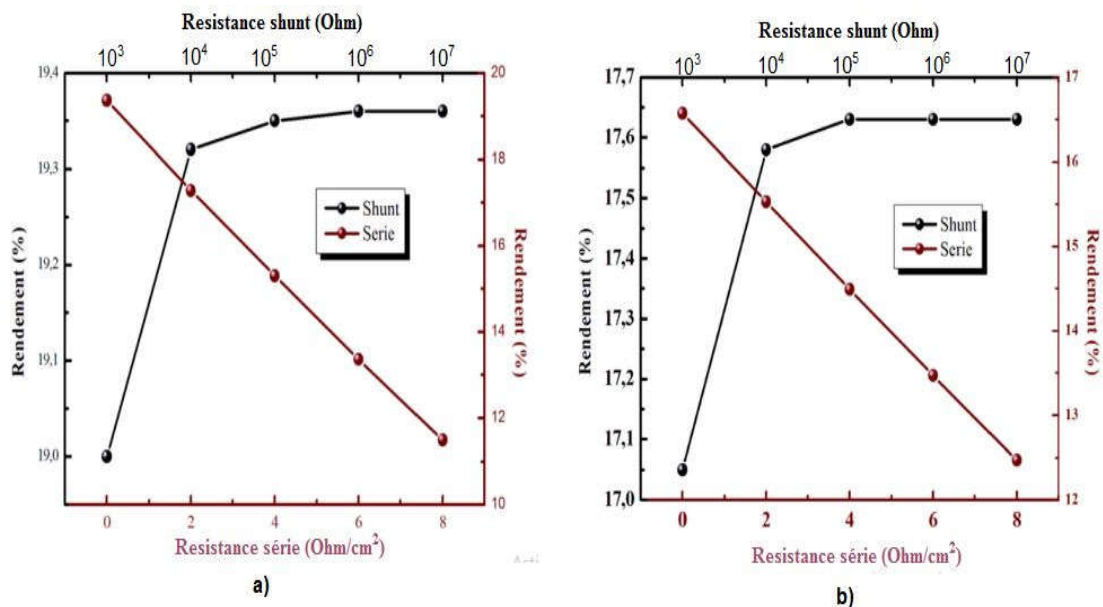


Figure V. 10 :Rendement des cellules de type CIGS (a) et CZTSSe (b) en fonction des résistances série R_s et résistances Shunt R_{sh} .

V.3 Cellules solaires pérovskites

V.3.1 Description des cellules solaire pérovskite à base de Ge

Récemment, les matériaux hybrides organiques-inorganiques de type pérovskite sont attiré l'attention du monde entier à cause de leurs propriétés exceptionnelles telles que des coefficients d'absorption très élevés, une mobilité des porteurs relativement élevée, un processus de fabrication simple[26]–[30]. Le rendement de conversion de puissance des cellules photovoltaïques à base de pérovskite a été considérablement améliorée, passant de 3,8% à plus de 21,1%[28], [31]–[37]. Cette valeur est comparable

Chapitre V: Résultats et interprétations

à celle des dispositifs commerciaux traditionnels à base de silicium de 20%. , CIGS de 19,6%, GaAs de 18,4% et CdTe de 19,6% [38], [39]. De plus, les pérovskites ne sont pas seulement utilisés pour des applications photovoltaïques, mais ils peuvent également être appliqués pour d'autres domaines comme l'optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (LED)[40]–[42], photo-détecteurs [43]et photodiodes [44], [45]. Les cellules solaires hybrides sont composées de matériaux de type pérovskite dont la structure est défini comme suite ABX_3 , où A est un cation organique monovalent (par exemple méthylammonium (CH_3NH_3 , MA), B est un cation métallique inorganique (Pb, Sn) et le site X est occupé par un anion halogénure ($X = Cl, Br, I$). En dépit de l'aspect positif et des progrès considérables réalisés sur le pérovskite à base de plomb, son instabilité et sa toxicité risquent de nuire à son utilisation potentielle et à sa production commerciale à grande échelle [46], [47].Ainsi, les graves complications environnementales du plomb obligent à rechercher une alternative. Les cellules solaires hybrides à base de Ge peuvent présenter des performances photovoltaïques analogues à celles des dispositifs à celles à base de Pb et de Sn, dans la mesure où l'élément germanium appartient au même sous-groupe avec le plomb et l'étain[48], [49].

Dans cette perspective, Stoumpos et al., En 2013 [50], ont synthétisé pour la première fois celle de l'halogénure-pérovskite $CH_3NH_3GeI_3$ en découvrant de fortes propriétés optiques non linéaires et une structure fortement déformée. Plus tard en 2015, Krishnamoorthy et al. [51]ont synthétisé des matériaux hybride pérovskite à l'iodure de germanium sans plomb, démontrant ainsi un bon potentiel dans les applications photovoltaïques. Plus récemment, Nagane et al. [52] ont synthétisé et caractérisé une nouvelle famille de pérovskites mixtes à base de germanium et d'étain suggérant un matériau approprié pour des cellules solaires à simple jonction efficaces. L'approche DFT basée sur la modélisation théorique ont ainsi fait l'objet de quelques travaux récents sur le pérovskite aux halogénures $CH_3NH_3GeI_3$ [52]–[57].La plupart de ces études portent principalement sur la structure électronique et les propriétés photoélectriques. Elles ont rapporté que le métal dopant Ge avec Pb dans un rapport mélangé proportionnellement à 75% peut obtenir un rendement de conversion de puissance supérieur à 26% [54].Dans ce scénario, $CH_3NH_3GeI_3$ peut être recommandé comme un absorbeur de lumière sans faille dans les cellules solaires pérovskites.



Figure V. 11 : Structure de la cellule solaire de type pérovskite.

Comme il est connu, une cellule solaire pérovskite typique présente une architecture de dispositif constituée d'un matériau absorbant de type pérovskite pris en sandwich entre un matériau de transport d'électrons (ETM) et un matériau de transport de trous (HTM) comme illustrée dans la figure V.11. Pour le HTM, spiro-OMeTAD est considéré comme la référence pour les cellules solaires pérovskites [31], [58], [59]. Cependant, la synthèse fastidieuse et le coût élevé de spiro-OMeTAD entravent les progrès de la commercialisation. [31], [60], [61]. En outre, spiro-OMeTAD peut altérer les performances des appareils photovoltaïques. Il est donc important de rechercher de nouveaux types de modules HTM afin de sélectionner des performances élevées de cellules solaires pérovskite offrant une bonne productibilité, une grande stabilité et un faible coût [61]. Les HTM présentés sur la figure V.12 peuvent être classés en deux catégories telles que les matériaux inorganiques comprenant NiO, CuSCN, CuI et Cu₂O [62]–[65] et les matériaux organiques comprenant Spiro-OMeTAD, P3HT, PEDOT: PSS et D-PBTTT-14 [29], [66], [67]. Notez que le matériau D-PBTTT-14 se révèle bien meilleur avec une stabilité à long terme que le matériau spiro-OMeTAD, considéré comme un candidat potentiel pour les PSC à haute performance [67]. De plus, le HTM joue un rôle important dans l'amélioration des performances du dispositif ainsi que la stabilité des cellules solaires pérovskites et pour faciliter le transport des trous du contact pérovskite au contact arrière [29].

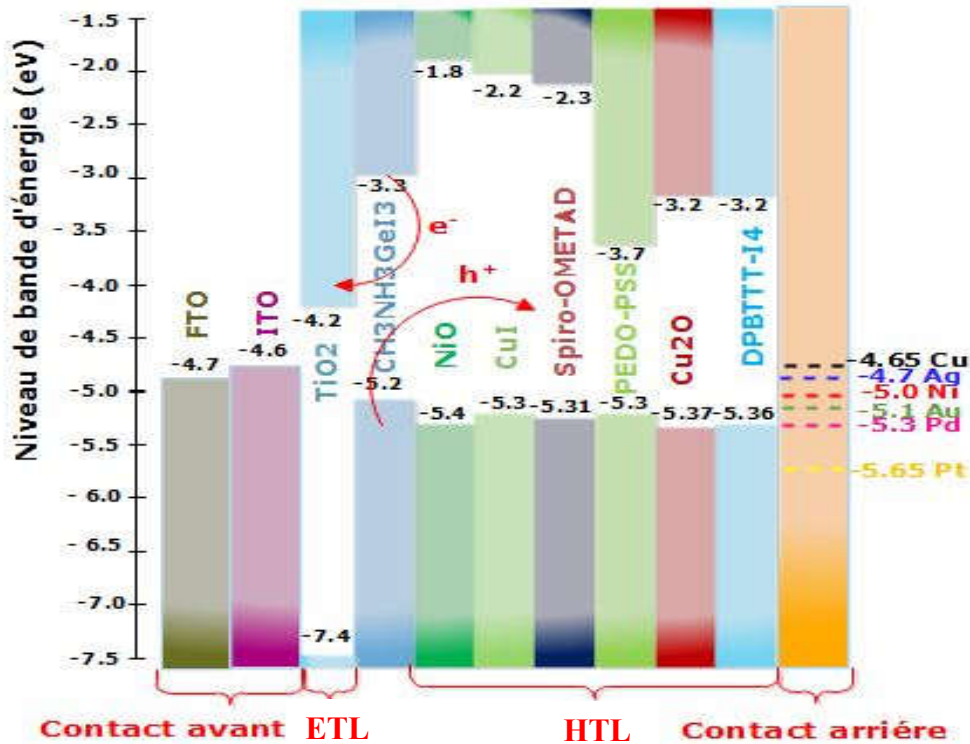


Figure V. 12 :Diagramme de niveau d'énergie des matériaux utilisés dans les cellules solaires pérovskite avec différents métaux de contact.

V.3.2 Optimisation de la structure des cellules solaires pérovskites à base de Ge

Dans les dispositifs à cellules solaires pérovskites, l'absorbeur joue un rôle crucial dans les performances des cellules, qui est composé d'un matériau photo-absorbant de type pérovskite à base de Ge. L'épaisseur de l'absorbeur de pérovskite est l'un des paramètres importants contribuant à optimiser les performances de la cellule solaire. Il devrait être optimal afin d'augmenter la densité des électrons et les trous photo-générés et à minimiser leur recombinaison [68]. Il est important d'effectuer un processus d'optimisation de l'épaisseur de l'absorbeur avec des couches HTM et ETM dans une cellule solaire pérovskite. Tout d'abord, l'épaisseur de la couche ETM a été modifiée en fixant les épaisseurs des couches d'absorbeur et HTM à 450 et 150, respectivement. Ensuite, nous avons considéré l'épaisseur ETM optimale obtenue pour déterminer l'épaisseur optimisée de la couche HTM.

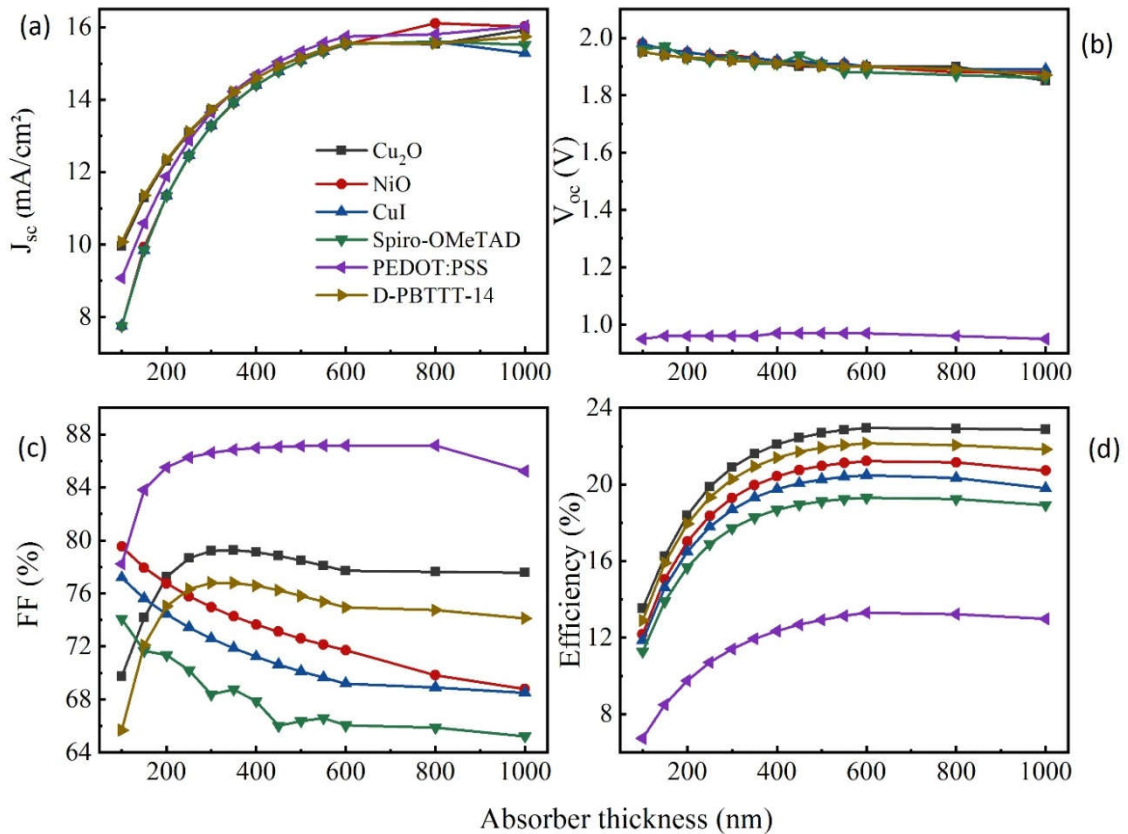


Figure V. 13 : Variation des performances de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de la couche d'absorbeur.

Notre simulation a été réalisée en étudiant les effets de la variation de l'épaisseur de l'absorbeur sur les paramètres de la cellule photovoltaïque avec une valeur d'énergie de bande interdite de 1,9 eV. Les paramètres de performance de la cellule sont calculés en fonction de l'épaisseur de la couche d'absorbeur dans l'intervalle de 100 à 1200 nm, comme illustrée sur la figure V.13. Les résultats montrent que J_{sc} augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'absorbeur et atteint une valeur maximale autour de 15 mA/cm² pour une épaisseur de 1000 nm. Cela indique que l'épaisseur plus épaisse de la couche absorbante pourrait absorber plus de photons et davantage de concentration des porteurs photo-générés en excès avec une longueur d'onde plus longue, ce qui favoriserait la génération de paires électron-trou, comme le montrent clairement les résultats présentés sur la figure V.13. Les valeurs optimisées de la couche absorbante avec les différents types de HTM sont résumés dans le tableau V. 2. Comme le montre la figure V.13 (a), la valeur de V_{oc} diminue légèrement, quand l'épaisseur de la couche d'absorbeur augmente. De plus, la diminution de V_{oc} est dû à l'augmentation

Chapitre V: Résultats et interprétations

de J_0 à un niveau supérieur, ce qui offre davantage de possibilités de recombinaison des porteurs. Cela peut s'expliquer par le fait que V_{oc} est dépendant du courant photo-généré J_{ph} du dispositif, tel qu'exprimé par [69]:

$$V_{oc} = \frac{AkT}{e} \ln \left[\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right] \quad (V. 2)$$

Où A est le facteur d'idéalité, (kT/e) est la tension thermique, J_{ph} est la densité de courant générée par la lumière et J_0 le courant de saturation dans l'obscurité. Cette dernière dépend de la recombinaison dans la cellule solaire. Par conséquent, V_{oc} est une mesure de la quantité de recombinaison dans le dispositif.

La figure 3c montre les valeurs de FF en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur. On peut noter que le FF augmente de 65% à 85% quand l'épaisseur de l'absorbant passant de 100 nm à 250 nm, arrivant à une saturation lorsque l'épaisseur atteint 200 nm, en particulier pour PEDOT: PSS. Nous avons également observé que le FF du D-PBTTT -14 et Cu_2O diminuent progressivement avec l'épaisseur croissante de la couche d'absorbeur, ce qui est dû à la résistance parasite élevée.

D'après la figure V.13 (d), un comportement similaire a été observé entre le rendement et le J_{sc} . Et ceci est dû à la diminution de V_{oc} . De plus, le rendement de la cellule augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche jusqu'à atteindre la saturation à une valeur de l'épaisseur 600 nm. L'épaisseur croissante génère une plus grande absorption de la lumière et une concentration excessive de porteurs, ce qui entraîne une augmentation de J_{ph} . Comme les cellules solaires pérovskites à base de Ge ont un coefficient d'absorption très élevé (jusqu'à 10^5 cm^{-1} [54]), la cellule peut atteindre des valeurs très élevées de J_{sc} et le rendement dans un absorbeur mince à partir de 400 nm (voir figure V.13). On peut en conclure qu'une couche absorbante de 600 nm d'épaisseur peut être considérée comme étant optimale pour obtenir un meilleur rendement. Les valeurs optimisées des performances ont été reportées dans le tableau V.3.

Dans les dispositifs électroniques, des densités de défauts élevées dans le matériau de la couche absorbante pourraient limiter les caractéristiques de performance des cellules solaires, car les défauts peuvent dégrader la qualité des matériaux des couches et induisent une recombinaison des supports et une réduction de la durée de vie.

Chapitre V: Résultats et interprétations

Tableau V. 2 : Optimisation de l'épaisseur de la couche absorbeur et de l' HTM.

Matériaux HTM	Epaisseur de l'absorbeur	Epaisseur de l'HTM
Cu ₂ O	350	200
D-PBTTT-I ₄	250	150
NiO	300	100
CuI	450	100
Spiro-OMeTAD	350	150
PEDOT.PSS	400	200

Tableau V. 3: Optimisation des performances de la couche HTM.

Matériaux HTM	V _{oc} (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
Cu ₂ O	1.92	14.20	79.28	21.60
D-PBTTT-I ₄	1.92	14.09	79.52	21.56
NiO	1.93	13.91	74.97	19.30
CuI	1.92	14.78	70.64	20.05
Spiro-OMeTAD	1.91	13.92	68.76	18.28
PEDOT.PSS	0.97	14.69	86.97	12.35

V.3.3 Influence de la concentration des défauts N_t sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge

Pour étudier la dépendance des caractéristiques du dispositif vis-à-vis de la densité de défauts de la couche d'absorbeur en pérovskite, nous avons simulé les performances de la cellule solaire en sélectionnant les couches HTM les plus performantes, telles que Cu₂O et D-PBTTT-I₄. Les résultats d'une densité de défauts allant de 1×10^{14} à 1×10^{18} cm⁻³ sont présentés sur la figure V.14. Comme on peut le constater, le rendement est réduit de 21% à 11% lorsque la densité de défauts atteint 1×10^{18} cm⁻³. Cela pourrait être associé à l'augmentation de la résistance. En outre, tous les autres paramètres de cellule J_{sc}, V_{oc} et FF ont chuté à 13.5 mA/cm², 1,66V et 20%, respectivement. Nous pouvons en conclure que les paramètres actuels de nos cellules solaires sont sensibles à la densité de défauts élevée dans la couche d'absorbeur.

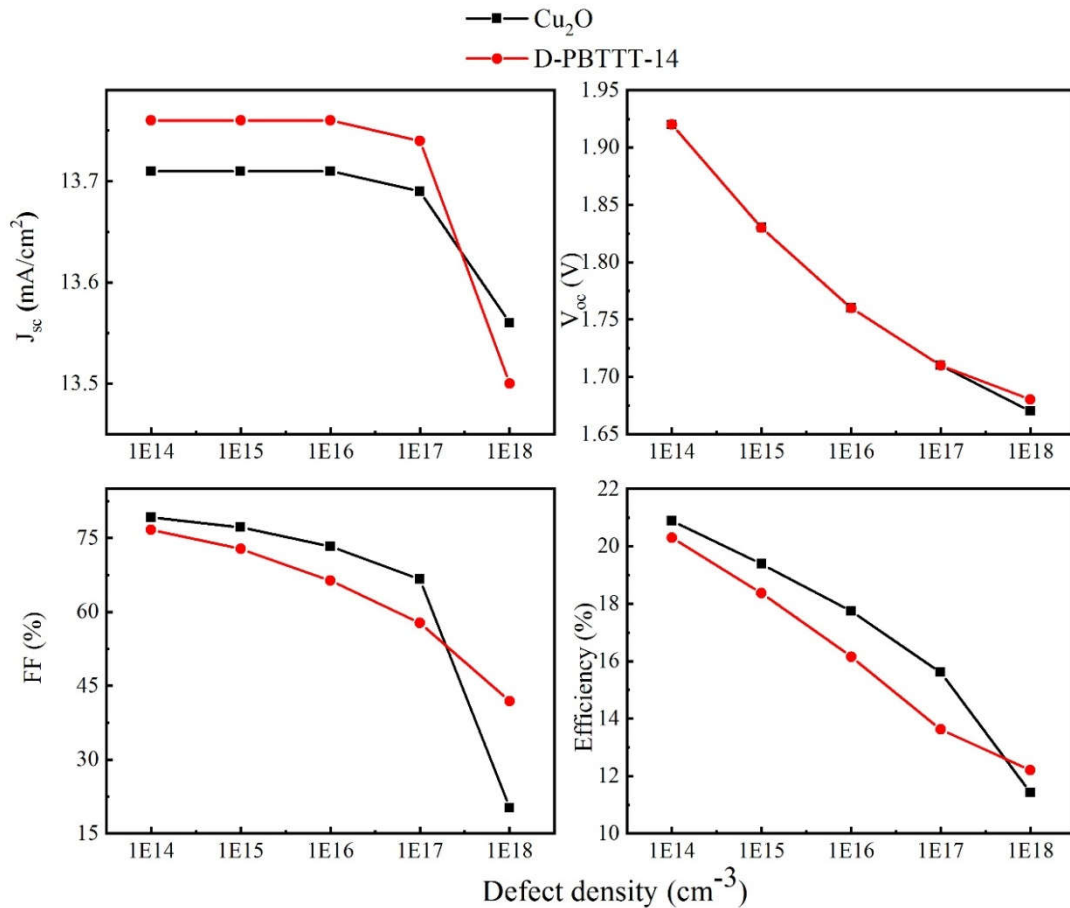


Figure V. 14 : Performances de la cellule dans l'intervalle de la densité de défauts 10^{14} - 10^{18} cm⁻³ dans la couche d'absorbeur de pérovskite.

V.3.4 Influence de la mobilité des Trous (μ_p) sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge

En outre, nous avons étudié l'effet des propriétés de transport des trous des couches HTM les plus performantes, telles que les matériaux Cu₂O et D-PBTTT-1₄, sur le rendement de la cellule. La variation des paramètres de performance de la cellule a été calculée en fonction de la mobilité des trous, comme le montre la figure V.15 (D-PBTTT-1₄) et figure V.16 (Cu₂O). Il a été observé que J_{sc} augmente lorsque la mobilité des trous augmente dans les couches HTM. Ceci montre aussi que les paires électron-trou peuvent être facilement transportées aux différentes interfaces et être collectées par les électrodes. De plus, le rendement peut atteindre un niveau maximum de saturation de 22% et 20%, pour une mobilité de trou de $100 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour Cu₂O et D-PBTTT -1₄, respectivement.

Chapitre V: Résultats et interprétations

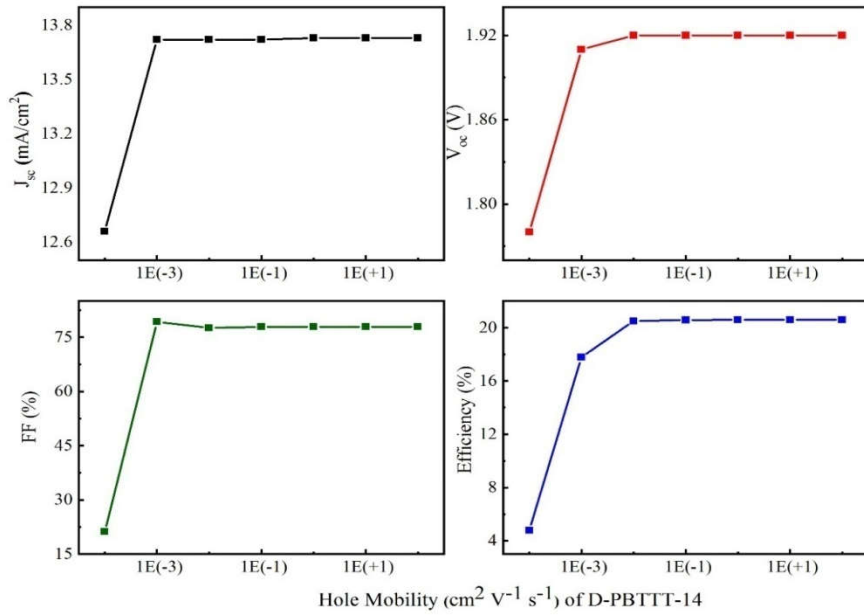


Figure V. 15 : Effet de la mobilité des trous du D-PBTTT- I_4 sur les paramètres de la cellule.

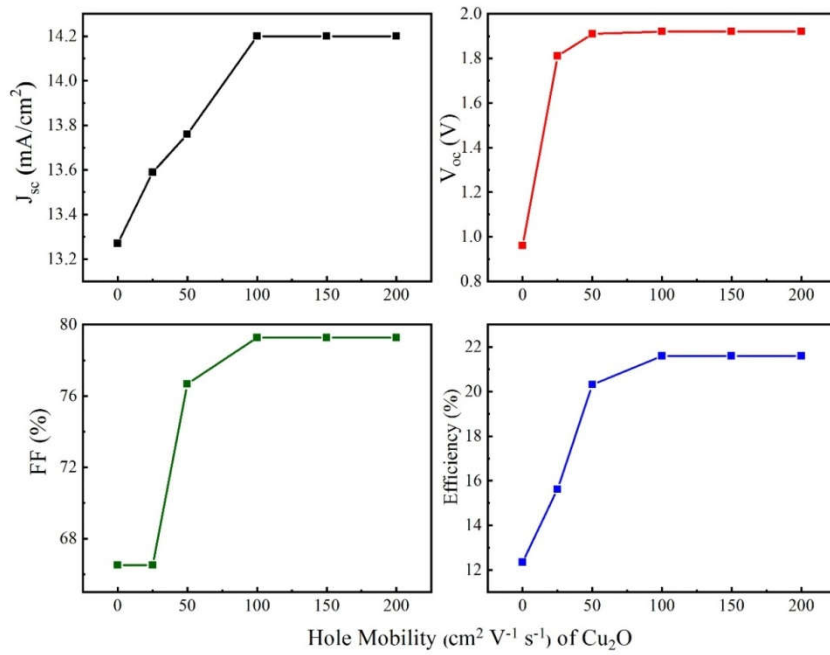


Figure V. 16 : Effet de la mobilité des trous du Cu_2O sur les paramètres de la cellule.

V.3.5 Influence de la concentration des porteurs de sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge

Après avoir identifié les propriétés optimales de l'absorbeur, nous avons étudié l'effet des concentrations de porteurs sur l'absorbeur pérovskite et donc sur le rendement, comme le montre la figure V.17. On peut constater que l'effet sur les performances de la cellule est négligeable jusqu'à ou la concentration dépasse 10^{16}cm^{-3} . Lorsque la concentration en porteurs dépasse 10^{16}cm^{-3} , le rendement et la valeur de V_{oc} augmentent tandis que la J_{sc} diminue.

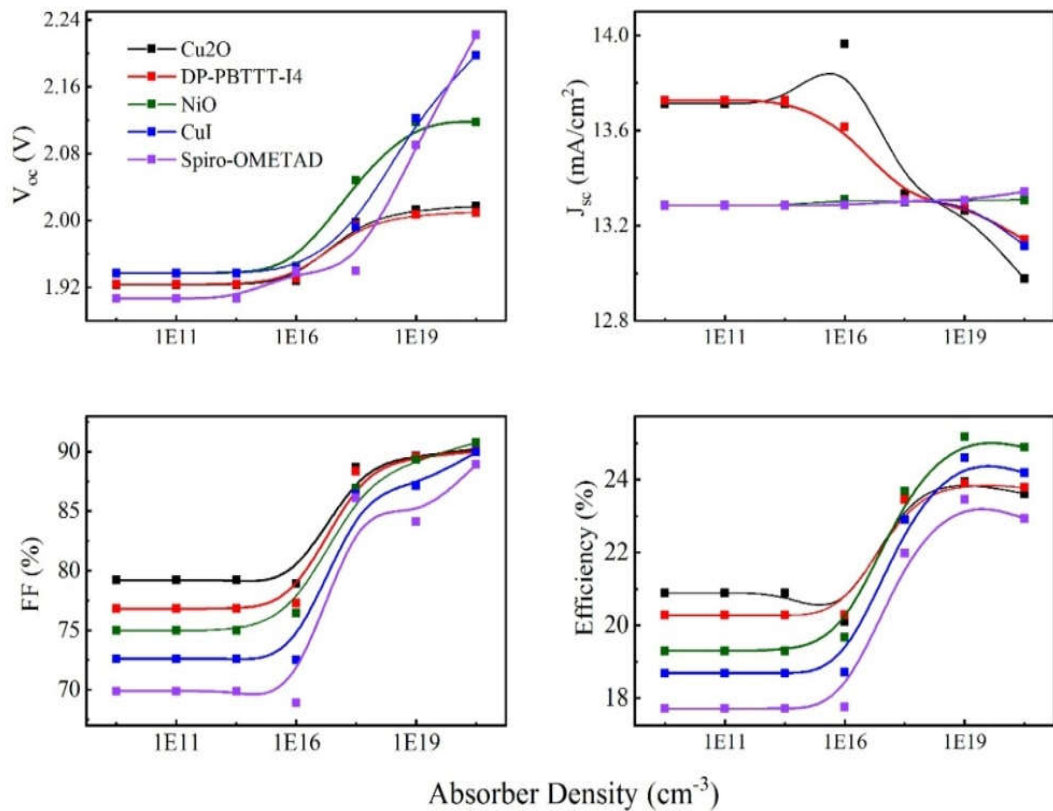


Figure V. 17 : Effet de la concentration en dopants de la couche absorbeur en pérovskite sur V_{oc} et J_{sc} , FF et rendement.

V.3.6 Influence de la concentration des porteurs de sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge

L'Or est appliqué généralement comme contact arrière en métal. De nombreux efforts ont été déployés pour remplacer l'Or par des contacts à faible coût, en HTM libres comme Pt, Pd, Ni, Ag et Cu [70].

Chapitre V: Résultats et interprétations

Pour explorer l'effet du travail de sortie des contacts arrière sur les caractéristiques photovoltaïques, nous nous sommes intéressés aux paramètres de performance de l'absorbeur de pérovskite avec différentes configurations d'anodes collectrices de trous. La figure V.18 illustre les résultats des paramètres de performance photovoltaïque des cellules solaires possédant divers contacts métalliques avec le fonctionnement : 5.65 eV (Pt), 5.3 eV (Pd), 5.1eV (Au), 5.0eV (Ni), 4.7 eV (Ag) et 4.65 eV (Cu). Il est clairement distingué que le rendement augmente lorsque le travail du métal de contact augmente. À titre de déduction, les caractéristiques de performance PV calculées sont améliorées. Nos résultats suggèrent que les métaux nobles Pt et Au offrent de meilleures performances que d'autres métaux. Ceci peut être corrélé aux fonctions de travail élevées et à la V_{oc} de Pt et Au qui induisait une barrière plus élevée au transfert de trou de la couche HTM vers le métal [70].

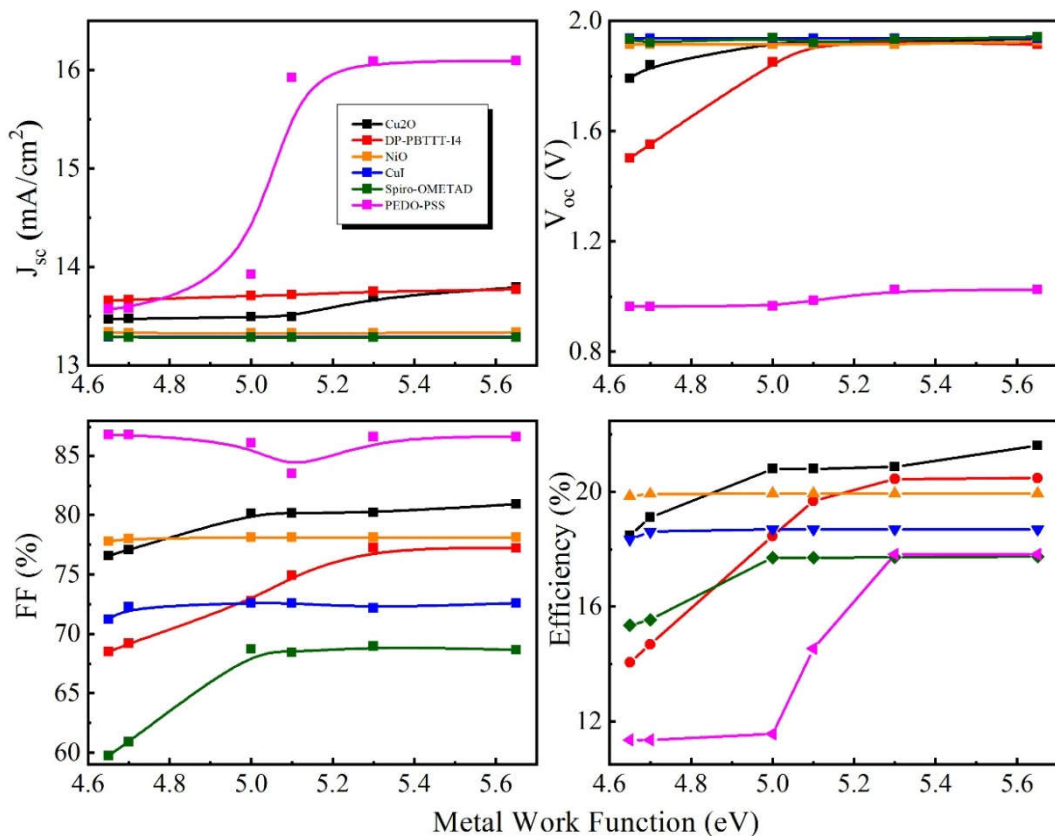


Figure V. 18 : Variation des paramètres de performance de la cellule avec le travail de sortie de l'électrode métallique: V_{oc} et J_{sc} , FF et rendement.

V.3.7 Influence de la température sur les performances des cellules solaires pérovskites à base de Ge

Étant donné que les panneaux de cellules solaires sont affectés par les changements de température lorsqu'ils sont installés à l'extérieur. Il serait important d'examiner l'effet de la température sur les performances actuelles des cellules solaires pérovskites. La figure V.19 montre la variation de J_{sc} , V_{oc} , FF et du rendement en fonction de la température pour toutes les couches de HTM. Comme on pouvait s'y attendre, nous pourrions observer que J_{sc} a légèrement augmenté avec l'augmentation de la température. Ceci est principalement dû à la réduction de la bande interdite d'énergie. De plus, les V_{oc} ont diminué avec l'augmentation des températures. Il est considéré comme le paramètre ultime affecté par une augmentation de la température et dépend directement du courant de saturation. En outre, les mobilités des électrons et des trous, la densité de porteurs et les bandes interdites de la cellule seraient également affectées par les changements de température [71].

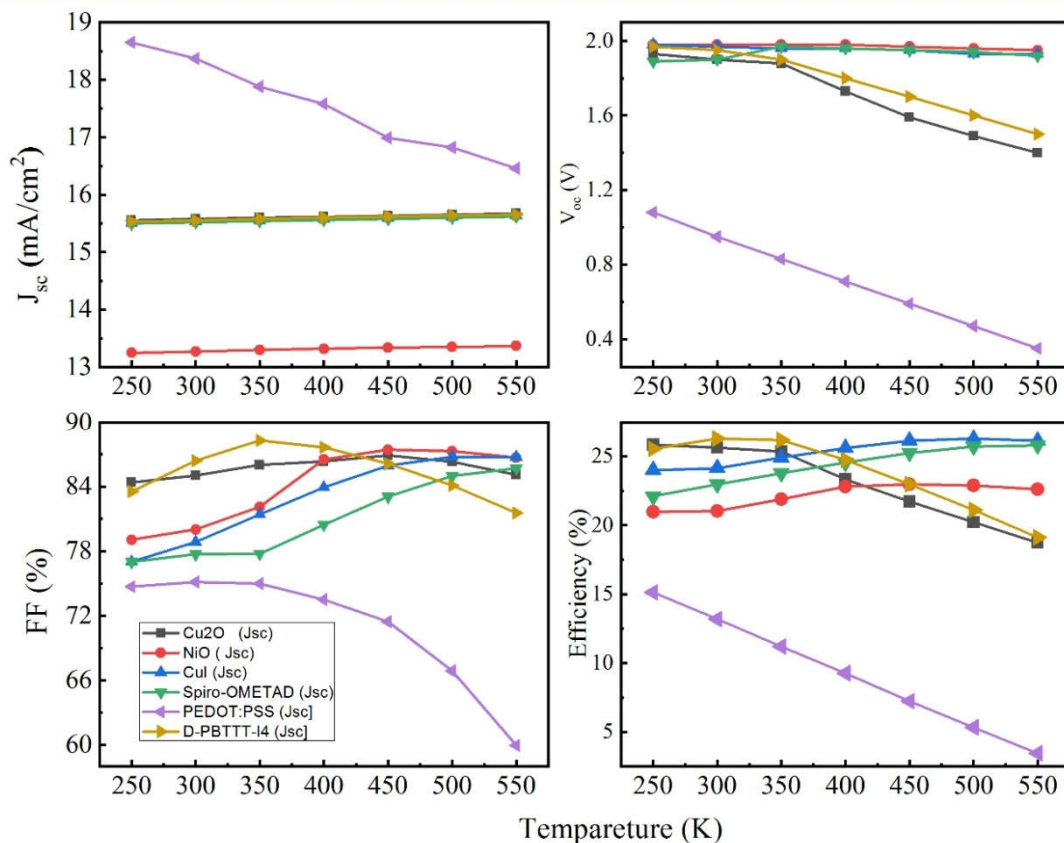


Figure V. 19 : Variation des paramètres de performance de la cellule avec la température: (a) V_{oc} et J_{sc} , et (b) FF et rendement.

V.4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons fait une optimisation par simulation d'une cellule solaire;

En première partie les cellules à base de CIGS et Kesterite ayant une structure [CdS(n)/CIGS(p) ou CZTSSe(p)/Mo]. Cette optimisation concerne la géométrie de la cellule en l'occurrence, les épaisseurs des deux couches absorbeurs, et les propriétés physiques du matériau, la température à savoir le gap optique et la densité de défauts de l'absorbeur en CIGS ou CZTSSe, afin d'évaluer l'impact de l'épaisseur et de la température de l'absorbeur sur les performances du dispositif, et pour déterminer les paramètres optimaux. Ensuite ces cellules solaires ont été étudiées en ajoutant une nouvelle couche semi-conductrice à base de Si ou GaAs entre la couche absorbeur et le contact arrière. Cette couche nous a conduit à l'amélioration de la performance des cellules solaires, Par conséquent, la nouvelle couche basée sur la couche de GaAs a amélioré le rendement de 23,4% pour CIGS et de 20% pour CZTSSe.

En deuxième partie nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de l'absorbeur, de la densité des défauts, de la température de fonctionnement de la mobilité des trous et du différent type du métal des cellules solaires à partir de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ à l'aide du logiciel de simulation SCAPS-1D. L'effet de l'épaisseur de l'absorbeur sur les propriétés de la cellule montre qu'il existe une épaisseur optimale allant de [600 à 700] nm pour la conception d'une cellule solaire à pérovskite efficace. De plus, la meilleure performance, dépassant 20%, a été atteinte pour une cellule solaire à pérovskite utilisant le Cu_2O et D-PBTTT- I_4 comme couches HTM. L'impact de la mobilité des trous et de la densité de défauts sur l'efficacité de conversion de puissance a été étudié. En effet, le métal d'électrode à contact arrière à base de Pt offre de meilleures performances aux PSC que les Pd, Ni, Ag, Cu et Ni, grâce à son travail de sortie élevée. Les simulations actuelles devraient être utiles pour approfondir la compréhension du mécanisme de fonctionnement et de l'amélioration du rendement des cellules solaires pérovskite.

Bibliographies

- [1] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, “Thin-film solar cells: an overview,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 69–92, 2004.
- [2] “National Renewable Energy Laboratory. Best research cell efficiencies, 2017. (http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).”
- [3] A. Chirila *et al.*, “Potassium-induced surface modification of Cu (In, Ga) Se₂ thin films for high-efficiency solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 12, p. 1107, 2013.
- [4] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, “Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%,” *Phys. Status Solidi RRL-Rapid Res. Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 583–586, 2016.
- [5] T. Tinoco, C. Rincoón, M. Quintero, and G. Sanchez Perez, “Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ Alloys,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 124, no. 124, p. 427, 1991.
- [6] K. Ramasamy, M. A. Malik, and P. O’Brien, “Routes to copper zinc tin sulfide Cu₂ZnSnS₄ a potential material for solar cells,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 48, pp. 5703–5714, 2012.
- [7] M.T. Winkler, W. Wang, H.J. Hovel, T.K. Todorov, and D.B. Mitzi, “Optical designs that improve the efficiency of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 1029–1036, 2014.
- [8] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, and V. Bulović, “Pathways for solar photovoltaics,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 1200–1219, 2015.
- [9] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K.Todorov, and D.B. Mitzi, “Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency,” *Adv Energy Mater*, vol. 4, no. 4, p. 1301465, 2014.
- [10] K.-J. Yang *et al.*, “A band-gap-graded CZTSSe solar cell with 12.3% efficiency,” *J Mater Chem A*, vol. 4, no. 4, pp. 10151–10158, 2016.
- [11] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (Version 45),” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, no. 23, pp. 1–9, 2015.
- [12] N. Amin, P. Chelvanathan, M. I. Hossain, and K. Sopian, “Numerical modelling of ultra thin Cu (In, Ga) Se₂ solar cells,” *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 291–298, 2012.

Chapitre V: Résultats et interprétations

- [13] H. Heriche, Z. Rouabah, and N. Bouarissa, “High-efficiency CIGS solar cells with optimization of layers thickness and doping,” *Opt.-Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 24, pp. 11751–11757, 2016.
- [14] A. Bauer, S. Sharbati, and M. Powalla, “Systematic survey of suitable buffer and high resistive window layer materials in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solar cells by numerical simulations,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 165, pp. 119–127, 2017.
- [15] M. Haghghi, M. Minbashi, N. Taghavinia, D.H. Kim, S. M. Mahdavi, and A. A. Kordbacheh, “A modeling study on utilizing SnS_2 as the buffer layer of CZT(S, Se) solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 167, no. 167, pp. 165–171, 2018.
- [16] A. Cherouana and R. Labbani, “Study of CZTS and CZTSSe solar cells for buffer layers selection,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 424, no. 424, pp. 251–255, 2017.
- [17] Y. H. Khattak *et al.*, “Effect of CZTSe BSF and Minority Carrier Life Time on the Efficiency Enhancement of CZTS Kesterite Solar Cell,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 18, pp. 633–641, 2018.
- [18] M. K. Omrani, M. Minbashi, N. Memarian, and D-H. Kim, “Improve the performance of CZTSSe solar cells by applying a SnS BSF layer,” *Solid-State Elect.*, vol. 141, no. 141, pp. 50–57, 2018.
- [19] B. Vermang *et al.*, “Employing Si solar cell technology to increase efficiency of ultra-thin $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells,” *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 22, no. 22, pp. 1023–1029, 2014.
- [20] A. Morales-Acevedo, “Effective absorption coefficient for graded band-gap semiconductors and the expected photocurrent density in solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 41–44, 2009.
- [21] T.M. Daisuke Hironiwa, Masashi Murata, Naoki Ashida, and Zeguo Tang, “Simulation of optimum band-gap grading profile of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells with different optical and defect properties with different optical and defect properties,” *Jpn J Appl Phys*, vol. 53, no. 53, pp. 1–9, 2014.
- [22] A. Chihi, M.F. Boujmil, and B. Bessais, “Investigation on the Performance of CIGS/ TiO_2 Heterojunction Using SCAPS Software for Highly Efficient Solar Cells,” *J Elect Mat*, vol. 46, no. 46, pp. 5270–5277, 2017.
- [23] K. Kim *et al.*, “Simulations of chalcopyrite/c-Si tandem cells using SCAPS-1D,” *Sol. Energy*, vol. 145, no. 145, pp. 52–58, 2017.

Chapitre V: Résultats et interprétations

- [24] A. Rockett, G. Berry, S. O’Conner, and D. Liao, “Properties of Wide-gap Chalcopyrite Semiconductors for Photovoltaic Applications,” *NCPV FY 1998 Annu. Rep.*, p. 277, 2003.
- [25] H. Heriche, I. Bouchama, N. Bouarissa, Z. Rouabah, and A. Dilmi, “Enhanced efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by adding Cu₂ZnSn(S,Se)₄ absorber layer,” *Optik*, vol. 144, no. 144, pp. 378–386, 2017.
- [26] Bi, D.Q., Tress, W., Dar, M.I., Gao, P., Luo, J.S., Renevier, C., Schenk, K., Abate, A., Giordano, F., Baena, J.C., Decoppet, J., Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., Hagfeldt, A, “Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites.,” *Sci Adv*, vol. 2, no. 2, p. 1501170, 2016.
- [27] Zhang, F, Wang, S.R, Li, X.G, and Xiao, Y, “Recent progress of perovskite solar cells,” *Curr Nano Sci*, vol. 12, no. 12, pp. 137–156, 2016.
- [28] A. Kojima, K.Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 131, pp. 6050–6051, 2009.
- [29] GC. Xing *et al.*, “Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃,” *Science*, vol. 342, no. 342, pp. 344–347, 2013.
- [30] Z. H. Bark, Q. Wali, A. frakharuddin, L.M. Schmidt-Mende, T. Brown, and R. Jose, “Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 34, no. 34, pp. 271–305, 2017.
- [31] F. Zhang *et al.*, “Over 20% PCE perovskite solar cells with superior stability achieved by novel and low-cost hole-transporting materials,” *Nano Energy*, vol. 41, no. 41, pp. 469–475, 2017.
- [32] W. S. Yang *et al.*, “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, Jun. 2015.
- [33] M. Saliba *et al.*, “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, 2016.
- [34] M. Saliba *et al.*, “Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance,” *Science*, vol. 354, no. 6309, pp. 206–209, Oct. 2016.
- [35] X. Li *et al.*, “A vacuum flash–assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells,” *Science*, vol. 353, no. 6294, pp. 58–62, Jul. 2016.

Chapitre V: Résultats et interprétations

- [36] J. Zhao *et al.*, “Is Cu a stable electrode material in hybrid perovskite solar cells for a 30-year lifetime?,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 12, pp. 3650–3656, Nov. 2016.
- [37] S. S. Shin *et al.*, “Colloidally prepared La-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells,” *Science*, vol. 356, no. 6334, pp. 167–171, Apr. 2017.
- [38] A. Goetzberger, C. Hebling, and H. W. Schock, “Photovoltaic materials. History, status and outlook,” *Mater Sci Eng*, vol. 40, no. 40, pp. 1–46, 2003.
- [39] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 43),” *Prog Photovolt ResAppl*, vol. 22, no. 22, pp. 701–710, 2014.
- [40] Z.-K. Tan *et al.*, “Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 9, pp. 687–692, Sep. 2014.
- [41] Y.-H. Kim *et al.*, “Multicolored Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 7, pp. 1248–1254, Feb. 2015.
- [42] J. C. Yu *et al.*, “High-Performance Planar Perovskite Optoelectronic Devices: A Morphological and Interfacial Control by Polar Solvent Treatment,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 23, pp. 3492–3500, Jun. 2015.
- [43] L. Dou *et al.*, “Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5404, Nov. 2014.
- [44] Q. Lin, A. Armin, D. M. Lyons, P. L. Burn, and P. Meredith, “Low Noise, IR-Blind Organohalide Perovskite Photodiodes for Visible Light Detection and Imaging,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 12, pp. 2060–2064, Mar. 2015.
- [45] Y. Lee *et al.*, “High-Performance Perovskite–Graphene Hybrid Photodetector,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 41–46, Jan. 2015.
- [46] B. Conings *et al.*, “Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 15, Aug. 2015.
- [47] P.-P. Sun, Q.-S. Li, S. Feng, and Z.-S. Li, “Mixed Ge/Pb perovskite light absorbers with an ascendant efficiency explored from theoretical view,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 21, pp. 14408–14418, May 2016.
- [48] H. Hu, B. Dong, and W. Zhang, “Low-toxic metal halide perovskites: opportunities and future challenges,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 23, pp. 11436–11449, Jun. 2017.

Chapitre V: Résultats et interprétations

- [49] B. Saparov and D. B. Mitzi, “Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 7, pp. 4558–4596, Apr. 2016.
- [50] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, “Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, Aug. 2013.
- [51] T. Krishnamoorthy *et al.*, “Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 47, pp. 23829–23832, Nov. 2015.
- [52] S. Nagane *et al.*, “Lead-Free Perovskite Semiconductors Based on Germanium–Tin Solid Solutions: Structural and Optoelectronic Properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 11, pp. 5940–5947, Mar. 2018.
- [53] K. Wang, Z. Liang, X. Wang, and X. Cui, “Lead Replacement in CH₃NH₃PbI₃ Perovskites,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 10, Oct. 2015.
- [54] P.-P. Sun, Q.-S. Li, L.-N. Yang, and Z.-S. Li, “Theoretical insights into a potential lead-free hybrid perovskite: substituting Pb²⁺ with Ge²⁺,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 3, pp. 1503–1512, Jan. 2016.
- [55] Y.-Q. Zhao *et al.*, “Strong ferroelectric polarization of CH₃NH₃GeI₃ with high-absorption and mobility transport anisotropy: theoretical study,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 22, pp. 5356–5364, Jun. 2017.
- [56] X. Lu *et al.*, “First-principles insight into the photoelectronic properties of Ge-based perovskites,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 90, pp. 86976–86981, Sep. 2016.
- [57] Y-Q, B. Liu, Z.-L. Yu, D. Cao, and M-Q Cai, “Tuning Charge Carrier Types, Superior Mobility and Absorption in Lead-free Perovskite CH₃NH₃GeI₃: Theoretical Study,” *ElectrochimicaActa*, vol. 247, no. 247, pp. 891–898, 2017.
- [58] Z. Yu and L. Sun, “Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 12, Jun. 2015.
- [59] K. Rakstys *et al.*, “Highly Efficient Perovskite Solar Cells Employing an Easily Attainable Bifluorenylidene-Based Hole-Transporting Material,” *Angew. Chem.*, vol. 128, no. 26, pp. 7590–7594, Jun. 2016.

Chapitre V: Résultats et interprétations

- [60] A. Abrusci, S. D. Stranks, P. Docampo, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, and H. J. Snaith, “High-Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3124–3128, Jul. 2013.
- [61] X. Rong *et al.*, “Impact of metal electrode work function of CH₃NH₃PbI₃/p-Si planar heterojunction perovskite solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 158, no. 158, pp. 424–431, 2017.
- [62] P. Qin *et al.*, “Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 3834, May 2014.
- [63] L. Hu *et al.*, “PbS colloidal quantum dots as an effective hole transporter for planar heterojunction perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 2, pp. 515–518, Dec. 2014.
- [64] M. Lv *et al.*, “Colloidal CuInS₂ Quantum Dots as Inorganic Hole-Transporting Material in Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 31, pp. 17482–17488, Aug. 2015.
- [65] X. Zeng *et al.*, “Performance improvement of perovskite solar cells by employing a CdSe quantum dot/PCBM composite as an electron transport layer,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 33, pp. 17499–17505, Aug. 2017.
- [66] P. Dhingra, P. Singh, P. J. S. Rana, A. Garg, and P. Kar, “Hole-Transporting Materials for Perovskite-Sensitized Solar Cells,” *Energy Technol.*, vol. 4, no. 8, pp. 891–938, Aug. 2016.
- [67] S.-H. Peng, T.-W. Huang, G. Gollavelli, and C.-S. Hsu, “Thiophene and diketopyrrolopyrrole based conjugated polymers as efficient alternatives to spiro-OMeTAD in perovskite solar cells as hole transporting layers,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 21, pp. 5193–5198, Jun. 2017.
- [68] E. Karimi and F.H. Alharbi, “Investigation of the influence of different hole-transporting materials on the performance of perovskite solar cells,” *Optik*, vol. 130, no. 130, pp. 650–658, 2017.
- [69] Martin .A Green and Cells, Solar, “Operating Principles, Technology, and System Applications,” *Prentice-Hall Inc Englewood Cliffs*, 1982.
- [70] F. Behrouznejad, S. Shahbazi, N. Taghavinia, H.-P. Wu, and E. W.-G. Diao, “A study on utilizing different metals as the back contact of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 35, pp. 13488–13498, Aug. 2016.

Chapitre V: Résultats et interprétations

- [71] T. Nakada and M. Mizutani, "18% Efficiency Cd-Free Cu(In, Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells Fabricated Using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 2B, p. L165, Feb. 2002.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans cette thèse constitue une contribution à la conception et la simulation des structures aux couches minces en hétérojonction basées sur les semi-conducteurs de type chalcopyrite, kesterite et pérovskite. Notre principal objectif a été de modéliser et de calculer les caractéristiques électriques de performance ainsi que prédire de nouvelles structures des cellules solaires en utilisant les modèles de simulations numériques basés sur le simulateur solaire unidimensionnel SCAPS-1D. Cette étude a principalement porté sur les performances photovoltaïques de la cellule solaire en l'occurrence le courant de court-circuit, la tension en circuit ouvert, le facteur de forme, le rendement de conversion, mais également sur les caractéristiques courant-tension (I-V) et rendement quantique externe.

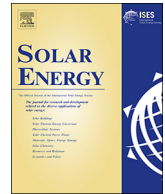
Dans une première partie de l'étude, nous nous sommes intéressés à étudier les caractéristiques électriques des cellules solaires à hétérojonction basées sur le CIGS et le CZTSSe. Les performances de la cellule ont été optimisées en fonction de la variation des paramètres l'épaisseur de la couche active, et la largeur de la bande interdite correspondant aux alliages semi-conducteurs. Nous avons aussi examiné l'effet de la variation de température sur ces cellules solaires. Nous avons montré que la variation de l'épaisseur de la couche d'absorbeur implique une augmentation du rendement jusqu'à atteindre sa valeur maximale à une épaisseur de 1000 nm. Nous avons pu conclure que les paramètres des performances optimaux ont été obtenu à une épaisseur de 1000 m pour CIGS avec une énergie de de la bande interdite de 1.2 eV et pour CZTSSe une énergie de de la bande interdite de 1.5 eV. Les paramètres photovoltaïques obtenus sont donnés comme suite : V_{oc} est égale à 0.68 eV et 0.88 eV, par contre le J_{sc} est égale à 34.66 mA/cm² et 25.01 mA/cm² pour CIGS et CZTSSe respectivement. Par conséquent, le FF obtenu est de 81.72% et 80.0% ainsi que le rendement de conversion est de 19.4% et 17.6% pour CIGS et CZTSSe, respectivement.

Nous avons ensuite proposé une nouvelle structure alternative de l'absorbeur composée d'une couche de CIGS (CZTSSe) avec une autre couche mince de semi-conducteur ayant des mobilités des porteurs de charges très élevées comme le Si et le GaAs. La modélisation de la nouvelle structure de l'absorbeur CIGS/Si ou /GaAs et CZTSSe/Si ou GaAs, nous a permis d'augmenter la collection de porteurs en absorbant davantage les photons afin d'améliorer les performances de la cellule solaire. Par conséquent, nos résultats ont montré que la nouvelle structure de l'absorbeur proposée a permis d'améliorer les performances des cellules solaires avec un rendement de l'ordre de 23,4 % pour CIGS/GaAs et de 20 % pour CZTSSe/GaAs. En fin, nous avons étendu

Conclusion générale

notre étude à déterminer les effets des résistances parasites tels que la résistance série et résistance shunt.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés à étudier une nouvelle génération de cellule solaire basé sur les matériaux hybrides pérovskites tel que le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$. Nous avons donc étudié l'effet de l'épaisseur de l'absorbeur sur les performances de la cellule avec différents HTMs. Nous avons trouvé que la valeur optimale de l'épaisseur est située dans l'intervalle de 600 à 700 nm. De plus, nos résultats ont montré que le rendement obtenu peut dépasser les 20 % pour une cellule solaire de type pérovskite avec un HTM de type Cu_2O et D-PBTTT- I_4 . Nous avons aussi constaté que la variation de la mobilité des trous peut contribuer de façon directe dans la collecte des porteurs de charges et améliorer le rendement de la cellule. Nous avons étudié par la suite l'impact de la variation de la densité des défauts sur les performances de la cellule solaire vu que ces derniers sont très sensibles aux grandes valeurs de densité des défauts. Nous pouvons conclure que la réduction de la densité des défauts est un facteur critique pour améliorer les performances de la cellule solaire. D'autres simulations ont été effectuées pour étudier l'effet de la température de fonctionnement sur les performances de la cellule solaire. De plus, le métal du contact arrière à base de Pt offre de meilleures performances aux cellules solaires pérovskites que les Pd, Ni, Ag, Cu et Ni, grâce à ce travail de sortie élevée. Les résultats de notre simulation préconisent une voie fiable pour la conception de matériaux de transport de trous pour des cellules solaires pérovskites hautement efficaces et stables à faible coût.



Toward development of high-performance perovskite solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ using computational approach

Ahmed-Ali Kanoun^{a,*}, Mohammed Benali Kanoun^{b,**}, Abdelkrim E. Merad^a,
Souraya Goumri-Said^c

^a Equipe: Physique de l'Etat Solide, Laboratoire de Physique Théorique, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, B.P. 119, 13000, Algeria

^b Physics Department, College of Science, King Faisal University, P.O. Box 400, Al-Ahsa 31982, Saudi Arabia

^c College of Science, Department of Physics, Alfaisal University, P.O. Box 50927, Riyadh 11533, Saudi Arabia



ARTICLE INFO

Keywords:

Perovskite solar cells
Hole transport material (HTM)
SCAPS

ABSTRACT

We reported numerical simulations of device performances made of methylammonium germanium halide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$)-based perovskite solar cells. The main goal here is to seek for an efficient method to improve the device efficiency of alternative lead-free perovskite based on germanium solar cells by using various organic and inorganic hole transport materials. For that aspiration, the effect of several parameters on the solar cell performance were investigated such as thicknesses of perovskite, HTM, defect density, hole mobility, and metal electrode work function on the charge collection. The device simulation revealed that the optimum thickness of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ absorber is found around 600 nm. Furthermore, Ge-based perovskite solar cells with Cu_2O and DPBTTT-14 as HTM exhibited a remarkable overall power conversion efficiency reaching 21%. The defect density reduction is a critical factor to improve the solar cell performance and should be controlled under the order of $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Further simulations were performed to study the effect of operating temperature on the performance. Our simulation results advocate for a viable route to design hole-transporting materials for highly efficient and stable perovskite solar cells with low cost.

1. Introduction

Recently, solar cells based on composites of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells (PSCs) have received worldwide attention to their outstanding properties as super high absorption coefficients, relatively high carrier mobility, long carrier lifetime simple fabrication process (Bi et al., 2016; Zhang et al., 2016; Kojima et al., 2009; Xing et al., 2013; Bakr et al., 2017). The power conversion efficiency (PCE) of perovskite based on photovoltaic devices has been greatly boosted from the 3.8% to over than 21.1% (Kojima et al., 2009; Zhang et al., 2017; Yang et al., 2015; Saliba et al., 2016a, 2016b; Li et al., 2016; Zhao et al., 2016; Shin et al., 2017). This value is comparable to the efficiencies of traditional commercial devices based on silicon of 20%, CIGS of 19.6%, GaAs of 18.4% and CdTe of 19.6% (Green et al., 2014; Goetzberger et al., 2003). Moreover, hybrid organic-inorganic perovskites are not only used for photovoltaic applications but they can be applied to other optoelectronic applications such as light-emitting diodes (LEDs) (Tan et al., 2014; Kim et al., 2015; Yu et al., 2015), photodetectors (Dou et al., 2014) and photodiodes (Lee et al., 2015; Lin

et al., 2015). Highly efficient perovskite solar cells are composed of perovskite materials that have an ABX_3 structure, where A is a monovalent organic cation (e.g. methylammonium (CH_3NH_3 , MA), B is an inorganic metal cation (Pb, Sn) and the X-site is occupied by halide anion ($X = \text{Cl, Br, I}$). In spite of the positive aspect, and great progress made on lead halide perovskite material, its instability and toxicity may handicap its potential use and its large-scale commercial production (Conings et al., 2015; Sun et al., 2016). Thus, the serious environmental complications of lead require to seek for an alternative candidate ecologic hybrid perovskite materials achieving the same high efficiency. The hybrid organic-inorganic Ge based perovskite may show analogous photovoltaic performance similar to Pb and Sn based perovskite devices as the element germanium belongs to the same subgroup with lead and tin (Hu et al., 2017; Saporov and Mitzi, 2016). In this perspective, the first time was synthesized of that of the halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ by Stoumpos et al. (2013) discovering strong nonlinear optical properties and highly distorted structure. Later in 2015, Krishnamoorthy et al. (2015) synthesized the lead-free germanium iodide perovskite materials, demonstrating a strong potential in photovoltaic

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: kanounahmedali13@gmail.com (A.-A. Kanoun), mkanoun@kfu.edu.sa (M.B. Kanoun), k_merad@mail.univ-tlemcen.dz (A.E. Merad).

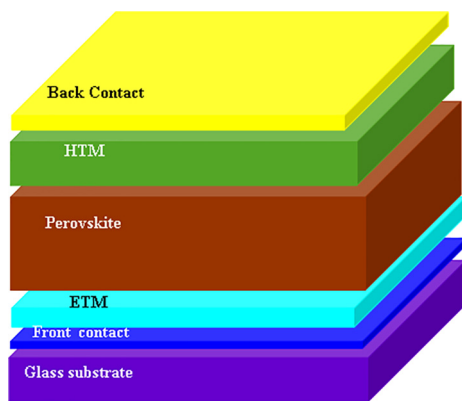


Fig. 1. Schematic structure of a perovskite solar cell.

applications. More recently, Nagane et al. (2018) synthesized and characterized a new mixed germanium–tin-based perovskite family suggesting a suitable material for efficient single-junction solar cells. Theoretical modeling-based DFT approach and computational screening have been the subject of a few recent works on the halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ (Nagane et al., 2018; Wang et al., 2015; Sun et al., 2016; Zhao et al., 2017a, 2017b; Lu et al., 2016) where most of these studies are mainly focused on the electronic structure and photoelectrical properties. They reported that the doping metal Ge with Pb in 75% proportionally-mixed ratio can gain higher power conversion efficiency about 26% (Sun et al., 2016). In this scenario, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ can be recommended to be a flawless light absorber in perovskite solar cells.

As known, a typical perovskite solar cells show a device architecture that is constituted of perovskite absorber material sandwiched between an electron transport material (ETM) and a hole transport material (HTM). For the HTM, spiroOMeTAD is considered as the benchmark for PSC (Zhang et al., 2017; Yu and Sun, 2016; Rakstys et al., 2016). However, the tedious synthesis and high cost of spiroOMeTAD hinder progress for commercialization (Zhang et al., 2017; Abrusci et al., 2013). In addition, spiroOMeTAD can make degradation in photovoltaic device performance. Therefore, it is important to search new kinds of HTMs in order to select strongly performance of perovskite solar cells with good reproducibility, high stability and low cost (Rong et al., 2017). HTMs can be classified in two categories such as inorganic materials including NiO; CuSCN, CuI, and Cu_2O (Qin et al., 2014; Hu et al., 2015; Lv et al., 2015; Zeng et al., 2017) and organic materials including Spiro-OMeTAD, P3HT, PEDOT:PSS and D-PBTTT-14 (Bakr et al., 2017; Dhingra et al., 2016; Peng et al., 2017). Note that D-PBTTT-14 material reveals to be much better with a long-term stability than spiro-OMeTAD material which is considered as a potential candidate for high performance PSCs (Peng et al., 2017). Moreover, the HTM plays an important role to improve device performance as well as the stability of

PSCs and to facilitate the transportation of holes from the perovskite to back contact (Xing et al., 2013). Besides the absorber, ETM and HTM, there is also the back contact. Au is conventionally applied as the metal back contact. Many efforts have been performed in order to replace Au with low-cost contacts, in HTM free as Pt, Pd, Ni, Ag and Cu (Behrouznejad et al., 2016).

In this perspective, we present numerical simulations of solar cell based on halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ as a novel PSC using 1D-Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS-1D) software (Burgelman et al., 2000). The aim of the present study is to elucidate the mechanism of Ge-based halide perovskite solar cell performances by investigating the effect of the absorber thickness, HTM characteristics on device performances. Furthermore, we show the role of different metals as back contact electrode on performance of PSCs. The effect of operating temperature is also discussed. Moreover, the proposed simulation results might be useful in designing and fabricating future lead-free halide perovskite based on Ge solar cells.

2. Numerical device modeling

Our numerical simulations were performed using one dimension SCAPS-1D (Burgelman et al., 2000) software, under AM 1.5 solar spectrum at 100 mW/cm^2 light intensity for J - V characteristics. SCAPS-1D is based on the three coupled differential equations namely Poisson's equation and the continuity equations for electrons and holes which are solved self-consistently by iteration (Rakocevic et al., 2017; Stuckelberger et al., 2017). In SCAPS program, the thin film solar cell is modeled as a stack of layers described by thickness, doping, materials physical parameters etc (Decock et al., 2012). The device simulation software can simulate the electric field distribution, transport properties, current density, and recombination profile. The device structure consists of solid state planar heterojunction p-i-n having intrinsic perovskite absorber layer between n-type an electron transport layer TiO_2 and p-type HTM, as shown in Fig. 1. Different inorganic and organic hole transporting layers are considered such as NiO, CuI, Cu_2O , Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS and D-PBTTT-14. Moreover, in p-i-n devices, electrons are collected at the transparent conducting oxide fluorine-doped tin oxide (FTO) and holes at the metal back contact. Pt, Pd, Au, Ni, Ag and Cu are studied as the usual metals with relatively high work functions.

Our simulations were carried out using material parameters collected from recent published theoretical and experimental studies (Zhao et al., 2017a; Peng et al., 2017; Subbiah et al., 2014; Shin et al., 2013; Huang et al., 2016; Stoumpos et al., 2015; Hossain et al., 2015; Karimi and Ghorashi, 2017). These values are gathered in Table 1 including thickness, acceptor density N_A , donor density N_D , band gap energy E_g , electron affinity χ , relative dielectric permittivity ϵ_r , mobility of electron μ_n , mobility of hole μ_p and defect density N_t . The used absorption coefficient is used 10^5 cm^{-1} . Our calculations are done under an illumination spectrum of the standard AM 1.5, and the cell operating

Table 1
Material properties of ETM, absorber and HTMs.

	FTO	TiO_2	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$	Cu_2O	CuI	NiO	Spiro-OMeTAD	PEDOT:PSS	D-PBTTT-14
E_g (eV)	3.5	3.2	1.9	2.17	3.1	3.8	3.06	1.5	2.16
X (eV)	4	3.9	3.98	3.2	2.1	1.46	2.05	3.6	3.2
ϵ/ϵ_0	9	32	10	7.11	6.5	10.7	3	10	10
N_c (cm^{-3})	2.2×10^{18}	10^{19}	10^{16}	2.02×10^{17}	2.8×10^{19}	2.8×10^{19}	2.8×10^{19}	10^{21}	2.8×10^{19}
N_v (cm^{-3})	1.8×10^{19}	10^{19}	10^{15}	1.1×10^{19}	10^{19}	10^{19}	10^{19}	10^{21}	10^{19}
μ_e (cm^2/Vs)	20	20	162×10^3	200	100	12	10^{-4}	1	2.83×10^{-3}
μ_h (cm^2/Vs)	10	10	101×10^3	80	43.9	2.8	2×10^{-4}	40	2.83×10^{-3}
N_D (cm^{-3})	10^{19}	10^{17}	10^9	–	–	–	–	–	–
N_A (cm^{-3})	–	–	10^9	10^{18}	10^{18}	10^{18}	10^{18}	10^{18}	10^{18}
V_c (cm/s)	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7
V_h (cm/s)	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7
Defect density	–	–	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{14}

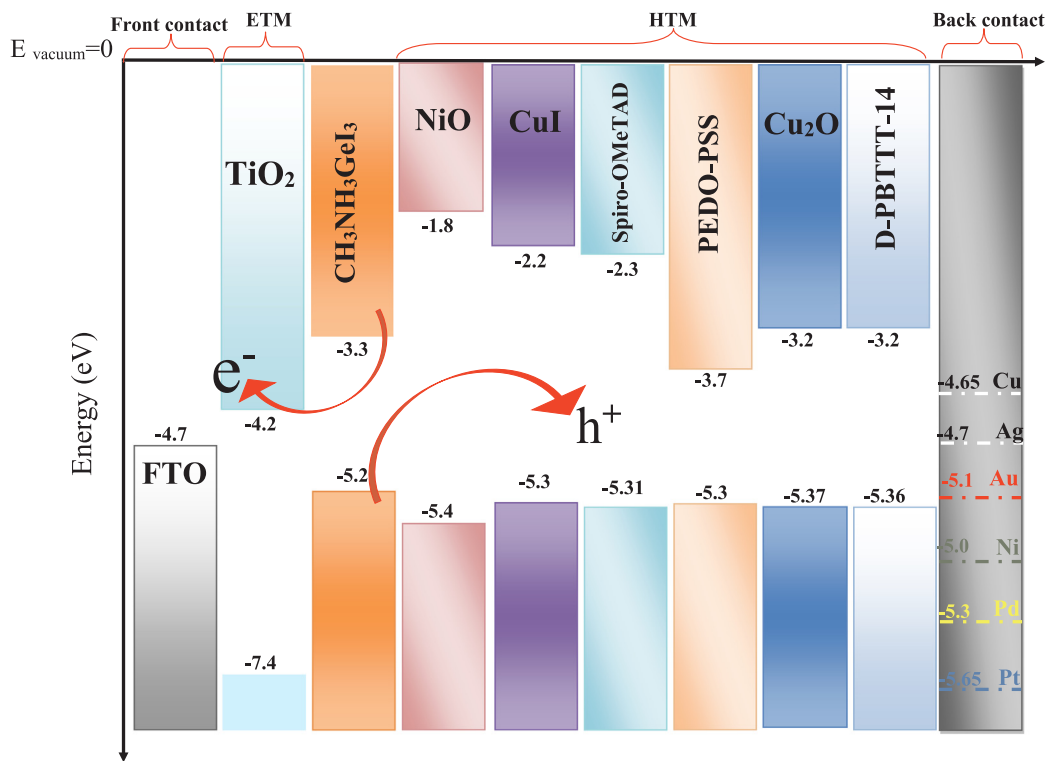


Fig. 2. Energy level diagram of the corresponding materials used in perovskite solar cells with different contact metals.

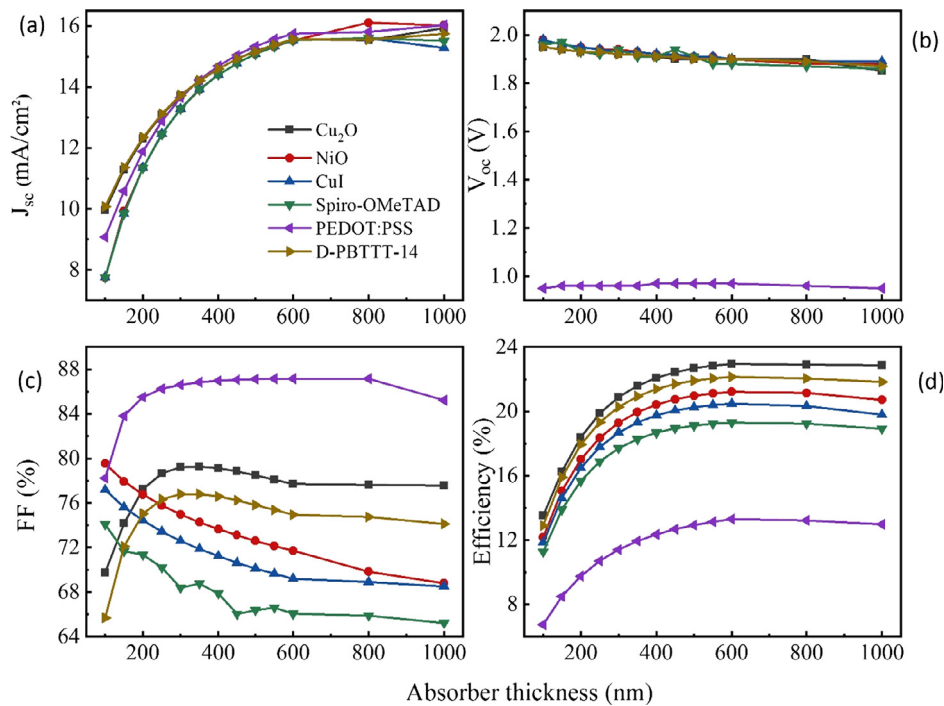


Fig. 3. Variation of device performance of absorber thickness layer.

temperature is set at 300 K. Fig. 2 illustrates the energy band alignment of the various layers and metal back contacts where the perovskite layer is assumed to be non-doped.

3. Results and discussion

In solar cell devices, the absorber plays a crucial part on cell performance, which is composed of Ge-based perovskite photo-absorbing

material. The thickness of the perovskite absorber is one of the important parameters contributing to optimize the solar cell performance. It should be optimal to equilibrate the photo-generated electrons and holes by their known absorption and recombination (Zhao et al., 2018). It is important to carry out an optimization process regarding the absorber thickness, HTM and ETM layers in perovskite device. First, ETM layer thickness was varied by fixing the thicknesses of absorber and HTM layers to be 450 and 150, respectively. Then, we considered the

Table 2
Optimized thickness of absorber and HTM layers.

HTM materials	Absorber thickness (nm)	HTM thickness (nm)
Cu ₂ O	350	200
D-PBTTT-14	250	150
NiO	300	100
CuI	450	100
Spiro-OMeTAD	350	150
PEDOT-PSS	400	200

Table 3
Optimized performances with different HTM layers.

HTM materials	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Cu ₂ O	1.92	14.20	79.28	21.60
D-PBTTT-14	1.92	14.09	79.52	21.56
NiO	1.93	13.91	74.97	19.30
CuI	1.92	14.78	70.64	20.05
Spiro-OMeTAD	1.91	13.92	68.76	18.28
PEDOT-PSS	0.97	14.69	86.97	12.35

obtained optimum ETM thickness, to determine the optimized HTM layer thickness.

Our simulation was performed on the photovoltaic cell parameters as a function of absorber thickness varying from 50 nm to 1000 nm for Ge based perovskite solar cells with the band gap energy value of 1.9 eV. The device parameters encompass the open circuit voltage (V_{oc}), the short circuit current (J_{sc}), the fill factor (FF) and the power conversion efficiency (PCE) for various types of HTMs in order to determine the optimum thickness.

The device performance parameters are calculated as a function of the absorber layer thickness in the range of 100–1200 nm using SCAPS program, as shown in Fig. 3. The results show that J_{sc} increases with the increases of the absorber layer thickness and reaches the maximum

values around of 15 Am/cm² at thickness of 1000 nm. This indicates that the thicker absorber layer thickness could absorb more photons and more excess carrier concentration with longer wavelength, promoting the generation of electron-hole pairs, which is clearly illustrated in the results shown in Fig. 3a. The optimized values of the absorber layer with different types of HTMs are summarized in Table 2. As displayed in Fig. 3a, V_{oc} slightly decreases whereas the absorber layer thickness increases. Note that a decrease in V_{oc} is due to the increasing of J₀ to higher level which provides more opportunity to carriers recombination. This can be explained that V_{oc} is depended of photo-generated current J_{sc} and the dark saturation courant of the device as expressed by Green and Cells, 1982:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln \left[\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right]$$

where n is a factor, $\frac{nkT}{e}$ is thermal voltage, J_{sc} is light-generated current density and J₀ the dark saturation courant. The saturation current density, J₀, depends on the recombination in the solar cell. Therefore, V_{oc} is a measure of the amount of recombination in the device.

Fig. 3c displays values of FF as a function of absorber thickness. It can be seen that the FF increases from 65% to 85% with the absorber thickness changing from 100 nm to 250 nm and almost saturates to the plateau when the thickness reaches 200 nm especially for PEDOT:PSS. We also observed that the FF of D-PBTTT-14 and Cu₂O drops gradually with the increasing absorber layer thickness, ascribed to high series resistance and shunt conductance.

As illustrated in Fig. 3d, the PCE is similar to J_{sc} due to the decrease of V_{oc}, the device efficiency increases with thickness layer and saturates when the thickness reaches 600 nm. The increasing thickness generates more light absorption and more excess carrier concentration, which leads J_{sc} values to increase. Since Ge based on perovskite material has very high absorption coefficient (up to 10⁵ cm⁻¹ Sun et al., 2016), the cell can reach very high values of J_{sc} and PCE in a thin absorber from 400 nm (see Fig. 3). It can be concluded that a 600 nm thickness

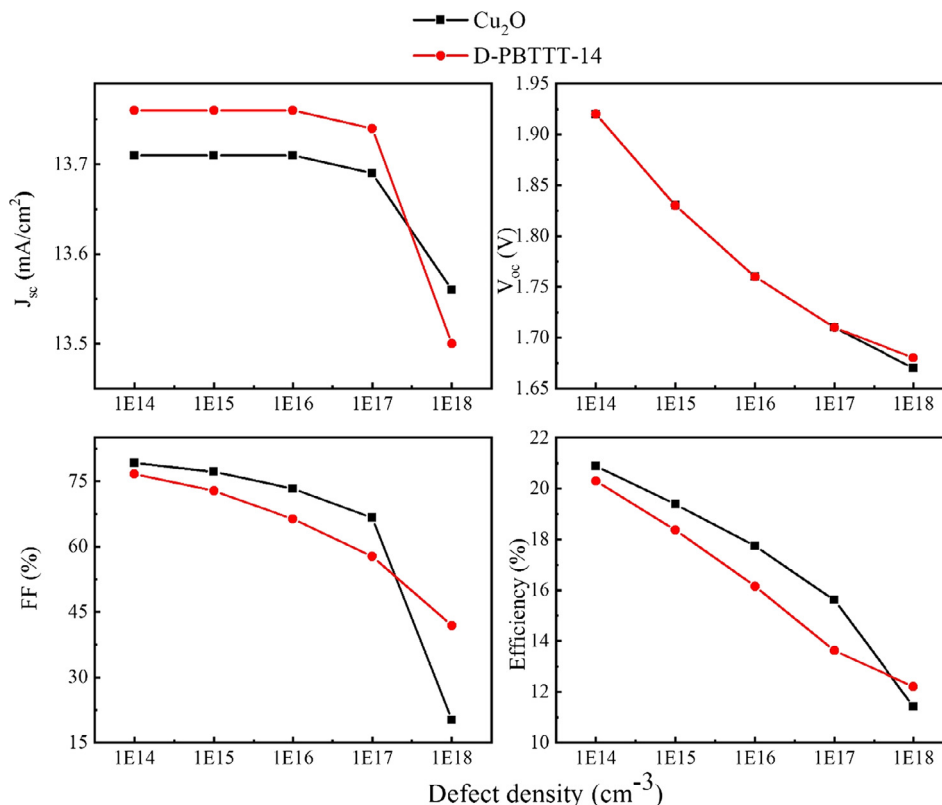


Fig. 4. Device performances in the range 10¹⁴–10¹⁸ cm³ of defect density in perovskite absorber layer.

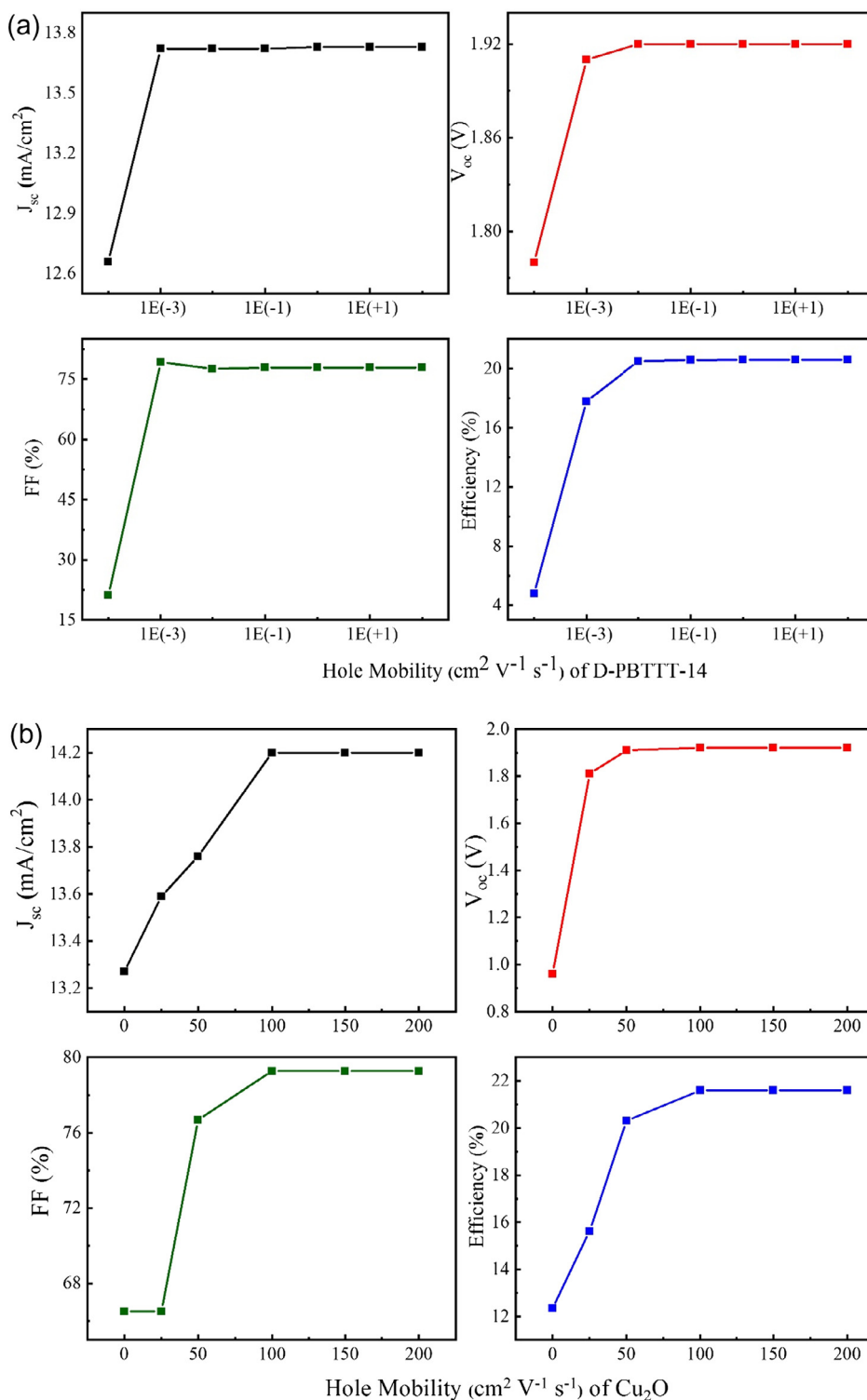


Fig. 5. Effect of hole mobility on cell parameters of HTM Cu_2O and D-PBTTT-14 layer characteristics.

absorbing layer is optimum to obtain high PCE for perovskite solar cell. Hence, we reported the optimized values of device performances in Table 3.

In electronic devices, high defect densities in the absorber layer material might limit the performance characteristics of solar cells, as defects can degrade the quality of the layered materials and induce carrier recombination and lifetime reduction. To investigate the dependence of device characteristics on defect density of perovskite absorber layer, we have performed simulations of device performances by

selecting the most operating HTM layers such as Cu_2O and D-PBTTT-14. Results of defect density ranging from 1×10^{14} to $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ are shown in Fig. 4. As it can be seen, the efficiency is reduced from 21% to 11% when the defect density reached $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. This might be associated to the increase of resistance. Furthermore, all other cell parameters J_{sc} , V_{oc} and FF dropped to $13.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 1.66 V and 20%, respectively. We can conclude that our present solar cell parameters are sensitive to high defect density in absorber layer.

Besides, we have investigated the hole transport properties effect, of

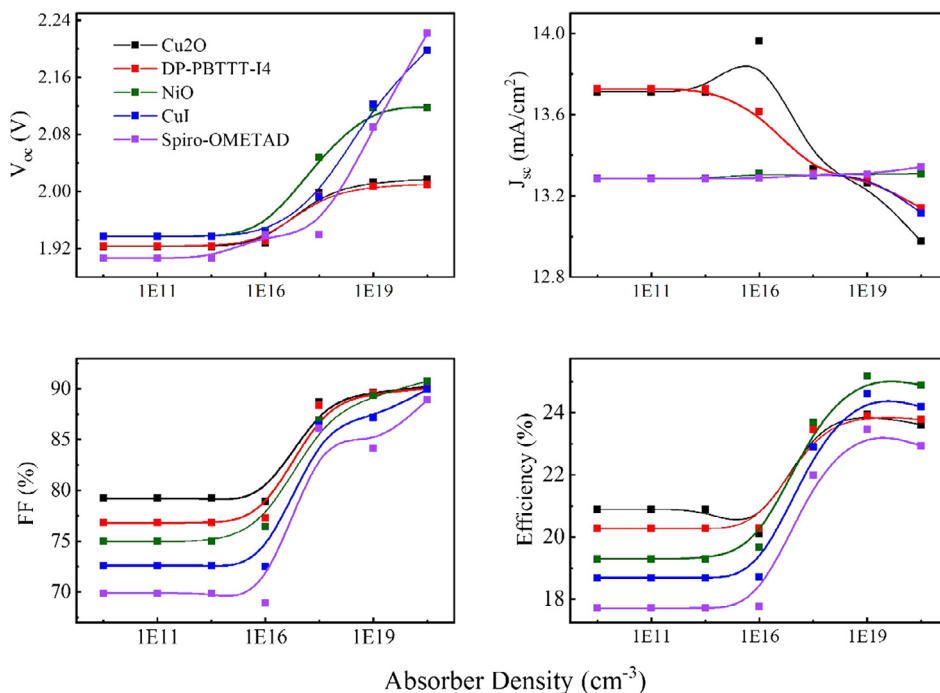


Fig. 6. Effect of the dopant concentrations of perovskite absorber layer on V_{oc} and J_{sc}, (b) FF, and efficiency.

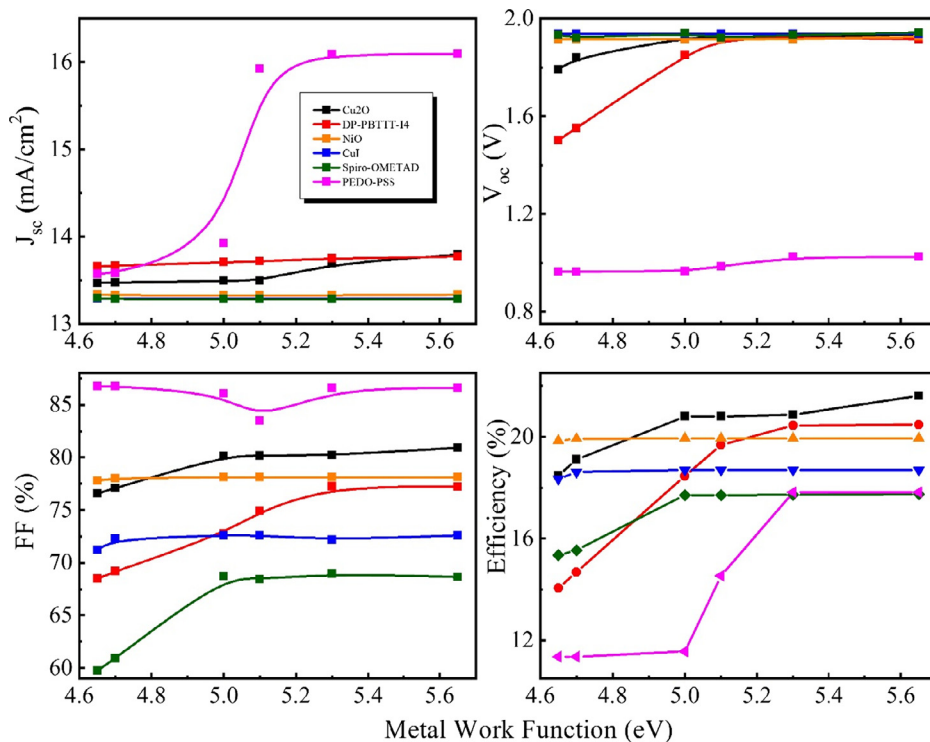


Fig. 7. Variation of device performance parameters with temperature: (a) V_{oc} and J_{sc}, and (b) FF and efficiency.

the most operating HTM such as Cu₂O and D-PBTTT-14 layers, on the device efficiency. The variation of cell performance parameters was calculated as a function of the hole mobility, as shown in Fig. 5. It is observed that the hole mobility increases as J_{sc} is increased in HTM layers. This is shown that the electron-hole pairs can easily transport at interface and be collected by the electrodes. Moreover, the efficiency reaches at maximum saturation level of 22% and 20%, at hole mobility of 100 cm⁻² v⁻¹ s⁻¹ and 1 × 10⁻² cm⁻² v⁻¹ s⁻¹ for Cu₂O and D-PBTTT-14, respectively. After identifying the optimal properties of

absorber layer, we investigated the effect of carrier concentrations on perovskite absorber and thus on the efficiency, as displayed in Fig. 6. From the graphs, it can be noticed that negligible effect on device performance is observed till the dopant concentration is larger than 10¹⁶ cm⁻³. When the carrier concentration exceeds 10¹⁶ cm⁻³, the efficiency and V_{oc} increase whereas J_{sc} decreases.

To explore the effect of the metal electrode work function on the photovoltaic characteristics, we were interested in exploring the performance parameters of perovskite absorber with different hole

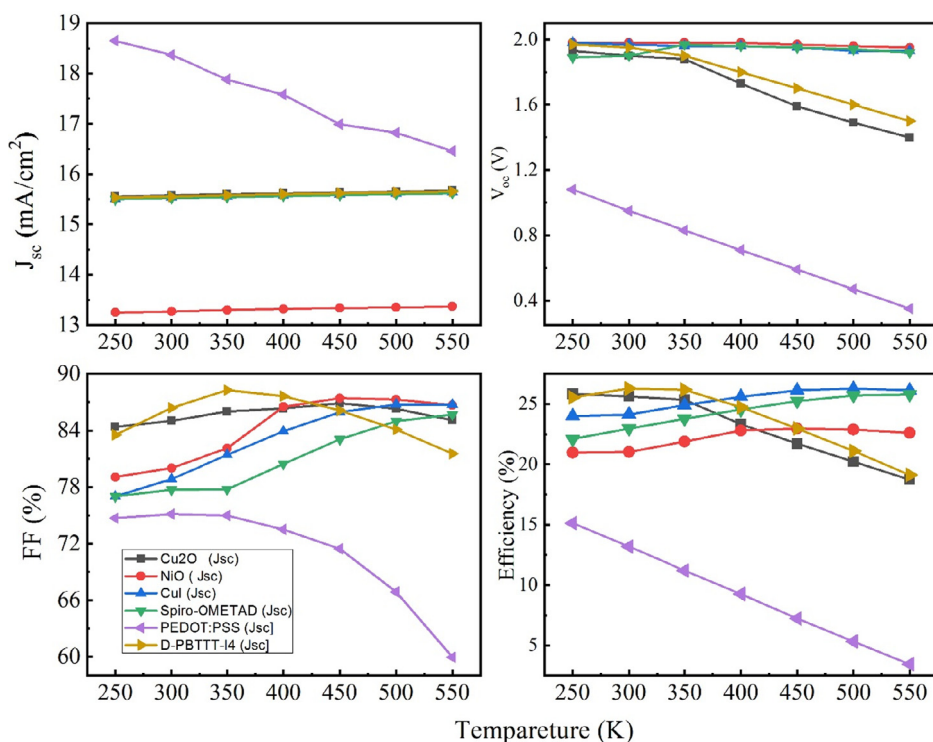


Fig. 8. Variation of device performance parameters with the metal electrode work function: (a) V_{OC} and J_{SC} , and (b) FF and efficiency.

collecting anode configurations. Fig. 7 illustrates the results of photovoltaic performance parameters for various metal contacts with work function as follows: 5.65 eV (Pt), 5.3 eV (Pd), 5.1 eV (Au), 5.0 eV (Ni), 4.7 eV (Ag) and 4.65 eV (Cu). It is clearly distinguished that the efficiency increases when the work function of the contact metal increased. As a deduction, there is an improvement of the calculated PV performance characteristics. Our results suggest that the noble metals Pt and Au provide better performance compared to other metals. This can be correlated to the high work functions and V_{OC} of Pt and Au that induced a higher barrier to electron transfer from HTM to metal (Behrouznejad et al., 2016).

Since solar cell panels are affected by temperature changes, considering that they are installed outdoors, it is important to investigate the effect of temperature on the present perovskite solar cell performance. Fig. 8 shows the variation of J_{SC} , V_{OC} , FF and PCE as a function of temperature for all HTM layers. As expected, we might observe that J_{SC} has slightly increased as the temperature increased. This is primarily due to the energy band gap reduction. Moreover, V_{OC} has decreased with temperature increases. It is considered as the utmost parameter affected by an increase in temperature and directly depends on the saturation current. Furthermore, the electron and hole mobilities, carrier density and band gaps of device would be also affected by temperature changes, leading to a decline in the efficiency of device (Nakada and Mizutani, 2002).

4. Conclusion

We have studied the effect of absorber thickness, defect density, hole mobility operating temperature and metal work function of solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ using SCAPS-1D simulator software. The absorber thickness effect on device properties betrays that there is an optimal thickness ranging in [600–700] nm for framing an efficient perovskite solar cell. Moreover, the best performance, exceeding 20%, has been reached for a perovskite solar cell using Cu_2O and D-PBTTT-14 as HTM layers. The impact of hole mobility and defect density on the power conversion efficiency were scrutinized. An appropriate HTM

layer should balance hole mobility to fabricate higher PCE device. Indeed, the back contact electrode metal based on Pt provides better performance of PSCs compared to Pd, Ni, Ag, Cu, and Ni thanks to high work function. The present simulations are expected to be useful for more deeply understanding of operation mechanism and efficiency raise of perovskite solar cells.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge Dr. Marc Bergelman (University of Gent) for providing SCAPS software. S. Goumri-Said was supported by the internal grant (IRG18418) within the office of research from Alfaisal University.

References

- Abrusci, A., Stranks, S.D., Docampo, P., Yip, H.L., Jen, A.K., Snaith, H.J., 2013. High performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers. *Nano Lett.* 13, 3124–3128.
- Bakr, Z.H., Wali, Q., Fakharuddin, A., Schmidt-Mende, L., Brown, T.M., Jose, R., 2017. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. *Nano Energy* 34, 271–305.
- Behrouznejad, F., Shahbazi, S., Taghavinia, N., Wu, H.-P., Wei-Guang Diao, E., 2016. A study on utilizing different metals as the back contact of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* 4, 13488–13498.
- Bi, D.Q., Tress, W., Dar, M.I., Gao, P., Luo, J.S., Renevier, C., Schenk, K., Abate, A., Giordano, F., Baena, J.C., Decoppet, J., Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., Hagfeldt, A., 2016. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Sci. Adv.* 2, 1501170.
- Burgelman, M., Nollet, P., Degraeve, S., 2000. Modeling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films* 361, 527–532.
- Conings, B., Drijkoningen, J., Gauquelin, N., Babayigit, A., D'Haen, J., D'Olieslaeger, L., Ethirajan, A., Verbeeck, J., Manca, J., Mosconi, E., et al., 2015. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Adv. Energy Mater.* 5, 1500477.
- Decock, K., Zabierowski, P., Burgelman, M., 2012. Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells. *J. Appl. Phys.* 111, 043703.
- Dhingra, P., Singh, P., Rana, P.J.S., Garg, A., Kar, P., 2016. Hole-transporting materials for perovskite-sensitized solar cells. *Energy Technol.* 4, 891–938.
- Dou, L., Yang, Y., You, J., Hong, Z., Chang, W.-H., Li, G., Yang, Y., 2014. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nat. Commun.* 5, 5404.
- Goetzberger, A., Hebling, C., Schock, H.W., 2003. Photovoltaic materials. History, status

- and outlook. *Mater. Sci. Eng. R* 40, 1–46.
- Green, Martin A., *Cells, Solar*, 1982. Operating Principles, Technology, and System Applications. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs.
- Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., 2014. Solar cell efficiency tables (version 43). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 22, 701–710.
- Hossain, M.I., Alharbi, F.H., Tabet, N., 2015. Copper oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells. *Sol. Energy* 120, 370–380.
- Hu, H., Dong, B., Zhang, W., 2017. Low-toxic metal halide perovskites: opportunities and future challenges. *J. Mater. Chem. A* 5, 11436–11449.
- Hu, L., Wang, W., Liu, H., Peng, J., Cao, H., Shao, G., Xia, Z., Ma, W., Tang, J., 2015. PbS colloidal quantum dots as an effective hole transporter for planar heterojunction perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* 3, 515–518.
- Huang, L., Sun, X.X., Li, C., Xu, R., Xu, J., Du, Y.Y., Wu, Y.X., Ni, J., Cai, H.K., Li, J., Hu, Z.Y., Zhang, J.J., 2016. Electron transport layer-free planar perovskite solar cells: further performance enhancement perspective from device simulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157, 1038–1047.
- Karimi, E., Ghorashi, S.M.B., 2017. Investigation of the influence of different hole-transporting materials on the performance of perovskite solar cells. *Optik* 130, 650–658.
- Kim, Y.-H., Cho, H., Heo, J.H., Kim, T.-S., Myoung, N., Lee, C.-L., Im, S.H., Lee, T.-W., 2015. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes. *Adv. Mater.* 27, 1248–1254.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T., 2009. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051.
- Krishnamoorthy, T., Ding, H., Yan, C., Wei, L.L., Baikie, T., Zhang, L., Sherburne, M., Li, S., Asta, M., Mathews, N., 2015. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic application. *J. Mater. Chem. A* 3, 23829–23832.
- Lee, Y., Kwon, J., Hwang, E., Ra, C.-H., Yoo, W.J., Ahn, J.-H., Park, J.H., Cho, J.H., 2015. High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector. *Adv. Mater.* 27, 41–46.
- Li, X., Bi, D., Yi, C., Decoppet, J.D., Luo, J., Zakeeruddin, S.M., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. *Science* 353, 58.
- Lin, Q., Armin, A., Lyons, D.M., Burn, P.L., Meredith, P., 2015. Low noise, IR-blind organohalide perovskite photodiodes for visible light detection and imaging. *Adv. Mater.* 27, 2060–2064.
- Lu, X., Zhao, Z., Li, K., Han, Z., Wei, S., Guo, C., Zhou, S., Wu, Z., Guo, W., Wu, C.-M.L., 2016. First-principles insight into the photoelectronic properties of Ge-based perovskites. *RSC Adv.* 6, 86976–86981.
- Lv, M., Zhu, J., Huang, Y., Li, Y., Shao, Z., Xu, Y., Dai, S., 2015. Colloidal CuInS₂ quantum dots as inorganic hole-transporting material in perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 17482–17488.
- Nagane, S., Ghosh, D., Hoye, R.L.Z., Zhao, B., Ahmad, S., Walker, A.B., Islam, M.S., Ogale, S., Sadhanala, A., 2018. Lead-free perovskite semiconductors based on germanium – tin solid solutions: structural and optoelectronic properties. *J. Phys. Chem. C* 122, 5940–5947.
- Nakada, T., Mizutani, M., 2002. 18% efficiency Cd-free Cu(In, Ga)S₂ thin film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers. *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L165–7.
- Peng, S.-H., Huang, T.-W., Gollavelli, G., Hsu, C.-S., 2017. Thiophene and diketopyrrolopyrrole based conjugated polymers as efficient alternatives to spiro-OMeTAD in perovskite solar cells as hole transporting layers. *J. Mater. Chem. C* 5, 5193–5198.
- Qin, P., Tanaka, S., Ito, S., Tetreault, N., Manabe, K., Nishino, H., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., 2014. Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nat. Commun.* 5, 1–6.
- Rakocevic, L., Gehlhaar, R., Merckx, T., Qiu, Paetzold, U.W., Fledderus, H., Poortmans, J., 2017. Interconnection optimization for highly efficient perovskite modules. *IEEE J. Photovolt.* 7, 404–408.
- Rakstys, K., Saliba, M., Gao, P., Gratia, P., Kamarauskas, E., Paek, S., Jankauskas, V., Nazeeruddin, M.K., 2016. Highly efficient perovskite solar cells employing an easily attainable bifluorenylidene-based hole-transporting material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 7464–7468.
- Rong, X., Tian, H., Bi, W., Jin, H., Zhang, T., Guo, D., Zhao, K., 2017. Impact of metal electrode work function of CH₃NH₃PbI₃/p-Si planar heterojunction perovskite solar cells. *Sol. Energy* 158, 424–431.
- Saliba, M., Matsui, T., Domanski, K., Seo, J.Y., Ummadisingu, A., Zakeeruddin, S.M., Correa-Baena, J.P., Tress, W.R., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016a. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science* 354, 206.
- Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.P., Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016b. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* 9, 1989.
- Saparov, B., Mitzi, D.B., 2016. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chem. Rev.* 116, 4558–4596.
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N.A., Jay Chey, S., Guha, S., 2013. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 21, 72–76.
- Shin, S.S., Yeom, E.J., Yang, W.S., Hur, S., Kim, M.G., Im, J., Seo, J., Noh, J.H., Seok, S.I., 2017. Colloidally prepared La-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells. *Science* 356, 167.
- Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D., Kanatzidis, M.G., 2013. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.* 52, 9019–9038.
- Stoumpos, C.C., Frazer, L., Clark, D.J., Kim, Y.S., Rhim, S.H., Freeman, A.J., Ketterson, J.B., Jang, J.I., Kanatzidis, M.G., 2015. Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 6804–6819.
- Stuckelberger, M., Nietzold, T., Hall, G.N., West, B., Werner, J., Niesen, B., Ballif, C., Rose, V., Fenning, D.P., Bertoni, M.I., 2017. Charge collection in hybrid perovskite solar cells: relation to the nanoscale elemental distribution. *IEEE J. Photovolt.* 7, 590–597.
- Subbiah, A.S., Halder, A., Ghosh, S., Mahuli, N., Hodes, G., Sarkar, S.K., 2014. Inorganic hole conducting layers for perovskite-based solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1748–1753.
- Sun, P.P., Li, Q.S., Feng, S., Li, Z.S., 2016. Mixed Ge/Pb perovskite light absorbers with an ascendant efficiency explored from theoretical view. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 14408–14418.
- Sun, P.P., Li, Q.S., Yang, L.N., Li, Z.S., 2016. Theoretical insights into a potential lead-free hybrid perovskite: substituting Pb²⁺ with Ge²⁺. *Nanoscale* 8, 1503–1512.
- Tan, Z.K., Moghaddam, R.S., Lai, M.L., Docampo, P., Higler, R., Deschler, F., Price, M., Sadhanala, A., Pazos, L.M., Credgington, D., Hanusch, F., Bein, T., Snaith, H.J., Friend, R.H., 2014. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat. Nanotechnol.* 9, 687–692.
- Wang, K., Liang, Z.Q., Wang, X.Q., Cui, X.D., 2015. Lead replacement in CH₃NH₃PbI₃ perovskites. *Adv. Electron. Mater.* 1, 1500089.
- Xing, G.C., Mathews, N., Sun, S.Y., Lim, S.S., Lam, Y.M., Grätzel, M., Mhaisalkar, S., Sun, T.C., 2013. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science* 342, 344–347.
- Yang, W.S., Noh, J.H., Jeon, N.J., Kim, Y.C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S.I., 2015. SOLAR CELLS. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* 348, 1234.
- Yu, J.C., Kim, D.B., Baek, G., Lee, B.R., Jung, E.D., Lee, S., Chu, J.H., Lee, D.-K., Choi, K.J., Cho, S., Song, M.H., 2015. High-performance planar perovskite optoelectronic devices: a morphological and interfacial control by polar solvent treatment. *Adv. Mater.* 27, 3492–3500.
- Yu, Z., Sun, L.C., 2016. Recent progress on hole-transporting materials for emerging organometal halide perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.* 5, 1500213.
- Zeng, X., Zhou, T., Leng, C., Zang, Z., Wang, M., Hu, W., Tang, X., Lu, S., Fang, L., Zhou, M., 2017. Performance improvement of perovskite solar cells by employing a CdSe quantum dot/PCBM composite as an electron transport layer. *Mater. Chem. A* 5, 17499.
- Zhang, F., Wang, S.R., Li, X.G., Xiao, Y., 2016. Recent progress of perovskite solar cells. *Curr. Nanosci.* 12, 137–156.
- Zhang, F., Wang, Z., Zhu, H., Pellet, N., Luo, J., Yib, C., Liu, X., Liu, H., Wang, S., Li, X., Xiao, Y., Zakeeruddin, S.M., Bi, D., Grätzel, M., 2017. Over 20% PCE perovskite solar cells with superior stability achieved by novel and low-cost hole-transporting materials. *Nano Energy* 41, 469–475.
- Zhao, Y.-Q., Liu, B., Yu, Z.-L., Ma, J.M., Wan, Q., He, P.B., Cai, M.Q., 2017a. Strong ferroelectric polarization of CH₃NH₃GeI₃ with high-absorption and mobility transport anisotropy: theoretical study. *J. Mater. Chem. C* 5, 5356.
- Zhao, Y.-Q., Liu, B., Yu, Z.-L., Cao, D., Cai, M.-Q., 2017b. Tuning charge carrier types, superior mobility and absorption in lead-free perovskite CH₃NH₃GeI₃: theoretical study. *Electrochim. Acta* 247, 891–898.
- Zhao, P., Liu, Z., Lin, Z., Chen, D., Su, J., Zhang, C., Zhang, J., Chang, J., Hao, Y., 2018. Device simulation of inverted CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite solar cells based on PCBM electron transport layer and NiO hole transport layer. *Solar Energy* 169, 11–18.
- Zhao, J., Zheng, X., Deng, Y., Li, T., Shao, Y., Gruverman, A., Shield, J., Huang, J., 2016. Is Cu a stable electrode material in hybrid perovskite solar cells for a 30-year lifetime? *J. Energy Environ. Sci.* 9, 3650.

Liste des publications et communications

Publications

1. **Ahmed-Ali Kanoun**, Mohammed Benali Kanoun, Abdelkrim E. Merad, Souraya Goumri-Said, "Toward development of high-performance perovskite solar cells based on $CH_3NH_3GeI_3$ using computational approach", Solar Energy.....(2019)

Communications

1. **Ahmed-Ali Kanoun**, Mohammed Benali Kanoun, Abdelkrim E. Merad, Souraya Goumri-Said, « Eploring *CIGS solar cells performance using numerical simulations*» Département de Technologie, Institut des sciences et Technologies, Centre Universitaire Salhi Ahmed, Naama, presente au Congre National sur les énergies et Matériaux, CNEM-2018, et organisé du 17 au 18 Decembre 2018 par le Centre Universitaire Salhi Ahmed, Naama.
2. **Ahmed-Ali Kanoun**, Abdelkrim E. Merad, Souraya Goumri-Said, « *Modélisation et simulation des propriétés des diodes électroluminescentes organiques (OLEDS) prélude a des applications aux énergies solaires*» laboratoire de Département de Technologie, Institut des sciences et Technologies, Centre Universitaire Salhi Ahmed, Naama, présente au premier Congre National sur les Plasmas et les Materiaux (CIPM-2014), et organisé du 15 au 17 Novembre 2014 par l'université Abou Bekr BelKaid de Tlemcen.

Résumé :

Cette thèse est une contribution à la conception et la simulation des cellules solaires à couche minces hétérojonction de type chalcopyrites, kestrite, et pérovskites. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche d'absorbeur, la température et les résistances parasites sur les performances des cellules solaires de type chalcopyrites et kesterite. Nous avons ainsi élargi notre intérêt par la modélisation d'une nouvelle couche d'absorbeur faite de deux couches très minces de type chalcopyrites (kesterite) avec Si ou GaAs. Nous avons remarqué une amélioration, les résultats ont montré que les performances des cellules solaires ont été améliorées avec un rendement de l'ordre de 23,4% pour CIGS/GaAs et de 20% pour CZTSSe/GaAs.

Dans un deuxième temps, nous avons modélisé et simulé les performances de la cellule solaire à base d'un nouveau type de matériau du type pérovskites, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur sur les performances de la cellule solaire en utilisant une variété de HTMs. Le rendement de la cellule solaire de type pérovskite peut dépasser les 20% avec un HTM de type Cu_2O et D-PBTTT-I4. Nous avons aussi constaté que la variation de la mobilité des trous peut contribuer de façon directe dans la collecte des porteurs de charges et améliorer le rendement de la cellule. Nous avons étudié par la suite l'impact de la variation de la densité des défauts sur les performances de la cellule solaire vu que ces derniers sont très sensibles aux larges valeurs de densité des défauts. En fin nous avons constaté que les métaux nobles Au et Pt fournissent de meilleurs contacts dans la cellule. Nous pouvons conclure que les résultats de nos simulations préconisent une voie viable pour la conception de matériaux de transport de trous pour des cellules solaires pérovskites hautement efficaces et stables à faible coût.

Abstract

This thesis is a contribution to the design and simulation of thin-film solar cells heterojunction based on chalcopyrite, kestrite, and Perovskite materials. In a first step, we studied the effect of the thickness of absorber layer, temperature and series and shunt resistances on the device performance of chalcopyrite and kesterite solar cells. After that, we extended our study to model a new absorber layer consisting of two ultra-thin layers of chalcopyrite (kesterite) with Si or GaAs. Our results show that solar cell performances are improved with an efficiency of 23.4% for CIGS/GaAs and 20% for CZTSSe/GaAs.

In the second step, we modeled and simulated the performance of the solar cell based on a new type of perovskite material as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$. In this context, we investigated the effect of the thickness of perovskite absorber layer on solar cell performances using a variety of HTMs. We showed that the efficiency obtained can exceed 20% for a perovskite solar cell with a HTM type Cu_2O and D-PBTTT-I4. We also found that the variation in hole mobility can contribute directly to the collection of charge carriers and improve cell performance. We then studied the impact of the variation of the density of the defects on the performances of the solar cell since these are very sensitive to the large values of density of the defects. In the end we found that the noble metals Au and Pt provide better contacts in the cell. Our simulation results advocate for a viable route to design hole-transporting materials for highly efficient and stable perovskite solar cells with low cost.

ملخص

هذه الأطروحة هي مساهمة في تصميم ومحاكاة الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة غير المتجانسة القائمة على مواد الكالكوبريت والkestريت والبيروفسكايت. في الخطوة الأولى، درسنا تأثير سمك طبقة الامتصاص ودرجة الحرارة والمقاومات على التسلسل و التفرع على أداء الجهاز الخلايا الشمسية كالكوبيرايت والكريستيت. بعد ذلك، قمنا بتوسيع دراستنا لتصميم طبقة ممتصة جديدة تتكون من طبقتين رقيقتين جداً من الكالكوبريت أو الكستريت مع Si أو GaAs. تظهر نتائجنا أنه تم تحسين أداء الخلايا الشمسية بكفاءة تبلغ 23.4% في CIGS / GaAs و 20% ل CZTSSe / GaAs.

في الخطوة الثانية، قمنا بنمذجة ومحاكاة أداء الخلية الشمسية بناءً على نوع جديد من مادة البيروفسكايت مثل $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$. في هذا السياق، درسنا تأثير سمك طبقة امتصاص البيروفسكايت على أداء الخلايا الشمسية باستخدام مجموعة متنوعة من الطبقات الناقلة للثقوب HTMs. لقد أظهرنا أن الفعالية التي تم الحصول عليها يمكن أن تتجاوز 20% لخلية بيروفسكايت الشمسية ذات الطبقة الناقلة للثقوب HTM Cu_2O و D-PBTTT-I4. لقد وجدنا أيضاً أن التباين في سرعة حركة الثقب يمكن أن يساهم بشكل مباشر في جمع حاملات الشحن وتحسين أداء الخلية. درسنا بعد ذلك تأثير تباين كثافة العيوب على أداء الخلية الشمسية حيث إنها حساسة للغاية للقيم الكبيرة لكثافة العيوب. في النهاية، وجدنا أن المعادن النبيلة Au و Pt توفران اتصالات أفضل في الخلية. تدافع نتائج المحاكاة عن طريق ناجح لتصميم مواد نقل الثقوب للخلايا الشمسية perovskite عالية الكفاءة والثابتة بتكلفة منخفضة.