

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

# MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique énergétique et énergies renouvelables

Par :

# Mr ABDERRAHIM Ali

Sur le thème

# Contribution à l'étude des cellules solaires à base de matériaux Pérovskites.

Soutenu publiquement le 11 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BAGHDADLI Tewfik Mme OULD ABBAS Amaria Mme ZIDANI Chafika M.C.A. Professeure M.C.B. Université de Tlemcen Université de Tlemcen Université de Tlemcen

Président Encadrante Examinatrice

2020/2021

# **Remerciements**

Ce travail a été réalise à l'unité de recherche de matériaux et des énergies renouvelables (URMER) du département de physique de la faculté des sciences de l'université Aboubakr

Belkaid Tlemcen.

Que mes remerciements les plus sincères s'adressent à mon encadreurMme OULD ABBAS Amaria, professeur à l'université de Tlemcen, pour saprésence et son pragmatisme exemplaire qui a donné un véritable sens à notre travail.

Mes remerciements vont également à Mr BAGHDADLI TewfikM.C.A. à l'université de Tlemcen, qui a bien voulu présider ce jury de mémoire.

Mes remerciements vont également Mme ZIDANI ChafikaM.C.B. à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également tous les personnes qui ne sont pas citées et qui ont de prés ou de loin participé à la réalisation de ce travail

# **Dédicaces**

Avec l'aide d'ALLAH le tout puissant, j'ai pu terminer ce modeste travail, En temoignage d'amour et de respect à tous ceux qui me sont chers, je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère qui a fait de moi la personne que je suis aujourd'hui, je ne la remercierai jamais assez pour son aide et son encouragement.

Mon père pour son soutien.

Mes chères soeurs.

Tous mes amis Tous ceux qui m'aiment et m'estiment

Introduction générale1				
CHAPITRE 1 : Les Différentes Filieres Photovoltaïques. Materiaux Perovskites dans les				
	cellules solaires			
<u>1</u>	Introduction4			
2	Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques4			
	2.1. <u>Cellules solaires photovoltaïques</u>			
	2.2. Effet photovoltaïque			
	2.3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque			
<u>3</u>	Différentes structures de cellules solaires			
	<u>3.1</u> . <u>La structure à jonction PN</u>			
	<u>3.2</u> . <u>La structure Schottky</u>			
	<u>3.3</u> . <u>La structure MIS</u>			
	3.4. La structure à jonction PIN			
	3.4.1. La jonction PIN à l'équilibre thermique			
	3.4.1.1. Le comportement en inverse d'une jonction PIN			
	<u>3.5</u> . <u>Structure à avalanche</u>			
	3.6. Différentes couches d'une cellule solaire à jonction PN			
	<u>3.6.1.</u> <u>Texturation de surface</u>			
	<u>3.6.2.</u> Couche antireflet			
	<u>3.6.3.</u> <u>La Couche BSF</u>			
	<u>3.6.4.</u> Les Contacts face avant et arrière			
<u>4</u>	Paramètres d'une cellule solaire11			

4.1. Paramètres physiques
<u>4.1.1.</u> Le coefficient d'absorption
<u>4.1.2.</u> <u>Le coefficient de réflexion</u> 11
<u>4.2.</u> <u>Paramètres photovoltaïques</u> 12
<u>4.2.1.</u> <u>Le courant de court-circuit Icc</u>
<u>4.2.2.</u> <u>La tension en circuit ouvert Vco</u>
<u>4.2.3.</u> <u>La puissance débitée</u>
<u>4.2.4.</u> <u>Le Facteur de forme FF</u> 13
<u>4.2.5.</u> <u>Le rendement</u>
<u>5</u> <u>les différentes filières photovoltaïques</u> 14
5.1. La première génération : le silicium cristallin (c-Si)14
5.1.1. Le silicium monocristallin
5.1.2. Cellule au silicium monocristallin
5.1.3. Silicium polycristallin15
5.1.4. <u>Cellule au silicium polycristallin</u> 15
5.2. <u>La deuxième génération : les couches minces</u> 15
5.2.1. Le silicium amorphe15
5.2.2. <u>Cellule au silicium amorphe à couche mince</u> 16
5.2.3. Les chalcopyites
5.2.3.1. Les Cellule CIS à couche mince sans silicone
5.3. La troisième génération : les technologies émergentes
5.3.1. <u>Cellule CZTS (cuivre zinc étain soufre)</u> 17

<u>5.3.2.</u> <u>Pérovskites</u>				
5.3.2.1. <u>Structure Pérovskite</u>				
5.3.2.2. <u>Matériaux Pérovskite dans les cellules solaires</u> 21				
5.3.3. <u>Structure de cellule Photovoltaïque Pérovskite</u>				
5.3.4. <u>Performances des cellules photovoltaique à base de matériaux pérovskites</u> 25				
5.3.5. <u>Autres matériaux pérovskites</u>				
5.3.5.1. Le titanate de baryum				
5.3.5.2. Lueshite NaNbO <sub>3</sub>				
<u>5.3.5.3.</u> <u>La loparite</u>				
5.3.5.4. Le titanate de plomb				
5.3.5.5. <u>Le titanate de strontium</u>				
5.3.5.6. Les halogénures de plomb de méthylammonium (MALH)				
5.3.5.7. L'iodure de plomb de formamidinium (FAPb13)				
<u>6</u> <u>Conclusion</u>				
<u>Références</u>				
CHAPITRE 2 : Techniques de réalisation de la cellule à base de matériau pérovskite				
<u>1</u> <u>Introduction</u>				
2 <u>Techniques de dépôt du matériau pérovskite</u>				
2.1. <u>Dépôt en solution (voie chimique) en une étape</u>				
2.1.1. Processus de solution en une étape				
2.1.2. <u>Méthode de dépôt séquentiel</u>				
2.1.3. Solution: Méthode d'addition traitée				

<u>3</u>

	2.1.4. Évaporation thermique			
	2.1.5. <u>Amélioration des méthodes de traitement</u>			
<u>3</u> .	Techniques de realisation de celulles solaires à base de matériaux pérovskite			
	3.1. Spray Coating			
	3.2. Slot Die coating			
	<u>3.3.</u> <u>Blading coating</u>			
	3.4. Inkjet printing			
	3.5. <u>Sérigraphie</u> 40			
<u>4</u>	<u>Réalisation de la cellule pérovskite</u> 41			
	4.1. Fabrication de la couche HTL			
	<u>4.2. Fabrication de la couche active</u> 42			
	4.3.Fabrication des couches d'ETL et de l'électrode métallique43			
<u>5.</u>	Présentation des différentes structures des cellules solaires Pérovskites44			
	5.1. <u>Structure mésosporeuse et structure planaire</u>			
	5.2. Structure planaire N-I-P directe			
	5.3. <u>Structure planaire P-I-N inverse</u> 46			
<u>6</u> .	structure de la Cellule solaire perovskite étudiée47			
<u>7</u>	<u>Conclusion</u> 48			
<u>Références</u>				
CHAPITRE 3 : Caractérisation Des Cellules Solaires Pérovskites				
<u>1</u>	Introduction			
<u>2</u>	Techniquesde caractérisation			

Sommaire

_	3.1. Diffraction de rayon X (DRX)	53
	3.2. Optimisation de la température de recuit	55
	3.3. Optimisation du temps de recuit	56
<u>4</u>	Caractérisations optiques	57
	<u>4.1.</u> <u>Spectroscopie ultraviolet visible</u>	57
	4.2. Optimisation de la température de recuit	59
	4.3. Optimisation du temps de recuit	50
	4.4. Optimisation des épaisseurs des couches de la cellule pérovskite	50
<u>5</u>	Caractérisation électrique des cellules	64
<u>5.</u>	1. <u>Mesures J(V)</u>	64
<u>6</u>	Conclusion	55
Re	éférences	66
	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite	
1	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite	59
<u>1</u>	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite <u>Introduction</u>	59
<u>1</u> <u>2</u>	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite <u>Introduction</u>	59 70
1 2 3	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite         Introduction.       6         Simulation par WxAMPS.       7         Étude de la configuration photovoltaïque multicouche.       7	59 70 70
1 2 3 4.	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite         Introduction.       6         Simulation par WxAMPS       7         Étude de la configuration photovoltaïque multicouche       7         L'effet de la couche Pérovskite       7	59 70 70 71
1 2 3 4.	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite         Introduction       6         Simulation par WxAMPS       7         Étude de la configuration photovoltaïque multicouche       7         L'effet de la couche Pérovskite       7         4.1. L'effet de l'épaisseur de la couche pérovskite       7	59 70 70 71
1 2 3 4. 5.	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite         Introduction       6         Simulation par WxAMPS       7         Étude de la configuration photovoltaïque multicouche       7         L'effet de la couche Pérovskite       7         4.1. L'effet de l'épaisseur de la couche pérovskite       7         L'effet de la couche PEDOT: PSS       7	<ul> <li>59</li> <li>70</li> <li>70</li> <li>71</li> <li>71</li> <li>74</li> </ul>
1 2 3 4. 5.	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite         Introduction.       6         Simulation par WxAMPS.       7         Étude de la configuration photovoltaïque multicouche       7         L'effet de la couche Pérovskite.       7         4.1. L'effet de l'épaisseur de la couche pérovskite       7         L'effet de la couche PEDOT: PSS       7         5.1. L'effet de l'épaisseur de la couche PEDOT: PSS       7	59 70 70 71 71 74
1 2 3 4. 5.	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite         Introduction.       6         Simulation par WxAMPS.       7         Étude de la configuration photovoltaïque multicouche.       7         L'effet de la couche Pérovskite.       7         4.1. L'effet de l'épaisseur de la couche pérovskite.       7         L'effet de la couche PEDOT: PSS.       7         5.1. L'effet de l'épaisseur de la couche PEDOT: PSS.       7         La cellule optimisée       7	<ul> <li>59</li> <li>70</li> <li>70</li> <li>71</li> <li>71</li> <li>74</li> <li>74</li> <li>77</li> </ul>
1 2 3 4. 5.	CHAPITER 4 : Simulation de la cellule pérovskite         Introduction       6         Simulation par WxAMPS       7         Étude de la configuration photovoltaïque multicouche       7         L'effet de la couche Pérovskite       7         4.1. L'effet de l'épaisseur de la couche pérovskite       7         L'effet de la couche PEDOT: PSS       7         5.1. L'effet de l'épaisseur de la couche PEDOT: PSS       7         6.1. La structure finale       7	<ul> <li>59</li> <li>70</li> <li>70</li> <li>71</li> <li>71</li> <li>74</li> <li>74</li> <li>77</li> <li>77</li> </ul>

<u>7.</u> C <u>onclusion</u>	
<u>Références</u>	80
Conclusion générale	
<u>Résumé</u>	85

# Liste des tableaux

**Tableau 1.1** : Les performances de certaines Cellules de nouvelle génération à base de matériaux

 perovskite

- Tableau 2.1: Paramètres des cellules pérovskites en fonction de l'épaisseur
- Tableau 4.1: Paramètres des matériaux utilisés dans la simulation
- Tableau 4.2: les paramètres électriques en fonction de l'épaisseur de Pérovskite
- Tableau 4.3: les paramètres électriques en fonction de l'épaisseur de PEDOT.
- Tableau 4.4: les paramètres de sortie de la cellule simulée

# Liste des figures

Figure 1.1 : Effet photovoltaïque

Figure 1.2 : Fonctionnement d'un panneau photovoltaïque

Figure 1.3 : (a) : Vue en coupe d'une diode semi-infinie PiN sous polarisation inverse, (b) :

Profil du champ électrique dans une diode PiN dans les mêmes conditions

Figure 1.4 : La structure d'une cellule photovoltaïque standard

Figure 1.5 : Caractéristiques I(V) et paramètres Icc, Voc

Figure 1.6 : Caractéristique courant tension (I-V) d'une cellulephotovoltaïque dans le noir et sous éclairement

Figure 1.7 : Pérovskite

Figure 1.8 : Structure Pérovskite

Figure 1.9 : Structure du titanate de barium BaTiO3

Figure 1.10 : Schéma de la structure cristalline de la pérovskite cubique

Figure1.11 : Évolution en laboratoire du rendement des cellules photovoltaïques

**Figure 1.12** : L'efficacité et le nombre de publications portant sur les cellules solaires à pérovskite de 2009 à 2016

**Figure 1.13** : Structure d'une cellule photovoltaique à pérovskites (A) structure et (B) Image MEB montrant l'architecture d'une cellule solaire à hétérojonction planaire à base de matériaux pérovskites.

Figure 1.14 : Le titanate de barium BaTiO3

Figure 1.15 : lueshite NaNbO3

Figure 1.16 : La loparite (Ce) (Na,Ce,Ca,Sr,Th)(Ti,Nb,Fe)O3

Figure 1.17 : Le titanate de plomb PbTiO3

Figure 1.18 : Le titanate de strontium SrTiO3

**Figure 2.1**: Techniques de dépôt des couches minces pérovskite MAPI: (a) dépôt en solution (voie chimique) en une étape, (b) dépôt par voie chimique en deux étapes, (c) dépôt en deuxétapes par solution et évaporation et (d) dépôt par co-évaporation

Figure 2.2 : Revêtement par centrifugation en une étape de la solution de précurseur

Figure 2.3: Déposition séquentielle du film de pérovskite

Figure 2.4: Schéma de la méthode d'addition de solution traitée

Figure 2.5 : Illustration de quelques techniques de realisation de la pérovskite

Figure 2.6 : Technique screen printing

Figure 2.7 : Défauts d'impression par Slot Die sur substrat court

Figure 2.8 : Masque photolithographie (Dessin Autocad)

**Figure 2.9** : Effet du temps de recuit sur la couche perovskite a) t=0, b) 25mn, c) 50mn, d) 75mn, e) 90mn

**Figure 2.10** : 1) masque d'évaporateur thermique, 2) les cellules pérovskites fabriquées sur substrat long par Slot Die

**Figure 2.11** : Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a)structure mésosporeuse N-I-P, (b) structure planaire N-I-P, (c) structure planaire P-I-N, et(d) structures mésosporeuse P-I-N

Figure 2.12 : Configuration multicouche

Figure 2.13 : De gauche à droite la configuration p-i-n et n-i-p d'une cellule solaire

Figure 3.1: Illustration de la diffraction des rayons X

Figure 3.2 : XRD de la couche pérovskite en fonction de la température de recuit

Figure 3.3 : Spectre XRD de la couche pérovskite en fonction de temps de recuit

**Figure 3.4** : Images du microscope optique du film pérovskite (a, b et c), images du SEM avec un grossissement de 4k (d, e et f)

Figure 3.5 : Absorption de la couche pérovskite en fonction de la température du recuit

- Figure 3.6 : Absorption de la couche pérovskite en fonction du temps du recuit
- Figure 3.7 : Absorption de la couche pérovskite en fonction de l'épaisseur
- Figure 3.8 : Absorption de la couche de PEDOT : PSS en fonction de l'épaisseur

Figure 3.9 : Absorbance des couches C60 en fonction de l'épaisseur

- Figure 3.10 : Illustration de la mesure électrique de la cellule pérovskite
- Figure 3.11: Caractéristiques J-V en fonction de l'épaisseur de pérovskite
- Figure 4.1 : Logiciel WxAmps
- Figure 4.2 : Configuration de la cellule PV pérovskite
- Figure 4.3 : Le courant Icc en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite.
- Figure 4.4: La tension Vco en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite
- Figure 4.5 : Le facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite.
- Figure 4.6 : Le rendement  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite
- Figure 4.7 : Le courant Icc en fonction de l'épaisseur de la couche PEDOT
- Figure 4.8 : la tension Vco en fonction de l'épaisseur de la couche PEDOT
- Figure 4.9 : Le facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche PEDOT
- Figure 4.10 : Le rendement  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche PEDOT.
- Figure 4.11 : la structure de la cellule pérovskite simulée
- Figure 4.12 : la caractéristique I-V de la cellule optimisée.
- Figure 4.13 : la caractéristique J-V de la cellule optimisée.

- GSE : gaz à effet de serre
- PTC : coefficient de temperature positif
- MLCC : condensateur céramiques multicouches
- HTL : couches de transport des trous
- ETL : couches de transport d'électrouns
- CMOS : complementarymetal oxide semiconductor
- PV : photovoltaïque
- PSC : cellule solaire perovskite
- ISOS : sommet international sur la stabilité
- PCE : efficacité de conversion de puissance
- ACV : analyse du cycle de vue
- AsGa : arséniure de gallium
- CdTe : tellurure de cadmium
- CZTS : cuivre zinc étain soufre
- CIS : cuivre indium selenium
- FTO : dioxyde d'étain dope au fluor
- Spiro-OMeTAD: tatrakis methoxyphenyl amino spirobifluorene
- PLZT : plomb lanthane zirconium titane
- PZT : titano zirconates de plomb
- Fe : fer
- Zn : zinc
- Si : silicium
- H : hydrogéne
- Ph : phosphine
- B : boron
- Sn : étain
- Ca : calcium

- Ti : titane
- O : oxygène
- Sr : strontium
- Ba : baryum
- Pb : plomb
- Zr : zirconium
- Y : yttrium
- La : lanthanum
- Na : sodium
- Nb : niobium
- Ce : cerium
- Th : thorium
- Ag : argent
- LED : diode électroluminescente
- DSC : cellule solaire à colorant
- ITO : oxide indium étain
- PEDOT : poly(3,4-éthylénedioxythiophène)
- PSS : poly (styrenesulflonate) de sodium
- C<sub>60</sub> : fullerene de Buckminster
- DMF : diméthylformamide
- S.E.M : microscope électronique à balayage
- PCBM : phényl-C61-butanoate de méthyle

# **INTRODUCTION GENERALE**

# **INTRODUCTION GENERALE**

Ces dernières années, en raison de la croissance démographique et de la croissance économique des pays émergents, la demande mondiale d'énergie n'a cessé de croître. La consommation mondiale d'énergie couvre principalement les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon). Cette dépendance est responsable des émissions de gaz à effet de serre (GES) qui provoquent le réchauffement climatique. Afin de réduire l'impact de l'augmentation de la demande énergétique, qui conduira à une diminution des émissions de carbone, les gens sont de plus en plus intéressés par les énergies renouvelables, en particulier la production d'électricité. Ils comprennent principalement l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie géothermique, l'énergie solaire.

L'une des énergies renouvelables les plus importantes est l'énergies solaire photovoltaïque, qui est de l'électricité produite en traitant une partie du rayonnement solaire avec des cellules photovoltaïques. Alexander Edmont Becquerel a découvert le système photovoltaïque en 1839.

L'énergie rayonnée par le soleil est estimée à 40 000 fois les besoins énergétiques que l'humanité consomme chaque année sous forme de combustibles fossiles. Malgré cela, l'énergie solaire reste un domaine relativement inexploité. Cependant, la conscience collective en fait une énergie prometteuse pour l'avenir.

Les cellules photovoltaïques ont connu un développement continu, notre travail dans ce mémoire de master concernera l'étude des cellules solaires à base de matériaux perovskite, il y a eu plusieurs étapes dans l'évolution des cellules pérovskite au fil des ans, dont la plus importante a eu lieu en 1998 ont été préparés par solution les films minces de pérovskite organique et inorganique pour appareils électroniques organiques, ouvrant la porte à une large gamme d'applications. Mais les problèmes de stabilité ont déjà été soulevés et des problèmes ont été découverts. Il a fallu plus de dix ans à Kojima et al. Pour développer la première cellule solaire Perovskite avec un électrolyte liquide. Toutes les cellules solaires dans des électrolytes liquides ont montré une grande instabilité, avec des vis non déclarées, ce qui les rend inutiles pour la génération d'électricité [1]. Une plus grande avance est terminée lorsqu'une cellule solaire durable avec 10,9% de Perovskite a été rapportée par le groupe Snaith ; La nouvelle tendance a été confirmée lorsqu'une cellule solaire de perovskite entièrement forte a atteint 9%, montrant une bonne stabilité jusqu'à 500 heures sans

perte significative. Pour les cellules solaires en tandem où la cellule cellulaire se développe sur une cellule de silicium, les rendements ont augmenté jusqu'à 23,6% en 2019 [2].

Dans ce cadre, le suivant travail vise à optimiser les épaisseurs des couches actives d'une cellule solaire standard en Pérovskite. Le manuscrit contient quatre chapitres dont le premier chapitre est consacré aux généralités sur les cellules solaires photovoltaïques, les différents types de cellule, leur principe de fonctionnement et leurs caractéristiques électriques.

Le deuxième chapitre est dédié aux cellules solaires à pérovskite, leurs méthodes de réalisation, le principe de fonctionnement et les différentes technologies émergeantes dans ce type de cellules. Dans le troisième chapitre nous avons décrit caractérisation structurales et optiques.

Dans le dernier chapitre nous avons décrit logiciel de simulation WxAmps utilisé, la structure de la cellule en Pérovskite simulée et les matériaux utilisés et les résultats obtenus de la simulation sont discutés.

# **CHAPITRE 1**

# LES DIFFERENTES FILIERES PHOTOVOLTAÏQUES.

# MATERIAUX PEROVSKITES DANS LES CELLULES SOLAIRES

# **1. Introduction**

Depuis la révolution industrielle du XVIIIe siècle, la consommation mondiale d'énergie et le développement technologique ont augmenté de façon exponentielle. Durant cette période, la production d'énergie était liée aux ressources fossiles. En raison de la demande croissante d'énergie dans les pays du nord, ces derniers ont occupé de nombreux pays à travers le monde, notamment en Afrique, en Asie et en Amérique latine. Cependant, l'approvisionnement de ces produits essentiels à l'industrie a connu des crises inhérentes à plusieurs facteurs, dont les guerres et les crises pétrolières. Lorsque la crise pétrolière a atteint son apogée, elle a poussé le prix du baril à doubler et a commencé à chercher d'autres sources politiques alternatives.

Par conséquent, l'utilisation d'autres sources d'énergie renouvelables, non polluantes et sans risques majeurs s'est avérée indispensable. Le soleil, le vent, les chutes d'eau et la chaleur de la terre sont des sources d'énergie renouvelables qui se régénèrent naturellement et sans perturber l'harmonie ni de la faune et la flore, ni la vie sur terre en général.

En 1975, K. W. Ford avait indiqué que l'énergie du rayonnement solaire à la surface de la terre était 104 fois plus grande que la demande d'énergie mondiale [3], La conversion de cette énergie en électricité, L'utilisation des cellules photovoltaïques pour effectuer cette conversion est une voie prometteuse afin d'exploiter cette source d'énergie durable.

# 2. Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

# 2.1. Cellules solaires photovoltaïques

L'épuisement des ressources naturelles et l'urgence de protéger l'environnement ont déclenché une transition énergétique dynamique dans le monde. Cela inclut la transition d'un système énergétique qui dépend actuellement fortement des combustibles fossiles à un système basé principalement sur des ressources renouvelables. Parmi ces dernières différences, on connaît l'énergie solaire photovoltaïque à croissance rapide

Ces dernières années. Le secteur photovoltaïque apporte une solution très pratique, que ce soit dans un grand parc solaire ou dans un petit dispositif d'isolation autoportant, l'électricité peut être obtenue n'importe où. Son développement initial a été principalement attribué à l'industrie aérospatiale, puis il s'est démocratisé en grande partie pour être placé sur notre toit et devenir l'une des sources d'énergie alternatives de demain [4].

Ce chapitre est une introduction, tout d'abord, il présente le cadre physique de ce mémoire

# 2.2. Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839. L'effet photovoltaïque est produit en absorbant des photons dans des matériaux semi-conducteurs puis en générant une tension. Les cellules photovoltaïques génèrent un courant continu par rayonnement solaire, comme le montre la figure 1.1, qui peut être utilisé pour alimenter des équipements ou charger des batteries [5].



Figure 1.1 : Effet photovoltaïque [5].

# 2.3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques utilisent l'effet photoélectrique pour générer un courant continu en absorbant le rayonnement solaire. Cet effet permet aux cellules de convertir directement l'énergie lumineuse des photons en énergie électrique à travers le matériau semi-conducteur porteur de charge.

Les cellules photovoltaïques sont composées de deux types de matériaux semi-conducteurs, l'un avec un excès d'électrons et l'autre avec un manque d'électrons. Ces deux parties sont appelées respectivement "dopage" de type n et de type p. Le dopage des cristaux de silicium consiste à y ajouter d'autres atomes pour augmenter la conductivité du matériau.

Les atomes de silicium ont 4 électrons périphériques. Une couche de la cellule est dopée avec 5 électrons d'atomes de phosphore (1 de plus que le silicium). Appelons le dopage de type n négatif car il y a un excès d'électrons (chargés négativement). L'autre couche est dopée avec des atomes de bore avec 3 électrons (1 de moins que le silicium). En raison des défauts électroniques générés de cette manière, appelons le dopage de type p positif. Lorsque le premier est en contact avec le second, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p.

En passant au-dessus de la cellule photovoltaïque, le photon arrache les électrons des deux couches de n et p atomes de silicium. Les électrons libérés se déplacent alors dans toutes les directions. Après avoir quitté la couche p, l'électron suit le circuit et retourne à la couche n. Ce déplacement d'électrons n'est rien d'autre que de l'électricité (figure 1.2; a)) [6] et qu'on peut expliquer plus exactement par la figure 1.2; b):



Figure 1.2 : a) Fonctionnement d'un panneau photovoltaïque, b) zone de charge d'espace (Z.C.E.) [6].

- Dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace (Z.C.E.) sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion,
- Dans la zone de charge d'espace, les pairs électrons/ trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P. On aura un photocourant de génération [6].

# 3. Différentes structures de cellules solaires :

# 3.1. La structure à jonction PN :

La jonction p-n est considérée comme la clé du succès des cellules photovoltaïques. La meilleure solution pour séparer les charges consiste à utiliser un champ électrique qui doit, pour bien faire, apparaître spontanément durant la fabrication des cellules. C'est pourquoi le fonctionnement même des cellules photovoltaïques repose sur l'utilisation de jonctions p-n.

#### **3.2.** La structure Schottky :

Une photodiode Schottky est constituée d'un substrat de silicium de type n, sur lequel est déposée une couche mince métallique, généralement de l'or. On réalise ainsi une barrière Schottky [7]. Le photocourant de génération est analogue à celui d'une photodiode à jonction P- N. L'avantage de la photodiode Schottky réside dans le fait que la couche métallique, si elle est suffisamment mince (10nm) pour le passage de la lumière, est transparente au rayonnement dans le domaine du proche ultra violet, ce qui n'est pas le cas de la zone frontale des autres types de photodiode. La zone de déplétion est si proche du plan d'incidence que les photons de grande énergie et de courte longueur d'onde peuvent y être absorbés. Les porteurs créés sont rapidement balayés par le champ élevé. Ceci permet au dispositif d'avoir, d'une part une grande sensibilité dans le bleu et le violet, et d'autre part une grande vitesse de réponse. L'inconvénient d'une telle structure est dans la réponse aux grandes longueurs d'ondes du rouge et de l'infrarouge qui est par la grande réflectivité de la couche d'or dans cette partie du spectre [8].

# **3.3.** La structure MIS :

Dans ces cellules, un film isolant très mince 0.2 Å est formé entre le métal et le substrat semiconducteur. L'isolant est obtenu soit par oxydation superficielle du silicium thermiquement ou chimiquement par le (HNO<sub>3</sub>), soit par dépôt de (SiO<sub>2</sub>) en atmosphère contrôlée, puisque l'oxyde peut être formé à basses températures et aucun procédé de diffusion n'est impliqué, un rendement de 18% est obtenu par cette structure dans la condition AM1.

# 3.4. La structure à jonction PIN :

Nous venons de voir l'intérêt d'avoir une ZCE suffisamment grande pour que le photocourant soit essentiellement créé dans cette zone [9]. Il est possible de maintenir des

niveaux de dopages élevés dans les régions N et P sans réduire l'extension de la zone de déplétion, dont la largeur est dés lors pour l'essentiel déterminé par l'épaisseur d'une couche I qui est intercalée entre les régions N et P. Ce qui nous donne la cellule solaire à structure PIN qui est le but de ce mémoire. Donc on augmente artificiellement l'épaisseur de la ZCE. Les photoporteurs atteignent très vite leur vitesse limite. On obtient ainsi des cellules très rapides. en plus le champ électrique dans la région de déplétion empêche la recombinaison des porteurs, ce qui rend la photodiode un composant très sensible [10].

# 3.4.1. La jonction PIN à l'équilibre thermique :

Pour une jonction, l'état d'équilibre thermique correspond à une polarisation nulle et un éclairement nul [11]. L'étude de la cellule en absence de polarisation permet de mieux comprendre où se situent les zones de charge d'espace (ZCE) et comment évolue le potentiel électrostatique à travers la cellule. Cela permettra d'écrire les équations fondamentales de la cellule p-i-n liant la barrière de potentiel à la largeur de la zone de charge d'espace [12].



3.4.1.1. Le comportement en inverse d'une jonction PIN :

Figure1.3 : (a) : Vue en coupe d'une diode semi-infinie PiN sous polarisation inverse,(b) : Profil du champ électrique dans une diode PiN dans les mêmes conditions [12]

• la zone de charge d'espace (ZCE), siège d'un champ électrique, s'élargit de part et d'autre de la jonction métallurgique et entraîne la désertion en porteurs libres à l'intérieur de ses limites. La distribution du champ électrique est alors fonction des concentrations en atomes dopants ionisés dans les régions N et P, le champ électrique étant maximal à la jonction.

• La neutralité globale de la ZCE implique une égalité des charges de chaque coté de la jonction et donc une extension plus importante de la ZCE du coté le moins dopé ; la zone intrinsèque.

• La tension inverse est supportée par la couche N- et elle est égale à l'intégrale du champ électrique entre -Xp et Xn.

# 3.5. Structure à avalanche :

Une structure à avalanche est avant tout une structure PIN, à laquelle on applique une polarisation inverse proche (mais inférieure en valeur absolue) à la tension de claquage [13]. Les photoporteurs crées dans la zone de charge d'espace sont alors multipliés par l'effet d'avalanche. Les photopiles à avalanche sont des dispositifs attractifs car ils bénéficient d'un gain interne dû à la multiplication des porteurs générés par l'absorption de la lumière incidente. En effet, lorsque ces porteurs traversent une région où règne un champ électrique élevé (>105 V/cm), ils peuvent acquérir une énergie suffisante pour ioniser les atomes du réseau cristallin créant ainsi de nouvelles paires électron trou qui immédiatement dissociées, pourront à leur tour créer d'autres paires électron trou, entraînant juste une amplification du photocourant primaire [14].

# 3.6. Différentes couches d'une cellule solaire à jonction PN :

La cellule photovoltaïque est constituée de plusieurs couches, l'élément de base est la jonction *PN* qui joue le rôle principal dans le dispositif solaire plus quelques couches donnant une structure industrielle standard qui est présentée sur la figure 1.4 :



Figure 1.4 : La structure d'une cellule photovoltaïque standard [14].

# 3.6.1. Texturation de surface :

La texturation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramide (2.12). Un rayon d'incidence normale sera transmis dans la cellule avec un angle de réfraction  $\theta$  différent de 0°. Le trajet de ce rayon dans le silicium sera donc augmenté d'un facteur 1*sin* $\theta$  par rapport, ce qui augmentera la part de photons absorbés par le matériau. Pour finir, la texturation de la surface entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule.

Sur la face arrière de la cellule, il existe un angle d'incidence critique  $\theta_c$  à partir duquel le rayon est totalement réfléchi et prolonge son trajet dans le semi-conducteur, augmentant là aussi l'absorption des photons. En appliquant la loi de Descartes, on trouve que cet angle vaut 17° dans le cas du silicium dans l'air.

# **3.6.2.** Couche antireflet :

Pour minimiser la réflexion de la lumière en surface au niveau de la face avant, cette surface est recouverte d'une couche anti-réfléchissante (Anti-Reflective Coatings CAR). Sans cette couche, la cellule solaire agit comme un miroir et reflète jusqu'à 33% de la lumière incidente sur la cellule.

Différentes couches anti réflectives sont utilisées en photovoltaïque, elles peuvent être isolantes comme le TiO2, SiO2, ZnS, MgF2 et SiNx ou conductrice comme le ZnO ou l'ITO.

La réflectivité dépend de l'indice de réfraction du matériau de l'épaisseur de la couche déposée, de l'angle d'incidence et de l'état de polarisation du rayon incident. Si l'épaisseur de la couche diélectrique est égale à :

$$d_{CAR} = \frac{(2N+1).\lambda}{4n_{CAR}} \quad avec \ N = 0, 1, 2, 3, \dots$$
(1.1)

On obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/ CAR et CAR /semi-conducteur. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double CAR est utilisée avec deux diélectriques différents.

# 3.6.3. La Couche BSF (Back Surface Field) :

C'est une couche fortement dopée sur la face arrière de la cellule. Cette zone a le même type de dopage que celui de la base, conduisant à une structure  $P-P_+$ . Ce qui crée une barrière de potentiel sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence du niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base. Donc le but du champ arrière est de diminuer la vitesse de recombinaison.

# 3.6.4. Les Contacts face avant et arrière

Les contacts métalliques de l'émetteur et du substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générée. Les contacts doivent être ohmiques, c'est à dire que la caractéristique (V) du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme

ainsi que le rendement. Les contacts sont généralement réalisés par sérigraphie. Les doigts de sérigraphie possèdent une largeur minimale de 100  $\mu$ m et une épaisseur de 10  $\mu$ m à 30  $\mu$ m permettant de conduire une forte densité de courant. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide sont utilisées.

# 4. Paramètres d'une cellule solaire :

Un ensemble de paramètres physiques, technologiques et photovoltaïques sont à connaitre ou à calculer pour élaborer ou caractériser une cellule solaire.

# 4.1. Paramètres physiques :

Les paramètres physiques sont : le gap énergétique, la concentration intrinsèque, les masses effectives, la durée de vie des porteurs, la mobilité des porteurs de charges, la constante de diffusion, le coefficient d'absorption et le coefficient de réflexion.

# 4.1.1. Le coefficient d'absorption :

Le premier phénomène à optimiser est l'absorption de la partie la plus intense du spectre solaire par un matériau approprié, ayant pour résultat la libération d'électrons. Logiquement on pense que le matériau idéal doit être choisi parmi les matériaux à petits "gap" afin d'absorber tous les photons solaires y compris les photons infrarouges dont l'énergie est inférieure à l eV.

Mais ce choix abaisse la valeur de la tension de sortie de la photopile qui est égale à Eg/q. En réalité, elle est directement proportionnelle au "gap" du matériau ; en tous cas elle ne peut lui être supérieure. Comme la puissance du photo-générateur est au plus égale au produit du courant par la tension, un compromis sur la valeur du "gap" est donc inévitable. Il est en général compris entre 1 et 1.5 eV et ne dépend que du matériau utilisé. A cause de nombreuses sources de pertes, dans la réalité, la tension de circuit ouvert d'une photopile dépasse rarement la valeur de la moitié du "gap". On conçoit bien que le système idéal à deux niveaux n ' e s t pas adapté à un spectre continu de longueurs d'ondes comme le spectre solaire.

# 4.1.2. Le coefficient de réflexion :

Dans le cas de la photopile idéale on fera l'hypothèse que 100 % du rayonnement pénètre dans le matériau, sachant qu'en réalité il faudra tenir compte de la réflexion sur la face avant et de l'absorption du verre protecteur, de la réflexion due au changement d'indice, et de la perte de surface active due à l'ombre portée par les grilles métalliques de collecte.

# 4.2. Paramètres photovoltaïques :

La caractéristique courante tension qui relie les trois grandeurs, I, Iph et Id (V) permet de déterminer quatre grandeurs caractéristiques principales du fonctionnement des cellules solaires : Le courant de court-circuit Icc, la tension en circuit ouvert Voc, le facteur de forme FF, le rendement de conversion d'énergie  $\eta$  [17].

Avec : I: courant électrique Iph: le photo courant



Figure 1.5 : Caractéristiques I(V) et paramètres Icc, Voc [17].

avec

La caractéristique I(V) de la figure-1.5- se divise en trois parties :

• La zone (a) où la cellule se comporte comme un générateur de courant Icc proportionnel à l'éclairement, La zone (b) où la cellule se comporte comme un générateur de tension Vco, La zone (c) où l'impédance interne du générateur varie rapidement.

# 4.2.1. Le courant de court-circuit Icc :

Le courant de court-circuit exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous éclairement et en court-circuitant les bornes de la cellule. Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et il dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs de charges et de la température.

# 4.2.2. La tension en circuit ouvert Vco :

La tension de circuit ouvert exprimée en V est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

$$V_{co} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{I_{cc}}{Is} + 1 \right)$$
(1.2)

#### 4.2.3. La puissance débitée :

La puissance fournie par la pile est donnée par le produit VI, de l'équation (2.2) on

obtient : 
$$P = V^* I = V^* (I_{ph} - I_s [e^{\binom{v}{(k_T)}} - 1])$$
 (1.3)

Cette puissance est maximum au point Pm (Fig-1.6-) définie par dP /dV =0, la puissance débitée est alors donnée par le produit  $V_m I_m$  qui s'écrit :



$$Pm = V_m I_m \qquad (1.4)$$

**Figure 1.6:** Caractéristique courant tension (I-V) d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairement [17].

#### 4.2.4. Le Facteur de forme FF :

Le paramètre FF est le facteur de remplissage ou facteur de forme, il mesure le caractère rectangulaire de la courbe I(V). Il varie de 0,25 pour une cellule à faible rendement à 0,9 pour une cellule idéale. Le facteur de forme est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_m}{V_{co} \cdot I_{cc}} = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{co} \cdot I_{cc}}$$
(1.5)

#### 4.2.5. Le rendement :

La performance d'une cellule photovoltaïque se mesure par son rendement de conversion de la lumière du soleil en électricité. La puissance générée par les panneaux solaires est calculée en kilowatt-crête (kWc). Le rendement, η (efficiency) des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P<sub>in</sub>.

$$\eta = \frac{P_{m}}{P_{in}} = \frac{ff \times V_{oc} \times I_{cc}}{P_{in}}$$
(1.6)

L'expression du rendement montre que les performances d'une photopile résultent directement des valeurs des trois paramètres Icc, Vco et FF. Ces paramètres sont fonction d'une part de propriétés spécifiques du matériau telles que le gap, les coefficients d'absorption et de réflexion, la longueur de diffusion des porteurs ou la vitesse de recombinaison en surface, et d'autre part de paramètres technologiques tels que la profondeur de la jonction, la largeur de la zone de charge d'espace ou la présence de résistances parasites. En pratique le rendement est mesuré pour une cellule sous condition de test standard (STC) ; Intensité d'irradiance de 1000 watts/m<sup>2</sup>, AM 1.5, Température de 25°c. Le rendement de conversion, pour le sillicium est d'une V<sub>m</sub> de 75 à 90% de V<sub>co</sub>, et I<sub>m</sub> est 85 à 99% de I<sub>cc</sub>.

On a 
$$V_{co} = E_g / q$$
 (1.7)

• Une  $E_g$  grande ; réduit le courant de saturation inverse et augmente la  $V_{co}$  qui à son tour tend à augmenter le rendement. Une  $E_g$  grande veut dire que peu de photons peuvent être absorbés, ce qui diminue le rendement. Le résultat de Cette nette contradiction est montré par la Figure 2.8 où le rendement max est de 25% à  $E_g = 1.5$  et diminue des deux cotés.

# 5. les différentes filières photovoltaïques

# 5.1. La première génération : le silicium cristallin (c-Si)

Il représente 90% du marché mondial actuel.

Il est réalisé sous forme de bâtonnets purifiés de section ronde ou carrée obtenus par fusion et moulage, puis découpés en plaquettes d'environ 0,2 mm d'épaisseur.

#### 5.1.1. Le silicium monocristallin

Les cellules solaires sont constituées d'un seul cristal ordonné. Le matériau est transformé en bandes étirées à partir de la graine, ou recristallisé à haute température. Historiquement, c'est le premier type de silicium à apparaître dans l'industrie photovoltaïque. Les cellules sont d'un bleu pur et le rendement est de 15 à 18%.

#### 5.1.2. Cellule au silicium monocristallin

Après refroidissement, le silicium fondu se solidifie pour former un seul grand cristal. Les cristaux sont ensuite coupés en fines tranches et des cellules seront produites. Ces cellules sont généralement d'un bleu uniforme. La cellule a un rendement très haut (environ 150 Wc /  $m^2$ ), Longue durée de vie (±30 ans) et ses désavantages coût élevé, Faible efficacité en basse lumière

#### 5.1.3. Silicium polycristallin

Il est composé de cristaux assemblés d'environ 1 mm à 2 cm, appelés « grains ». Ce matériau bon marché est produit dans de grands creusets de coulée par fusion et refroidissement de blocs de silicium pur. C'est le silicium le plus utilisé aujourd'hui. La cellule est bleue et a une réflexion "scintillante" avec l'orientation du cristal. Leur rendement est de 12 à 15%.

Dans les deux cas, le silicium peut être découpé en fines tranches avec une scie à fil pour former la forme particulière de la cellule photovoltaïque.

Sur ces plaquettes, les dopants, le phosphore et le bore sont dopés par des techniques de diffusion ou d'implantation sous vide.

Ensuite, une couche de couche antireflet recouvre la face avant (surface sud) du silicium pour réduire la perte de réflexion de la lumière incidente à moins de 5% et donner à la cellule solaire en silicium cristallin une caractéristique bleu profond.

Ensuite, le haut et le bas de la plaquette sont couverts avec des contacts métalliques pour collecter l'électricité générée par le panneau solaire.

Pour laisser passer la lumière, l'électrode avant est déposée sous forme de grille, tandis que l'électrode arrière est simplement recouverte d'une couche métallique continue.

# 5.1.4. Cellule au silicium polycristallin

Lorsque le silicium refroidit, plusieurs cristaux se forment. Cette cellule est également bleue, mais pas uniforme, et on peut distinguer des motifs produits par différents cristaux. La cellule a une efficacité élevée (environ 100 Wc / m<sup>2</sup>), Longue durée de vie ( $\pm$ 30 ans), Moins cher qu'un monocristal et ses inconvénients mauvaises performances en basse lumière.

# 5.2. La deuxième génération : les couches minces

# 5.2.1. Le silicium amorphe

Il s'agit de silicium fixé sur un support en verre ou en matière synthétique, fixé uniquement en couche mince de quelques microns.

Grâce à cette technologie, le silicium peut être produit directement à partir du gaz silane (Si H<sub>4</sub>). Placer la plaque de verre ou le support synthétique dans la chambre de chauffe où le vide est généré. Le silane est injecté et décomposé par décharge radiofréquence. Le silicium libéré est ensuite déposé sur le support. La présence d'hydrogène (H) est également nécessaire à la qualité du matériau (elle limite le nombre de défauts en saturant les liaisons silicium pendantes qui existent en raison du désordre de la structure atomique).

En ajoutant des gaz  $Ph_3$  (phosphine) et  $B_2H_6$  (diborane) au silane, des dopants utilisés pour former les couches p et n peuvent être ajoutés.

En effet, le support comprend une couche mince transparente et conductrice en oxyde d'étain (SnO2) utilisée comme électrode (+) du côté où le silicium est déposé. L'électrode arrière (-) est produite par le dépôt métallique sur le silicium.

Le silicium amorphe est bon marché et peut être plus esthétique lorsqu'il est intégré, de sorte que de telles batteries minces peuvent être fabriquées de manière à pouvoir être intégrées sur un support flexible.

Le rendement est tout de même inférieur à la moitié du cristal. L'émergence de nouveaux matériaux se rapproche des cristaux : l'arséniure de gallium (AsGa), le tellurure de cadmium (CdTe) ou le cuivre-indium sélénium (CIS) [15].

#### 5.2.2. Cellule au silicium amorphe à couche mince

Le silicium génère du gaz pendant le processus de transformation, qui est ensuite projeté sur la plaque de verre. La cellule est gris foncé ou marron. Il s'agit de l'unité de la calculatrice et de la montre dites « solaires ». La cellule a une température élevée peu sensible, fonctionne en basse lumière, moins cher que les autres types de cellules et ses désavantages sont faible puissance en plein soleil (environ 60 Wc / m<sup>2</sup>), les cellules à couche mince ont besoin d'une plus grande surface pour obtenir la même puissance que les cellules épaisses. La durée de vie courte ( $\pm 10$  ans), les performances diminueront considérablement avec le temps.

# 5.2.3. Les chalcopyites

#### 5.2.3.1. Les Cellule CIS à couche mince sans silicone

La Cellule CIS représente une nouvelle génération de cellules solaires sous forme de couche mince de type cuivre indium sélénium (CIS). Les matières premières nécessaires à la fabrication des cellules CIS sont plus faciles à obtenir que le silicium utilisé dans les cellules photovoltaïques classiques.

De plus, leur efficacité de conversion d'énergie est de loin la plus élevée des cellules photovoltaïques à couches minces. Les avantages de cette cellule sont les meilleures performances par rapport aux autres cellules photovoltaïques à couche mince. Les matériaux utilisés ne posent pas de problèmes de toxicité. La cellule peut être construite sur un substrat flexible et les désavantages les cellules à couche mince nécessitent plus de surface pour obtenir le même rendement que les cellules épaisses.

# 5.3. La troisième génération : les technologies émergentes

#### 5.3.1. Cellule CZTS (cuivre zinc étain soufre)

Contrairement au silicium, la cellule CZTS en minerai non toxique est encore en phase de recherche et développement, elle n'est donc pas encore sur le marché, elle a l'avantage d'être mince, elle peut donc être appliquée sur un support flexible.

Les cellules CZTS appartiennent à la catégorie des cellules solaires à « couches minces », qui appartiennent à la prochaine génération de technologie solaire. Ces cellules solaires à couches minces sont réalisées en collant une fine couche de matériau absorbant, le soleil sur un support tel que du verre ou du plastique, ce qui présente l'avantage de la flexibilité, de recherche photovoltaïque avancée a atteint un rendement record de 7,6% de cellules de 1 cm<sup>2</sup> en avril 2016. Ces résultats s'améliorent constamment. Les rendements de l'équipe en 2013 et 2015 étaient respectivement de 5,5% et 6,6%. L'objectif est d'atteindre 20% pour mettre cette technologie sur le marché.[16]

Les cellules CZTS présentent de nombreux avantages. elles sont très fines, avec une épaisseur de seulement 1 à 5 µm, contre 200 à 350 µm pour les cellules en silicium. Actuellement, près de 90% des panneaux installés sont composés de cellules en silicium, avec un rendement moyen de 21%. Contrairement aux cellules en silicium, les cellules minces CZTS peuvent être utilisées dans tous les types de supports. Les cellules en silicium vous permettent de concevoir des surfaces courbes,

transparentes ou stratifiées avec d'autres matériaux. Les avantages de cette cellule est l'utilisation des matières premières ordinaires non toxiques, elle convient pour un support flexible et comme désavantages, la fiabilité inconnue et le rendement moyen [17]

# 5.3.2. Pérovskites



Figure 1.7 : Materiaux Pérovskite [18].

La pérovskite désignait à l'origine la forme minérale du titanate de calcium CaTiO3. La pérovskite fait référence aux « minéraux auxiliaires » que l'on trouve généralement dans les roches carbonatées et est l'un des principaux hôtes des terres rares et du niobium. En 1839, le minéralogiste allemand Gustav Rose (Gustav Rose) a décrit ce minéral à partir d'un échantillon de « l'Oural ». Il le dédia au minéralogiste russe Lev Alexeevich Perovsky (1792-1856). Le terme pérovskite était masculin en français. Le nom choisi par l'International Mineralogy Association est Perovskite (sans accent) [18].

Ce matériau est produit à partir de produits chimiques courants et son coût de production est sept fois supérieur à celui du silicium. Est-ce vraiment le matériau le plus prometteur pour utiliser l'énergie solaire ?

Pour fabriquer ce matériau, en plus de l'hydrogène, ils avaient également besoin d'iode, d'atomes de plomb, d'une petite quantité de carbone et d'une petite quantité d'azote. Ce sont tous les ingrédients nécessaires, disponibles, bon marché et nécessaires à la fabrication de ce nouveau matériau. Ce dernier a attiré l'attention des chercheurs il y a deux ans et offre de grandes perspectives pour le développement de l'industrie des cellules solaires grâce à sa facilité de fabrication. Alors, qu'est-ce qu'une substance miracle ? Elle est pérovskite.

Ce matériau est très facile à fabriquer, et peut même être préparé dans une cuisine à la maison. En 2007, le matériau a été installé dans un laboratoire japonais pour la première fois de manière

primitive [18]. Par conséquent, il suffit de mélanger les ingrédients entre eux à une température de 100 à 120° C. Sa fabrication est loin de la technologie complexe utilisée pour fabriquer des systèmes de cellules solaires car Salle blanche, UV et haute température.

Bien que le processus de production du silicium soit coûteux, il reste le matériau principal dans la fabrication actuelle des panneaux solaires. Si ces facteurs sont désireux de remplacer par de nouveaux matériaux, en particulier parce que le coût de fabrication des cellules solaires en pérovskite est 7 fois inférieur à celui des matériaux en silicium.

#### 5.3.2.1. Structure Pérovskite

La pérovskite tire son nom du minéralogiste russe L. A. Perovski et est une structure cristalline partagée par de nombreux oxydes. Le nom a d'abord été nommé titanate de calcium de formule CaTiO3, puis étendu à tous les oxydes de formule générale ABO3 de même structure. Les pérovskites ont suscité un grand intérêt car ces matériaux ont une variété de propriétés selon le choix des éléments A et B : élasticité du fer (comme le SrTiO3), ferroélectrique (comme le BaTiO3), antiferroélectrique (comme le PbZrO3), le fer magnétique (comme le YTiO3), antiferromagnétique (LaTiO3), etc.



Figure 1.8 : Structure Pérovskite [19].

La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique. Par exemple, il s'agit de la structure du titanate de baryum BaTiO3 à haute température.

Dans la structure de pérovskite cubique, les anions (ici O2-) forment un réseau d'octaèdres, et les sommets de ces octaèdres sont connectés les uns aux autres. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par des cations (Ti4 + dans cet exemple). Par conséquent, la coordination du

cation B est de 6. L'espace entre les octaèdres est un octaèdre cubique dont le centre forme le site A. La coordination du cation A est 12, et ils existent en fait dans une position avec un environnement octaédrique antioxydant (le baryum est dans l'image) [19].



Figure 1.9 : Structure du titanate de barium BaTiO3 [19].

Un autre groupe de matériaux à base de pérovskite appelé les pérovskites hybride organique inorganique perovskite ( HOIP ), qui comprennent un cation organique ammonium A ( CH<sub>3</sub> NH<sup>+</sup><sub>3</sub>, NH=CHNH <sup>+</sup><sub>3</sub>, etc.), un cation métallique divalent B (Pb<sup>+2</sup>, Sn<sup>2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, etc.) et des ions halogénure X (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ou I<sup>-</sup>), a suscité d'importants intérêts dans le domaine de la recherche. Depuis les années 1970, des recherches importantes ont été menées sur cette famille de matériaux afin de mieux comprendre leur polyvalence structurelle et leur diversité en propriétés optiques, magnétiques et électroniques [20].

Ces matériaux de pérovskite ont généralement une structure cristalline cubique ou tétragonale avec la stœchiométrie d'AMX<sub>3</sub>, où A et M sont tous deux des cations métalliques et X est un ion (Figure 1.10). Chaque cation M est coordonné en octaèdre avec les ions X pour former le bloc de construction de base de la structure pérovskite. [21]



Figure 1.10: Schéma de la structure cristalline de la pérovskite cubique [21].
Au début des années 90, les HOIP à base de Sn et de Pb présentaient un grand intérêt pour les spécialistes des matériaux dans la fabrication de transistors à effet de champ et de diodes électroluminescentes, en raison de leur grande mobilité des porteurs et de leurs transitions excitoniques fortes. Ces excellentes propriétés optoélectroniques rendent également les matériaux HOIP idéaux pour les dispositifs photovoltaïques à couche mince; Cependant, leurs applications en tant que cellules solaires n'ont pas été prises en compte. Le premier appareil PV basé sur HOIP a été rapporté par Kojima et al. en 2009, qui utilisaient l'iodure de plomb méthylammonium (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>) et le bromure de plomb méthylammonium (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>) et le bromure de plomb méthylammonium (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub>) et le bromure de plomb méthylammonium (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>) et le bromure de plomb méthylammonium (DSSC) avec un électrolyte liquide.

#### 5.3.2.2. Matériaux Pérovskite dans les cellules solaires

Un chimiste suisse originaire d'Allemagne, a développé il y a 20 ans une cellule à faible coût, composée de trois couches capables de convertir la lumière en courant électrique [22].

La cellule fonctionne selon le principe suivant : lorsque la cellule est exposée au soleil, elle libère des charges négatives (électrons), ce qui provoquera une zone positive dans la couche intermédiaire, et ce mouvement provoquera l'apparition de la cellule.

Il a également proposé l'intention initiale de Michel Gratzel de remplacer la couche intermédiaire de la cellule par une pérovskite mixte plus épaisse. [23]

Les résultats de laboratoire en temps réel montrent que le rendement électrique est de 10%. Si vous le combinez avec un matériau de silicium monocristallin très cher et très coûteux, c'est un pourcentage incroyable, d'autant plus qu'il s'agit d'un matériau bon marché et abondant, néanmoins, uniquement en laboratoire, seulement en 30 jours, son rendement ne peut pas atteindre 24% L'étude a duré près de 60 ans.

Après l'hybridation de la pérovskite, les résultats ont montré qu'elle avait une grande absorption de la lumière et une conductivité spéciale, ce qui est inattendu.

Comme le silicium, sa structure cristalline 3D lui permet de transmettre des charges négatives jusqu'à une distance de quelques micromètres.

Les choses se sont développées rapidement, car au cours de la dernière année, plusieurs articles de référence ont été publiés sur les cellules solaires utilisant de la pérovskite, qui est passé de 5 à plus

de 50 articles scientifiques, ce qui montre que les gens sont de plus en plus de matériaux futurs et plus intéressant.

Actuellement, l'efficacité des cellules solaires pérovskite en laboratoire est de 20%. Ce pourcentage n'est pas courant dans le secteur de l'énergie, car au cours des quatre dernières années, la production de pérovskite est passée de 6% à 20%, généralement de quelques dizaines d'année seulement.



Figure 1.11 – Évolution en laboratoire du rendement des cellules photovoltaïques [23].

Afin d'atteindre ou de dépasser les spécifications physiques du silicium, les scientifiques s'appuient sur trois critères de base dans le processus de recherche, à savoir : l'épaisseur de la couche de pérovskite, la forme et la connexion physique entre elles ; les différentes couches de cellules solaires ne le sont généralement pas idéal. Enfin, les propriétés du composé variable dans la structure cristalline, comme la substitution d'atomes de brome ou de chlore à l'iode.

Les recherches futures espèrent combiner le silicium et la pérovskite dans la cellule solaire ellemême pour atteindre une efficacité énergétique de 30% ou plus.

Semblable aux résultats de ces expériences, la pérovskite a une grande flexibilité, de sorte que le travail des chercheurs est devenu comme celui des personnes jouant à des jeux alternatifs, ce qui permet aux chercheurs de rechercher avec bonheur les meilleures formules pour améliorer leur efficacité énergétique.

En plus de tout ce qui précède, la pérovskite est également facile à former et possède une qualité inégalée. Une fois que certains composants chimiques de sa structure cristalline sont remplacés, tout peut être attendu.

Les applications potentielles ne sont pas limitées aux structures « Gratzel », mais les panneaux solaires sont montés sur des couches flexibles de plastique ou de verre [24].

En raison d'une efficacité de conversation faible de  $\sim 3\%$  et d'une mauvaise stabilité, les HOIP en tant que matériaux absorbant la lumière ont reçu peu d'attention. En 2012, l'électrolyte liquide a été remplacé par un matériau de transport de trous à l'état solide (HTM), et le PCE (Power Conversion Efficiency) de cellules solaires à base de MAPbI<sub>3</sub> a augmenté à  $\sim 10\%$ . Ces révolutionnaires résultats ont ouvert une nouvelle ère des cellules solaires émergentes en pérovskite (Perovskite Solar Cells) et propagé la «fièvre pérovskite» dans le monde entier.

Grâce aux efforts considérables déployés au cours des dernières années, les PSC ont rapidement progressé et ont atteint 22,1%. Elle présente d'importants jalons dans les progrès des PSC, notamment l'évolution du dispositif, de la structure sensibilisée au colorant à la structure planaire, et les progrès réalisés dans la mise au point des techniques d'ingénierie des solvants et de la composition. Ces progrès couronnés de succès ont également suscité un vif intérêt pour cette technologie PV émergente, le nombre annuel d'articles publiés sur le thème des PSC étant passé d'un nombre à un chiffre en 2012 à ~2300 en 2016 [25].



Figure 1.12: L'efficacité et le nombre de publications portant sur les cellules solaire à pérovskite de 2009 à 2016 [25].

#### 5.3.3. Structure de cellule Photovoltaïque Pérovskite

La cellule solaire de type pérovskite est constituée d'un substrat en verre / FTO sur lequel est déposé du dioxyde d'étain dopé au fluor FTO et est déposé du dioxyde de titane sur le FTO Le dioxyde de titane TiO2 est utilisé pour améliorer le transport d'électrons. Composition de couche active Matériaux pérovskite. Afin d'améliorer le transport des trous, une couche de spiro-OMeTAD est déposée entre l'électrode en or et la couche active. La structure résultante est illustrée à la figure A. utiliser Microscope électronique à balayage SEM de cellule pérovskite Le verre / FTO / TiO2 / Pérovskite / Spiro-OMeTAD / Au est illustré à la figure B. Différentes architectures et structures de cellules pérovskite peuvent être réalisées comme le montre l'image 2. Sur la figure A, il y a une structure mésoscopique, Vue en plan B ou vue inversée C [26].



Figure 1.13: Structure d'une cellule photovoltaique à pérovskites (A) structure et (B) Image MEB montrant l'architecture d'une cellule solaire à hétérojonction planaire à base de matériaux pérovskites [26].

## 5.3.4. Performances des cellules photovoltaique à base de matériaux pérovskites

Les performances des cellules photovoltaïques à base de matériaux pérovskites dépend de plusieurs paramètres, tels que la structure de la cellule, le matériau utilisé pour la couche active, la couche d'interface pour le transport d'électrons ETM La transmission des trous HTM, le type d'électrode et la technologie et les conditions de fabrication. Le tableau 1.1 montre les performances de certaines Cellules de nouvelle génération à base de matériaux perovskite [27].

Structure de la cellule	Jcc	Vco	FF	Rendement
FTO/TIO2/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub> /Po-spiro OMeTAD/Au	15.3	0.8	55	6.7

FTO/SnO <sub>2</sub> /TIO <sub>2</sub> /MAPbl <sub>3</sub> -x(Ac)x/Au	23.68	1.06	68	17.07
ITO/PEDOT: PSS/CH3NH3PbI3-xClx/C60/Ag	22.4	1.11	67	15.5
FTO/TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub> /Po-Spiro OmeTAD/Au	22.3	0.98	68.2	15.4
FTO/TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub> : ITIC/Po-Spiro- OmeTAD/Au	23.74	1	72.8	17.59
FTO/TBD-TiO <sub>2</sub> /MAPbl <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	20.5	1.05	63.1	13.9
FTO/TT-TiO <sub>2</sub> /MAPbl <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD/Au	23.2	1.1	68	17.4
ITO/SnO <sub>2</sub> /MAPbl <sub>3</sub> /spiro-OMeTAD/Au	22.01	1.05	69	15.98
ITO/SnO <sub>2</sub> /MAPbl <sub>3</sub> -(Gua1-xMAx) PbI <sub>3</sub> /spiro- OMeTAD	22.46	1.1	75	18.54
FTO/TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub> /rGO/FTO (rGOpur)	15.86	0.71	45	5.10
FTO/TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub> /B-rGO/FTO (10% de bore	15.91	0.71	56	7.09
FTO/TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub> /B-rGO/FTO (20% de Bore)	16.74	0.88	60	8.86
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub> (MAPbl <sub>3</sub> )/ PCBM/BCP/AI	18.94	1.01	74.01	14.6
ITO/AuCl <sub>3</sub> -GR/PEDOT:PSS/ CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	20.13	1.01	77.53	15.77
(MAPbl <sub>3</sub> )/PCBM/BCP/Al				

Tableau 1.1 : Les performances de certaines Cellules de nouvelle génération à base de matériaux perovskite [27]

## 5.3.5. Autres matériaux pérovskites

**5.3.5.1. Le titanate de baryum** est un composé de formule chimique BaTiO<sub>3</sub>. Le matériau céramique se présente sous la forme d'un solide blanc ferroélectrique, présente une hystérésis évidente et a également un effet de réfraction de la lumière et un effet piézoélectrique. Il convient particulièrement aux condensateurs, aux transducteurs électromécaniques, aux thermistances PTC et aux optiques non linéaires. Il existe également naturellement dans un minéral rare appelé barytine [28].



Figure 1.14 : Le titanate de barium BaTiO<sub>3</sub> [28].

Les principales applications du titanate de baryum sont dans le domaine des céramiques électroniques spécifiques, telles que les céramiques diélectriques PTC, MLCC et micro-ondes, En tant que module à l'échelle nanométrique pour l'assemblage d'appareils électroniques (tels que des détecteurs, des condensateurs et des capteurs), Dans le condensateur de structure multifonctionnelle, les composants matériels doivent effectuer le stockage de charge et le stockage d'énergie en même temps, Dans le stockage de données optique haute densité, Miroir de phase conjugué et laser, En optique non linéaire, Dans la reconnaissance de formes et les microcondensateurs, Eninformatique optique, traitement d'image optique, dispositifs piézoélectriques, capteurs pyroélectriques, céramiques semi-conductrices, varistances, dispositifs électro-optiques, Dans les amplificateurs diélectriques et l'holographie dynamique [29].

**5.3.5.2.** Lueshite NaNbO<sub>3</sub> est un minéral formé à partir de niobium et d'oxyde de sodium du groupe pérovskite. Sa couleur varie du noir au gris et peut apparaître brun-violet sur les flocons. Sa formule chimique est NaNbO3.

Lueshite cristallise dans le système cristallin orthorhombique.

La lueshite est étroitement liée à la sodite et aux roches hétérogènes qui ont la même composition chimique mais des structures cristallines différentes [30].



**Figure 1.15** : lueshite NaNbO<sub>3</sub> [30].

**5.3.5.3. La loparite (Ce) (Na, Ce, Ca, Sr, Th) (Ti, Nb, Fe) O3** est une espèce minérale formée à partir d'oxyde de titane, de niobium sodique, de calcium et de cérium avec des traces de Sr, Th, Fe, Si, Zr et le groupe Pearovskite. Sa couleur varie de noir à gris et peut apparaître sur des feuilles grises polies minces pour blanc, avec des réflexions internes brun rougeâtre. La formule chimique est (Ce, Na, Ca) (Ti, Nb) O3. Le minéral Niobolarite est une variation du niobium.

La loparite est un minéral primaire de Syonsites en Neulin et Begmites. Il est également découvert que Perovskite a été remplacé dans la carbonatite [31].



Figure 1.16 : La loparite (Ce) (Na,Ce,Ca,Sr,Th)(Ti,Nb,Fe)O3 [31].

**5.3.5.4. Le titanate de plomb** principal est un oxyde de plomb et de titane de Formule chimique PbTiO3. Ceci est cristallisé dans une pérovanne structurelle. Il est présenté dans les conditions de la température ambiante et de la pression des propriétés piézoélectriques et de la ferroélectricité. C'est l'un des composés modèles de l'étude et de la compréhension de ces propriétés. Cela a donc fait l'objet de nombreuses études provenant du développement de leur synthèse dans les années 1950. D'un point de vue visuel, il est parfois utilisé comme matériau fonctionnel pour Ces mêmes propriétés, sous forme de céramique ou de couche mince, même si le PZT a des caractéristiques plus intéressantes.

Le titanate principal existe dans l'état naturel, sous forme de minéral Macédonite [32].



Figure 1.17 : Le titanate de plomb PbTiO3 [32].

**5.3.5.5.** Le titanate de strontium est une connexion chimique de la formule SrTiO3. C'est une céramique paralyétrique à la température ambiante et cristallisé dans une structure de perovskite cubique. À des températures basses, une transition de phase ferroélectrique avec une très haute permission, l'ordre de 10 000, mais le paralystricer reste à la température mesurable la plus basse due aux fluctuations quantiques, ce qui en fait un matériau de parélectrique quantique. On pense depuis longtemps qu'il n'y a que de la forme synthétique jusqu'à découvert, de la Sibérie, d'un minéral, nommé tausonit (s), de 1982, qui a été mentionné en 1982 par l'Association internationale de la minéralogie, est extrêmement en forme de petit Cristaux. Strontium Titanat est parfois utilisé sous la forme de cristaux synthétiques dans des optiques de précision dans des varisteurs dans certainescéramiques technologiques, notamment comme diélectrique et en tant que diamant défini sous le nom "Fabulite". La microélectronique est utilisée sous forme monocristalline comme substrat pour la présentation de couches actives [33].



Figure 1.18: Le titanate de strontium SrTiO3[33].

Applications principales du titanate de strontium sontcondensateurs à micro-ondes accordables, Écrans plats, expositions d'émissions sur le terrain, Solitões à micro-ondes, thermistances et varistants PTC, Thermomètres insensibles aux champs magnétiques, Microscopes à balayage de température ultra-basse, Semi-conducteur de céramique, Détecteurs infrarouges pyrrélectriques lointains, Applications d'alliages et de catalyseurs [34].

**5.3.5.6. Les halogénures de plomb de méthylammonium (MALH)** sont des composés solides avec une structure pérovskite et la formule chimique CH3NH3PbX3 (également connu sous le nom de MAPbI ou MAPI), où X = 1, Br ou Cl. Ils sont utilisés dans les cellules solaires, les lasers, les diodes électroluminescentes, les photodétecteurs, les détecteurs de rayonnement, les scintillateurs, le stockage de données magnéto-optique et la production d'hydrogène [35].

**5.3.5.7. L'iodure de plomb de formamidinium (FAPb13)** est un nouveau matériau de cellule solaire pérovskite qui présente une excellente stabilité thermique et des performances photovoltaiques supérieures [36].

## 6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté le principe de fonctionnement des cellules solaires photovolatiques et par la suite nous avons détaillé les différentes filières photovoltaïques qui sont regroupées selon le matériau utilisé.

Cette étude bibliographique nous a permis de spécifier les semi-conducteurs les plus intéressants pour la fabrication de cellules solaires en couches minces, le plus important les materiaux perovskites qui sont présents en grande quantité dans la croûte terrestre. Nous avons également fait un rappel des différents paramètres électriques d'une cellule solaire (rendement, facteur de forme, le courant de court circuit, ...) que nous avons résumé dans un tableau et les expressions de base qui gouvernent tous les phénomènes physiques internes permettant la génération du photo-courant.

#### Références

- [1] Liang K, Mitzi D Band Prikas MT 1998 Synthes isand characterizatio of organicinorganic perovskite thin films prepare dusing aversatile two-step dipping technique Chem. Mater.10403–11
- [2] Leijtens Tetal 2018 Tin lead halide perovskites with improved thermalandair stability for efficient all-perovskitetandemsolarcellsSustain.EnergyFuels22450–9
- [3] K. W. Ford, Studies on the more efficient use of energy, Editor APS, NY (USA), pp290-327, (1975).
- [4] Henry Mathieu and HervéFanet. Physique des semiconducteurs et des composant sélectroniques, volume 5. Dunod Paris, 2001. 6, 46, 78, 79
- [5] Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule. Ed. TechniquesIngénieur.
- [6] Photovoltaics Reports, Fraunhofer ISE, novembre 2016
- [7] La fabrication des cellules photovoltaïques LePanneauSolaire.net
- [8] L'équipe du Dr XiaojingHao du Centre australien
- [9] L'étape décisive a été en 2012 lorsque Michel Kratzal
- [10] Romain Guillo fondateur & rédacteur Article publié le 27 avril 2015
- [11] Mémoires de la Société géologique de France, Par Société géologique de France, Centre national de la recherche scientifique (France) 1848 p. 222
- [12] Henry Snaith de l'Université d'Oxford
- [13] Pérovskite" ... La prochaine révolution de l'énergie solaire Le nouvel arabe-alaraby.co.uk
- [14] ICSD No. 43125; (en) F.J. Gotor, C. Real, M.J. Dianez et J.M. Criado, « Relationships between the Texture and Structure of BaTiO<sub>3</sub> and Its Tetragonal → Cubic Transition Enthalpy », Journal of Solid State Chemistry, vol. 123, n° 2,-p. 301,1996 305DOI 10.1006/jssc.1996.0183)

- [15] G. EEperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely and H.J. Snaith, 'Morphological control for high performance, solution processed planar heterojunction perovskite solar cells', Advanced Functional Materials, Vol. 24, N°1, pp. 151 - 157, 2014.
- [16] E. Mete, R. Shaltaf, et S. Ellialtioglu, « Phys. Rev. B 68 », 035119,(2003).
- [17] EMPA Dübendorf, « St-Gall », Thoune, septembre 2005 7
- [18] Guillan, J, Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO3, SrTiO3 et SrTiO3/BaTiO3 déposées par pulvérisation par faisceau d'ions., Université Joseph Fourier, 2005, 266 p.
- [19] Náfrádi, Bálint (October 16, 2015). "Methylammonium Lead Iodide for Efficient X-ray Energy Conversion". J. Phys. Chem. C. 2015 (119): 25204–25208. doi:10.1021/acs.jpcc.5b07876
- [20] J.I. Kim, C.W. Jang, J.H. Kim, S. Kim and S.H. Choi, 'Use of AuCl3-doped graphene as a protecting layer for enhancing the stabilities of inverted perovskite solar cells'. Applied Surface Science, Vol. 455, 2018.
- [21] Fabini D 2015 Quantifying the potential for lead pollution from halide perovskite photovoltaics J.Phys.Chem.Lett.63546–8
- [22] Giustino Fand Snaith HJ 2016 To ward lead-free perovskite solar cells ACS Energy Lett. 11233–40
- [23] LiuY, XieC, TanW, LiuX, YuanY, XieQ, LiYandGaoY 2019 Analys isoflight-induced de gradation ininverted perovskite solar cells under short-circuited conditions Org. Electron. 71123–30
- [24] RolstonN,BushKA,PrintzAD,Gold ParkerA, DingY, ToneyMF, McGehee MDand Dauskardt RH 2018 Engineering stressin perovskite solar cell stoimprove stability Adv.EnergyMater.81802139
- [25] (en) Chi Ma et George R. Rossman, « Barioperovskite, BaTiO<sub>3</sub>, a new mineralfrom the Benitoite Mine, California », American Mineralogist, vol. 93, nº 1, janvier 2008, p. 154-157 (DOI 10.2138/am.2008.2636,Bibcode 2008AmMin..93..154M, lire en ligne)

- [26] (en) A. von Hippel, « Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate », Reviews of Modern Physics, vol. 22, nº 3, juillet 1950, p. 221-237 (DOI 10.1103/RevModPhys.22.221,Bibcode 1950RvMP...22..221V, lire en ligne)
- [27] http://(en) « Mindat », Mindat (consulté le 31 juillet 2012)
- [28] (en) « Loparite-(Ce) », MineralHandbook, Mineral Data Publishing, 2005 (consulté le 19 juillet 2008)
- [29] Titanate de plomb Wikipédia
- [30] <u>« Tausonite »</u>, sur https://www.mindat.org/, Mindat.org (consulté le 10 septembre 2020).
- [31] « Radioisotope Thermoelectric Generators », sur http://www.bellona.org/, Fondation Bellona, avril 2005 (consulté le13 septembre 2020)
- [32] LudinNA, Mustafa NI, Hanafiah MM, Ibrahim MA, Teridi MAM, SepeaiS, ZaharimA and Sopian K2018 Prospectsof life cycle assess mento frene wab leenergy from solar photovoltaic technologies: areview Renew.Sustain.Energy Rev.9611–28
- [33] Lira-Cantu M,Chafiq A,Faissat J,Gonzalez-VallsIand YuY 2011 Oxide/polymerinterfaces for hybrid and organic solar cells:anatase vs. rutile TiO2 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 951362–74
- [34] Im J-H, JangI-H, PelletN, Grätzel Mand Park N- G 2014 Grow thof CH3NH3PbI3 cuboid s with control eds ize for high-efficiency perovskite solar cells Nat.Nanotechnol.9927
- [35] Alberola-BorràsJ-A,BakerJ ,DeRossi F,VidalR ,Beynon D,HooperK,Watson Tand Mora-SeróI 2018 Perovskite photovoltaic modules: life cycle assess mento f pre-industrial production process iScience9542–51
- [36] Espinosa N,Serrano Luján L,UrbinaA and Krebs FC 2015 Solution and vapour deposited lead perovskite esolar cells:Ecotoxicity fromalifecycleassessment perspective Sol.Energy Mater.Sol.Cells137303–1

# CHAPITRE 2

# TECHNIQUES DE REALISATION DE LA CELLULE A BASE DE MATERIAU PEROVSKITE.

## **1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les techniques de dépôt de la pérovskite pour la réalisation de cellule solaire à base de matériaux pérovskite. Ensuite, le chapitre se terminera par les étapes de fabrication cellulaire Pérovskite.

## 2. Techniques de dépôt du matériau pérovskite

Dans cette partie, différentes techniques de dépôt de pérovskite sont présentées telles que: dépôt en solution (voie chimique) en une étape et en deux étapes, procédés en solution assistés par phase vapeur et dépôts par co-évaporation [1].



**Figure 2.1**: Techniques de dépôt des couches minces pérovskite MAPI : (a) dépôt en solution (voie chimique) en une étape, (b) dépôt par voie chimique en deux étapes, (c) dépôt en deux

étapes par solution et évaporation et (d) dépôt par co-évaporation [1]

## 2.1. Dépôt en solution (voie chimique) en une étape

C'est la méthode de dépôt, la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité et du faible coût du procédé de fabrication (Figure 2.1 (a)). La solution de précurseurs est déposée par spin coating sur le substrat et est ensuite recuit, généralement en boite à gants. Plusieurs paramètres doivent être contrôlés tels que les températures et les temps de recuit, l'environnement chimique (niveaux d'oxygène et d'humidité) ainsi que les paramètres de dépôt, afin d'obtenir la

cristallinité, la phase et la morphologie de la pérovskite souhaitée. Le premier dispositif préparé par voie liquide en une étape présentait un rendement de 9,7% [3]. Wang et al. [3] ont publié des dispositifs aux rendements supérieurs à 17 % obtenus pour une pérovskite dissoute dans un solvant mixte diméthylformamide- diméthylsulfoxyde (DMF-DMSO). Park et al, ont ensuite amélioré cette technique en ajoutant une étape de rinçage avec du diethylether qui permet de retirer seulement le DMF et non le DMSO et ont obtenu un rendement record de 19,7 % [4].

Ils existent aussi d'autres méthodes de dépôt en solution, en plus du dépôt par spin-coating, notamment le doctor blade, l'impression jet d'encre et le slot die [5]. Ces techniques permettent la fabrication de dispositifs PV à grande échelle mais le rendement atteint par ces techniques restent à l'heure actuelle inférieure à celui par spin coating pour les petites surfaces.

#### 2.1.1. Processus de solution en une étape :

Le traitement en solution est la méthode la plus largement adoptée pour la fabrication de films de pérovskite en raison de son coût réduit et de sa facilité de fabrication. La solution de précurseur de pérovskite est déposée sur l'échafaudage de TiO<sub>2</sub> par revêtement par centrifugation en une seule étape. Cette méthode minimise les étapes de traitement; cependant, il en résulte des films de pérovskite non uniformes avec des trous d'épingle dus à la cristallisation lente. La vitesse de cristallisation est réduite en raison du point d'ébullition élevé du diméthylformamide (DMF) (153 ° C). Dans une méthode en une étape, l'efficacité est limitée et les performances des périphériques sont plus étendues. Cela est dû à la croissance incontrôlable et aux variations de la morphologie du cristal développé. Ces limitations peuvent être surmontées par une méthode de dépôt séquentiel [6].



Figure 2.2: Revêtement par centrifugation en une étape de la solution de précurseur [6].

#### 2.1.2. Méthode de dépôt séquentiel:

Cette méthode a été rapportée pour la première fois par Mitzi et al. [7] Dan cette méthode le film de PbI<sub>2</sub> est d'abord déposé sur du TiO<sub>2</sub> nano poreux par enduction par centrifugation d'une solution de PbI<sub>2</sub> dissoute dans du N, N-DMF à 70 ° C et ensuite convertie en pérovskite par réaction avec du MAI. Le film de PbI<sub>2</sub> peut être trempé dans la solution de MAI ou la solution de MAI est enduite par centrifugation sur un film de PbI<sub>2</sub> (Fig. 2.3). Les facteurs cruciaux qui déterminent la morphologie du film dans le procédé de trempage est le temps de trempage et la concentration de la solution. Un autre facteur important qui influence la morphologie finale du film de pérovskite est le processus de préchauffage du substrat pour le dépôt de PbI<sub>2</sub> [7].



Figure 2.3: Déposition séquentielle du film de pérovskite [7].

#### 2.1.3. Solution: Méthode d'addition traitée

Pou obtenir des films de pérovskite de haute qualité avec une plus grande taille de grain, on peut être utilisée la méthode des adduits acide-base de Lewis. La mobilité des porteurs dans le dispositif utilisant la pérovskite formée à partir du procédé d'adduit est de  $3.9 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs, soit un ordre de grandeur supérieur à la mobilité des porteurs dans les films de pérovskite fabriqués selon le procédé en une étape. La fabrication des films de pérovskite par la méthode de l'adduit acide-base de Lewis est illustrée à la figure 2.4 [8].



Figure 2.4: Schéma de la méthode d'addition de solution traitée [8].

#### 2.1.4. Évaporation thermique:

Le premier film de pérovskite déposé sous vide a été rapporté par Snaith et al. [8] Les cellules solaires à pérovskite fabriquées avec la co-évaporation d'espèces organiques et inorganiques donnent un rendement de 15,4%. Dans ce processus, PbI<sub>2</sub> et MAI sont déposés simultanément à l'aide de sources doubles. En codéposition processus, il est difficile de surveiller le taux de dépôt de l'AMI. Par conséquent, une méthode séquentielle peut être adoptée en évaporation thermique où PbI<sub>2</sub> est d'abord revêtu, suivi du dépôt de vapeur de MAI. Le dépôt de film de pérovskite par évaporation thermique est illustré à la Figure 2.6. La meilleure performance photovoltaïque a été obtenue lorsque la température du substrat était de 75 ° C. On prétend que le film déposé par dépôt sous vide est plus uniforme et plus plat [8].

#### 2.1.5. Amélioration des méthodes de traitement

En général, comme la solution réduit la consommation d'énergie, le chemin traitable de la solution a moins d'impact sur l'environnement que les méthodes basées sur l'évaporation. Dans de nombreux cas, l'évaporation des métaux et des oxydes a été remplacée par des traitements au solvant réussis. Dans les cellules inversées CH3NH3PB13, ZnO couche porteuse d'électrons (ETL) a été supprimé sans perte significative de PCE. Le PCE fourni par la méthode de précipitation continue en deux étapes = 15% ; la technologie de précipitation en deux étapes peut être utilisée pour préparer des cellules solaires pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> avec ZrO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>. La couche poreuse peut être utilisée pour contrôler le volume de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. Le conducteur de trous de polymère (comme la polytriarylamine) crée de nouvelles opportunités pour les coûts de développement et une plus grande stabilité des cellules solaires traitées en solution, comme le montrent les copolymères de triylamine. Bonne résistance à l'air, couche de Co-dépôt [9].

# **3.** Techniques de realisation de celulles solaires à base de matériaux pérovskite

Actuellement, plusieurs technologies d'impression sont largement utilisées dans la fabrication de cellules solaires et de diodes électroluminescentes (LED). Ces technologies peuvent également améliorer la structure, la morphologie et la qualité optique de la pérovskite pour fabriquer sa couche cristalline [10]. La technique d'impression peut être réalisée à température ambiante et permet de déposer la couche de pérovskite sur une grande surface. Le développement de la technologie d'impression permet également de réduire la rugosité et la densité des défauts de structure et d'améliorer l'uniformité de la couche de pérovskite [11]. Les technologies de production les plus utilisées dans le domaine photovoltaïque sont les suivantes :

## **3.1. Spray Coating**

Comme le montre la figure 2.5 (a), le système d'aérosol utilise un gaz inerte comprimé pour faire écouler de l'encre à travers une buse avec des orifices qui produit un aérosol ultrafin de la solution à déposer. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie, et elle permet la formation d'un revêtement en surface par accumulation de petites particules. Convient aux matériaux en solution, y compris les pérovskites. Cependant, la qualité de la couche de dépôt aérosol dépend de plusieurs paramètres, tels que : le diamètre de la buse, le débit, le solvant, la concentration de matière, la distance entre la buse, le substrat et la température du substrat [12]. La taille des gouttelettes n'est pas uniforme, ce qui est un inconvénient. Cependant, le dépôt par aérosol permet la fabrication d'une série de dispositifs électroniques à couches minces à faibles pertes [13]. De plus, les revêtements en aérosol conviennent aux revêtements de grande surface.

## **3.2. Slot Die coating**

La figure 2.5 (b) montre la technologie de Slot Die. Habituellement, le système de matrice à fente se compose de pompes, de fentes et de lames. L'encre pompée passe à travers la fente et est uniformément répartie sur toute la largeur du revêtement par une lame située sous le substrat. La plupart des systèmes de matrice de rainurage sont contrôlés par des disques électriques, qui fournissent un déplacement de l'ordre du micron. La technologie Slot Die est utilisée dans la fabrication de cellules solaires organiques, et récemment elle a été utilisée dans la fabrication de cellules solaires de type pérovskite [14]. Il s'agit d'une technologie adaptée aux matériaux flexibles qui peuvent produire des films de grande surface dans des conditions environnementales. Cette technologie permet d'obtenir un revêtement plus uniforme avec une épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques microns [15]. Son utilisation simple repose sur l'ajustement de trois paramètres, la hauteur de la lame par rapport à la surface du substrat, le débit volumique de la solution et la vitesse du dépôt.

## 3.3. Blading coating

La figure 2.5(c) illustre la technique Blading coating, qui est une méthode simple de fabrication de films minces. Son système se compose de lames et de vis micrométriques. Dans le dispositif de racle, la hauteur entre la racle et le substrat peut être ajustée par une vis micrométrique pour assurer un meilleur contrôle de l'épaisseur du dépôt. La lame de verre étale la solution et la répartit uniformément sur le substrat. Pratiquement aucun matériau n'est gaspillé dans le processus de revêtement. De plus, les revêtements Blade Coating peuvent convenir aux grandes surfaces et permettre plusieurs stratégies pour contrôler l'épaisseur et la morphologie de la couche [16]. Pour le film de pérovskite, cette méthode permet au solvant de s'évaporer lentement, entraînant une nucléation et une cristallinité lentes, ce qui se traduit par une couverture de surface élevée et une meilleure qualité du film de pérovskite [17].

## 3.4. Inkjet printing

La figure 2.5 (d) montre la configuration du jet d'encre. La technologie à jet d'encre consiste en des buses électriques à commande piézoélectrique qui peuvent produire des motifs personnalisés à haute résolution [18]. Le principe de base de la technologie jet d'encre est de projeter des gouttelettes dans des buses, puis de les disperser sur le substrat. Il s'agit d'une technologie de transfert sans contact basée sur une méthode de revêtement à la demande, ce qui signifie que les gouttelettes ne sont éjectées que lorsque cela est nécessaire. Il peut être utilisé pour le dépôt de revêtement par buses contrôlées, et la perte de la solution de dépôt est négligeable. Il convient au dépôt de pérovskite, de couche porteuse d'électrons (ETL) et de couche porteuse de trous (HTL).



Figure 2.5 : Illustration de quelques techniques de realisation de la pérovskite [18]

## 3.5. Sérigraphie

La technique de sérigraphie représentée sur la figure 2.6 utilise des ouvertures d'une maille (écran) pour imprimer des motifs. En effet, la pâte (ou l'encre) est pompée ou comprimée puis passée à travers l'ouverture par capillarité pour reproduire le motif sur le substrat plat, et la zone non imprimée est rendue imperméable à la pâte (ou à l'encre) à travers le pochoir fermé [19]. La sérigraphie est une technologie connue depuis longtemps. Dans le domaine photovoltaïque, il s'agit principalement de cellules solaires à pigments photosensibles (cellules solaires à colorant ou DSC) [20], adaptées au dépôt de pérovskite et d'électrode.



Figure 2.6 : Technique screen printing [20]

## 4. Réalisation de la cellule pérovskite

Plusieurs techniques sont utilisées dans la fabrication des cellules solaires pérovskites. Cependant, dans notre étude on s'intéresser à la technique d'impression Slot Die pour la couche active. Cette étude concerne la fabrication de la cellule pérovskite. L'architecture étudiée est celle choisie l'ITO/PEDOT/Pérovskite/C60/Ag. Toutes les étapes expérimentales de la réalisation de la cellule solaire seront présentées dans cette partie selon les travaux réalisés par Moulay [21].

## 4.1. Fabrication de la couche HTL

Le substrat ITO est nettoyé dans une solution détergente rincée à l'eau ionisée. Ensuite, été placés dans de l'acétone, de l'isopropanol, puis placés dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes à chaque étape. Les substrats ont ensuite été séchés avec une buse à azote, traités avec du plasma O2 pendant 10 minutes pour éliminer toute trace de graisse, puis placés sur une plaque chauffante à 120 ° C pour éliminer les particules de H20. La solution PEDOT : PSS [22] a été filtrée à 0,45  $\mu$ m, puis déposée sur le substrat ITO par centrifugation (rotation) à 6000 rpm pendant 30 s, puis recuite à 120 ° C pendant 15 minutes [23]. PEDOT, responsable du transport d'électrons : L'épaisseur de la couche déposée de PSS est d'environ 35 nm.

Au départ, fabriqué notre première unité sur un substrat commercial court (25x25 mm2). Constaté que la qualité du film pérovskite n'est pas parfaite.

En effet, grâce à la technologie de la matrice à fente, la longueur réduite du substrat ne permet pas à l'encre pérovskite de s'écouler uniformément. Les défauts apparaissent généralement au début du substrat (la zone marquée en jaune sur la figure 2.7), ce qui peut entraîner une couche inégale. La différence de contraste entre le début et la fin de l'impression est principalement due à la transition entre la formation du ménisque et le début de l'impression, entraînant la formation de deux zones différentes.



Figure 2.7 : Défauts d'impression par Slot Die sur substrat court [23]

Ce dépôt irrégulier de pérovskite sur des substrats courts conduit à une diminution de l'efficacité des cellules solaires. Cette mauvaise performance de la cellule de pérovskite fabriquée a incité à concevoir un substrat long personnalisé, qui peut améliorer la qualité de la couche de pérovskite et peut encore corriger l'efficacité de la cellule fabriquée.

Afin d'améliorer la qualité des dépôts de couche de pérovskite, la solution la plus appropriée consiste à concevoir un substrat plus long pour le rendre plus adapté à la technologie Slot Die et permettre à l'encre pérovskite de s'écouler uniformément et de favoriser la formation de surface. La conception du substrat long peut fournir une excellente topographie de surface. Conçu le substrat ITO grâce à la technologie de photolithographie, découpé le substrat ITO en une zone de 75x25 mm2, l'ont recouvert de résine, puis l'ont recuit. Utilisez ensuite un masque pour les exposer à la lumière ultraviolette (Figure 2.8). L'utilisation d'un développeur transférera le dessin sur la résine. Ensuite, le substrat est immergé dans une solution acide chauffée composée de (50 HCL : 50 H2O : 5 HNO3). Cette solution érodera les zones non protégées de l'ITO et permettra la gravure chimique.

Finalement un nettoyage avec l'acétone permet de transférer le motif du masque vers le substrat. Les substrats fabriqués contiennent 15 zones d'ITO de dimensions 25x3 mm2.



Figure 2.8 : Masque photolithographie (Dessin Autocad)[23]

## 4.2. Fabrication de la couche active

Le dépôt de la couche de pérovskite CH3NH3PbI3-xClx par la méthode d'impression Slot Die [24] nécessite un ajustement des paramètres machine afin de pouvoir contrôler l'épaisseur et la qualité du film produit. Par conséquent, l'espace, la vitesse de dépôt, la température et le débit final de l'encre pérovskite doivent être optimisés. Pour notre mise en œuvre, utilisé un débit de 70  $\mu$ m / min, une température de 70 ° C [25], et le gap et le taux de dépôt ont été fixés respectivement à 100  $\mu$ m et 800 mm / s. La couche de pérovskite obtenue a été recuite à 120 ° C pendant 90 minutes. La température et la concentration du précurseur de pérovskite affecteront la qualité du film. Une température élevée entraînera un plus grand pourcentage de couverture de surface, mais une température basse ralentira l'évaporation du solvant N, N-diméthylformamide (DMF) et affectera le la performance du film, la qualité. Pourcentage de couverture de la surface de pérovskite [26].

Au cours de la croissance cristalline du film pérovskite sous l'effet de la température, sa couleur est jaune au début puis devienne plus sombre après 60 mn en passant par des phases intermédiaires comme on peut le constater à la figure 2.9, ce changement de couleur est lié à l'évaporation du DMF sous l'effet de la chaleur ce qui favorise la création des cristaux de la couche mince de la pérovskite.



**Figure 2.9**: Effet du temps de recuit sur la couche perovskite a) t=0, b) 25mn, c) 50mn, d) 75mn, e) 90mn [26]

## 4.3. Fabrication des couches d'ETL et de l'électrode métallique

Placez le substrat recouvert de pérovskite dans une boîte à gants sous une atmosphère inerte (sans H2O, O2 et solvant), puis utilisez un évaporateur thermique pour déposer des couches de fullerène et d'argent, respectivement. En ajustant la température de la source à 440 ° C et l'épaisseur de dépôt de la couche à 50 nm, la couche ETL (C60, Solaris Chem) a été déposée par évaporation thermique. Enfin, une couche d'argent 100 nm (Ag, Lesker) est déposée pour fabriquer des électrodes métalliques en Ag. La figure 2.10 (2) montre la cellule photovoltaïque fabriquée. On peut voir que la conception du substrat long permet la fabrication de 14 unités de 2x3 mm2 au lieu de 6 substrats courts. La conception longue du substrat améliore considérablement la qualité du dépôt d'une part, et d'autre part permet une bonne gestion du temps et des matériaux.



Figure 2.10: 1) masque d'évaporateur thermique, 2) les cellules pérovskites fabriquées sur substrat long par Slot Die [26]

# 5. Présentation des différentes structures des cellules solaires Pérovskites

Il existe différentes architectures de cellules solaires à base de Pérovskite. À ce jour, deux principales architectures sont étudiées : la mésoporeuse et la planaire. Ces deux structures peuvent être de type N-I-P ou P-I-N. La Figure 2.11 une description des architectures qui existent et leur développement, ainsi que les principaux matériaux utilisés pour chaque type de structure.

## 5.1. Structure mésosporeuse et structure planaire

La première cellule solaire à base de Pérovskite, rapportée par le groupe de Miyasaka, adoptait la même structure que les cellules à colorants, et utilisait un électrolyte liquide. Depuis, cet électrolyte liquide a été remplacé par l'utilisation d'une couche d'oxyde métallique mésoporeuse (TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comme support pour le dépôt de Pérovskite. Cette configuration mésoporeuse, illustrée à la Figure 2.11 (a), a permis l'obtention des premières cellules à rendements élevés. La morphologie de la pérovskite est dans ce cas principalement contrôlée par l'échafaudage mésoporeux sous-jacent, ce qui rend le dépôt de pérovskite facile et reproductible. Les principaux inconvénients de cette structure sont les faibles Voc et la faible absorption de la lumière pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm. De plus, le dépôt de la couche mésoporeuse nécessite généralement un processus de recuit à haute température, ce qui est peu pratique pour la fabrication de dispositifs de grande surface sur des substrats flexibles. Par conséquent, en optimisant les interfaces et en contrôlant la croissance de la pérovskite, il a été possible de s'affranchir de la couche mésoporeuse tout en obtenant des rendements élevés. Des structures planaires, s'inspirant du photovoltaïque organique, ont ainsi été développées dans lesquelles la pérovskite est déposée entre deux couches semi- conducteurs, une de type N dite couche de transport d'électrons (ETL), et une autre de type P dite couche de transport de trous (HTL). Ces structures planaires peuvent être classées en deux catégories : N-I-P directe ou P-I-N inverse, selon quelle couche de transport rencontre la lumière en premier. En raison des différences de traitement, l'architecture des dispositifs détermine le choix des matériaux de transport de charges (ETL et HTL) et de collecte (cathode et anode), les méthodes de préparation des matériaux correspondantes et, par conséquent, les performances des cellules. Dans ce travail de mémoire, nous sommes focalisés sur l'étude de l'architecture planaire de type N-I-P inverse.

### 5.2. Structure planaire N-I-P directe

Pour cette architecture, le TiO<sub>2</sub> nanoparticule a été utilisé en premier comme couche N. Un premier dispositif avec la structure FTO / TiO<sub>2</sub> / MAPbI<sub>3</sub> / P3HT / Ag a été réalisé par Boyen et al avec un PCE de 13,6% en utilisant une couche de TiO<sub>2</sub> traité à basse température [27]. Les travaux de recherche ont montré que la composition chimique et les conditions de traitement thermique sur la couche de TiO<sub>2</sub> avaient des effets critiques sur les performances du dispositif. Un grand travail a été consacré au remplacement de la couche de TiO<sub>2</sub> par une autre couche N pour obtenir un transport de charge efficace tout en optimisant la croissance de la pérovskite et

le contrôle de la densité de défauts crée dans cette couche. En plus des couches N à base de TiO<sub>2</sub>, d'autres matériaux ont également été mises au point, tels que les nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO), les nanocristaux de Séléniure de cadmium (CdSe), le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), les oxydes de tungstène (WOx) et les couches organiques telles que le [6,6]-phényl-C<sub>61</sub>- butanoate de méthyle (PC<sub>61</sub>BM) [28]. Après l'utilisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> comme couche N par Tian et ses collaborateurs, les travaux de recherche se sont de plus en plus focalisés sur l'utilisation de cette couche N en utilisant différentes méthodes de dépôt et de préparation de solution : méthode de décomposition thermique, spin coating à partir de solution colloïdale ou dépôt de couche atomique (ALD). Plus récemment, l'efficacité des cellules à base de SnO<sub>2</sub> a été rapportée par le groupe de You en contrôlant avec précision la couche de passivation de surface de PbI<sub>2</sub> et l'efficacité certifiée a été de 20,9%.

Les couches de transport d'électrons et de trous ont de multiples rôles dans les cellules solaires à pérovskite, notamment extraire sélectivement les porteurs de charges et minimiser la recombinaison des porteurs aux interfaces entre l'électrode et la couche de transport et entre la couche de transport et la pérovskite. Il est important de garantir un alignement correct des niveaux d'énergie entre ces couches et la pérovskite pour éviter les barrières énergétiques à l'interface qui pourraient entraver de manière significative l'extraction des porteurs de charge. La Figure 2.11

montre un récapitulatif des différentes couches ETL et HTL (oxydes métalliques et matériaux organiques) qui sont généralement adoptées dans l'architecture planaire de type N-I-P. De manière générale, la couche d'ETL doit avoir une bande de conduction (CB) alignée ou légèrement inférieure à celle de l'absorbeur Pérovskite. Une couche d'HTL devrait avoir une bande de valence (VB) plus faible, par rapport à la VB de la pérovskite. De plus, les positions minimales de la bande de conduction et maximale de la bande de valence devraient être également appropriées.

## 5.3. Structure planaire P-I-N inverse

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



**Figure 2.11**. Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a) structure mésosporeuse N-I-P, (b) structure planaire N-I-P, (c) structure planaire P-I-N, et (d) structures mésosporeuse P-I-N [28]

## 6. structure de la Cellule solaire perovskite étudiée

Cette étude concerne la fabrication de la cellule pérovskite. L'architecture étudiée est celle choisie à la section 3.3.1 qui est l'ITO/PEDOT/Pérovskite/C60/Ag. Toutes les étapes expérimentales de la réalisation de la cellule solaire seront présentées dans cette partie.

La structure de la cellule de pérovskite comprend une couche active située entre la couche donneuse (D) représentant p et la couche accepteur (A) représentant la couche n, et la couche entière est située entre les deux électrodes, comme illustré sur la figure 2.12 [29].



Figure 2.12: Configuration multicouche [29]



Figure 2.13 : De gauche à droite la configuration p-i-n et n-i-p d'une cellule solaire [29]

La cellule étudiée correspond à la configuration p-i-n multicouche inverse Figure 2.13.

L'architecture étudiée est celle qui est l'ITO/PEDOT/Pérovskite/C60/Ag composée de:

• Electrode 1 : ITO (oxyde d'indium et d'étain) pour l'électrode 1. Ce choix est basé sur ses nombreuses qualités, telles que sa transmittance élevée> 80%, sa meilleure transparence

optique et sa faible résistivité de  $15\Omega$  / cm2. Ces avantages font d'ITO un choix idéal pour les anodes de cellule pérovskite.

- Couche de transport des trous : pour le matériau donneur (transporteur de trou p) nous avons choisi la PEDOT:PSS qui est un composé organique, de formule chimique poly(3,4ethylenedioxythiophene) polystyrene sulphonate. C'est un élément populaire dans les configurations inverses des cellules solaires organiques inorganiques. C'est un matériau transporteur de trou (Hole Transport Layer HTL) avec une bande passante stable, sa conductivité augmente lorsqu'il est dopé avec un solvant inerte comme le sorbitol [30]. La PEDOT:PSS aide à atténuer la rugosité de la couche d'ITO et joue principalement le rôle de la couche tampon entre l'ITO et la couche active [31].
- **Couche active** : la pérovskite représente la couche active dans cette configuration multicouche inversée. La différence entre la pérovskite CH3NH3PbI3-xClx et la pérovskite CH3NH3PbI3 utilisée est qu'elle est dopée au chlore. La substitution du chlore par l'iode augmente la bande interdite de la pérovskite.
- **Couche de transport d'électrons** : Pour le matériau accepteur (couche de transport d'électrons), on sélectionne le fullerène C60, qui est le matériau de transport d'électrons de la couche active à l'électrode métallique (couche de transport d'électrons ETL).
- Électrode 2: À l'électrode 2, l'argent est sélectionné comme électrode métallique pour compléter notre configuration multicouche inverse ITO / PEDOT: PSS / Pérovskite / C60 / Ag.

## 7. Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs techniques de dépôt de matériaux pérovskites ainsi que plusieurs techniques de réalisation de cellules pérovskites ont été aussi présentés.

Nous avons rappelé les étapes expérimentales de la préparation de substrats ITO longs à partir de la photolithographie, étape qui permet d'obtenir l'uniformité et la qualité de dépôt de la couche de pérovskite grâce à la technologie Slot Die. Par rapport à la couche déposée sur un substrat ITO court, la couche résultante est plus dense et plus uniforme.

Ensuite, nous avons fait le choix de la cellule pérovskite, fabriquée avec la technologie d'impression Slot Die qui a atteint selon la bibliographie une efficacité acceptable, que nous allons étudier dans les chapitres suivants.

#### Références

- [1] Jemli, K. (2016). Synthése et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage. (Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France). Repéré à <u>https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01291443/document</u>
- [2] Qiu, L., Ono, L. K., & Qi, Y. (2018). Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. Materials today energy, 7, 169-189. Repéré à <u>https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.09.008</u>
- [3] Bernardin, G. A., Davies, N. A., & Finlayson, C. E. (2017). Spray-coating deposition techniques for polymeric semiconductor blends. Materials Science in Semiconductor Processing, 71, 174-180. doi: 10.1016/j.mssp.2017.07.026. Repéré à <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.07.026</u>
- Bishop, J. E., Routledge, T. J., &Lidzey, D. G. (2018). Advances in Spray-Cast Perovskite Solar Cells. Journal of Physical Chemistry Letters, 9(8), 1977-1984. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00311. Repéré àhttp://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00311
- [5] Whitaker, J. B., Kim, D. H., Larson, B. W., Zhang, F., Berry, J. J., van Hest, M. F., & Zhu, K. (2018). Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells. Sustainable Energy & Fuels, 2(11), 2442-2449. doi: 10.1039/c8se00368h
- [6] Ossila. (2019c). Slot-Die Coating: Theory, Design, & Applications. Repéré à <u>https://www.ossila.com/pages/slot-die-coating-theory</u>
- [7] Razza, S., Castro-Hermosa, S., Di Carlo, A., & Brown, T. M. (2016). Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology. APL Materials, 4(9), 091508 (091515 pp.). doi: 10.1063/1.4962478. Repéré à <u>http://dx.doi.org/10.1063/1.4962478</u>
- [8] Kim, J. H., Williams, S. T., Namchul, C., Chu-Chen, C., & Jen, A. K. Y. (2015). Enhanced Environmental Stability of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Blade-Coating. Advanced Energy Materials, 5(4), 1401229 (1401226 pp.). doi: 10.1002/aenm.201401229. Repéré à <u>http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201401229</u>
- [9] Jung, M., Ji, S.-G., Kim, G., & Seok, S. I. (2019). Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications. Chemical Society Reviews. doi: 10.1039/C8CS00656C. Repéré à <u>https://www.researchgate.net/publication/330107 447</u>
- [10] Rong, Y., Ming, Y., Ji, W., Li, D., Mei, A., Hu, Y., & Han, H. (2018). Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques. Journal of Physical Chemistry Letters, 9(10), 2707-2713. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00912. Repéré à http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00912
- [11] Razza, S., Castro-Hermosa, S., Di Carlo, A., & Brown, T. M. (2016). Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology. APL Materials, 4(9), 091508 (091515 pp.). doi: 10.1063/1.4962478. Repéré à http://dx.doi.org/10.1063/1.4962478

- [12] Drechsel, J., Männig, B., Kozlowski, F., Gebeyehu, D., Werner, A., Koch, M., . . . Pfeiffer, M. (2004). High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures. Thin Solid Films, 451, 515-517. Repéré à <u>https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.044</u>
- [13] Crispin, X., Jakobsson, F. L. E., Crispin, A., Grim, P. C. M., Andersson, P., Volodin, A., .
  Berggren, M. (2006). The origin of the high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) plastic electrodes. Chemistry of Materials, 18(18), 4354-4360. doi: 10.1021/cm061032+. Repéré à <a href="http://dx.doi.org/10.1021/cm061032">http://dx.doi.org/10.1021/cm061032</a>+
- [14] Rousseau, T. (2011). Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs. (Thèse de doctorat, Université d'Angers, Angers, France). Repéré à <u>https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00984367/</u>
- [15] Burkitt, D., Searle, J., A.Worsley, D., & Watson, T. (2018). Sequential slot-die deposition of perovskite solar cells using dimethylsulfoxide lead iodide ink. Materials, 11(11). doi: 10.3390/ma11112106. Repéré à <u>http://dx.doi.org/10.3390/ma11112106</u>
- [16] Ossila. (2019c). Slot-Die Coating: Theory, Design, & Applications. Repéré à https://www.ossila.com/pages/slot-die-coating-theory
- [17] Ossila. (2019a). 101 Perovskite Processing Guides. Repéré à https://www.ossila.com/products/perovskite-ink-air
- [18] Ossila. (2019b). Perovskite Precursor Ink (for Air Processing). Repéré à <u>https://www.ossila.com/products/perovs</u>
- [19] Remeika, M., Ono, L. K., Maeda, M., Hu, Z., & Qi, Y. (2018). High-throughput surface preparation for flexible slot die coated perovskite solar cells. Organic Electronics: physics, materials, applications, 54, 72-79. doi: 10.1016/j.orgel.2017.12.027. Repéré à http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2017.12.027
- [20] Ciro, J., Mejia-Escobar, M. A., & Jaramillo, F. (2017). Slot-die processing of flexible perovskite solar cells in ambient conditions. Solar Energy, 150, 570-576. doi: 10.1016/j.solener.2017.04.071. Repéré à <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2017.04.071</u>
- [21] Moulay Ahmed Slimani « Cellules solaire pérovskites imprimées et optimsation des couches pérovskites pour les cellules tandems », école de technologie supérieure universté du Québec.
- [22] Z. Song et al., "Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications," J. Photonics Energy, vol. 6, no. 2, 2016, doi: 10.1117/1.jpe.6.022001.
- [23] M. Liu et al., "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," Nature, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, 2013, doi: 10.1038/nature12509.
- [24] J. H. Im et al., "Growth of CH3 NH3 PbI3 cuboids with controlled size for highefficiency perovskite solar cells," Nat. Nanotechnol., vol. 9, no. 11, pp. 927–932, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.181.

- [25] N. Ahn et al., "Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide," J. Am. Chem. Soc., vol. 137, no. 27, pp. 8696–8699, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04930.
- [26] K. Hwang et al., "Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells," Adv. Mater., vol. 27, no. 7, pp. 1241–1247, 2015, doi: 10.1002/adma.201404598.
- [27] SOLAR IN-DEPTH." [Online]. Available: <u>http://solarcellcentral.com/solar\_page.html</u>.
- [28] S. D. Stranks et al., "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding," Science (80-.)., vol. 342, pp. 341–345, 2013.
- [29] Z. Song et al., "Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications," J. Photonics Energy, vol. 6, no. 2, 2016, doi: 10.1117/1.jpe.6.022001.
- [30] C. Zuo et al., "Advances in Perovskite Solar Cells," Adv. Sci., vol. 3, no. 7, pp. 1500324 (1–14), 2016, doi: 10.1002/advs.201500324.
- [31] J. M. Ball et al., and H. J. Snaith, "Low-temperature processed meso-superstructured to thinfilm perovskite solar cells," Energy Environ. Sci., vol. 6, no. 6, pp. 1739–1743, 2013, doi: 10.1039/c3ee40810h.

## **CHAPITRE 3**

# CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES PEROVSKITES

## **1. Introduction**

Ce chapitre présente des méthodes de caractérisations des cellules pérovskites. Tout d'abord, une caractérisation structurale par la méthode de diffraction des rayons X est présentée ensuite la technique de spectroscopie ultraviolet visible pour étudier l'absorption de la couche pérovskite, aussi l'optimisation des épaisseurs des autres couches de la cellule photovoltaïque en fonction de de la température et du temps de recuit de la couche perovskite est étudiée. Enfin une caractérisation électrique des cellules est expliquée.

## 2. Techniques de caractérisation

En utilisant la caractérisation XRD et la technique de spectroscopie ultraviolet visible pour étudier l'absorption de la couche pérovskite, puis on présente aussi une optimisation de la température et du temps de recuit de la couche perovskite et l'optimisation des épaisseurs des autres couches de la cellule photovoltaïque.

## 3. Caractérisations structurales :

## 3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La matière solide peut se trouver sous une forme cristalline, c.-à-d. que les atomes sont disposés selon un ordre bien régulier, ou amorphe qui signifie que l'ordre des atomes est aléatoire et non établi. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive, elle permet entre autres l'identification des phases, l'orientation du cristal et l'analyse de la composition des couches minces. Elle donne aussi des informations sur plusieurs paramètres structurels tels que la cristallinité, la taille moyenne des grains, la tension et les défauts des cristaux [1].

Lors de l'interaction d'un rayon X de courte longueur d'onde avec la matière, il donne naissance à une diffusion plastique et produit les phénomènes suivants [2] :

- 1. Absorption (transformation de l'énergie absorbée par le matériau en chaleur).
- 2. Transmission (rayons qui traversent le matériau sans aucune interaction (imagerie)).
- 3. Fluorescence (émission d'un rayonnement lors de l'interaction avec le matériau).
- 4. Diffusion (diffusion élastique de Rayleigh, diffusion inélastique de Compton).

Lorsqu'un faisceau de rayons X heurte un cristal, il donne naissance à un faisceau diffracté comme illustré à la figure 3.1, les interférences générées selon des angles spécifiques pourraient être

constructives ou destructives, cependant les pics de diffractions représentent les directions dans les quelles les interférences sont constructives et obéissent à la loi de Bragg, c.-à-d. que la différence de marche  $\delta$  devrait être un multiple de la longueur d'onde.

$$\delta = n\lambda \tag{2.1}$$

La différence de marche représente la différence de chemin optique des deux rayons comme illustrée à la figure 3.1 elle représente donc la somme des chemins BD et DC.



$$BD + DC = n\lambda \tag{2.2}$$

Figure 3.1 : Illustration de la diffraction des rayons X [2]

Or

$$BD + DC = 2Ad * \sin\theta = 2d\sin\theta \tag{2.3}$$

En combinant 2 et 3, on obtient la loi de Bragg donnée par l'expression 4.

$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{2.4}$$

Avec:

 $\lambda$ : longueur d'onde du rayon X,

n : nombre entier,

- d : distance interatomique,
- $\theta$ : Angle d'incidence des rayons X.

Dans notre étude, nous présentons cette technique dans l'analyse des couches minces de la pérovskite, essentiellement pour l'optimisation de la température et du temps du recuit de la couche pérovskite. Les différentes analyses XRD ont été réalisées par le diffractomètre à rayon X (XRD), Bruker, D8 Advance à l'UQAM [2].



## 3.2. Optimisation de la température de recuit

Figure 3.2 XRD de la couche pérovskite en fonction de la température de recuit [3]

La figure 3.2 montre la caractérisation par diffraction des rayons X des films recuits à des températures de 100 °C, 120 °C et 140 °C. Conjointement avec l'étude de l'absorption voir cidessous, la technique X-Ray Diffraction (XRD) montre que la température de recuit de 140 °C dégrade la qualité du film, l'intensité des pics sont plus faible comparativement avec les températures de 100 °C et 120 °C (figure 3.2), cette dégradation est causée principalement par l'évaporation de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I rapide quand la température est trop élevée. Les résultats de l'absorbance et de la diffraction des rayons X, permettent de déduire que la température de 120 °C représente donc la température optimale de recuit de la couche pérovskite [3].



### 3.3. Optimisation du temps de recuit



Conjointement à la caractérisation par la spectroscopie ultraviolet visible voir ci-dessous, une caractérisation XRD des couches de la pérovskite recuites à 120 °C a été faite pendant des temps de recuit différents. La figure 3.3 montre les spectres de diffraction des rayon X des couches de la pérovskite recuites pendant des temps de 45 mn, 60 mn, 90 mn et 120 mn. on peut constater que le pic 12.8 observé dans la couche recuite pendant 45 mn est attribué à la diffraction du  $PbI_2$ qui peut être expliqué par une réaction incomplète de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I et PbI<sub>2</sub>, cependant, les pics 14.55°, 28.9° et 41.3° correspondent respectivement aux plans cristallins (110), (220) et (310) [4]. L'augmentation du temps de recuit a fait disparaître complètement le pic de PbI<sub>2</sub> respectivement dans les couches recuites à 60, 90 et 120 mn. À partir de 60 mn de recuit, la couche pérovskite prend la couleur noire et devient plus opaque, mais au-delàs de 90 mn de recuit la qualité de la couche commence à se dégrader et l'intensité des plans cristallins devienne faible. Ces résultats se concordent parfaitement avec le test de l'absorption de la couche en fonction de temps de recuit présenté à la figure 3.6, les couches avec un temps de recuit long ne sont plus denses et leurs capacités d'absorption diminue. Cette caractérisation a permis de confirmer que le temps optimal pour une meilleure performance est celui qui correspond à une intensité des pics maximale, ce qui amène à déduire que le temps de recuit optimal est de 90 mn pour la température de 120 °C.
## 4. Caractérisation optique :

### 4.1. Spectroscopie ultraviolet visible

Quand les molécules ou les ions d'un matériau sont soumis à un rayonnement dont la longueur d'onde appartient au domaine ultraviolet, visible ou proche infrarouge ils vont subir des transitions électroniques. La spectroscopie ultraviolette visible est une technique qui permet la mesure de l'absorbance, la transmittance ou de la réflectance pour divers types de matériaux liquides ou solides. Elle permet d'avoir le spectre d'absorption de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. La technique du spectroscope ultraviolet visible est basée sur la loi de Beer-Lambert décrite dans l'équation 5.

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log_{10}(T) \quad (2.5)$$

I: faisceau incident

I: faisceau qui traverse le matériau

 $\frac{I}{I_0}$ : représente la transmittance T exprimée en (%).

Dans ce memoire, la technique de spectrométrie ultraviolet visible est utilisée dans la caractérisation optique des différentes couches de la cellule solaire pérovskite. Les analyses ont été réalisées par le Spectromètre UV- Visible-NIR (UV-Vis-NIR), modèle Perkin Elmer, Lambda 750 de l'UQAM [5].

### 4.2. Optimisation de la température de recuit

Une caractérisation optique de ces couches pérovskites soumises à différentes températures a été réalisé par Moulay [6]. La figure 3.4 représente le recuit de trois couches de pérovskite déposées sur des substrats du verre, les couches ont mêmes épaisseurs et sont recuites respectivement à la température 100 °C, 120 °C et 140 °C. La température de recuit agit sur la qualité de la couche mince de la pérovskite. Les images optiques de la morphologie du film montrent que l'augmentation de la température de recuit de 100 °C à 140 °C augmente considérablement la taille des îlots. En effet, la croissance naturelle des nanofils de pérovskite dans les conditions ambiantes est spécifiquement orientée [6], cette croissance est remplacée par des domaines cristallins qui croissent avec la température, ce phénomène est favorisé par le taux élevé d'évaporation du solvant. Les basses températures favorisent donc l'autoassemblage suivant des orientations

cristallographiques orientées ce qui pourrait être expliqué par l'évaporation lente du solvant, tandis que les hautes températures favorisent le processus du mouvement thermique de la molécule CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I<sub>3</sub> en créant des domaines cristallins aux lieux des nanofils orientés.



Figure 3.4 : Images du microscope optique du film pérovskite (a, b et c), images du SEM avec un grossissement de 4k (d, e et f) [6]

La figure 3.4(c) montre que la croissance des îlots est plus importante et correspondent à la température la plus élevée 140 °C. Cependant, une haute température dégrade la cristallisation du film pérovskite et il le rend moins dense ce qui pourrait affecter négativement la qualité du film pérovskite.





une capacité d'absorbance plus importante que les autres films recuits respectivement à des températures de 100 °C et 140 °C. on remarque que dans le test d'absorption n'a pas déduit l'effet du substrat de verre puisque le test a pour objectif de comparer l'absorption de différentes épaisseurs de pérovskite, le verre est transparent dans le domaine visible mais ne l'est pas dans l'ultra-violet ce qui explique l'absorption élevée au voisinage de 300 nm.

### 4.3. Optimisation du temps de recuit

Dans cette partie, des couches de pérovskite fabriquées sur des substrats du verre, puis recuites à la température optimale de 120 °C, selon des temps de recuit respectivement de 45 mn, 60 mn, 90 mn et 120 mn, sont caractérisées respectivement par les techniques de spectroscopie ultraviolet visible par Moulay[6].

La croissance de la couche mince pérovskite est dépendante du temps de recuit de la couche pérovskite. Au début de la phase de dépôt, la couleur de la couche est jaune, puis commence de plus en plus à devenir plus sombre plus que le temps de recuit augmente. Pour pouvoir optimiser le temps de recuit de la couche pérovskite.





La figure 3.6 représente le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde des couches pérovskites recuits à 120 °C, pendant des temps de recuit de 45 mn, 60 mn, 90 mn et 120 mn. Le temps de recuit agit sur la croissance cristalline de la couche mince pérovskite, elle se constate selon le changement de la couleur de la couche durant le processus de recuit, une fois la couleur de la couche mince est rendue complètement sombre, cela indique que sa cristallinité est meilleure.

La figure 3.6, montre clairement que l'absorbance maximale corresponde au temps de recuit de 90 mn. On constate aussi que, pour un temps de recuit très long la capacité d'absorbance de film diminue et sa qualité se détériore. Outre, dans la même figure on peut constater que, la longueur d'onde maximale du spectre d'absorption est 790.03 nm, ce qui correspond à un-BG de 1.57 eV de la pérovskite utilisée CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>., aussi que l'absorption élevée au-dessous de 320 nm, est expliquée par le fait que le substrat du verre n'est pas transparent dans cette plage ce qui explique l'absorption des rayons UV [7].

### 4.4. Optimisation des épaisseurs des couches de la cellule pérovskite

L'épaisseur de la couche pérovskite constitue un des paramètres importants qui influence le fonctionnement de la cellule pérovskite. L'épaisseur des couches agit sur la capacité de la cellule pérovskite à absorber la lumière. C'est pourquoi, l'optimisation de l'épaisseur est essentielle pour l'amélioration de l'efficacité de la cellule.

#### 1. Couche pérovskite

La pérovskite est un matériau qui possède des propriétés physiques intéressantes pour le domaine photovoltaïque. Cependant, les cellules solaires à pérovskite sont sensibles à l'humidité. Pour corriger l'instabilité de la cellule pérovskite par rapport à une humidité relative élevée, une des solutions utilisées est la formation d'une pérovskite mixte aux halogénures [8]. En effet, la diminution de l'effet de l'humidité pourrait se corriger par la création d'une pérovskite hybride en mélangeant en solution le MAPbI<sub>3</sub> et de MAPbCl<sub>3</sub> pour donner la pérovskite hybride MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>. Étant donné que la phase solide obtenue par le mélange du tri-iodure et le trichlorure pérovskite ayant des BG différents permet un contrôle de la couleur et un réglage de la bande interdite.

Généralement, l'épaisseur optimale de la couche pérovskite hybride est nécessairement dépendante de l'énergie du BG. La figure 3.7 représente le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.xClx. Ces couches de différentes épaisseurs sont recuites à 120 °C pendant 120 mn.pouver constater que l'absorbance est maximale respectivement pour l'épaisseur de 360 et 390 nm avec une légère augmentation pour 390 nm (figure 3.7). Quand l'épaisseur de la couche pérovskite devient de plus en plus mince, l'absorbance diminue automatiquement. De plus, on peut constater qu'au-delà du spectre visible, la variation de l'épaisseur n'a aucun effet sur l'absorbance élevée dans le domaine des ultra-violet est causée

par le substrat du verre. L'énergie de la bande interdite de la pérovskite MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> (1.57 eV) limite la longueur d'onde d'absorption maximale à 790 nm, ce qui justifie la chute de l'absorption de la lumière des couches pérovskite au-delà de l'infrarouge.



Figure 3.7 : Absorption de la couche pérovskite en fonction de l'épaisseur [8]

#### **2. Couche PEDOT: PSS**

Dans cette partie, étudier l'absorbance des couches de la PEDOT: PSS déposées par Spin Coating. Ces couches ayant des épaisseurs différentes, sont recuites à 120 °C pendant 15 mn. Cette étude a comme objectif d'optimiser l'épaisseur de la couche PEDOT: PSS responsable du transport des trous dans la cellule pérovskite. La figure 3.8 représente le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde des couches de la PEDOT: PSS. Nous constatons dans la même figure que l'absorbance est maximale pour la couche faite à 3000 rpm (Vitesse de rotation), cette couche correspond donc à l'épaisseur la plus épaisse. Cependant, la couche de 6000 rpm représente l'absorbance la plus faible et correspond donc à la transmittance la plus élevée avec une épaisseur de 35 nm. Une épaisseur à faible absorbance favorise le passage de la lumière à la couche active pérovskite et améliore l'efficacité de la cellule pérovskite. Nous constatons aussi que l'absorption élevée au voisinage de 320 nm est due principalement à l'absorption des UV par le substrat du verre. Cependant, au-delà de l'infrarouge l'absorbance n'est pas sensible à l'épaisseur et par suite toutes les couches ont la même capacité d'absorption [9].





#### 3. Couche C60

L'étude de l'absorption des couches a été faite aussi pour la couche C60, responsable du transport des électrons. Les couches du Fullerène C60 de différentes épaisseurs fabriquées par évaporation sous vide, puis caractérisés par la technique de la spectroscopie ultraviolet visible. La figure 3.9 montre l'absorbance des couches C60 ayant des épaisseurs de 30 nm, 40 nm, et 50 nm. Nous constatons que la couche de 50 nm d'épaisseur offre une meilleure absorbance. Cependant, au voisinage de 280 nm, l'absorption importante est expliquée par le fait que le verre n'est pas transparent dans le domaine des UV, mais, au-delà du domaine du visible, l'absorbance du fullerène C60 reste inchangée et la variation de l'épaisseur de la couche n'a aucun effet [10].



Figure 3.9 Absorbance des couches C60 en fonction de l'épaisseur [10]

### 5. Caractérisation électrique des cellules :

### 5.1. Mesures J(V)

Les caractéristiques J-V de la cellule ont été mesurées dans un environnement inerte, sous une radiation solaire standard (AM 1.5 G, 100 mWcm<sup>-2</sup>), l'intensité lumineuse a été calibrée par une cellule de référence sous une illumination de 1000 Wm<sup>-2</sup>, AM 1.5 d'un simulateur solaire Oriel équipé d'une lampe Xe d'aprés Moulay [6]. La lampe est située au-dessous de la boîte à gant et éclaire une fenêtre. La cellule à caractériser est déposée au-dessous de la fenêtre éclairée sur sa face en verre. Puis l'anode et la cathode de la cellule ont été connectées aux électrodes d'un générateur modèle Keithley. Cet instrument permet de varier la tension aux bornes de la cellule et mesure en conséquence le courant correspondant. Au cours de la mesure, la direction du balayage est de -0.8 à 1.2 V avec une vitesse de 0.1 V/s. L'acquisition des données est contrôlée par un environnement LabVIEW qui permet de générer la caractéristique J-V de la cellule solaire. Toutes les mesures électriques de différentes cellules solaires fabriquées ont été effectuées par le simulateur solaire Oriel à l'UQAM comme illustré à la figure 3.10 [11].



Figure 3.10 : Illustration de la mesure électrique de la cellule pérovskite [11]

Les cellules pérovskites fabriquées, sont transférées à un environnement inerte et sont mesurées sous une radiation solaire standard (AM 1.5). La figure 3.11 montre la caractéristique J-V des cellules pérovskites pour des épaisseurs de la couche active de 220 nm, 300 nm, 360 nm, 400 nm et 480 nm. La mesure montre l'effet de l'épaisseur de la pérovskite sur la tension du circuit ouvert, la densité du courant de court-circuit et le facteur de remplissage. Nous pouvons constater que la caractéristique J-V pour l'épaisseur 300 nm l'emporte sur les caractéristiques J-V des autres épaisseurs et correspond à l'efficacité maximale de 5 %. Le tableau 3.1 résume les paramètres de performance des cellules solaires fabriquées avec des épaisseurs différentes de la couche active. Nous constatons que le PCE passe de 2.08 % pour l'épaisseur de 220 nm à 1.95 % pour 480 nm en passant par un maximum de PCE à 300 nm. Visuellement, cette constatation nous permet de prédire que l'épaisseur optimale est probablement au voisinage de 300 nm. En outre, la caractéristique J-V (figure 3.11) montre que la tension de circuit ouvert maximale de 0.69 V correspond à l'épaisseur de 300 nm, cependant la densité de courant de court-circuit maximale de 25.09 mA.cm<sup>-2</sup> est obtenue pour l'épaisseur de 400 nm, ce que veut dire qu'une épaisseur optimale autre que 300 nm pourrait au moins avoir un Voc de 0.69 V et une Jsc de 25.09 mA.cm<sup>-2</sup> ce qui pourrait améliorer l'efficacité de la cellule. Pour les valeurs faibles du facteur de forme (tableau 3.1) respectivement pour l'épaisseur de 220 nm (27.365 %) et de 480 nm (26.91 %), sont dues probablement à la présence d'une fuite de charge dans l'épaisseur mince de 220 nm et à la recombinaison des charges plus importante dans l'épaisseur épaisse de 480 nm [12].



Figure 3.11 : Caractéristiques J-V en fonction de l'épaisseur de pérovskite [12]

Épaisseur (nm)	Voc (V)	Jsc mA/cm2	Fill Factor (%)	PCE (%)
220	0,30	24,74	27,65	2,08
300	0,69	16,65	43,51	5,01
360	0,69	8,98	53,91	3,33
400	0,46	25,09	45,78	3,41
480	0,34	21,00	26,91	1,95

Tableau 3.1 : Paramètres des cellules pérovskites en fonction de l'épaisseur [12]

#### 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude d'optimisation de l'épaisseur des différentes couches de notre cellule solaire. Dans cette étude nous avons présenté deux techniques de caractérisation optiques, la spectroscopie ultraviolette visible et la diffraction des rayons X. La première technique a permis d'optimiser chaque épaisseur en se basant sur sa capacité d'absorption de la lumière. Cependant, la deuxième technique de caractérisation (XRD) a été utilisé exclusivement pour la couche active pour compléter l'étude de l'absorbance de la couche

pérovskite. La technique XRD a permis de comprendre l'effet de la température et le temps de recuit sur la cristallinité de la pérovskite et aussi d'optimiser ces deux paramètres. L'optimisation de l'épaisseur de la pérovskite, nous laisse déduire que l'épaisseur de 300 nm n'est pas forcement l'épaisseur optimale. Cependant, elle se situe au voisinage de 300 nm. La caractéristique J-V qui correspond à cette épaisseur présente la meilleure tension de circuit ouvert 0.69 V mais pas la meilleure densité de courant par rapport aux autres couches. Une optimisation de l'épaisseur de la couche active pourrait améliorer davantage la densité de courant et par conséquent l'efficacité de la cellule pérovskite.

### Références

- [1] Laboratories, E. (2019). Diffraction des rayons X, analyse XRD. Repéré à <u>http://www.eaglabs.fr/cm/xrd.html</u>
- [2] Serna, F., Lagneau, J., & Carpentier, J.-M. (2014). La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. Chim. Nouv, 1-12. Repéré à http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20 serna.pdf
- [3] « The reaction network in propane oxidation over phase-pure MoVTeNb M1 oxide catalysts », Journal of Catalysis, vol. 311,) p. 369-385 ,2014 <u>lire enligne</u>)
- [4] M. Aissat, S. Hamouda, N. Bettahar et B. J. Abu Tarboush, « Characterization and application of ceramic membranes prepared from Algerian kaolin », Cerâmica, vol. 65, nº 376,) décembre 2019, p. 554–561 <u>ISSN</u> 0366-6913,DOI 10.1590/0366-69132019653762671,lire enligne, consulté le27 novembre 2019)
- [5] malve...X-ray Diffractometer, Malvern Panalytical Empyrean ... DKSH https://www.dksh.com
- [6] Moulay Ahmed Slimani « Cellules solaire pérovskites imprimées et optimsation des couches pérovskites pour les cellules tandems », école de technologie supérieure universté du Québec.
- [7] Fiche Diffraction rayons X | Laboratoire interdisciplinaire des...<u>https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&url=https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-diffraction-rayons</u>
- [8] micr...Microanalyse X couplée au microscope électronique à ... http://www.lrccp.com
- [9] Qiao, H., Han, W., Jia, S., Donghang, Y., Yongli, G., &Junliang, Y. (2016). Large-area perovskite nanowire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro-gravure printing and doctor blading. Nanoscale, 8(9), 5350-5357. doi: 10.1039/c5nr08277c. Repéré à http://dx.doi.org/10.1039/c5nr08277c
- [10] Lei, C., Feng, T., Yixin, W., Shan, G., Weiguo, C., Jinhua, C., &Liwei, C. (2015). Facile preparation of organometallic perovskite films and high-efficiency solar cells using solidstate chemistry. Nano Research, 8(1), 263-270. doi: 10.1007/s12274-014-06621. Repéré à http://dx.doi.org/10.1007/s12274-014-0662-1
- Park, N.-G. (2015). Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. Materials Today, 18(2), 65-72. doi: 10.1016/j.mattod.2014.07.007. Repéré à http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007
- [12] Nanduri, S. N. R., Siddiki, M. K., Chaudhry, G. M., &Alharthi, Y. Z. (2017, June). Numerical simulation and performance optimization of perovskite solar cell présentée à 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Washington. doi: 10.1109/PVSC.2017.8366586. Repéré à <u>http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366586</u>

# CHAPITRE 4

# SIMULATION DE LA CELLULE PEROVSKITE

## **1. Introduction**

La simulation a été effectuée en deux phases. La première consiste à changer l'épaisseur de la couche Pérovskite en fixant celle de la couche active PEDOT. Dans la deuxième phase, on varie l'épaisseur de la couche PEDOT par contre celle de la couche Pérovskite précédemment optimisée est prise constante. Les résultats obtenus sont exhibés dans les parties suivantes.

# 2. Simulation par WxAMPS

Le programme WxAMPS est un logiciel de simulation de cellules solaires nouvellement développée basé sur l'AMPS d'origine (Analysis des structures microélectroniques et photoniques). [1] L'interface utilisateur graphique (GUI) de wxAMPS est conçue avec une bibliothèque C++ multiplateforme, wxWidgets, et permet la saisie de données ainsi qu'une visualisation améliorée des résultats pour comparaison et analyse. Les grands principes physiques sont dérivés de l'AMPS [2] et en plus de deux modèles de tunneling, tunneling intrabande [3] et trap-tunnelisation assistée [4], sont intégrés au programme. L'algorithme de WxAMPS a été modifié pour combiner les méthodes de Newton et Gummel, qui améliorent convergence et stabilité. Les effets de série et de shunt des résistances indépendantes de la diode principale sont également ajoutées. Un WIKI orienté base de données [5] a été mis en place pour le partage les fichiers de simulation des appareils et aider les utilisateurs à trouver et discuter des paramètres utilisés dans les simulations de cellules solaires.

WxAMPS est un bon outil pour simuler différents types et structures de cellules solaires, qui peuvent être fabriquées à partir de matériau Si cristallin et amorphe, ainsi que CdTe et les films minces CIGS, et d'autres matériaux. Tandem-les cellules solaires structurées peuvent également être simulées en utilisant le modèle de tunnel assisté par piège dans lequel les motilités des porteurs sont améliorés en fonction des champs électriques.



Figure 4.1 : Logiciel WxAmps

# 3. Étude de la configuration photovoltaïque multicouche

L'objectif de l'étude de la structure multicouche, c'est d'améliorer le phénomène de la conversion électrique de la lumière. Dans la simulation présentée dans ce chapitre, nous allons étudier la configuration multicouche inverse ITO/PEDOT/Pérovskite/C60/Ag comme présentée à la figure 4.2.



Figure 4.2 : Configuration de la cellule PV pérovskite

	C60	Perovskite	PEDOT PSS
Epaisseur(nm)	50	390	65
Constant diélectrique	9	6.5	10
Mobilité des trous(cm <sup>2</sup> /Vs)	25	2	40
Mobilité des électrons(cm <sup>2</sup> /Vs)	100	2	1
Bande interdite(ev)	3.47	1.55	1.5
Densité effective, N <sub>v</sub>	1.8e20	1.8e19	10e21
Densité effective, Nc	2e18	2.2e18	10e21
Affinité électronique(ev)	4.3	6.5	3.6

Tableau 4.1: Paramètres des matériaux utilisés dans la simulation

## 4. L'effet de la couche Pérovskite

La couche Pérovskite représente la couche active qui absorbe la lumière. Afin de voir l'effet de cette couche sur les paramètres de sortie de la cellule, on propose une étude numérique dans ce sens en utilisant le logiciel WxAMPS

### 4.1. L'effet de l'épaisseur de la couche pérovskite

Les résultats obtenus après simulation en variant l'épaisseur de la couche pérovskite sont représentés dans les figures 4.3 et 4.4.

La figure 4.3, représente la variation du photon-courant en court circuit  $I_{cc}$  en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite. Comme l'indique cette figure, la variation de l'épaisseur entre 265 nm jusqu'à 390 nm engendre une augmentation dans la valeur de  $I_{cc}$  de 2.054 mA à 2.178 mA. Par contre l'augmentation de l'épaisseur au-delà 390nm, cause une diminution de  $I_{cc}$ . Cette diminution peut être due à la recombinaison et la résistance série qui sont fortement liées à l'épaisseur du matériau en général.



Figure 4.3: Le courant Icc en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite.

Selon la figure 4.4, la tension en circuit-ouvert Voc est diminuée en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche Pérovskite, la variation de l'épaisseur entre 265 nm jusqu'à 390 nm correspondant une diminiation dans la valeur de Voc de 0.782 mA à 0.708 mA.



Figure 4.4: La tension Vco en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite.

La figure 4.5 montre que le facteur de forme FF diminue lorsque l'épaisseur augmente. La figure 4.6 indique que le rendement  $\eta$  augmente de 13.83% à 14.65% lorsque l'épaisseur varie entre

265nm à 360 nm. Le rendement  $\eta$  enregistre une valeur maximale de 14.65% pour une épaisseur optimale de 360nm.



Figure 4.5: Le facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite.



**Figure 4.6**: Le rendement  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche Pérovskite.

Les paramètres électriques pour différentes épaisseurs autour du point optimal sont mentionnés dans le tableau VI.1 suivant:

l'épaisseur (nm)	<i>V<sub>co</sub></i> (V)	I <sub>cc</sub> (mA)	Jsc	$P_{max}$ (V/m <sup>2</sup> )	FF (%)	η(%)
			(mA/cm <sup>2</sup> )			
265	0.782	2.054	20.541	138.37	86.140	13.83
290	0.7811	2.083	20.836	140.205	86.147	14.02
300	0.7815	2.094	20.946	140.978	86.118	14.09
325	0.7808	2.12	21.204	142.585	86.116	14.25
360	0.784	2.152	21.528	145.054	85.94	14.5
390	0.7819	2.178	21.787	146.505	86	14.65

Tableau 4.2: les paramètres électriques en fonction de l'épaisseur de Pérovskite.

## 5. L'effet de la couche PEDOT: PSS

La couche PEDOT représente la couche active qui joue le rôle d'un transporteur de trous, Dans cette partie de travail on va prendre les paramètres optimaux de la couche Pérovskite afin de voir l'effet de la couche PEDOT sur les paramètres de sortie de la cellule solaire.

### 5.1. L'effet de l'épaisseur de la couche PEDOT: PSS

Les résultats trouvés après la simulation pour différentes épaisseurs de la couche PEDOT sont représentés dans les figures 4.7 et 4.8.

La figure 4.7, représente le photon-courant en court circuit  $I_{cc}$  en fonction de l'épaisseur de la couche PEDOT. Comme le décrit cette figure, l'augmentation de l'épaisseur au-delà 35 nm accompagnée d'une diminution considérable dans la valeur de  $I_{cc}$ .





Selon la figure 4.8, la tension en circuit-ouvert Voc est augmant en function de l'augmentation de l'épaisseur de la couche PEDOT, la variation de l'épaisseur entre 35 nm jusqu'à 65 nm correspondant une augmantation dans la valeur de Voc de 0.7815 mA à 0.8111 mA.





On constate que le facteur de forme (FF) diminue lorsque l'épaisseur augmente. La figure 4.9 indique que le rendement ( $\eta$ ) augmente et enregistre une valeur maximale de 14.29% pour une épaisseur optimale de 65nm



Figure 4.9: Le facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche PEDOT.





La figure 4.10 montre que le rendement augment lorsque l'épaisseur de la couche PEDOT augmente.

Le tableau suivant nou résume les paramètres électriques en fonction de l'épaisseur de PEDOT

L'épaisseur	V <sub>co</sub>	I <sub>cc</sub>	Jsc	<b>P</b> <sub>max</sub>	FF	η
( <b>nm</b> )	(V)	(mA)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(V/m <sup>2</sup> )	(%)	(%)
35	0.7815	2.0947	20.9461	140.09	86.11	14.09
45	0.81	2.0934	20.9355	142.65	84.12	14.26
55	0.8105	2.0936	20.9365	142.73	84.1	14.27
65	0.8111	2.0937	20.9369	142.96	84.18	14.29

 Tableau 4.3:
 les paramètres électriques en fonction de l'épaisseur de PEDOT.

# 6. La cellule optimisée

### 6.1. La structure finale:

La figure 4.11 représente la structure de la cellule après l'optimisation de l'épaisseur des deux couches Pérovskite et Spiro.



Figure 4.11: la structure de la cellule pérovskite simulée.

### 6.2. La simulation électrique:

La figure suivante 4.12 représente la caractéristique de la cellule optimisée et le tableau 4.4 résume les résultats de cette simulation.



Figure 4.12: la caractéristique I-V de la cellule optimisée



Figure 4.13: la caractéristique J-V de la cellule optimisée.

Les paramètres	Ce travail	[6]
$J_{SC}$ (mA /cm <sup>-2</sup> )	21.77	22.2
<i>V<sub>CO</sub></i> (V)	0.811	0.95
FF (%)	83.94	78.13
η (%)	14.83	16.51

Tableau 4.4: les paramètres de sortie de la cellule simulée.

Le tableau 4.4 représente les paramètres de sortie de la cellule simulée. Ces résultats sont, en général, en concordance avec ceux de [6]. La différence est due à la présence la couche PCBM dans le travail de [6] au lieu d'avoire la couche C60. Cette couche qui transporte des électrons et améliore le rendement.

# 7. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons simulé les paramètres d'une cellule solaire à base de perovskite, Nous avons alors étudié l'effet de l'épaisseur de la couche perovskite et PEDOT, car ce paramètre a un effet très significatif sur l'amélioration du rendement de conversion. Les paramètres de chaque couche jouent un rôle très important vis-à-vis des performances du cellule étudié et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base de matériaux perovskite.

### Références

[1] Y. Liu, D. Heinzel, and A. Rockett, "A revised version of the AMPS simulation code", in Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE, 2010, pp. 001943-001947.

[2] S. Fonash, et al., "A Manual for AMPS-1D for Windows 95/NT", The Pennsylvania State University, 1997.

[3] K. Yang, "Modeling of abrupt heterojunctions using a thermionic-field emission boundary conditions", Solid-State Electronics, vol. 36, issue 3, pp. 321-330, 1993.

[4] G. A. M. Hurkx, D. B. M. Klaassen, and M. P. G. Knuvers, "A new recombination model for device simulation including tunneling", Electron Devices, IEEE Transactions on, vol. 39, pp. 331-338, 1992.

[5] https://wiki.engr.illinois.edu/display/solarcellsim/.

[6] Lekhouimes Ahmed Khalil (Simulation une cellule photovolatique à base perovskite) Université Echahid Hamma Lakhdar El-Oued Algerie.

# **CONCLUSION GENERALE**

### **Conclusion génerale**

Une cellule solaire pérovskite standard contient au moins deux couches actives - organique/inorganique - et deux électrodes métalliques. Ce travail vise à étudier numériquement l'influence de l'épaisseur de la pérovskite active et de la couche PEDOT sur les paramètres de sortie de ce type de cellule.

Afin d'atteindre notre objectif, nous devons d'abord donner une description générale de l'énergie photovoltaïque, des différents types de cellules solaires, de leurs principes de fonctionnement et des cellules pérovskites.

Les résultats obtenus à l'aide du logiciel WxAmps montrent que l'augmentation de l'épaisseur des couches de pérovskite et de PEDOT peut augmenter l'efficacité des cellules solaires. De plus, la couche de pérovskite a un effet plus important que PEDOT. L'efficacité de conversion maximale ( $\eta$ ) enregistrée est de 14,83 %, la meilleure épaisseur de la couche de pérovskite est de 390 nm, et la meilleure épaisseur de la couche de PEDOT est de 65 nm ; Densité de courant de court-circuit Jcc = 20,94 mA/cm2, tension en circuit ouvert Vco = 0,81 V, facteur de forme FF = 83,94 %. Ces résultats sont cohérents avec ceux publiés dans la littérature professionnelle dans ce domaine. Dans notre exemple, augmenter l'épaisseur au-delà de la valeur ci-dessus entraînera une dégradation significative des caractéristiques I-V, ce qui conduira aux paramètres de sortie de la cellule solaire.

A long terme, des améliorations supplémentaires peuvent être apportées en modifiant la structure de la couche active, en changeant les matériaux utilisés et en changeant le dopage de la couche.