



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Energétique et Energies Renouvelables

Par :

Mlle BENRAMDANE Ikram

Sur le thème

Conception et Simulation Numérique des cellules Solaires à base de matériaux hybrides organiques - inorganiques pérovskites

Soutenu publiquement le 10 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------------|------------|---|--------------|
| Mr MERAD Abdelkrim | Professeur | Université de Tlemcen | Président |
| Mme BOUAYED née KANOUN Nawel | MCB | Université de Tlemcen | Encadrante |
| Mme BOUKLI HACENE Souhila | MCB | Université de Tlemcen | Examinatrice |
| Mr KANOUN Ahmed-Ali | MRB | Centre Développement de Satellite d'Oran | Co-encadrant |

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

DEDICACE

Au nom d'Allah SWT

Je tiens à dédier ce modeste travail

A mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu

A Mes sœurs et Mes frères

A toutes mes amies

Pour leur soutien, leur amour et leurs encouragements indiscutables

Qu'Allah vous bénisse tous ☺

REMERCIEMENTS

Alhamdulillah,

Je remercie en premier lieu notre Dieu le tout puissant, l'Omniscient.

Ce travail a été réalisé à l'Université d'ABOU-BEKR BELKAID de Tlemcen, faculté des sciences, département de physique, au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables «URMER».

Jamais l'aboutissement de ce travail n'aurait été possible sans l'encadrement, l'aide, et le soutien des personnes auxquelles je tiens à exprimer ma reconnaissance et dire profondément merci.

Mes expressions de reconnaissance vont à madame BOUAYED née KANOUN Nawel et monsieur KANOUN Ahmed-Ali qui n'ont ménagé aucun effort afin de me défrayer le chemin, ils m'ont encadré tout le long de travail, facilité mes tâches et me guidé dans l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement les membres du jury Monsieur MERAD Abdelkrim El-Hasnaine et Madame BOUKLI HACENE née BENYELLES Souhila de m'avoir fait l'honneur d'accepté d'évaluer notre travail.

Merci

Résumé :

Les cellules solaires pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont apparues comme une nouvelle classe de semiconducteurs possédant des propriétés opto-électroniques très intéressantes pour les dispositifs cellules photovoltaïques, les matériaux pérovskites ont révolutionné le domaine du photovoltaïque, avec un rendement des cellules solaires atteignant plus de 25 %. Les matériaux à base de pérovskite à base de plomb sont abondants sur terre et préparés à bas prix, ce qui permet des dispositifs photovoltaïques bon marché. De plus, le rendement élevé des pérovskites hybrides a été généralement attribué aux excellentes propriétés optiques et électriques telles que le coefficient d'absorption optique direct et approprié à bande interdite élevée, la mobilité des porteurs et la longueur de diffusion. Cependant, afin de réduire la toxicité du plomb dans l'environnement, nous combinons plomb et germanium (Pb+Ge). Dans ce contexte, les pérovskites de plomb germanium ($\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$) sont l'alternative la plus prometteuse, possédant d'excellentes propriétés photo physiques et électroniques.

Dans ce travail, nous visons la conception de cellules solaires à base de matériaux organiques et inorganiques pour des applications d'énergie propre et renouvelable. Le travail théorique se concentrera sur la réalisation d'investigations et de prédictions d'une nouvelle architecture des dispositifs photovoltaïques à pérovskite via le logiciel de simulation unidimensionnel « SCAPS » pour résoudre à la fois l'équation de diffusion électronique et de dérive entière. Nous effectuons une modélisation de dispositif à base de cellules solaires par le programme de simulation numérique « SCAPS » pour étudier les cellules solaires pérovskites hybrides ainsi qu'améliorer ses performances.

Mots Clés : Cellule Solaire, Couche minces, Photovoltaïque, Pérovskites, Simulation.

Table des matières

| | |
|---|----------|
| DEDICACE | i |
| REMERCIEMENTS | ii |
| Résumé : | iii |
| Table des matières | iv |
| Liste des Figures..... | vii |
| Liste de tableau..... | x |
| Liste des Symboles | x |
| Liste des acronymes | xii |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Recherche bibliographique | |
| I.1 Introduction | 5 |
| I.2 Rayonnement solaire | 5 |
| I.3 Cellule Solaire Photovoltaïque | 6 |
| I.3.1 Définition d'une cellule photovoltaïque | 6 |
| I.3.2 Historique | 7 |
| I.3.3 Description | 8 |
| I.3.4 Schéma électrique d'une cellule photovoltaïque | 9 |
| I.4 Évolution des technologies photovoltaïques présentes | 10 |
| I.4.1 Technologies solaires à base de matériaux inorganiques | 11 |
| I.4.2.C Technologies solaires à base de matériaux organiques | 15 |
| I.5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque | 18 |
| I.5.1 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque inorganique | 18 |
| I.5.2 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique | 21 |
| I.6 Paramètres des cellules photovoltaïques | 22 |
| I.6.1 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque | 22 |
| I.6.2 Facteur de forme FF | 23 |
| I.6.3 Le rendement η | 24 |

| | | |
|--|---|----|
| I.7 | Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque | 24 |
| I.7.1 | Avantages | 24 |
| I.7.2 | Inconvénients | 25 |
| I.8 | Conclusion | 25 |
| | Références Bibliographiques..... | 26 |
| Chapitre II: L'état de l'art des pérovskites hybrides organiques-inorganiques | | |
| II.1 | Introduction | 29 |
| II.2 | Généralités sur les pérovskites | 29 |
| II.2.1 | Historique | 29 |
| II.2.2 | Description de la structure | 30 |
| II.2.3 | Critères de stabilité de la structure | 32 |
| II.3 | Les pérovskites halogénées hybrides une nouvelle classe de semi-conducteur..... | 33 |
| II.3.1 | Les applications de pérovskite | 33 |
| II.3.2 | Composition des pérovskites hybrides | 33 |
| II.4 | Principes de fonctionnement de la cellule solaire à pérovskite | 34 |
| II.5 | Les cellules photovoltaïques hybrides à base de perovskite | 36 |
| II.5.1 | Structure d'une cellule photovoltaïque à pérovskite | 36 |
| II.5.2 | Structure morphologique de la pérovskite | 37 |
| II.5.3 | Schéma équivalent d'une cellule à pérovskites | 38 |
| II.5.4 | Propriétés opto-électroniques | 39 |
| II.5.5 | Dépôt de la couche pérovskite | 40 |
| II.5.6 | Exciton | 44 |
| II.5.7 | Stabilité des cellules solaires pérovskites | 45 |
| II.7 | Avantages des pérovskites hybrides | 46 |
| II.8 | Conclusion | 46 |
| | Références Bibliographiques..... | 47 |
| Chapitre III: Modélisation et simulation | | |
| III.1 | Introduction | 54 |
| III.2 | Présentation du logiciel SCAPS | 54 |
| III.2.1 | Définition | 54 |

| | | |
|---------|---|-----------|
| III.2.2 | Utilisation du logiciel | 55 |
| III.2.3 | Théorie de fonctionnement | 56 |
| III.2.4 | Avantages et inconvénients du SCAPS | 57 |
| III.3 | Simulation par SCAPS | 58 |
| III.3.1 | Structure et paramètres de la cellule étudiée | 58 |
| III.3.2 | Résultats et discussion | 60 |
| III.4 | Conclusion | 67 |
| | Références Bibliographiques..... | 68 |
| | Conclusion générale..... | 70 |

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Figure I. 1 Spectres du rayonnement solaire moyen incident au sommet de l'atmosphère (courbe noire) et à la surface de la Terre (bleu). | 6 |
| Figure I. 2: Représentation de la structure d'une cellule photovoltaïque simple | 7 |
| Figure I. 3: Mouvement des porteurs de charges libres dans une cellule solaire à base d'une simple jonction PN. | 9 |
| Figure I. 4: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque | 9 |
| Figure I. 5: Tableau récapitulatif des rendements de conversion des principales technologies solaires depuis 1976 | 10 |
| Figure I. 6: Représentation des cellules mono cristalline et poly cristalline | 11 |
| Figure I. 7 : Cellule photovoltaïque au silicium amorphe | 12 |
| Figure I. 8 : Structure d'une cellule CdTe | 14 |
| Figure I. 9 : Structure standard d'une cellule à base de CIGS | 15 |
| Figure I. 10 : Schématisation d'une structure à hétérojonction dans le volume | 16 |
| Figure I. 11: Structure d'une cellule solaire à colorant | 17 |
| Figure I. 12: Structure cristalline d'une pérovskite à base de methylammonium de plomb. ... | 18 |
| Figure I. 13: Représentations schématiques du gap direct (a) et du gap indirect (b) | 19 |
| Figure I. 14: Diagramme de bandes d'énergie dans l'espace des k d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b). | 20 |
| Figure I. 15: Illustration d'une cellule solaire à hétérojonction volumique | 22 |
| Figure I. 16: Caractéristique $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque. | 23 |
| | |
| Figure II. 1: Arbre généalogique de la pérovskite | 30 |
| Figure II. 2: Structure pérovskite ABX_3 | 31 |
| Figure II. 3: Structure pérovskite | 32 |
| Figure II. 4: Maille de la Pérovskite simple ABX_3 | 32 |
| Figure II. 5: meilleurs rendements de recherche des cellules solaires à pérovskite certifiés par NREL pour chacun des compositions chimiques des pérovskites mixtes sont spécifiés | 34 |

| | |
|--|----|
| Figure II. 6: Représentation schématique des niveaux d'énergie et des processus de transfert d'électrons dans les cellules solaires en pérovskite | 36 |
| Figure II. 7: Structure d'une cellule photovoltaïque à pérovskites (A) structure et (B) Image MEB montrant l'architecture d'une cellule solaire à hétérojonction planaire à base de matériaux pérovskites | 37 |
| Figure II. 8: Les différentes structures d'une cellule à pérovskites (A) mésoscopique, (B) planaire et (C) inversée | 37 |
| Figure II. 9: Images MEB de couches de pérovskite MAPI déposée sur TiO ₂ , a) [18] ; b) ... | 38 |
| Figure II. 10: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque à base de matériaux pérovskites. | 38 |
| Figure II. 11: Courbe d'absorption des matériaux: $\alpha(\lambda)$ de c-Si, a-Si: H (10%H), GaAs et CH ₃ NH ₃ PbI ₃ | 39 |
| Figure II. 12: A) Courbes d'absorption de différentes pérovskites (MAPI, FAPI, CsPI) ; B) Courbes d'absorption UV-Vis des pérovskites FAPbI _y Br _{3-y} en fonction du ratio y | 40 |
| Figure II. 13: Techniques de dépôt des couches minces pérovskite MAPI: (a) dépôt de solution en une seule étape, (b) dépôt de solution en deux étapes, (c) dépôt en deux étapes par solution et évaporation et (d) dépôt par co-évaporation | 41 |
| Figure II. 14: Étape de quenching par un anti-solvant pour la préparation de films de pérovskite multi cations uniformes et denses. La couche mince de pérovskite est ensuite recuite à 100°C | 42 |
| Figure II.15: (a) Dépôt par dip-coating du sel inorganique PbX ₂ , (b) Immersion du substrat enduit de PbX ₂ dans la solution contenant le cation organique | 43 |
| Figure II. 16: Méthode de dépôt de solution assistée par vapeur | 44 |
| Figure II. 17: Schéma représentant les excitons: (a) de Wannier- Mott et (b) de Frenkel | 45 |
| | |
| Figure III. 1: Panneau de démarrage du logiciel SCAPS, « action panel » ou principal. | 55 |
| Figure III. 2: Organigramme de fonctionnement de SCAPS | 57 |
| Figure III. 3 : Schéma simplifié de la cellule solaire pérovskite utilisée. | 58 |
| Figure III. 4: Caractéristiques J-V simulés pour cellule solaire pérovskite MAPbI ₃ , MAgel ₃ et MAPb _{0.5} Ge _{0.5} I ₃ | 60 |
| Figure III. 5: Variation du rendement quantique en fonction de longueur d'onde pour la cellule solaire. | 61 |
| Figure III. 6: L'effet de l'épaisseur sur la caractéristique J-V. | 62 |

| | |
|---|----|
| Figure III. 7: L'effet de l'épaisseur sur le rendement quantique..... | 62 |
| Figure III. 8: Variation des performances (V_{OC} , J_{SC} , FF et η) de la cellule solaire à base de Pb et Ge en fonction de l'épaisseur de la couche d'absorbeur..... | 63 |
| Figure III. 9: L'effet du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) sur la caractéristique J-V..... | 64 |
| Figure III. 10: L'effet du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) sur le rendement quantique..... | 64 |
| Figure III. 11: L'effet du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) sur les performances (V_{OC} , J_{SC} , FF et η). | 65 |
| Figure III. 12: L'effet de la densité des défauts N_t sur la caractéristique J-V..... | 65 |
| Figure III. 13: L'effet de la densité des défauts N_t sur le rendement quantique. | 66 |
| Figure III. 14: L'effet de la densité des défauts N_t sur les performances (V_{OC} , J_{SC} , FF et η). .. | 66 |

Liste de tableau

| | |
|--|----|
| Tableau II. 1: Les applications des pérovskites | 33 |
| Tableau III. 1: Paramètres de la cellule solaire pérovskite utilisés dans la simulation. | 59 |
| Tableau III. 2: Optimisation des performances de la couche PSC. | 61 |
| Tableau III. 3: Optimisation de l'épaisseur de la couche absorbeur $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$ et de η | 63 |

Liste des Symboles

| Symbole | Signification | Unité |
|------------|--|----------------------------|
| $I(V)$ | Courant | A |
| I_{cc} | Courant de court-circuit. | A |
| I_s | Le courant de saturation de la diode | A |
| I_{obsc} | Courant d'obscurité. | A |
| G_i | Source de courant parfait | A |
| I_m | Le courant à la puissance maximal | A |
| I_{ph} | Courant photo générée ou photo courant. | A |
| V_{OC} | Tensions en circuit ouvert | V |
| V_m | La tension à la puissance maximale | V |
| J_{sc} | Densité du courant de court-circuit | mA cm⁻² |
| R_{sh} | Résistance shunt | Ω |
| R_{se} | Résistance série | Ω |
| R_{ch} | Résistance de charge | Ω |
| P_i | La puissance d'éclairage reçue par unité de surface | W |
| P_{max} | La puissance maximale | W |
| Ω | L'énergie de phonon. | J ou eV |
| E_g | Energie de la bande interdite (gap). | J ou eV |
| FF | Facteur de forme. | % |
| η | Le rendement. | % |
| S | La surface de la cellule photovoltaïque | m² |
| λ | Longueur d'onde. | nm |
| N_A | Densité des accepteurs | cm⁻³ |
| N_D | Densité des donneurs | cm⁻³ |
| t_c | Le temps entre deux collisions du porteur avec les atomes du cristal ou des impuretés. | S |
| m | La masse effective du porteur de charge (électron ou trou). | Kg |
| μ | Mobilité des porteurs | m²/V.s |
| q | La charge de l'électron ($1.6 \times 10^{-19} C$). | C |
| T_j | La température de jonction | °C |
| k | La constante de Boltzmann est égale à $1.38 \times 10^{-23} J/K$. | J/K |
| A | Le facteur d'idéalité de la diode | - |

| | | |
|--------------------------|--|-------------------------|
| ϵ | Permittivité électrique | F m⁻¹ |
| ϵ_0, ϵ_r | Permittivité du vide, permittivité relative du matériau. | F m⁻¹ |
| ϵ_r | La constante diélectrique relative. | - |

Liste des acronymes

| Abréviation | Définition |
|--------------------------|--|
| a-Si | Silicium amorphe |
| CaTiO₃ | Calcium titanate |
| CdS | Sulfure de cadmium |
| CdTe | Tellurure de cadmium |
| CIGS | Cu(In,Ga)Se ₂ |
| CIS | Le di-séléniure de cuivre et d'indium CuInSe ₂ |
| c-Si | Silicium cristallin |
| Cz | Czochralski |
| CZTSSe | Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ |
| CZTS | Cu ₂ ZnSnS ₄ |
| CZTSe | Cu ₂ ZnSnSe ₄ |
| D | Diode matérialisant |
| DEL | Diode Electro-Luminescente |
| DMA | DyMéthyl Acétamide |
| DMF | N, N-DiMéthyl-Formamide |
| DMSO | DiMéthyl-SulfOxyde |
| DRAMs | Dynamic Random-Access Memories |
| EA | Ethylamine |
| ETL | Electron transport layer |
| FA | Formamidinium |
| FeRAM | Ferroelectric Random Access Memory |
| FTO | Fluorine tin oxide |
| GA | Guanidinium |
| GaAs | Arsenide Gallium |
| GBL | Gamma-Butyro-Lactone |
| Ge | Germanium |
| HS | High spin |
| HTM | Hole transport layer |
| IA | Idazolium |
| ITO | Oxyde de l'indium dopé à l'étain (Indium Tin Oxide) |
| L.A | Lev Alekseyevich von Perovski |

| | |
|------------------------|---|
| LEDs | Les diodes électroluminescentes |
| LS | Low spin |
| MA | Méthyl-Ammonium |
| MAI | Methyl-Ammonium iodide |
| MAPI | Methyl-Ammonium Plomb Iode |
| MAPX | Méthylammonium Pérovskite ou X est un ion halogénure |
| MEB | Microscope électronique à balayage |
| MOEMS | Micro-OptoElectro-Mechanical Systems |
| NREL | National Renewable Energy Laboratory |
| OFETs | Organic Field Effect Transistors |
| OLED | Organic Light Emitting Diodes |
| PCE | Power Conversion Efficiency |
| PSC | Perovskite Solar Cell |
| PV | Photovoltaïque |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| Si | Silicium |
| SLG | Soda-Lime Glass |
| SnO₂ | D'oxyde d'étain |
| Spiro-OMeTAD | [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene |
| TiO₂ | Dioxyde de titane |
| UV | Ultra-Violet |
| V.M | Victor Moritz Goldschmidt |
| ZnO | D'oxyde de zinc |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'énergie est l'un des principaux besoins de la vie humaine moderne. Depuis le début de la révolution industrielle au XVIIIe siècle, les combustibles fossiles dont le charbon, le pétrole et le gaz naturel ont été les principales sources d'énergie [1]. En raison de leurs limites et de la pollution qu'elles produisent, l'utilisation d'énergies propres et renouvelables est devenue indispensable. En fait, la technologie photovoltaïque peut être considérée comme le moyen de production d'énergie propre le plus prometteur, et ceci grâce à un simple dispositif photovoltaïque où l'énergie de la lumière du soleil est facilement convertie en énergie électrique. L'énergie solaire photovoltaïque a reçu une attention considérable de la communauté scientifique et s'est rapidement développée au cours des dernières décennies parmi d'autres sources d'énergie renouvelables. Alors que les dispositifs photovoltaïques à couche mince sont développés depuis des décennies comme les cellules solaires à base de silicium et à base de chalcopirite, les pérovskites aux halogénures de plomb ont récemment émergé, démontrant des taux de conversion d'énergie plus élevés que tout autre matériau photovoltaïque [1]. Depuis leur premier rapport dans les dispositifs photovoltaïques en 2009 (avec un rendement de 3.8% [2,3]), les cellules solaires à base de pérovskite aux halogénures ont maintenant atteint un rendement certifié de 25.5% (fin 2020) [3].

La pérovskite est actuellement l'un des matériaux prometteurs et pourrait remplacer le silicium dans les panneaux solaires [4]. La pérovskite peut être déposée en solution, cela permet la réalisation des cellules photovoltaïques de grandes surfaces. L'investissement des cellules à pérovskites repose sur l'amélioration du coût de l'installation par rapport aux technologies silicium et organiques [4]. La formule générale du matériau pérovskite hybride est basée sur ABX_3 , contient des éléments organiques et inorganiques, et montre une bande interdite appropriée pour absorber complètement la région de lumière visible et une petite partie de la région infrarouge.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la conception et la simulation numérique des cellules solaires à base de matériau hybride organique-inorganique pérovskite en utilisant le programme de simulation à une dimension SCAPS-1D. En outre, nous avons calculé les caractéristiques fondamentales de la cellule solaire (densité de courant de court-circuit J_{SC} , tension de circuit ouvert, V_{OC} , facteur de forme FF, le rendement de conversion de la cellule solaire, η).

Notre travail de mémoire est scindé en trois chapitres:

Introduction générale

Le premier chapitre est un aperçu bibliographique, décrivant les cellules solaires allant des cellules solaires au silicium les plus populaires à la dernière génération de cellules solaires à pérovskite (PSC), nous nous concentrons en particulier sur le développement technologique des différentes générations.

Le deuxième chapitre est dédié à l'état de l'art des pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Nous présenterons les propriétés fondamentales du pérovskite hybride ainsi que les propriétés optiques et électriques.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus. Nous commencerons en premier par décrire le programme SCAPS-1D utilisé dans notre simulation. Ensuite, nous étudierons les performances de la cellule solaire à base de l'alliage pérovskite $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$. Nous étendrons notre étude à investir l'effet de l'épaisseur, du dopage et de la densité des défauts de la couche absorbante sur les performances de la cellule solaire

Nous clôturerons le travail par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] ULFA, Maria. *Nouveaux contacts sélectifs pour des cellules à pérovskites hybrides très efficaces*. 2019. Thèse de doctorat. Paris Sciences et Lettres.
- [2] POLMAN, Albert, KNIGHT, Mark, GARNETT, Erik C., *et al.* Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 2016, vol. 352, no 6283.
- [3] “National Renewable Energy Laboratory 2020 Best Research- Cell Efficiency Chart”. Available: <https://doi.org/https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [4] OURAHMOUN, O. Les cellules solaires à base de matériaux pérovskites-Structures et performances. *Home*, 2018, vol. 21, no 4, p. 515-520.

CHAPITRE I : RECHERCHE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction :

Les cellules solaires photovoltaïques sont des dispositifs électroniques apte à transformer l'énergie solaire au courant électrique. Dans ce chapitre on discute sur le domaine photovoltaïque, on commence par les rayons solaires ainsi que les cellules solaires photovoltaïques, l'évolution des technologies photovoltaïques actuelles, après on présente le début du fonctionnement des cellules photovoltaïques, ainsi les paramètres des cellules photovoltaïques. On termine par les avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque.

I.2 Rayonnement solaire :

Bien que la distance séparant le soleil de la terre soit assez longue, 150.10^6 km, la couche terrestre reçoit encore une grande quantité d'énergie 180.10^6 GW, c'est pourquoi l'énergie solaire est une alternative aux autres sources d'énergie [1]. Ce dernier est composé d'ondes électromagnétiques, dont certaines continuent d'atteindre la limite supérieure de l'atmosphère terrestre [2]. La distribution spectrale du rayonnement solaire dépend de sa température de surface, qui est de 5900 K. La figure I.1 montre la forme de distribution spectrale du rayonnement solaire réel à l'extérieur de l'atmosphère (l'illumination spectrale est définie comme la surface d'une longueur d'onde donnée; exprimée en $W/m^2.nm$) par rapport à la surface du corps noir 1 à 5900 K, on voit que le soleil se comporte à peu près comme un corps noir [3].

Ces spectres montrent que le rayonnement électromagnétique émis par le soleil est compris entre $0,2 \mu m$ (ultraviolet) et $10 \mu m$ (infrarouge) [3].

La décomposition énergétique liée au rayonnement solaire est la suivante:

- o 9% de la bande ultraviolette ($<0,4 \mu m$) [1].
- o 47% dans la bande visible ($0,4$ à $0,8 \mu m$) [1].
- o 44% de la bande infrarouge ($> 0,8 \mu m$) [1].

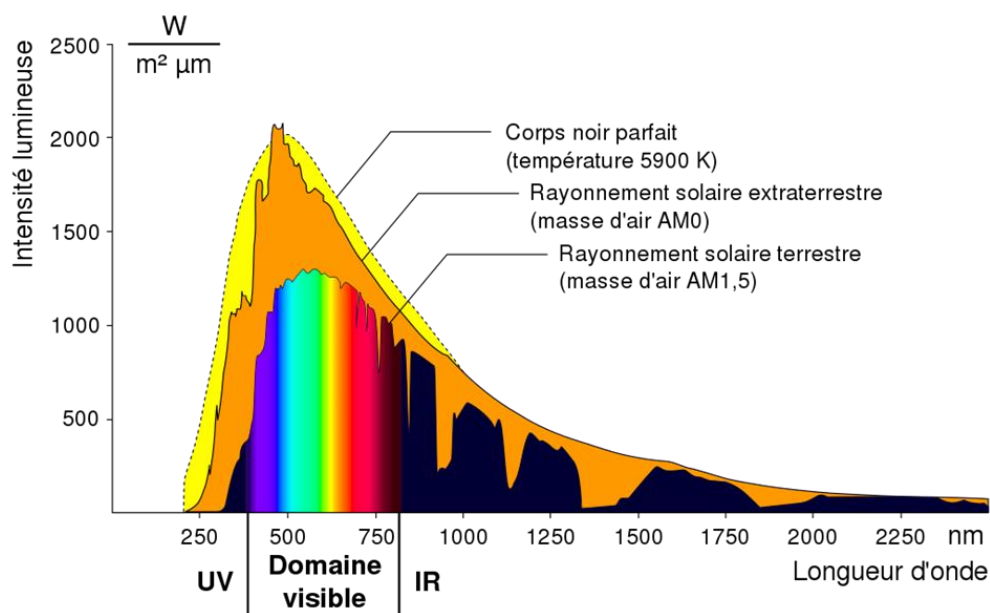


Figure I. 1 Spectres du rayonnement solaire moyen incident au sommet de l'atmosphère (courbe noire) et à la surface de la Terre (bleu) [2].

I.3 Cellule Solaire Photovoltaïque :

I.3.1 Définition d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique exposé à la lumière (photons), grâce au courant d'effet photovoltaïque, qui est à l'origine du phénomène, générée de l'électricité. La tension obtenue est fonction de la lumière incidente. Les cellules photovoltaïques fournissent une tension continue [4].

Les cellules photovoltaïques les plus utilisées sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si), mais peu d'autres semi-conducteurs: séléniure de cuivre et d'indium ($CuIn(Se)_2$) ou ($CuInGa(Se)_2$), tellure de cadmium (CdTe), etc...[4]. Ils se présentent généralement sous la forme d'une plaque mince d'environ dix centimètres de large, prise en sandwich entre deux contacts métalliques, d'une épaisseur d'environ un millimètre [4].

Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée [4].

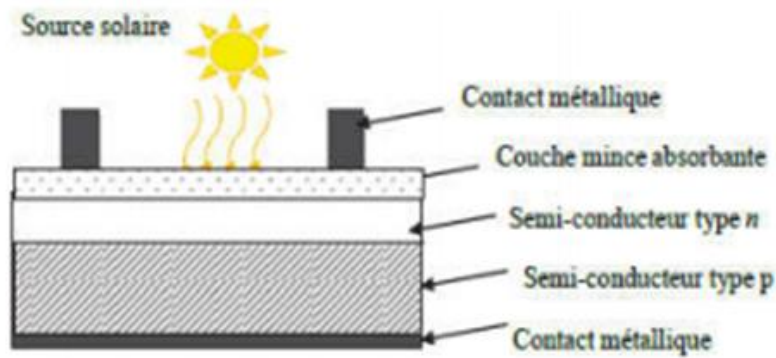


Figure I. 2: Représentation de la structure d'une cellule photovoltaïque simple [5].

I.3.2 Historique :

Le mot « photovoltaïque » vient du mot grec ancien « photo » et vient du nom du physicien italien Alessandro Volta, qui a inventé la batterie en 1800 et l'a nommée d'après l'unité de mesure de tension volt [6]. C'est le physicien français, Alexandre Edmond Becquerel, qui a découvert pour la première fois l'effet photovoltaïque en 1839 en observant l'apparition de la tension générée par la lumière du soleil [6].

Albert Einstein a expliqué le phénomène photovoltaïque en 1912, mais ce n'est qu'en 1954 que des chercheurs des laboratoires Bell aux États-Unis ont mis au point la première cellule photovoltaïque. La première cellule photovoltaïque est en silicium [5].

En 1958, il devient pour la première fois l'objet d'une utilisation spatiale: le satellite artificiel III comme le satellite américain Van Guard est équipé de cellules photovoltaïques [6].

Mais ce n'est qu'au milieu des années 1970 que les cellules solaires ont été utilisées dans les satellites artificiels. Ce n'est que depuis les années 1980, après la deuxième crise pétrolière, que l'intérêt mondial pour l'application au sol des cellules solaires s'est considérablement accru [6]. La baisse régulière du prix de l'énergie qui a suivi cette crise a freiné son développement, mais, comme nous le verrons plus loin, l'énergie photovoltaïque s'est développée et démocratisée dans une large mesure [6]. Elle est considérée comme une des principales énergies alternatives et dites « propres » de demain [6].

Quelques dates:

- ❖ 1839: le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque [4].
- ❖ 1875: Werner Von Siemens publie un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs devant l'Académie des Sciences de Berlin. Mais jusqu'à la

Seconde Guerre mondiale, ce phénomène était encore une découverte anecdotique [4].

- ❖ 1954: Trois chercheurs américains Chapin, Pearson et Prince développent une cellule photovoltaïque à haut rendement car l'industrie aérospatiale naissante cherche de nouvelles solutions pour alimenter ses satellites [7].
- ❖ 1958: Développement d'une batterie avec un rendement de 9%. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires ont été envoyés dans l'espace [7].
- ❖ 1973: La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université du Delaware [7].
- ❖ 1983: La première voiture australienne utilisant l'énergie photovoltaïque a parcouru 4 000 kilomètres [7].
- ❖ 1995: Démarrage du plan de toiture photovoltaïque connecté au réseau, Le Japon et l'Allemagne sont popularisés depuis 2001 [4].

I.3.3 Description :

L'énergie solaire donne une solution alternative aux énergies conventionnelles [2]. Elle est considérée comme une énergie moins coûteuse, propre et respectueuse de l'environnement. Une cellule solaire est un dispositif photovoltaïque conçu pour convertir l'énergie solaire (lumière du soleil) en énergie électrique et fournir efficacement de l'énergie électrique avec une charge appropriée. Les paires électron-trou photo-générées dans la coque de l'absorbeur sont séparées par le gradient de champ électrique généré par la jonction PN avant recombinaison. Il est important que le semi-conducteur sélectionné dans les applications photovoltaïques possèdent de propriétés électriques suffisantes, telles qu'une mobilité élevée, une grande longueur de diffusion et un coefficient d'absorption très élevé [2]. (La figure I.3) montre le mouvement des porteurs de charge libres dans une cellule solaire sur la base d'une seule jonction PN [2].

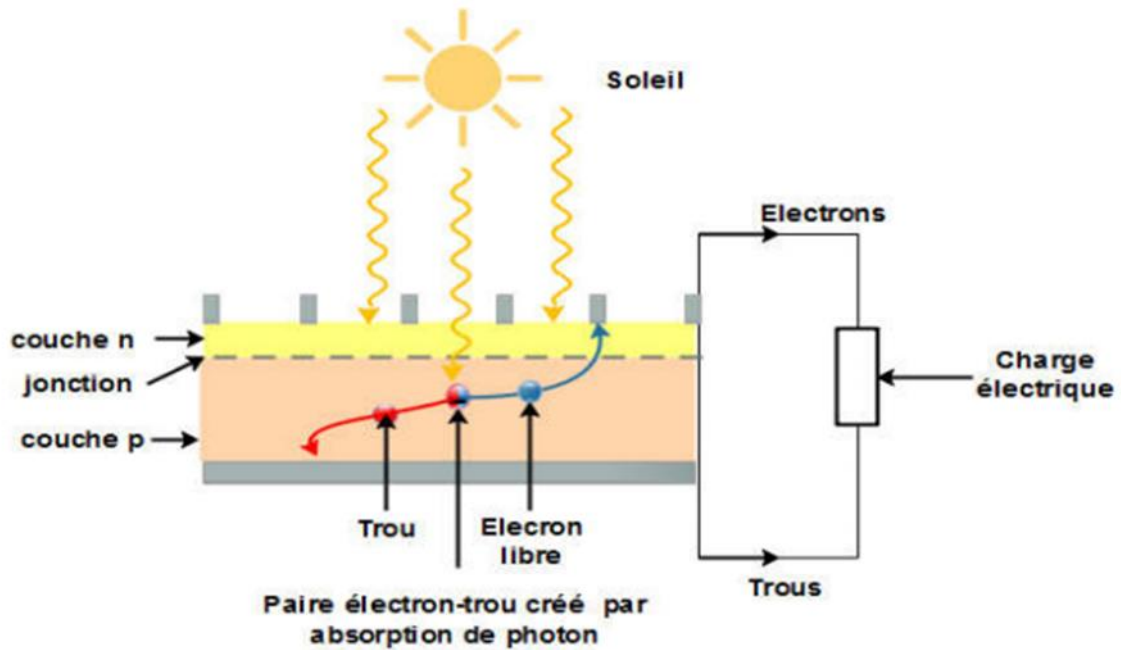


Figure I.3: Mouvement des porteurs de charges libres dans une cellule solaire à base d'une simple jonction PN [2].

I.3.4 Schéma électrique d'une cellule photovoltaïque :

Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque comprend un générateur de courant qui simule l'éclairage et une diode parallèle qui simule une jonction PN [8]. Cependant, le diagramme équivalent réel prend en compte l'effet de résistance parasite causé par la fabrication et est représenté par deux résistances sur le diagramme équivalent [8].

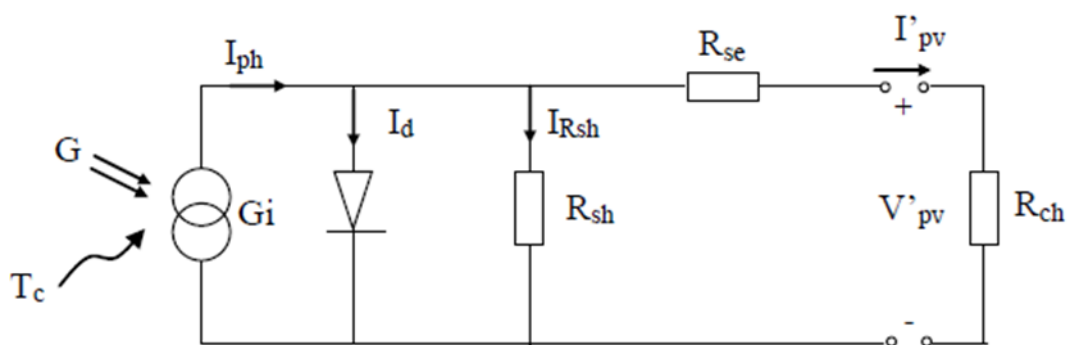


Figure I.4: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque [8]

Avec:

G_i : Source de courant parfaite [8].

R_{sh} : Résistance shunt qui prend en compte les fuites inévitables de courant qui intervient entre les bornes opposées positive et négative d'une cellule [8].

R_{se} : Résistance série qui est due aux différentes résistances électriques que le courant rencontre sur son parcours (résistance de contact) [8].

D : Diode matérialisant le fait que le courant ne circule que dans un seul sens [8].

R_{ch} : Résistance qui impose le point de fonctionnement sur la cellule en fonction de sa caractéristique courant-tension à l'éclairement considéré [8].

I.4 Évolution des technologies photovoltaïques présentes :

Depuis 1976, le National Renewable Energy Laboratory (NREL) des États-Unis tient un tableau montrant la production records de cellules solaires à partir une étude (figure I.5) [9].

Généralement, ces technologies se divisent en deux catégories, qui seront décrites dans les sections suivantes:

- Les technologies solaires à base de matériaux inorganiques.
- Les technologies solaires à base de matériaux organiques.

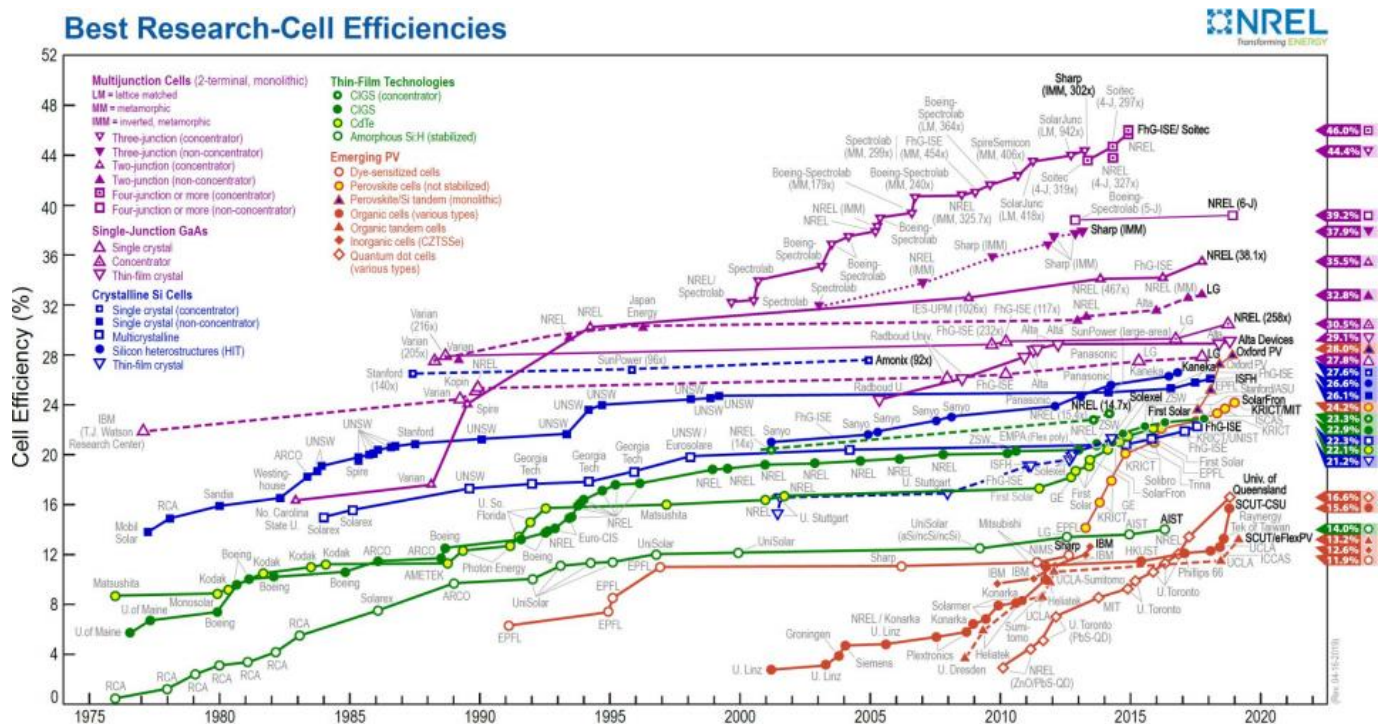


Figure I.5: Tableau récapitulatif des rendements de conversion des principales technologies solaires depuis 1976 [9].

I.4.1 Technologies solaires à base de matériaux inorganiques :

I.4.1.A La première génération : à base de silicium cristallin (mono et poly)

La fabrication de cette cellule est basée sur des plaquettes (feuilles) de silicium cristallin [10]. Ces plaquettes ont été sciées avec des lingots de silicium [10]. Ces lingots sont le résultat d'un processus de purification pour obtenir un matériau contenant 99,99999% de silicium [10]. Les cellules cristallines sont divisées en deux types: monocristallins et polycristallins, selon le type de structure. Ces deux types de batteries proviennent de différents procédés de purification et de durcissement (processus Czochralski (Cz) et processus Siemens) [10]. Les procédés de purification Cz et Siemens ont des structures d'approvisionnement différentes et sont généralement réalisées par des industries différentes [10].

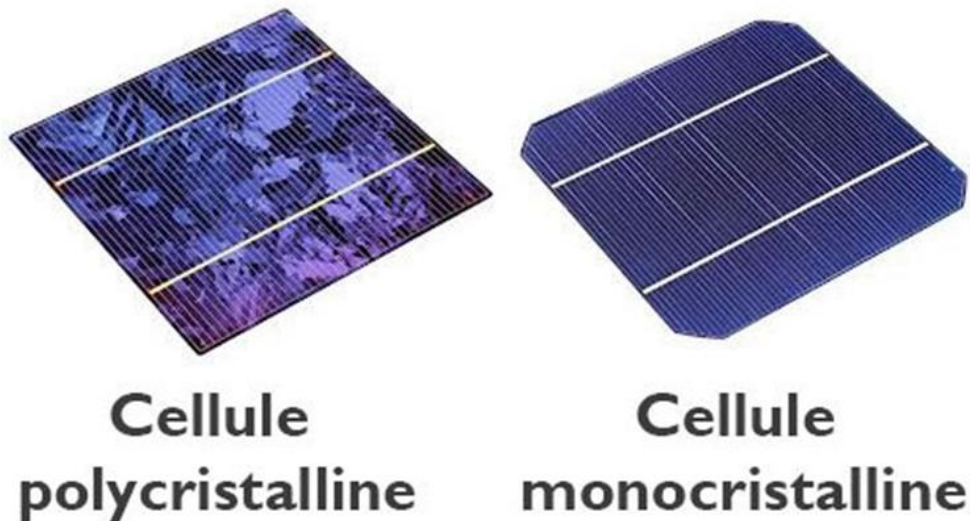


Figure I.6: Représentation cellule mono cristalline et poly cristalline[11]

Les cellules monocristallines se caractérisent par leurs coins repliés et leur aspect uniforme. En raison de l'orientation des différents réseaux cristallins par rapport à la section transversale, la cellule unitaire polycristalline a un aspect plus irisé [10].

En fonction de la structure cristalline du matériau et de la technologie de batterie utilisée, le rendement de ces cellules ont des rendements compris entre 15% et 25%, et elles offrent les prix les plus bas du marché [6]. Ils représentent 89% des cellules existantes [6]. La durée de vie de ces modules photovoltaïques de première génération est d'environ 20 ans [6].

I.4.1.B Deuxième génération : les couches minces

Dans le domaine des couches minces [12], il existe 04 domaines principaux:

I.4.1.B.1 La filière du silicium amorphe (a-Si)

Les cellules solaires en silicium amorphe (a-Si) sont constituées de dépôts de silicium. Ces derniers peuvent être déposés sur différents substrats, tels que le plastique, le verre et même le métal [13]. La cellule solaire est grise. Leur avantage est que le procédé de fabrication est moins coûteux car réalisé à basse température et utilise moins de matière que le silicium cristallin. En fait, le silicium amorphe a un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé que le silicium cristallin. Cela permet de former des batteries avec des couches de l'ordre du micromètre et réduit considérablement les coûts de production. C'est une technologie largement utilisée pour alimenter de petits objets du quotidien, comme les calculatrices ou les montres solaires. Ils ont également l'avantage de travailler dans des conditions de faible luminosité, ce qui leur permet de produire de l'électricité même à l'intérieur de la maison [13].

Par rapport à d'autres technologies, ils présentent les inconvénients d'un faible rendement de conversion (environ 13%) et d'une courte durée de vie des panneaux solaires [13].

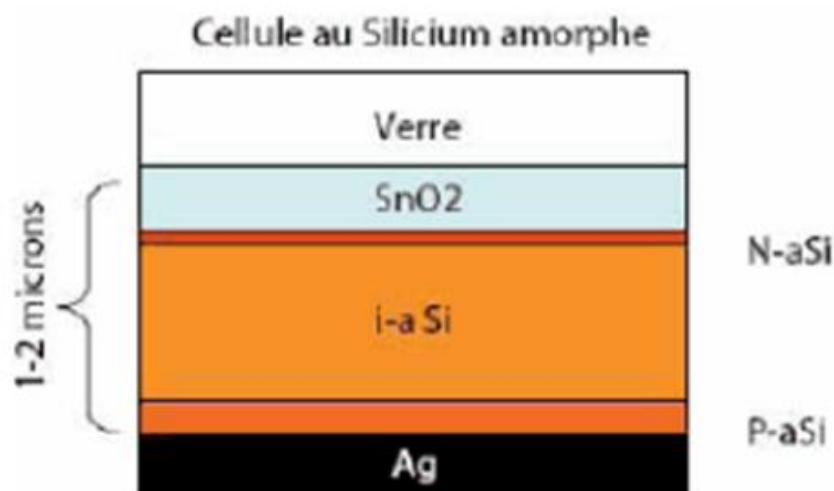


Figure I.7: Cellule photovoltaïque au silicium amorphe [14]

I.4.1.B.2 La filière tellurure de cadmium/sulfure de cadmium (CdTe/CdS):

Du fait de ses meilleures propriétés optiques, c'est-à-dire qu'il existe une bande interdite directe de l'ordre de 1,5 eV et une forte absorption dans tout le spectre solaire, cette approche est l'une des premières approches de recherche (1960) [12]. Dans la couche mince,

la première hétérojonction CdTe/CdS / SnO₂ / verre est apparue en 1964, et le premier module CdS / CdTe est apparu en 1972 [12]. Bien que le taux de rendement dépasse 15%, de graves problèmes persistent, à savoir:

- a) La difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables [12].
- b) L'utilisation de silicate de bore comme substrat (un substrat très coûteux) a permis d'obtenir le meilleur rendement sur la batterie [12].
- c) La diffusion de sodium à partir du verre ne semble pas bénéficier du CdTe, elle a un impact négatif sur la durée de vie des porteurs minoritaires dans les cellules CdTe [12].
- d) La sensibilité de la batterie à la vapeur d'eau [12].
- e) En raison de la présence de cadmium toxique et polluant, il est nocif pour l'environnement [12].

Concrètement, une cellule au CdTe se compose (figure I.8) [15], de haut en bas:

- ❖ D'une vitre protectrice [15].
- ❖ D'une couche conductrice transparente, par exemple faite d'oxyde d'indium-étain (ITO) ou d'oxyde de zinc (ZnO). Elle récolte les charges négatives sur une épaisseur de 0,2 à 0,5 μm [15].
- ❖ De sulfure de cadmium CdS dopé n (épaisseur de 0,06 à 0,2 μm) [15].
- ❖ De tellure de cadmium dopé p (épaisseur de 2 à 8 μm) [15].
- ❖ De la couche conductrice inférieure métallique. Elle est parfois fabriquée à partir d'une pâte de carbone enrichie en cuivre [15].
- ❖ Du substrat, dont la nature peut varier selon les propriétés désirées (souple ou rigide) [15].

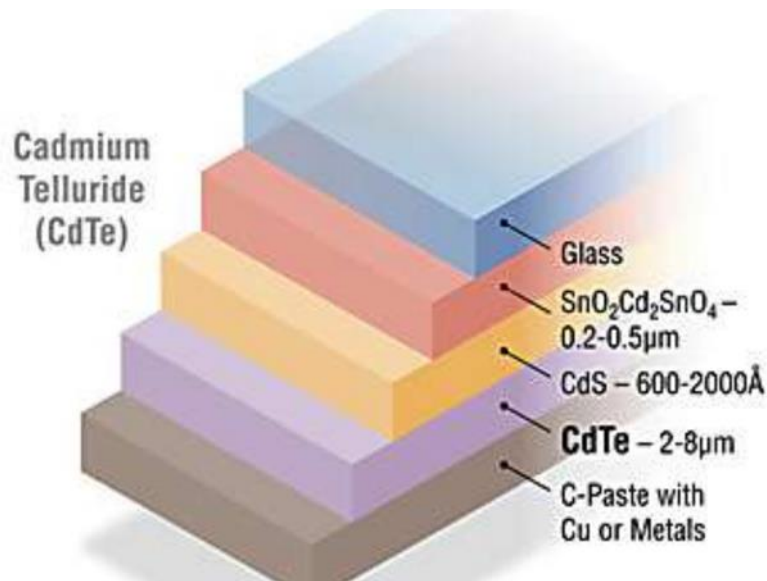


Figure I.8: Structure d'une cellule CdTe [15].

I.4.1.B.3. La filière di-Séléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS):

Le di-séléniure de cuivre-indium CuInSe_2 dans la structure chalcopyrite est un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques. En raison de ses caractéristiques, notamment son coefficient d'absorption donne presque le même seuil que celui du c-Si mais il est 100 à 1000 fois plus fort dans la gamme 1,1 à 2,6 eV, ce qui permet une épaisseur d'absorbeur de 1 à 2 μm , la longueur de diffusion des porteurs minoritaires particulièrement liées aux applications photovoltaïques, et surtout la tolérance aux défauts qui permet une production à très grande échelle. Cela permet d'utiliser ce type de semi-conducteur comme matériau de base pour la fabrication de composants électroniques pour répondre à des besoins industriels spécifiques [16]. Dans sa configuration la plus courante, une cellule CIGS est constituée d'une pile de plusieurs matériaux minces dans des couches envoyées successivement dans un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre sodocalcique (Soda-Lime Glass, SLG). La figure I. 9 affiche la structure standard de cellulaire à base de CIGS [16].

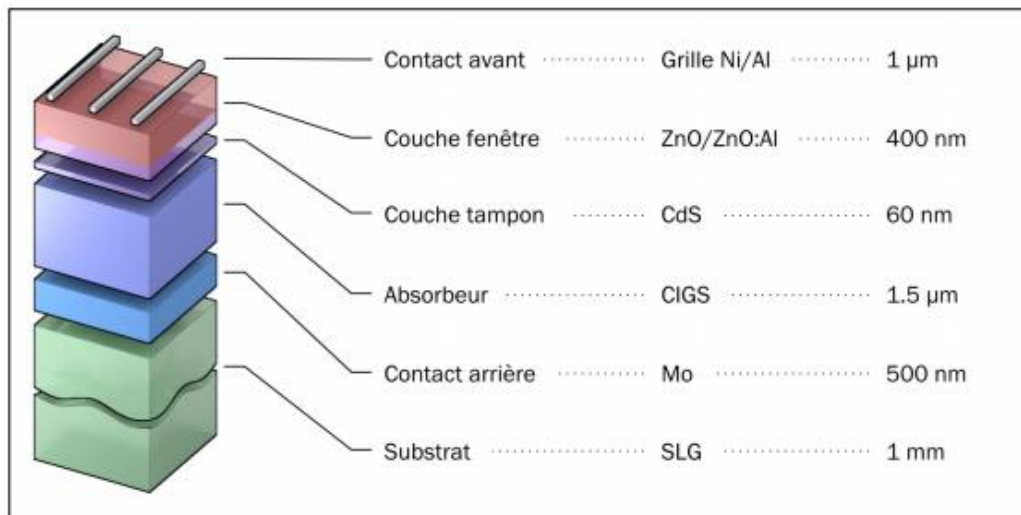


Figure I.9: Structure standard d'une cellule à base de CIGS [16].

I.4.1.B.4 CZTSSe :

D'un point de vue technique, les modules à couches minces disponibles dans le commerce souffrent actuellement d'un faible rendement tels que: a-Si, d'une pénurie de matières premières telles que Te dans le cas du CdTe et dans le cas de la technologie CIGS, ou d'une toxicité matérielle telle que le Cd dans du CdTe [2]. Dans ce contexte, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ communément (CZTSSe) apparaît comme un matériau très attractif et à fort potentiel, utilisé comme absorbeur de chalcogénure dans les cellules solaires couches minces, du fait qu'il est fabriqué à partir de matériaux non toxique (dans le cas d'un composé pur à base de soufre, sans sélénium), des matières premières abondantes en terres et à faible coût, et qui présente un potentiel de rendement élevé dans un avenir proche [2]. Les travaux menés pour développer ces matériaux quaternaires ont pu améliorer son rendement de 0.66%, jusqu'au 12.6% en utilisant plusieurs procédés de fabrication, par voie humide, par évaporation et par pulvérisation [2].

I.4.2 Troisième génération :

I.4.2.C Technologies solaires à base de matériaux organiques :

La troisième génération est née dans les années 1980 et intègre une technologie basée sur des matières organiques [9]. La technologie est encore au stade de développement et tente de combiner une production à faible coût de matériaux abondants avec des rendements élevés. Pour des raisons chimiques, les matières organiques sont bon marché et disponibles en

grandes quantités. Les propriétés de ces matériaux peuvent être modifiées en fonction de l'application et de la conception choisie. Par rapport aux panneaux inorganiques, c'est un avantage absolu [9].

Nous pouvons diviser ces nouvelles technologies en trois grandes familles:

- o Les cellules solaires à hétérojonction volumique.
- o Les cellules solaires à colorant.
- o Les cellules solaires à base d'absorbeurs pérovskites.

I.4.2.C.1 Les cellules solaires à hétérojonction volumique :

Ici, l'effet photoélectrique est produit par le transfert d'électrons induit par la lumière des molécules donneuses vers les molécules accepteuse (comme le fullerène (C_{60})) (figure I.10), et ces molécules sont contenues dans une seule couche active [17].

Dans la structure à hétérojonction volumique, la multiplication de l'interface entre le donneur et l'accepteur permet de dissocier les excitons dans tout le volume de la couche active, tandis que dans le cas de la structure à double couche, une interface à un seul plan se situe entre le donneur et l'accepteur. Le principal avantage de l'utilisation d'un mélange est d'augmenter la surface de contact entre le donneur et l'accepteur. L'utilisation d'un film mince composé d'un mélange donneur / accepteur en volume peut améliorer significativement les performances des cellules photovoltaïques organiques [17].

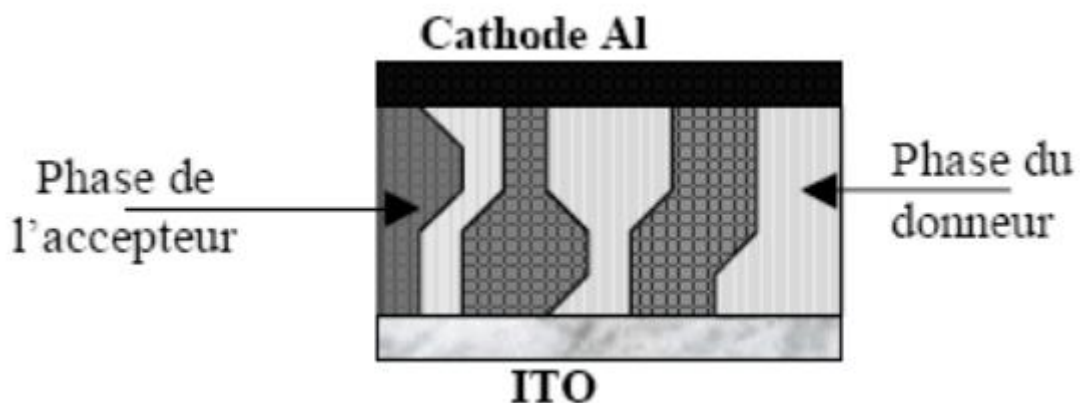


Figure I.10: Schématisation d'une structure à hétérojonction dans le volume [17]

I.4.2.C.2 Les cellules solaires à colorant :

Les cellules solaires à colorant sont constituées d'oxydes semi-conducteurs poreux, qui sont sensibilisés par des colorants et déposés sur du verre conducteur transparent (figure I.11) [18].

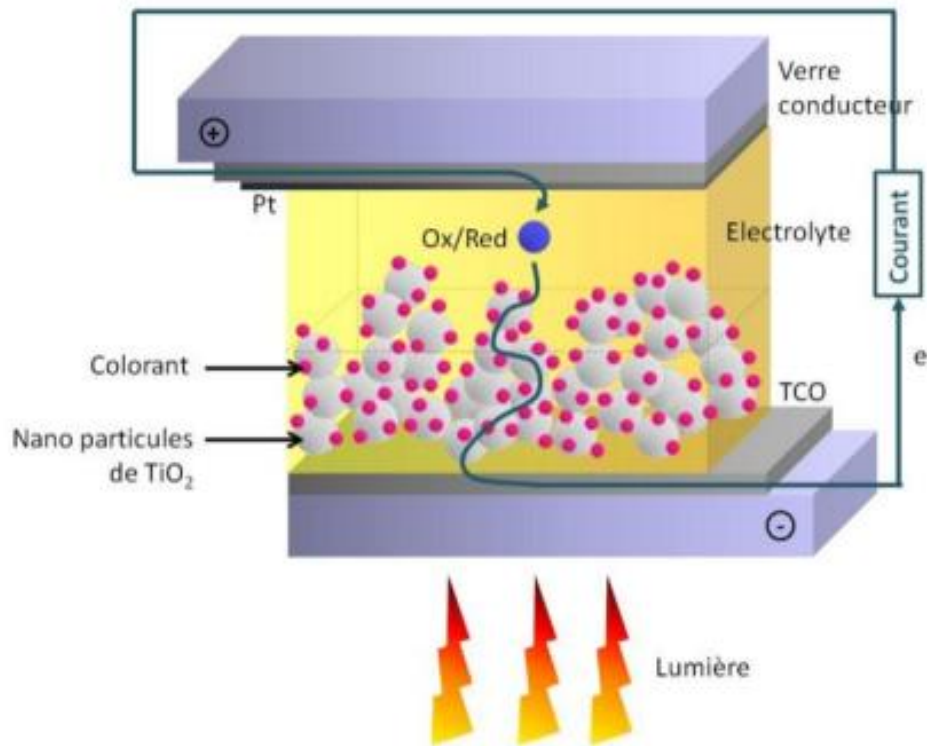


Figure I.11: Structure d'une cellule solaire à colorant [18]

Cette structure offre des coûts de production intéressants, mais nécessite l'utilisation d'additifs sous forme de colorants [19]. Le colorant aura un but bien précis: générer des électrons dont l'énergie est au moins égale à l'énergie de la bande de conduction de l'accepteur d'électrons, qui est un matériau semi-conducteur (oxyde de titane) [19].

Pour produire l'effet photovoltaïque, les photons doivent transférer les électrons du matériau de la bande de valence vers la bande de conduction. De plus, les électrons ainsi libérés doivent se déplacer dans un seul sens: on utilise donc un semi-conducteur fixé sur l'anode [19].

I.4.2.C.3 Les cellules solaires à base d'absorbteurs pérovskites :

À l'heure actuelle, il est impossible de ne pas mentionner les cellules solaires à base de pérovskite, car le « phénomène » est si important [9]. Ces batteries sont basées sur un matériau hybride inorganique / organique, qui est défini comme une « pérovskite » par sa structure cristalline [9]. Sa formule générale est ABX_3 [9].

Où:

A est un cation organique (généralement méthylammonium ou formamidinium) [9].

B est un cation divalent (Pb^{2+} ou Sn^{2+}) [9].

X est un anion halogénure (I^- , Br^- ou Cl^-) (figure I.12) [9].

Ces cellules sont relativement aisées à fabriquer (phase liquide ou par évaporation sous vide) [9]. Les matériaux de base sont bon marché et disponibles en grandes quantités [10]. Le coefficient d'absorption des cristaux de pérovskite est supérieur à celui des technologies inorganiques (Si, CIGS, CdTe ...), et on peut réduire l'épaisseur de la couche active à 300 nm [9].

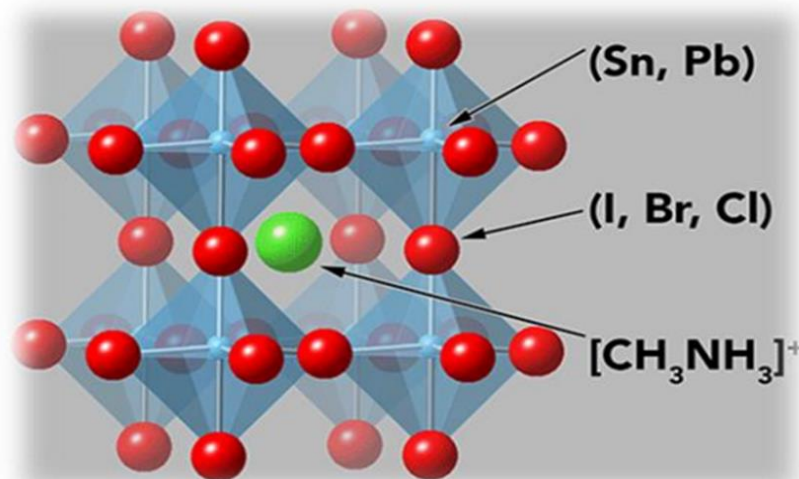


Figure I.12: Structure cristalline d'une pérovskite à base de méthylammonium de plomb [9].

I.5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

I.5.1 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque inorganique :

Afin d'obtenir une conversion photoélectrique efficace, le matériau sélectionné doit répondre aux conditions suivantes:

- Premièrement, ils doivent absorber les photons du rayonnement solaire incident [20].
- Des charges libres doivent être créées dans ces matériaux [20].
- Ensuite, ces charges doivent atteindre l'électrode, ce qui suppose une mobilité des porteurs suffisamment élevée liée à une collecte efficace des charges [20].

I.5.1.A L'absorption optique des semi-conducteurs inorganiques :

Lorsque le flux solaire pénètre dans le semi-conducteur inorganique, une partie du rayonnement est réfléchi, l'autre partie est absorbée et le composant final traverse la couche

de matériau sans être absorbé [20]. Les propriétés optiques des solides dépendent du diagramme de bande d'énergie classique tracé dans l'espace k réciproque [20].

Pour le cas d'incidence quasi normale sur la surface de séparation entre les deux milieux 1 et 2, le coefficient de réflexion, ou la fraction de l'intensité lumineuse réfléchi est donnée par la formule de Fresnel, si le premier milieu est le vide:

$$R = \left[\frac{n - 1}{n + 1} \right]^2 = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1} \right]^2 \tag{I.1}$$

Avec :

n : étant l'indice de réfraction.

ϵ_r : la constante diélectrique relative.

Pour tous les semi-conducteurs inorganiques, n varie entre 3 et 4, donc environ 30% du rayonnement incident est réfléchi [20].

Pour l'absorption de la lumière, la caractéristique importante du matériau est son gap. [21]. C'est la différence entre la valeur maximale de la bande de valence du matériau et la valeur minimale de la bande de conduction. Supposons que la bande de valence soit complètement occupée par les électrons et que la bande de conduction soit complètement vide [21].

Il existe deux types de gap: le gap direct et le gap indirect (figure I.13) [21].

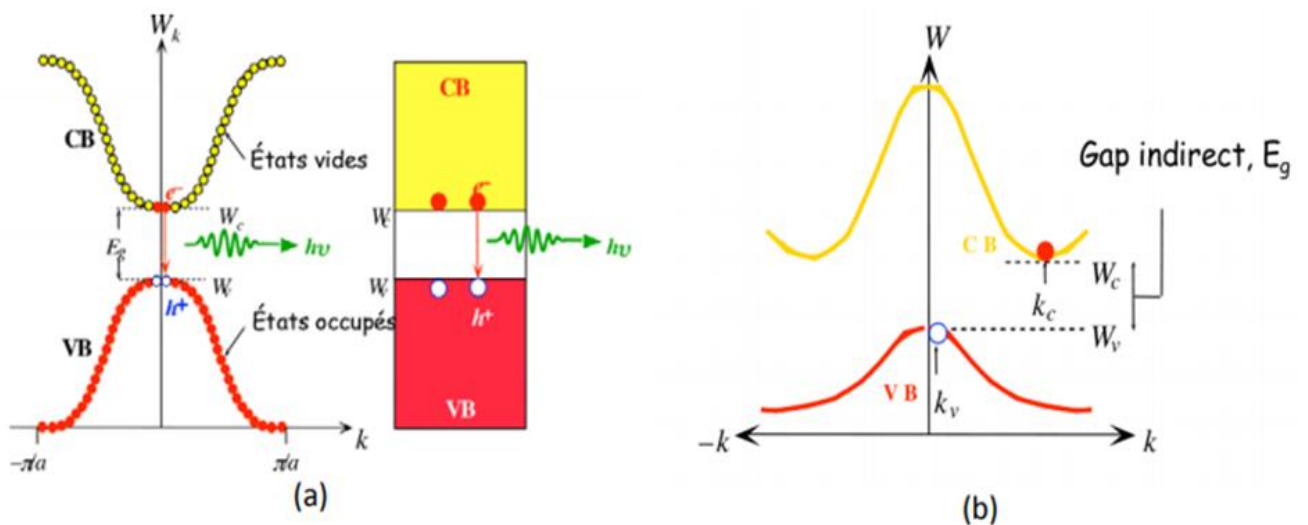


Figure I.13: Représentations schématiques du gap direct (a) et du gap indirect (b) [21].

L'absorption de photons dans un solide à gap direct est très possible (figure I.14a), car cette transition électronique n'est liée qu'à deux particules: électron-photon [20]. Lors de la transition entre la bande de valence et la bande de conduction, les photons conservent l'énergie. Cette structure de bande directe correspond au GaAs, au CdTe et à d'autres matériaux [20].

Dans le cas du diagramme des gap indirects (figure I.14b), la troisième particule entre en jeu. Il est lié à la vibration du réseau et est appelé le "phonon" d'énergie Ω [20]. Son intervention dans le processus d'absorption conduit à une diminution de la probabilité d'absorption près du seuil, conduisant ainsi au "front d'absorption", qui n'est pas aussi raide que le front d'absorption qui caractérise une transition directe. Cette structure de bande indirecte convient aux matériaux tels que le silicium, le germanium... [20].

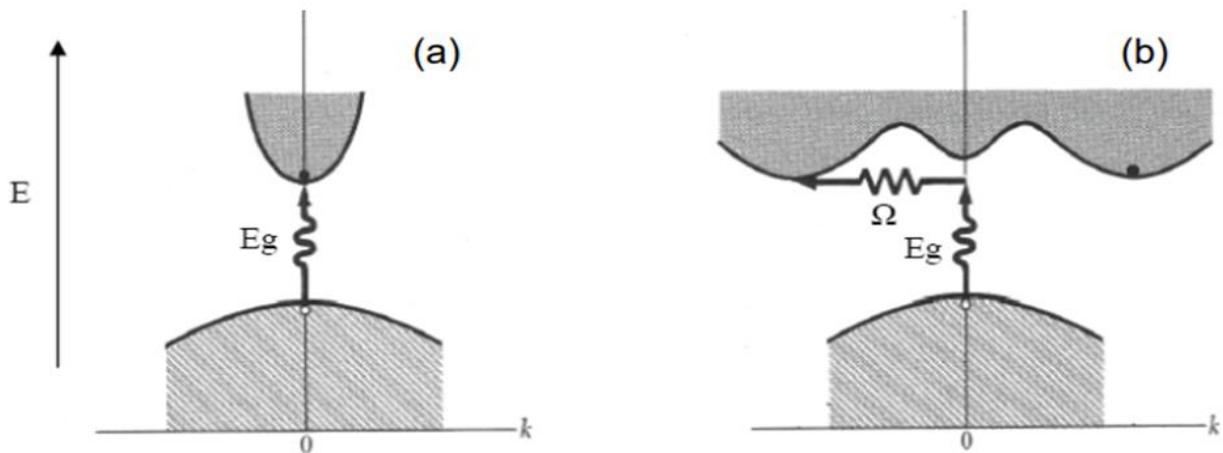


Figure I.14: Diagramme de bandes d'énergie dans l'espace des k d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b). Le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction nécessite l'énergie E_g dans le premier cas et l'énergie $E_g + \Omega$ pour les transitions indirectes [20].

I.5.1.B Créations des charges ; Les excitons :

Lorsque des photons d'énergie supérieure à E_g (pour les semi-conducteurs ayant un gap direct) ou à $E_g + \Omega$ (pour les semi-conducteurs ayant un gap indirect), est absorbé par le semi-conducteur, une paire électron-trou est créée. Les charges électriques (électron et trou) sont maintenues reliées par la force de Coulomb et forment un ensemble, appelé "excitons" [20]. Afin de générer un courant électrique, les excitons doivent être décomposés en électrons et trous libres avant que les deux éléments ne se recombinent. Il existe deux principaux types de réorganisation [20]. Le premier est dû à une émission spontanée (recombinaison de

radiative) due à des processus naturels [20]. Le deuxième mécanisme est dû à la recombinaison des pièges, qui peuvent être des impuretés et des défauts dans le matériau. Ces impuretés introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite, formant ainsi un centre de recombinaison [20].

I.5.1.C Mobilité et collecte des porteurs de charges :

Une fois que la paire électron-trou se dissocie, la charge libre doit se diffuser vers l'électrode. La mobilité des porteurs de charge définit la capacité de ces électrons ou trous à se déplacer dans le matériau, elle s'exprime en $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [20]. Son expression générale est donnée par la relation suivante:

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

Avec:

t_c : Le temps entre deux collisions du porteur avec les atomes du cristal ou des impuretés.

m : la masse effective du porteur de charge (électron ou trou).

Le dispositif de collecte nécessite un champ électrique puissant pour séparer les paires électron-trou. Il peut être créé en juxtaposant un semi-conducteur en contact étroit avec un métal (barrière Schottky) ou un autre semi-conducteur. Dans ce dernier cas, le semi-conducteur peut être le même matériau, mais avec des méthodes de dopage différentes (homojonction), ou des matériaux différents (hétérojonction) [20].

I.5.2 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique :

Les processus physiques dans ces matériaux organiques, tels que l'absorption de la lumière ou la séparation des charges, sont très différents des processus physiques reconnus dans les matériaux inorganiques [22]. En effet, la faible constante diélectrique (≈ 4) de ces matériaux empêche la séparation des charges [22]. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un mélange de deux matériaux qui ont des niveaux d'énergie électroniques disposés en hétérojonction de type II pour favoriser la séparation des charges à l'interface entre ces matériaux [22].

L'hétérojonction volumique est donc un mélange donneur-accepteur avec une certaine séparation de phase, formant deux réseaux qui s'interpénètrent, formant la couche active du

dispositif photovoltaïque. Les matériaux des donneurs et des accepteurs sont distribués dans divers domaines [22].

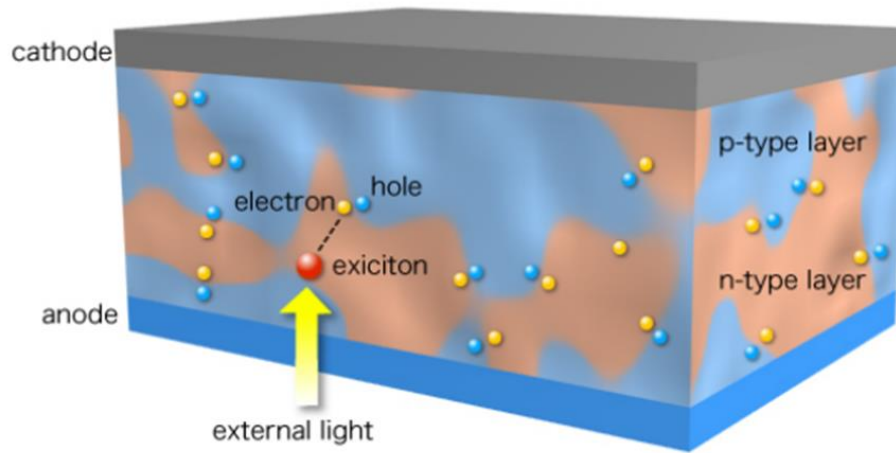


Figure I.15: Illustration d'une cellule solaire à hétérojonction volumique [22]

I.6 Paramètres des cellules photovoltaïques :

I.6.1 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque :

Le courant délivré par la cellule photovoltaïque éclairée à la charge s'écrit:

$$I(V) = I_{ph} - I_{obsc} \tag{I.3}$$

Avec:

I_{obsc} : courant d'obscurité.

Pour une cellule photovoltaïque idéale, la formule (I.3) peut être exprimée sous la forme suivante:

$$I(V) = I_{cc} - I_s(\exp(q \times V/A \times k \times T_j) - 1) \tag{I.4}$$

Avec :

I_{cc} : Courant de court-circuit.

I_s : le courant de saturation de la diode (A).

k : la constante de Boltzmann est égale à $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

A : le facteur d'idéalité de la diode.

T_j : La température de jonction (°C).

q : La charge de l'électron ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$).

Il existe deux courants opposés dans les cellules photovoltaïques: le courant d'éclairage et le courant de diode appelé courant d'obscurité, qui est causé par la polarisation des composants (figure I.16) [23].

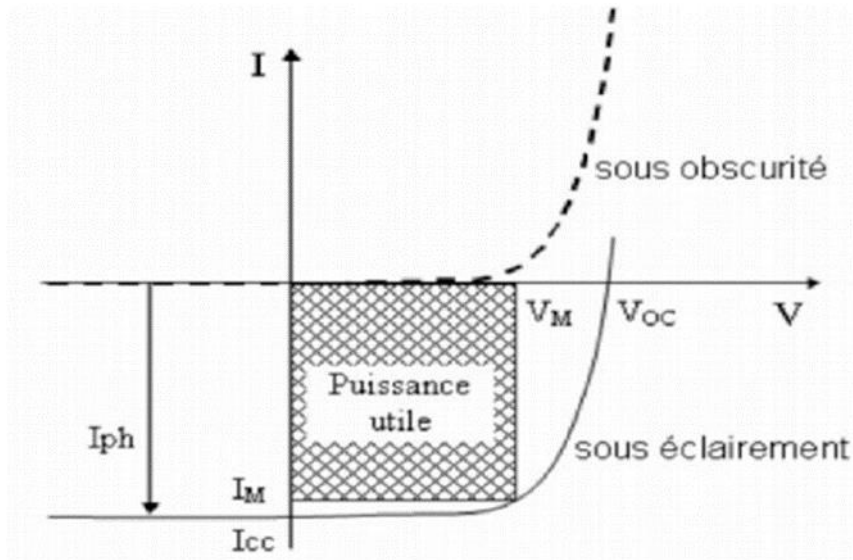


Figure I.16: Caractéristique $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque [23].

I.6.2 Facteur de forme FF :

C'est un paramètre important, son utilisation est basée sur la caractéristique $I(V)$ pour limiter la qualité de la batterie ou du générateur photovoltaïque, et il représente également le rapport entre la puissance maximale que la batterie peut fournir le maximum P_{max} et la puissance formée par P_{max} . Rectangle $(I_{CC} \times V_{OC})$ [23].

Lorsque la puissance disponible est importante, ce facteur est important [23]. La meilleure batterie est de compromettre autant que possible la technologie pour atteindre l'objectif de caractéristiques idéales [23]. Il est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{CC}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{OC} \times I_{CC}} \tag{I.5}$$

Avec :

P_{max} : La puissance maximale (W).

I_m : Le courant à la puissance maximal de fonctionnement de la cellule photovoltaïque (A).

V_m : La tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque (V).

I.6.3 Le rendement η :

L'efficacité η de la cellule PV représente l'efficacité de conversion en puissance [17]. Il est défini comme le rapport de la puissance maximale délivrée par la batterie à la puissance lumineuse incidente P_{in} [17].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i \times S} = \frac{FF \times V_{OC} \times I_{CC}}{P_i \times S} \quad (I.6)$$

Avec :

P_i : La puissance d'éclairement reçue par unité de surface (W).

S : la surface de la cellule photovoltaïque (m²).

En augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert peuvent améliorer l'efficacité. L'efficacité de conversion est un paramètre essentiel. En effet, les performances de la batterie ne peuvent être évaluées qu'en connaissant sa valeur [17].

I.7 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque :

I.7.1 Avantages :

- Fiabilité élevée, la plupart des fabricants offrent une garantie de 25 ans pour ces modules [24].
- Il n'a pas de pièces mobiles, il est donc particulièrement adapté aux zones reculées. C'est pourquoi il est utilisé sur les engins spatiaux [24].
- La nature modulaire des panneaux photovoltaïques permet à des composants simples et adaptables de répondre à divers besoins énergétiques. La taille du système peut être adaptée aux applications de puissance allant des milliwatts aux mégawatts [24].
- En raison d'une maintenance réduite, ses coûts d'exploitation sont très faibles et ne nécessitent pas de carburant, de transport ou de personnel hautement professionnel [24].
- La technologie photovoltaïque a une qualité écologique, car le produit final est sans pollution, silencieux, presque sans déchets, sans cordon d'alimentation supplémentaire et sans odeur [24].

I.7.2 Inconvénients :

- La fabrication de panneaux photovoltaïques fait appel à une haute technologie, nécessite beaucoup de recherche et développement, et donc nécessite des investissements coûteux [8].
- Le rendement des panneaux photovoltaïques est encore très faible [8].
- Pour l'installation à domicile, un système de sauvegarde (batterie) est nécessaire [8].
- Le coût d'investissement des installations photovoltaïques est très élevé [8].

I.8 Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de donner une description des cellules solaires photovoltaïques et leur évolution, en décrivant leurs paramètres et caractéristiques.

Références Bibliographiques

- [1] BOUKHERS, Djamil. Optimisation d'un système d'énergie photovoltaïque. Application au pompage. 2007. Université Mentouri de Constantine.
- [2] KANOUN, Ahmed-Ali. *Etude théorique et prédictive des nouveaux matériaux pour conception des cellules solaires et applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat. 16-02-2020. Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [3] BERREZZOUG, Hanane. Principe de fonctionnement et mesure des caractéristiques d'une cellule photovoltaïque. Mémoire de master. 09-06-2016. Université Dr Moulay Tahar de Saida.
- [4] "L'énergie photovoltaïque et les cellules solaires". Available: https://nanopdf.com/download/chapitre-i-lenergie-photovoltaque-et-les-cellules-solaires_pdf
- [5] DJEDID, Meriem et HEBBIR, Nacer. Etude expérimentale de l'influence de la température et l'éclairement sur le rendement d'une cellule PV. 2019. Université Larbi Ben M'hidi.
- [6] BENRABBAH, Rafik. *Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque: dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD: mesure de la pureté du silicium à l'état solide (20° C) et liquide (1414° C) par LIBS*. 2015. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [7] "Production d'énergie électrique: Energie_solaire_photovoltaïque". Available: https://www.doc-developpement-durable.org/file/Energie/Solaire-photovolta%C3%AFque/Energie_solaire_photovoltaique.pdf.
- [8] SOFIA, BELAID LALOUNI. Cours Energie Solaire Photovoltaïque. *Année universitaire 2014, 2015. Université A. MIRA de BEJAIA*.
- [9] AUMAITRE, Cyril. *Synthèse et études de matériaux organiques absorbeurs visible-proche infrarouge pour la réalisation de cellules solaires hybrides*. 2017. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.
- [10] "Infos Fiches-Energie: Le Photovoltaïque-Module3-Fonctionnement et Technologies, Novembre 2010." Available: <https://document.environnement.brussels>.
- [11] "http://www.solar-kit.com/Panneau-solaire-polycristallin-ou-monocristallin."
- [12] BOURAIOU, Assia. Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition. 2009. Université Mentouri-Constantine.

- [13] ADAINE, Abdoulwahab. *Optimisation numérique de cellules solaires à très haut rendement à base d'InGaN*. 2018. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [14] "Impression des cellules solaires photovoltaïques." Available: <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2010/impression-photovoltaïque.htm>.
- [15] " <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires-1688/page/10/>."
- [16] CHADEL, ASMA. *Optimisation et simulation numérique du profil de la couche absorbante et des différentes couches des cellules photovoltaïques à base de CIGS*. 2011. Thèse de doctorat. 23-10-2018. Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [17] RADBEH, Roshanak. *Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones*. 2008. Thèse de doctorat. Université Limoges.
- [18] MAGNE, Constance. *Optimisation de couches d'oxyde nano-structurées pour applications aux cellules solaires à colorant*. 2012. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [19] CASSORE, Fabien, ORLANDI, Guillaume, et MAXIME, R. A. U. CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À COLORANT.
- [20] NAVARRO, José Miguel. *Cellules photovoltaïques organiques transparentes dans le visible*. 2008. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [21] MAMBRINI, Thomas. *Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies*. 2014. Thèse de doctorat. Paris 11.
- [22] PROVENCHER, Françoise. *Dynamique de séparation de charges à l'hétérojonction de semi-conducteurs organiques*. 2014. Université de Montréal.
- [23] AHLAM, BAADJI et IMANE, CHERGUI. *Extraction des Paramètres du Module Photovoltaïque*. 2019. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf-M'Sila.
- [24] ABDESLEM, MECHERI et SANDALI, ABD ELAZIZ. *Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base d'hétérojonction: a-Si: H (n)/c-Si (p)*. *Mémoire de master, Université Kasdi Merbah de Ouargla*, 2015.

**CHAPITRE II : L'ÉTAT DE L'ART DES
PÉROVSKITES HYBRIDES
ORGANIKUES-INORGANIKUES**

II.1 Introduction :

Au cours des dernières années, le monde de la recherche a connu l'émergence d'une nouvelle classe de semi-conducteurs « pérovskites hybrides organiques-inorganiques ». Les pérovskites halogénées ont su devenir des candidats prometteurs pour le photovoltaïque. Du fait de propriétés typiques, il est possible pour une cellule pérovskite, de se rapprocher des rendements de conversion des cellules silicium. Ce chapitre fait l'objet d'une étude sur pérovskites hybrides organiques et inorganiques, on commence par des généralités sur les pérovskites, ainsi que les pérovskites halogénées hybrides une nouvelle classe de semi-conducteur, ensuite les principes de fonctionnement de la cellule solaire à pérovskite, ainsi que l'évolution de la pérovskite à cations mixtes. On termine par les avantages des pérovskites hybrides.

II.2 Généralités sur les pérovskites :

II.2.1 Historique :

L'origine de la « pérovskite » remonte aux années 1830, lorsque Gustav Rose (Gustav Rose) découvrit pour la première fois le titanate de calcium (CaTiO_3) et le standardisa en l'honneur du minéralogiste russe L.A. Perovski [1].

Depuis lors, la définition de la pérovskite a été étendue pour inclure des composés avec une structure cristalline similaire à CaTiO_3 [1].

Parmi ces composés, une famille de pérovskites hybrides organiques-inorganiques apparaît, qui comprend principalement deux sous-familles: la pérovskite 2D et la pérovskite 3D [2].

Depuis les années 1990, le cristal de pérovskite hybride bidimensionnel a suscité l'intérêt des chercheurs en raison de ses caractéristiques d'émission très intéressantes, et est devenu un candidat prometteur pour la réalisation de divers dispositifs optoélectroniques (comme l'OLED (Organic Light Emitting Diodes) et OFETs (Organic Field Effect Transistors)) [2]. Ces dernières années, la mobilité des porteurs de chaque couche dans les OFETs a fortement augmenté de 10^{-4} à $1 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ (par rapport aux cellules de silicium amorphe) [3].

Depuis 2012, les pérovskites hybrides 3D, en particulier les composés de formule chimique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, sont devenus des absorbants très prometteurs pour les cellules solaires, et ils ont montré des performances exceptionnelles en peu de temps [2].

Par conséquent, les cellules à base de pérovskite hybrides aux halogénures ont été introduites dans la charte d'efficacité des cellules solaires du NREL (National Renewable Energy Laboratory) en tant qu'industrie photovoltaïque émergente: plusieurs points qu'elles représentent sont liés par rapport à cela, elle a un taux de croissance très rapide. Le dernier point montre que la meilleure efficacité de la certification récente est de 22,1% [2]. Ce progrès impressionnant de courte durée est un phénomène sans précédent et révolutionne la recherche sur les cellules solaires [2].

II.2.2 Description de la structure :

Le terme pérovskite a été généralisé à la famille des composés présentant la même structure [4]. Deux formules générales sont distinguées :

- ❖ ABX_3 avec A représentant le cation le plus gros, B le plus petit et X étant l'anion.
- ❖ $M^cXM^f_3$, X représentant alors l'atome interstitiel et M^c , M^f_3 des atomes métalliques.

Des deux classes, le composé ABX_3 est le plus répandu et notre intérêt se portera plus spécifiquement sur les pérovskites de formule ABX_3 (figure II.1) [4].

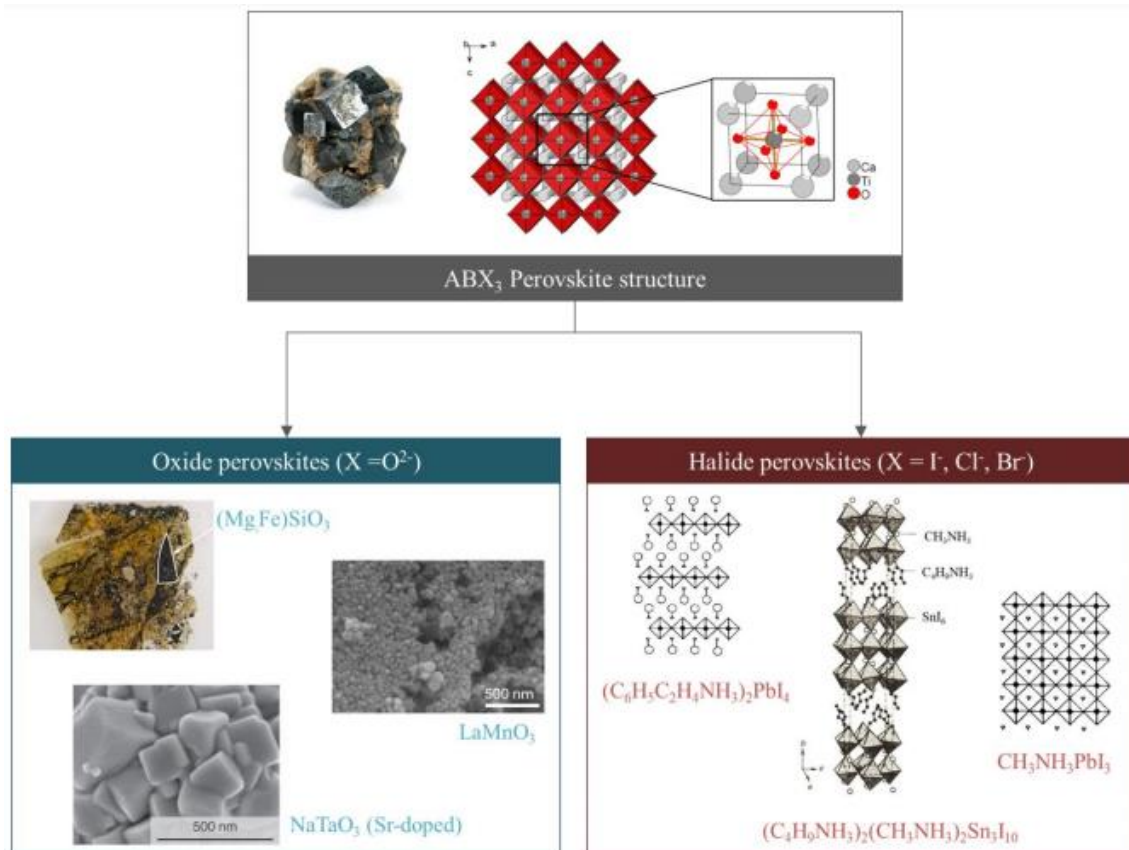


Figure II. 1: Arbre généalogique de la pérovskite [5].

La pérovskite idéale ABX_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [6]. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B se trouve dans un environnement octaédrique. Les octaèdres sont reliés entre eux par des sommets, le cation A se trouvant au centre de polyèdres de 12 atomes X et reliés entre eux par des faces carrées, où la valence des cations A est comprise entre +1 et +3, et la valence des cations B entre +3 et +6 [6]. Dans le cas de la symétrie cubique, les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations B au milieu du cube et les atomes X au centre des faces. Par conséquent, la structure pérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres BX_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A [6].

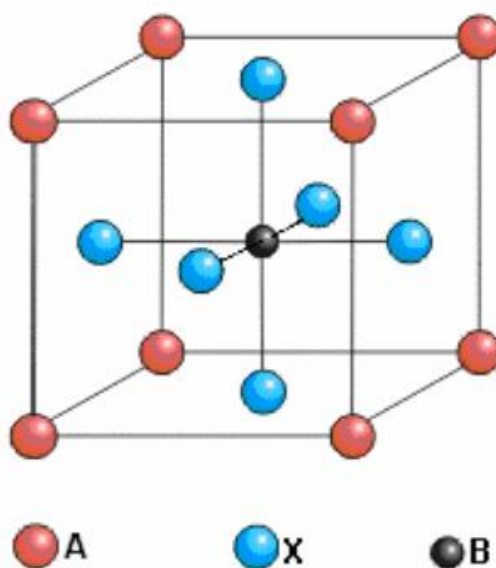


Figure II. 2: Structure pérovskite ABX_3 [6].

Les pérovskites sont formées d'un élément appartenant aux métaux transitionnels représenté sur la figure II.3 (sphères grises) entouré de six atomes X (sphères rouges) [6]. Au centre se trouve un métal alcalino monovalent (sphère violette) [6].

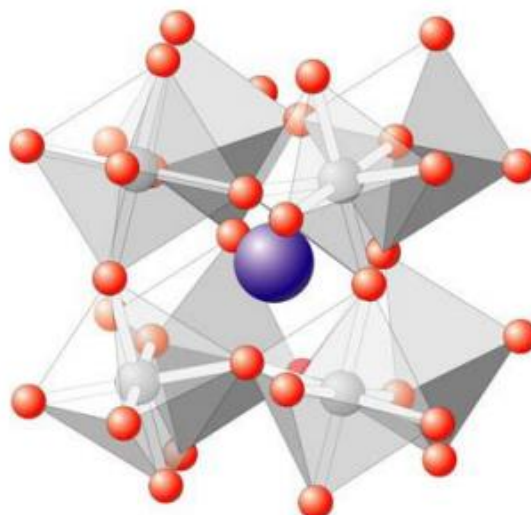


Figure II. 3: Structure pérovskite [6].

II.2.3 Critères de stabilité de la structure :

La stabilité de la structure est déterminée intuitivement par des considérations d'espace. Au préalable, Goldschmidt a proposé une condition de stabilité, qui définit la taille maximale du cation A par un facteur de tolérance t ou un facteur de Goldschmidt [7].

II.2.3.1 Facteur de Goldschmidt :

Goldschmidt a utilisé des critères géométriques pour étudier la stabilité de la structure pérovskite. En effet, ces structures sont soumises à des conditions bien définies entre les tailles de rayon des atomes A, B et X [7]. Par conséquent, le facteur de tolérance est défini par la relation suivante:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} \times (r_B + r_X)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2} \times (d_{B-X})} \quad (\text{II.1})$$

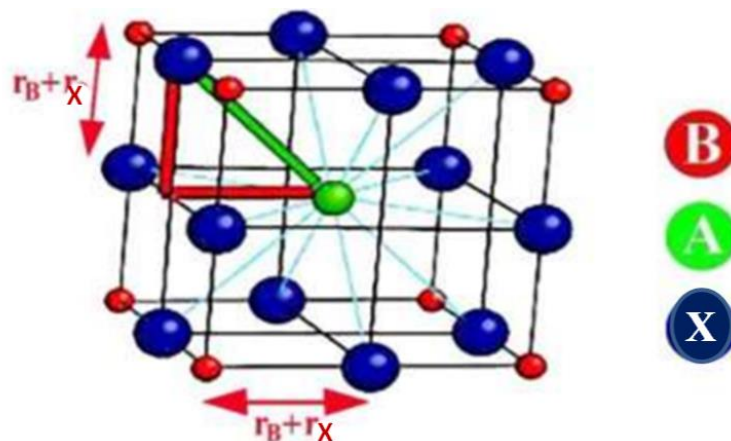


Figure II. 4: Maille de la Pérovskite simple ABX_3 [8]

Où: r_A , r_B et r_0 sont respectivement les rayons ioniques des cations A (en coordinance 12), B (en coordinance 6) et de l'ion X (voir la figure II.4) [8].

Cette relation (II.1) a des caractéristiques très générales et s'applique aux pérovskites simples ou doubles. Selon cette norme, lorsque la valeur du coefficient de tolérance (t) est comprise entre $0,75 \leq t \leq 1,06$, le matériau sera stable dans la structure pérovskite [9].

Lorsque le coefficient de tolérance est dans la plage de $0,75 \leq t \leq 0,95$, la structure aura une distorsion orthogonale, lorsqu'elle est dans la plage de $0,95 \leq t \leq 0,99$, la structure sera en losange [9]. Enfin, pour $0,99 \leq t \leq 1,06$, la structure sera cubique [9].

II.3 Les pérovskites halogénées hybrides une nouvelle classe de semi-conducteur

II.3.1 Les applications de pérovskite :

La pérovskite joue un rôle important dans la technologie industrielle [11]. Ils sont utilisés dans les cellules solaires et, en se basant uniquement sur leurs propriétés ferroélectriques, diélectriques, pyroélectriques ou piézoélectriques, les composés pérovskites ont été intégrés dans de nombreuses applications (tableau (II.3)) [11].

| Propriétés | Applications |
|------------------|--|
| Diélectrique | Condensateur, capteur, dispositif de stockage d'énergie, mémoire |
| Pyroélectriques | Détecteur pyroélectrique, générateur d'énergie |
| Électro-optiques | Mémoires holographiques, dispositif de guide d'onde, modulateur optique, micro miroir déformable (MOEMS) |
| Ferroélectriques | DRAMs, FeRAM, dispositif accordable |

Tableau II.1: Les applications des pérovskites [11].

II.3.2 Composition des pérovskites hybrides :

Près d'un demi-siècle après avoir utilisé les "simples" $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ comme colorants (appelés "simples" car les positions A, B et X sont occupées par un seul ion), il est rapporté que le premier solaire pérovskite certifiée indépendamment les cellules

sont rapportées à 14,1% [5]. Utiliser un absorbant $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Plus tard, le mélange d'halogénure de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$, a établi un nouveau record de 16,2% [5]. L'avènement ultérieur des pérovskites cationiques mixtes a changé cette situation. En 2014, des cations $\text{CH}(\text{NH}_2)^{2+}$ cation formamidinium (FA) ont été incorporés dans le site A à raison de 85% puis de 95% [5]. En 2016, ont même prouvé la faisabilité de l'incorporation d'un troisième cation, tout en utilisant des pérovskites contenant du Cs^- et ont établi un nouveau record de 21,1% [5].

En fait, en plus du dossier d'efficacité certifié de la cellule de recherche hybride pérovskite utilisant MAPbI_3 en phase pure rapporté pour la première fois, cinq dossiers de suivi du laboratoire national des énergies renouvelables (NREL) et des informations divulguées publiquement utilisés des pérovskites hybrides mixtes de sites A et / ou X, (ci-après dénommées "pérovskite mixte"), (figure II.5) [12]. Ce qui en fait l'un des aspects clés pour l'avenir de cette technologie [12].

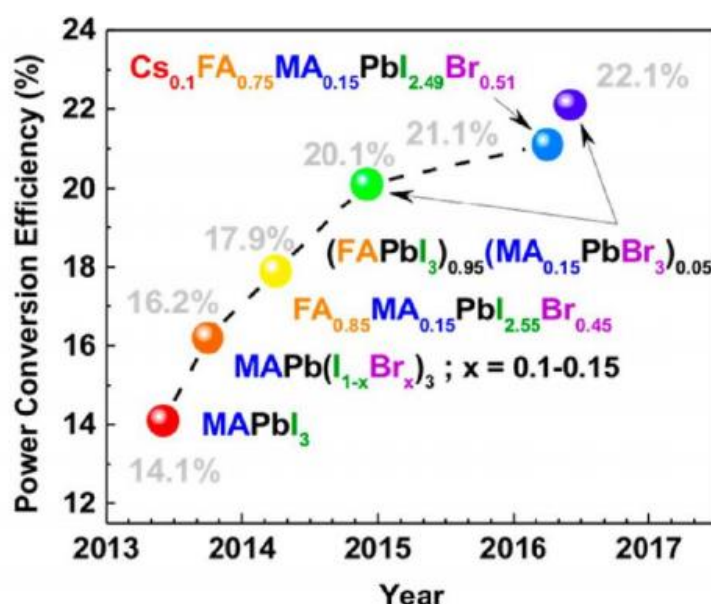


Figure II. 5: meilleurs rendements de recherche des cellules solaires à pérovskite certifiés par NREL pour chacun des compositions chimiques des pérovskites mixtes sont spécifiés [12].

II.4 Principes de fonctionnement de la cellule solaire à pérovskite :

Au cours des dernières années, plusieurs études sur les techniques de transport de charge en PSC (Perovskite Solar Cell) ont expliqué que l'excitation lumineuse dans un milieu pérovskite générerait immédiatement des excitons de trou d'électron en moins de 2-picosecondes au champ électrique causée par la différence de fonction entre l'anode et la cathode, puis la divise en porteurs de charge délocalisés [13]. En outre, le succès des

absorbeurs solaires pérovskite principalement dû à la mobilité croissante des porteurs au niveau du film mince.

La figure II.6 montre les niveaux d'énergie et le mécanisme des processus de transfert de charge dans une cellule TiO_2 /pérovskite/HTM [14]. Le processus a commencé par:

- (1) la photo-excitation de l'absorbeur de pérovskite et la création de paires électron-trou après irradiation solaire [14].
- La séparation de charge s'est alors produite par deux réactions primaires possibles:
 - (2) des électrons photo-générés dans la pérovskite sont injectés dans le TiO_2 [14].
 - (3) les trous sont transférés vers la couche HTM. Enfin, les électrons et des trous sont collectés au contact avant et arrière, respectivement, afin de générer le photo-courant [14].
- Cependant, il y a plusieurs processus indésirables se produisant dans les PSC tels que:
 - (4) la recombinaison des porteurs de charge photo-générés radiatifs ou non à la suite de l'annihilation de l'exciton, ainsi que la recombinaison des porteurs de charge aux trois interfaces: (5) TiO_2 / pérovskite, (6) pérovskite/HTM et (7) TiO_2 /HTM. Ce dernier ne peut se produire que lorsque la couche de pérovskite ne recouvre pas complètement [14].
- Sur la base de ces processus, il est clair que les processus de recombinaison de charge (4-7) devraient se produire à une échelle de temps plus lente que les processus de génération de charge, de séparation et d'extraction (1-3) pour obtenir un PCE élevé de PSCs [14].

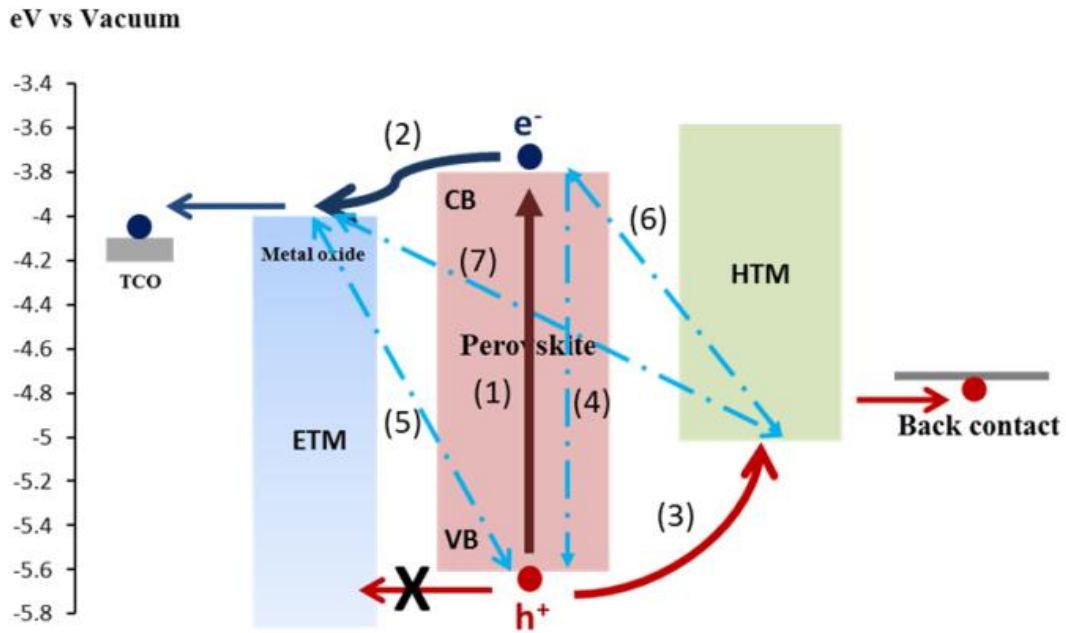


Figure II. 6: Représentation schématique des niveaux d'énergie et des processus de transfert d'électrons dans les cellules solaires en pérovskite [14].

II.5 Les cellules photovoltaïques hybrides à base de perovskite :

II.5.1 Structure d'une cellule photovoltaïque à pérovskite :

La cellule solaire de type pérovskite est constituée d'un substrat en verre/FTO et d'un FTO de dioxyde d'étain dopé au fluor déposé dessus et de dioxyde de titane TiO_2 sur le FTO [15]. Le TiO_2 est utilisé pour améliorer le transport d'électrons, la couche active est composée de matériaux pérovskites. Afin d'améliorer le transport des trous, un spiro-OMeTAD est déposé entre l'électrode en or et la couche active [15].

La structure obtenue est représentée sur la figure II.7.A [15]. La morphologie de la cellule de pérovskite de type verre/FTO/ TiO_2 /pérovskite/Spiro-OMeTAD/Au avec le microscope électronique à balayage SEM est représentée sur la figure II.7.B [15]. Différentes structures et structures de batteries pérovskite peuvent être réalisées, comme le montre la figure 8, on retrouve la structure mésoscopique sur la figure II.8.A, la structure plane sur la figure 8.B, ou la structure inversée sur la figure II.8.C [15].

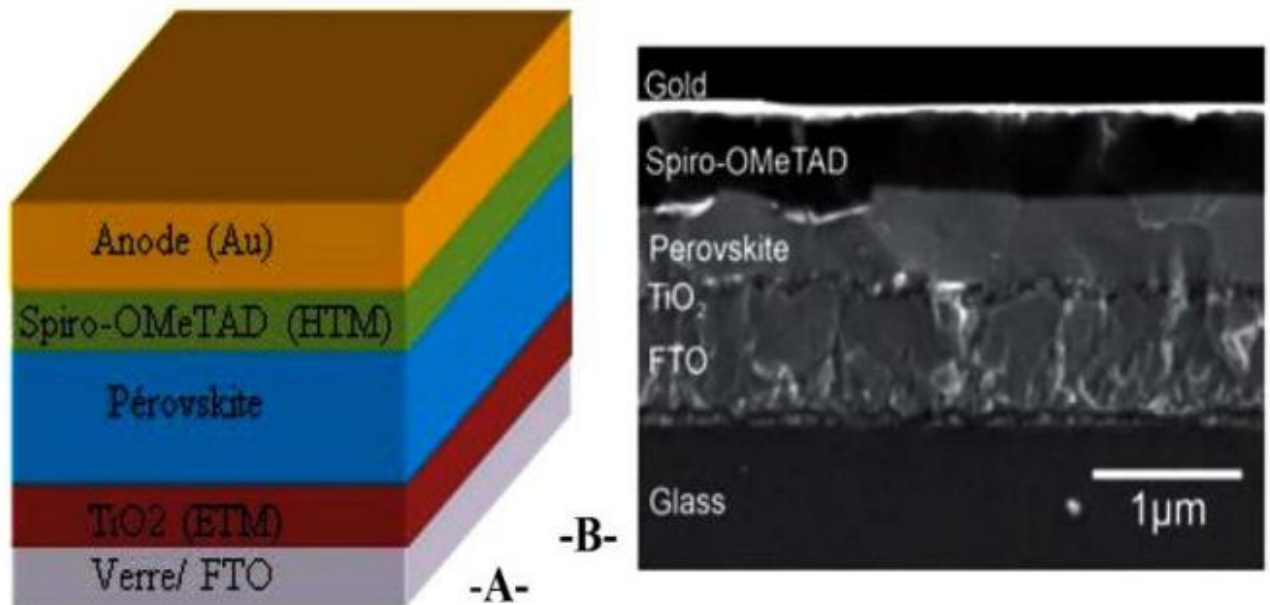


Figure II. 7: Structure d'une cellule photovoltaïque à pérovskites (A) structure et (B) Image MEB montrant l'architecture d'une cellule solaire à hétérojonction planaire à base de matériaux pérovskites [15]

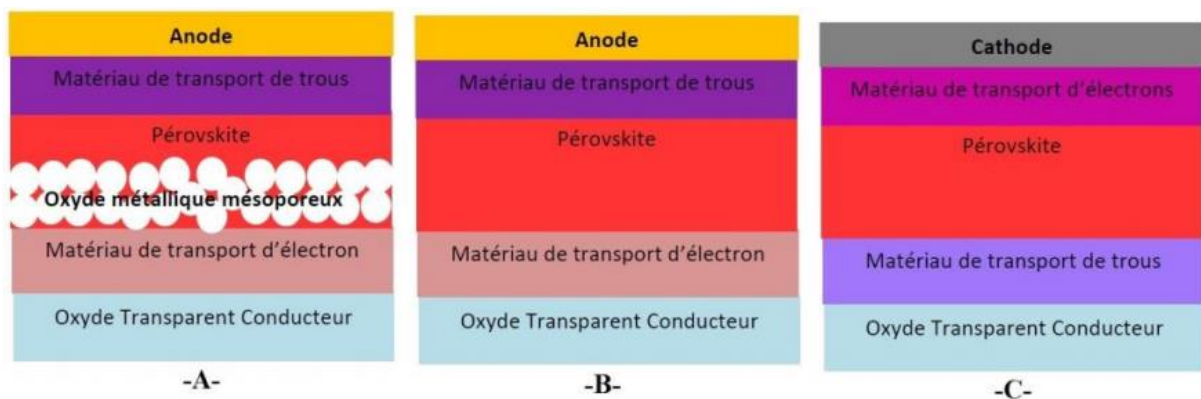


Figure II. 8: Les différentes structures d'une cellule à pérovskites (A) mésoscopique, (B) planaire et (C) inversée [15].

II.5.2 Structure morphologique de la pérovskite :

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques de leur application classique, la pérovskite 3D n'est pas monocristalline, il cristallise sous forme de microcristaux [16]. En général, pour un dépôt par tournette de MAPI à partir de la solution liquide, la taille des grains obtenue est comprise entre 200 nm et plusieurs micromètres (voir la figure II.9), [16]. Il ne semble pas exister une structure ordonnée lors de la création de cristaux et les grains ont des formes différentes (voir la figure II.9) [17]. Dans tous les cas, la taille et la forme des cristaux dépendent finement des conditions de développement, y compris l'utilisateur, aussi les

précurseurs utilisés. La cristallinité est par exemple améliorée avec l'ajout de chlore dans la solution Pérovskite, la taille des grains est donc largement augmentée [17].

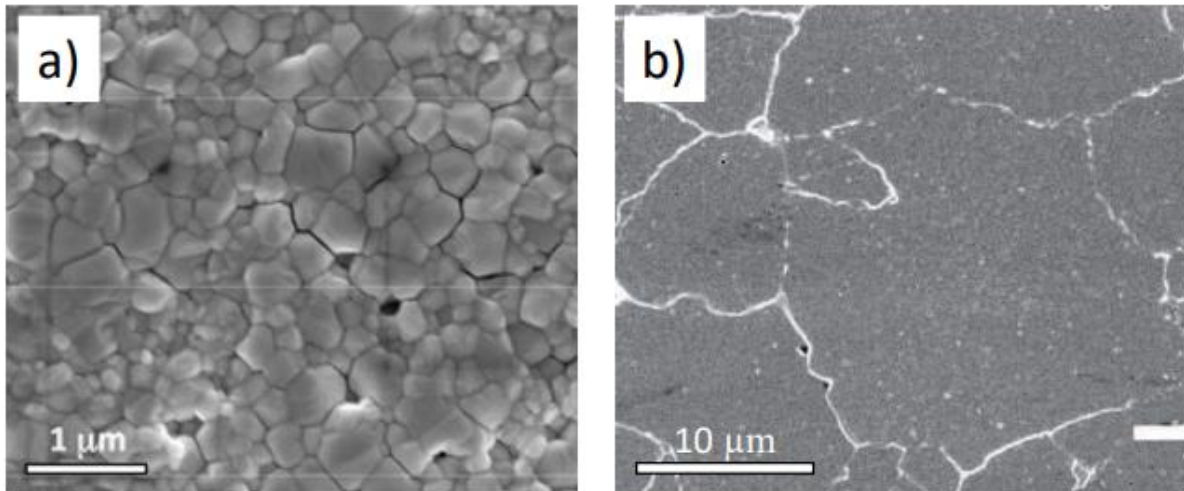


Figure II. 9: Images MEB de couches de pérovskite MAPI déposée sur TiO_2 , a) [18] ; b) [16]

II.5.3 Schéma équivalent d'une cellule à pérovskites :

Une cellule solaire à pérovskites peut être modélisée par un schéma équivalent comme le montre la figure II.10 [15]. Elle est constituée d'un générateur de courant I_{ph} en parallèle avec une diode D [15]. La résistance en série R_s représente les interfaces entre électrodes et couche de pérovskite, la résistance parallèle R_{sh} représente les phénomènes de recombinaison des matériaux pérovskites [15].

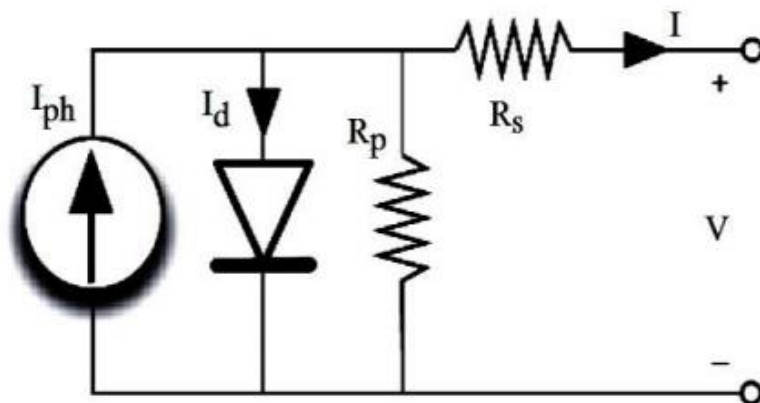


Figure II. 10: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque à base de matériaux pérovskites [15].

II.5.4 Propriétés opto-électroniques :

II.5.4.1 Propriétés optiques :

La pérovskite a des caractéristiques qui en font un candidat approprié pour les applications photovoltaïques. Sauf pour le gap direct entre eux, et ils n'ont presque aucun défaut dans le gap. Leur coefficient d'absorption est très élevé (quelques 10^4 cm^{-1} à une longueur d'onde de 550 nm) [17]. Comparé au silicium cristallin, ce taux d'absorption élevé (voir figure II.11) peut réduire l'épaisseur de la couche nécessaire de pérovskite à environ 500 nm pour obtenir une absorption presque complète. Ensuite, la distance à parcourir étant plus courte, il est plus facile de collecter des porteurs de charge photo-générés [17].

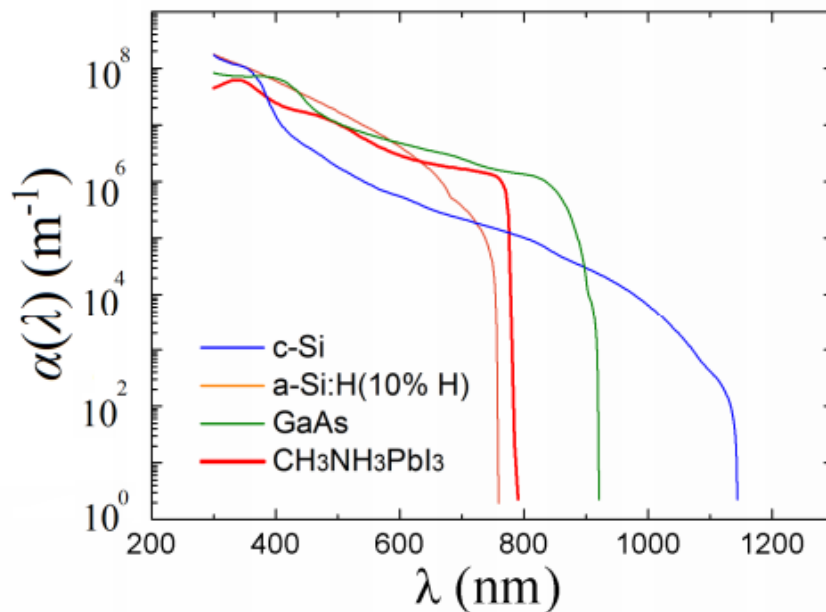


Figure II. 11: Courbe d'absorption des matériaux: $\alpha(\lambda)$ de c-Si, a-Si: H (10%H), GaAs et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [19].

L'avantage de la pérovskite est qu'elle présente un espace réglable en fonction du cation ou de l'anion utilisé (voir figure II.12.A) [17]. Par exemple, le gap MAPI est à 1,57 eV. Cependant, lorsque le méthylammonium (CH_3NH_3) est remplacé par le formamidinium ($\text{H}(\text{NH}_2)_2^+$), le gap est réduit à 1,48 eV [17].

En combinant deux anions, il est également possible d'obtenir en continu l'évolution de l'énergie interstitielle en fonction du rapport y de ces anions. Pour le $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$, Eperon et al ont obtenu un changement de 1,48 eV à 2,23 eV (figure II.12.B) [17].

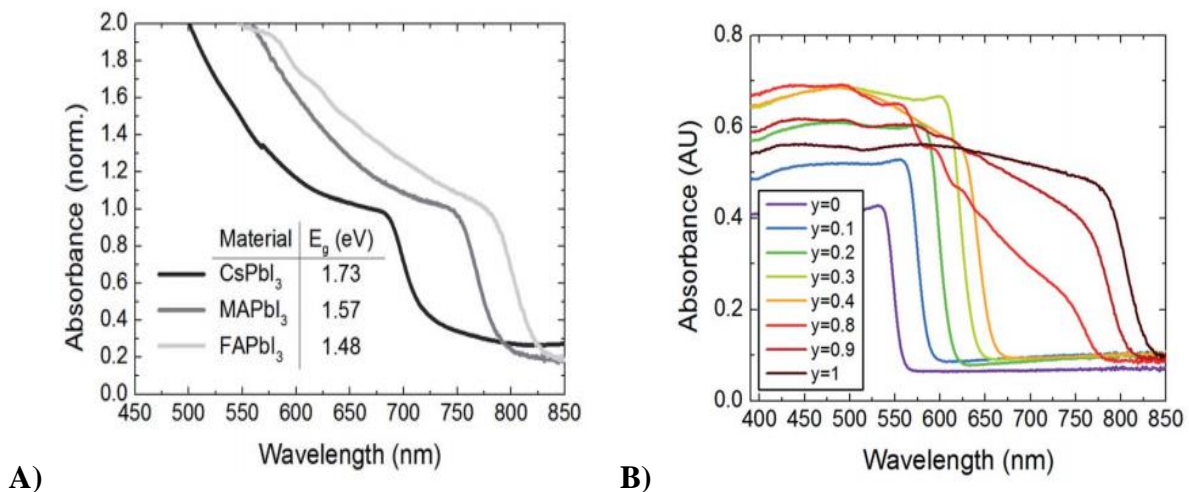


Figure II. 12: A) Courbes d'absorption de différentes pérovskites (MAPI, FAPI, CsPI) ; B) Courbes d'absorption UV-Vis des pérovskites FAPbI_yBr_{3-y} en fonction du ratio y [20].

II.5.4.2 Propriétés électriques :

Les propriétés électriques sont très intéressantes pour l'application photovoltaïque et sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance), de nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux. Elles ont révélé un rôle électro catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante [8].

La pérovskite devient ionique et covalente, double nature dans les structures électroniques. Des travaux expérimentaux de recherche montrent les différentes valeurs de bande interdite pour les pérovskites. La bande interdite de la pérovskite dépend du processus de synthèse et de la taille du cation organique/inorganique, des ions métalliques et très moins d'ion halogénure [8].

II.5.5 Dépôt de la couche pérovskite :

Le dépôt de la couche de pérovskite peut être réalisé de plusieurs manières (liquide ou gaz) et en une ou plusieurs étapes. Le processus de dépôt de la couche de pérovskite a un impact direct sur les performances et la stabilité de la cellule solaire, il est donc très important de choisir la méthode de dépôt la plus appropriée [21].

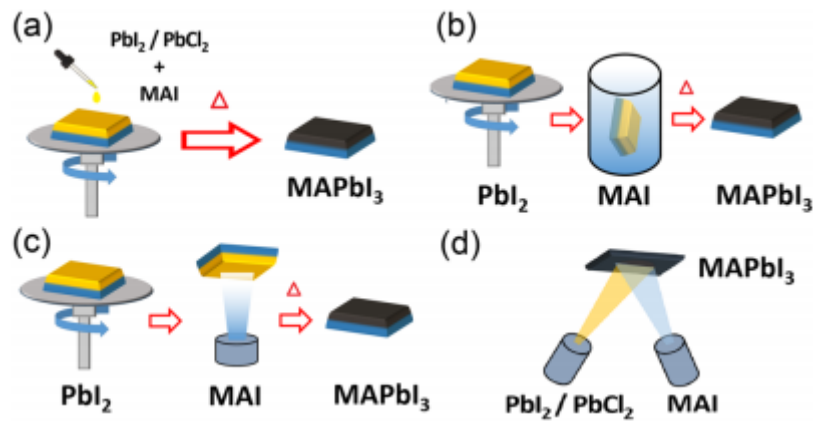


Figure II. 13: Techniques de dépôt des couches minces pérovskite MAPI: (a) dépôt de solution en une seule étape, (b) dépôt de solution en deux étapes, (c) dépôt en deux étapes par solution et évaporation et (d) dépôt par co-évaporation [22].

II.5.5.1 Dépôt de solution en une seule étape :

En raison de la facilité de traitement et du faible coût de fabrication, le dépôt de solution en une étape (figure 13 (a)) est généralement utilisé pour la préparation de films de pérovskite. Habituellement, un halogénure organique [iodure de méthylammonium (MAI)] et un halogénure de plomb (PbX_2 , $X = I, Br$ ou Cl) sont dissous dans la γ -butyrolactone (GBL), le diméthylformamide (DMF) ou le diméthyl sulfoxyde (DMSO) pour préparer le précurseur solution. Les films de pérovskite peuvent être préparés en centrifugeant le revêtement de la solution de précurseur, puis en chauffant le dépôt suivant à 100 à 150 ° C [22].

Cependant, comme la pérovskite peut tolérer des changements de composition, la température et le temps de traitement appropriés doivent être choisis en fonction de différentes compositions de précurseurs pour obtenir la cristallinité, la phase et la morphologie souhaitées (teneur en oxygène et humidité du film de pérovskite), le matériau du substrat et paramètres de dépôt doivent également être contrôlés. Le premier dispositif à l'état solide préparé en utilisant la méthode de solution en une seule étape a produit un dispositif à pérovskite, qui a montré une efficacité de 9,7% [22]. Après avoir développé des techniques d'ingénierie avancées, le dépôt de solution en une seule étape a atteint une efficacité supérieure de 19,7% [22]. Outre le revêtement par centrifugation, d'autres méthodes de dépôt à base de solution sont utilisées, notamment le revêtement par pulvérisation, l'impression à jet d'encre à la racle et l'impression au pochoir à fente. Équipement photovoltaïque pérovskite. Ces technologies démontrent le potentiel de la fabrication roll-to-roll à grande échelle de cellules solaires de type pérovskite [22].

Cependant, en raison des difficultés actuelles liées au contrôle de la morphologie de la membrane et de l'uniformité de la composition, l'efficacité des dispositifs préparés par ces méthodes est encore inférieure à celle des dispositifs à revêtement centrifuge [22].

Afin d'obtenir une couche mince uniforme, dense et hautement cristalline, les étapes représentées sur la figure II.14 peuvent être nécessaires [23]. Quelques secondes avant la fin du spin coating, ajouter de l'anti-solvant (quelques microlitres) avant le recuit [23].

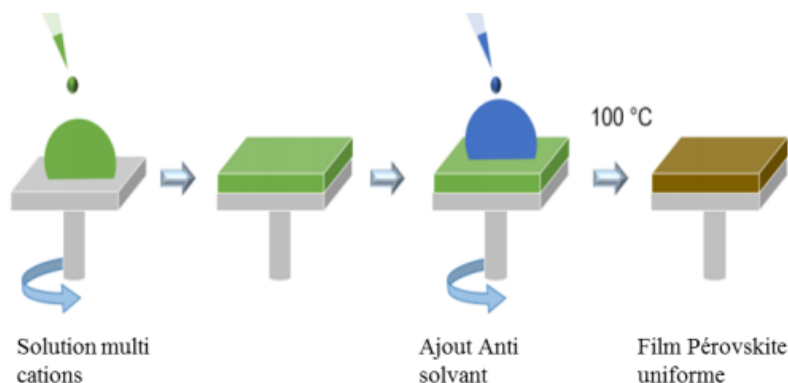


Figure II. 14: Étape de quenching par un anti-solvant pour la préparation de films de pérovskite multi cations uniformes et denses. La couche mince de pérovskite est ensuite recuite à 100°C [23].

II.5.5.2 Dépôt de solution en deux étapes :

C'est une méthode de dépôt qui se fait en deux cas (figure II.15). Dans le premier cas consiste à déposer sur le substrat la partie inorganique PbX_2 suivi d'un recuit. Ce dépôt de la partie inorganique peut se faire soit par spin-coating soit par simple évaporation thermique d'une goutte de PbX_2 dissoute dans du diméthylformamide (DMF) déposée sur le substrat (figure13.b) [24]. Le deuxième cas est la mise en immersion du substrat enduit de la partie inorganique dans une solution contenant la partie organique $R-NH_3$. L'auto-organisation de la pérovskite se fait alors d'une manière instantanée dès l'immersion du substrat dans la solution. Le solvant choisis de la solution contenant la partie organique est très important; il doit solubiliser la partie organique et ne pas solubiliser la partie inorganique et ni la pérovskite formée [24].

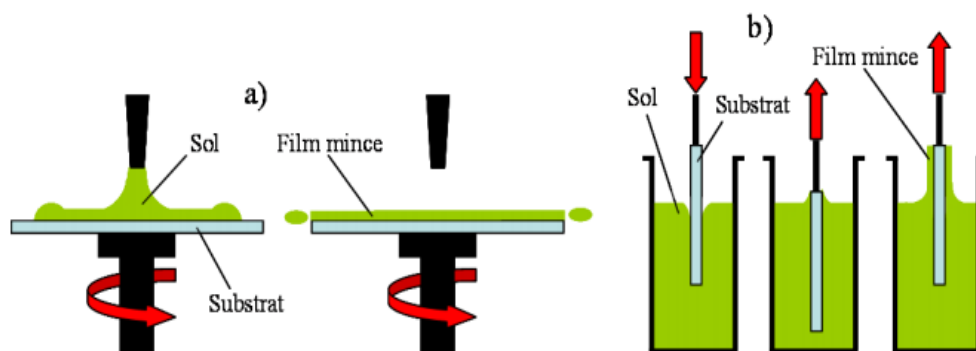


Figure II. 15: (a) Dépôt par dip-coating du sel inorganique PbX_2 , (b) Immersion du substrat enduit de PbX_2 dans la solution contenant le cation organique [25].

Plusieurs paramètres influencent l'épaisseur de la couche déposée : la concentration de la solution, la vitesse d'immersion, le temps de pause : plus le temps de pause est élevé, plus la couche épaisse, le type de solvant, la viscosité du solvant est : plus la solution est visqueuse, plus la couche est épaisse [24].

II.5.5.3 Dépôts en deux étapes par solution et évaporation :

Cette méthode de dépôt permet l'obtention de films extrêmement homogènes grâce à l'obtention de cristallites de tailles nanométriques [21].

Pour cette technique, une source contient le précurseur de type organique (MAI, FAI...) et l'autre source contient le précurseur inorganique: l'iodure de plomb. L'évaporation simultanée des deux réactifs permet une formation de la pérovskite directement sur le substrat (figure II.13.c) [21]. Cette technique est au final peu utilisée car elle requiert beaucoup d'énergie et de nombreux réglages pour travailler sous vide. Des problèmes de contamination sont de plus récurrents avec cette technique, limitant grandement la reproductibilité des résultats [21].

II.5.5.4 Dépôts par co-évaporation :

Les dépôts par co-évaporation (figure II.13.d) consiste à faire déposer simultanément le sel de plomb ($PbCl_2$ ou PbI_2) et les iodures ou chlorure de méthylammonium en phase vapeur. Cette technique permet de réaliser des couches minces ayant une épaisseur et une composition uniformes sans présence de joints de grains. En utilisant la technique d'évaporation thermique à double source, l'équipe de Snaith a préparé la première cellule solaire à base de MAPI, dont l'efficacité a dépassé 15% [23].

Bien que les dépôts thermiques par évaporation permettent d'obtenir des couches homogènes, il est indispensable de contrôler précisément la température pendant le dépôt de manière à conserver la stabilité des précurseurs [23]. Ainsi, seuls quelques groupes de recherche ont signalé des cellules solaires à haute efficacité préparés par cette méthode vu la difficulté de contrôle des vitesses d'évaporation relatives des différents précurseurs ainsi que le contrôle de la stœchiométrie pour les systèmes multi cations plus complexes (figure II.16) [23].

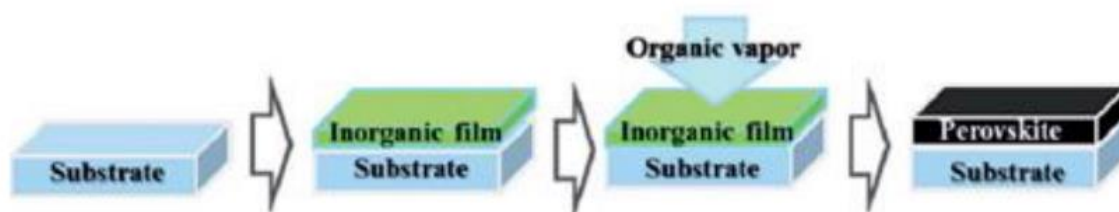


Figure II. 16: Méthode de dépôt de solution assistée par vapeur [21]

II.5.6 Exciton :

Lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon d'énergie supérieur à l'énergie de son gap E_g une paire électron-trou est créée, c'est-à-dire qu'un électron est promu dans la bande de conduction et un trou est généré dans la bande de valence. Après thermalisation de l'électron vers le bas de la bande de conduction et du trou vers le haut de la bande de valence, cette paire électron-trou interagit par attraction électrostatique coulombienne, ce qui a pour effet de stabiliser son énergie. Le couple ainsi formé est nommé exciton et est caractérisé par l'énergie de liaison E_b qui représente l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter pour le dissocier [26].

L'exciton formé par association d'un électron (e^-) et d'un trou (h^+) en interaction coulombienne est assimilé à une quasi-particule (effets excitoniques). Son rayon de Bohr a_B représente la distance moyenne entre ces deux particules. Il existe deux types d'excitons (voir figure II.17), les excitons de Wannier-Mott et les excitons de Frenkel [26]. Alors que les excitons de Frenkel sont caractérisés par un faible rayon de Bohr et une énergie de liaison élevée ($a_B \approx 1 \text{ \AA}$; $E_b \approx 1 \text{ eV}$), les excitons de Wannier-Mott possèdent un grand rayon de Bohr et une énergie de liaison plus faible ($a_B \approx \text{quelques nm}$; $E_b \approx \text{quelques meV}$) [26].

Les excitons de Wannier présentent la particularité de pouvoir se délocaliser sur un grand nombre de mailles cristallines, ce qui leur confère le titre d'"excitons libres" [26]. Les excitons de Wannier se rencontrent généralement dans les semi-conducteurs possédant une

grande constante diélectrique, notamment les semi-conducteurs inorganiques, alors que les excitons de Frenkel se rencontrent plutôt dans les matériaux organiques [26].

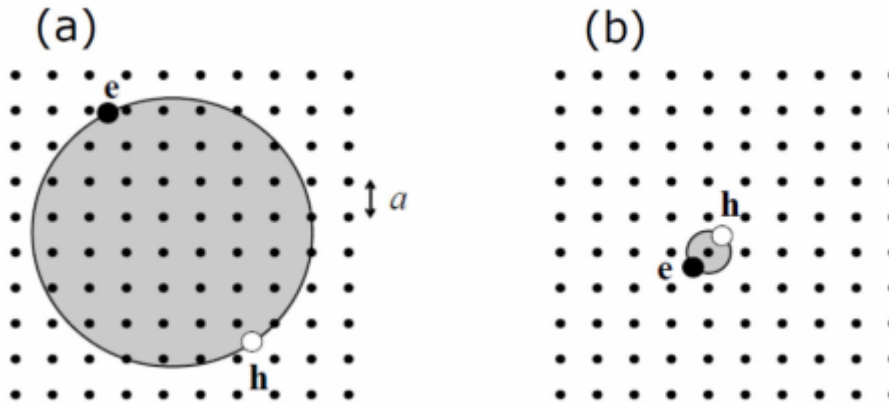


Figure II. 17: Schéma représentant les excitons: (a) de Wannier- Mott et (b) de Frenkel [26]

II.5.7 Stabilité des cellules solaires pérovskites :

Malgré des performances augmentant de manière explosive avec le temps (rendement élevé), les cellules solaires à base de MAPI présentent tout de même des inconvénients, dont le plus important est leur faible durée de vie. Les principales causes de dégradation des cellules solaires peuvent être liées à divers facteurs externes tels que: l'oxygène, la température, la lumière et l'humidité en produisant de l'iodure de plomb PbI_2 , connu pour être un polluant toxique pour les organismes vivants [27]. De nombreux travaux se font actuellement afin d'augmenter la stabilité de ces dispositifs. Une piste d'amélioration peut provenir de la maîtrise des procédés d'encapsulation qui permettraient d'empêcher la diffusion des composés néfastes aux pérovskites hybrides dans le dispositif. Cependant, malgré l'augmentation de la stabilité, les durées de vie des dispositifs qui incorporent des pérovskites hybrides 3D, restent limitées à quelques milliers d'heures (c'est-à-dire quelques mois) [27]. Cette durée de vie est donc encore bien en-dessous de l'objectif de 20 ans de fonctionnement fixé par l'industrie [27].

Cependant, ces pérovskites restent prometteuses pour les applications dans des dispositifs moins exposés à un environnement hostile, tel que des diodes électroluminescentes (DEL), les lasers ou les photodétecteurs [27].

Par conséquent, il est essentiel de comprendre comment et pourquoi ces matériaux se dégradent pour définir les mécanismes de leur dégradation [23]. Une telle compréhension est fondamentale pour améliorer la stabilité intrinsèque et extrinsèque des matériaux pour une fabrication de dispositifs plus stables. Il convient de noter que, grâce aux travaux de

recherche, la stabilité est largement améliorée depuis le début du travail sur ces cellules, en commençant par la MAPI et arrivant aux multi-cations [23].

II.7 Avantages des pérovskites hybrides :

Les pérovskites hybrides, et leurs dérivées, donnent des propriétés optiques et structurales meilleurs. Les avantages de ces matériaux hybrides sont énormes. Ils sont faciles à élaborer à travers des techniques faciles et non coûteuses. En outre, il est possible d'associer les propriétés de différents constituants organiques et inorganiques, la flexibilité de la partie organique, la stabilité thermique et la rigidité de la partie inorganique, dans un seul matériau ou même à travers des effets coopératifs, d'obtenir des propriétés plus que la somme simple des propriétés initiales: c'est la synergie organique/inorganique [28].

Par conséquent, l'une des principales caractéristiques structurelles de ces hybrides est qu'ils peuvent être partagés en couches minces grâce à des techniques de dépôt simples et peu coûteuses [28].

Alors que, dans ces hybrides, la partie organique peut présenter des propriétés optiques non linéaires, la plupart des propriétés physiques proviennent de la partie inorganique, comme la semi-conduction des feuillets iodostannates, les propriétés de transport électronique, les propriétés optiques (photoluminescence, photochromisme,...), ou aussi magnétiques et électriques [28].

II.8 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons mené une recherche approfondie concernant pérovskite hybride et son développement, aussi nous avons vu que les pérovskites hybrides possèdent des propriétés optiques et électroniques remarquables. Ces différentes propriétés fait de la pérovskite hybride un matériau remarquable pour l'application photovoltaïque.

Références Bibliographiques

- [1] ZHOU, Chenkun, LIN, Haoran, HE, Qingquan, *et al.* Low dimensional metal halide perovskites and hybrids. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019, vol. 137, p. 38-65.
- [2] DIAB, Hiba. *Propriétés optiques des pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque*. 2017. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay.
- [3] MITZI, David B., CHONDROUDIS, Konstantinos, et KAGAN, Cherie R. Organic-inorganic electronics. *IBM journal of research and development*, 2001, vol. 45, no 1, p. 29-45.
- [4] BERINI, Bruno. *Elaboration de couches minces de SmFeO₃ et LaNiO₃, de structure perovskite, par dépôt laser pulsé Etudes associées des transitions de phase à haute température par ellipsométrie spectroscopique in situ*. 2007. Thèse de doctorat. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines.
- [5] DINDAULT, Chloe. *Development of coevaporated hybrid perovskite thin films for solar cells applications*. 2019. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE).
- [6] Mlle HEBBOUR, Nadjet. *Etude ab initio des propriétés physiques des pérovskites à haute permittivité diélectrique*. Mémoire de magistère. 31-05-2010. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohemed Boudiaf.
- [7] MOKRANE, Setti, *et al.* *Etude des propriétés physiques des matériaux Pérovskites*. 2020. Thèse de doctorat.
- [8] BEN SAOUCHA, Zine laabidine, et DJEHICHE, Badereddine. *Simulation numérique de la cellule solaire Tandem Pérovskite/CIGS*. Mémoire de master. 2019/2020. Université Mohamed Boudiaf-M'Sila.
- [9] DJELTI, Mr R. *Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO₆*. 2017. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem.
- [10] RABIE, A. R. A. R., *et al.* *Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF₃ (X= Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW*. 2018. Thèse de doctorat.
- [11] BOUDEA, Wissam. *Les propriétés structurales et électroniques du chlorure pérovskite CsCdCl₃*. 2020. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf-M'Sila.

- [12] ONO, Luis K., JUAREZ-PEREZ, Emilio J., et QI, Yabing. Progress on perovskite materials and solar cells with mixed cations and halide anions. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, vol. 9, no 36, p. 30197-30246.
- [13] KHERALLA, Adam et CHETTY, Naven. A review of experimental and computational attempts to remedy stability issues of perovskite solar cells. *Heliyon*, 2021, vol. 7, no 2, p. e06211.
- [14] ULFA, Maria. *Nouveaux contacts sélectifs pour des cellules à pérovskites hybrides très efficaces*. 2019. Thèse de doctorat. Paris Sciences et Lettres.
- [15] OURAHMOUN, O. Les cellules solaires à base de matériaux pérovskites-Structures et performances. *Home*, 2018, vol. 21, no 4, p. 515-520.
- [16] CIESIELSKI, Richard, SCHÄFER, Frank, HARTMANN, Nicolai F., *et al.* Grain boundaries act as solid walls for charge carrier diffusion in large crystal MAPI thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, vol. 10, no 9, p. 7974-7981.
- [17] BERRY, Florian. *Nanostructuration et cristaux photoniques à base de pérovskites hybrides pour applications photovoltaïques*. 2020. Thèse de doctorat. Université de Lyon.
- [18] BOUCHARD, Mathilde, HILHORST, Jan, POUGET, Stéphanie, *et al.* direct evidence of chlorine-induced preferential crystalline orientation in methylammonium lead iodide perovskites grown on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, no 14, p. 7596-7602.
- [19] ZIANG, Xie, SHIFENG, Liu, LAIXIANG, Qin, *et al.* Refractive index and extinction coefficient of CH₃NH₃PbI₃ studied by spectroscopic ellipsometry. *Optical Materials Express*, 2015, vol. 5, no 1, p. 29-43.
- [20] EPERON, Giles E., STRANKS, Samuel D., MENELAOU, Christopher, *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2014, vol. 7, no 3, p. 982-988.
- [21] SPALLA, Manon. *Stabilité intrinsèque des cellules solaires pérovskites: impact de la formulation de la couche active et des couches de transport de charges*. 2019. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.
- [22] SONG, Zhaoning, WATTHAGE, Suneth C., PHILLIPS, Adam B., *et al.* Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications. *Journal of Photonics for Energy*, 2016, vol. 6, no 2, p. 022001.

- [23] DALLY, Pia. *Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites: De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité*. 2019. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.
- [24] JEMLI, Khaoula. *Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage*. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay; Faculté des Sciences de Bizerte (Tunisie).
- [25] DIAB, Hiba. *Propriétés optiques des pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque*. 2017. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay.
- [26] LEDEE, Ferdinand. *Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière*. 2018. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay.
- [27] MERICHE, Imene, LALOUI, Nesrine, et MERABET, Souad Encadreur. *Etude par simulation du rendement de pulvérisation d'un matériau Pérovskite (CH₃NH₃PbI₃) par bombardement Ne⁺*. 2020. Thèse de doctorat. Université de Jijel.
- [28] YANGUI, Aymen. *Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche*. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE).

CHAPITRE III : MODÉLISATION ET SIMULATION

III.1 Introduction :

Ces dernières années, en raison des coûts élevés de l'expérimentation et la fabrication des cellules solaires, les chercheurs se sont orientés vers la simulation numérique, pour améliorer les performances d'une cellule solaire photovoltaïque, une optimisation de ses paramètres est très nécessaire et la simulation nous permet de prédire facilement les paramètres optimaux de fabrication d'une cellule avec les meilleures performances.

Parmi les logiciels de simulation des cellules solaires pérovskites, on peut citer : « SCAPS-1D ». Ce logiciel nous permet de simuler les cellules solaires en couches minces et de déterminer les caractéristiques électriques tel que la caractéristique courant-tension (J-V). Il permet aussi de calculer les paramètres des cellules photovoltaïques tels que : la densité du courant de court-circuit (J_{SC}), la tension en circuit-ouvert (V_{OC}), le facteur de forme (FF), la puissance maximale (P_{max}), le rendement de conversion photovoltaïque (η) et la réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde du spectre.

Dans ce chapitre, on va décrire en premier temps l'outil de simulation ainsi que la conception et la modélisation des cellules solaires pérovskites. Puis, à travers les résultats obtenus et leurs discussions, nous allons optimiser par simulation l'épaisseur et densité des défaut N_t de la couche en $MAPb_{0.5}Ge_{0.5}I_3$, aussi le dopage (N_A) de la couche en HTL (Cu_2O). L'utilisation de la simulation est effectuée à l'aide du logiciel « SCAPS ».

III.2 Présentation du logiciel SCAPS :**III.2.1 Définition :**

SCAPS « Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension » est un programme de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé à l'Université de Gent en Belgique par l'équipe de chercheurs (Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Stefaan Degraeve) pour simuler les caractéristiques électriques des dispositifs photoniques tels que les cellules solaires à couches minces [1] – [2].

En premier temps, SCAPS a été développé pour modéliser des systèmes photovoltaïques contenant des semi-conducteurs $CuInSe_2$ et $CdTe$. Par la suite, ce programme a été élargi pour d'autres cellules telles que cellules cristallines (Si et GaAs) et cellules amorphes (a-Si et Si micro-morphe). Il permet ainsi de simuler des cellules solaires constituées au maximum de sept couches, chaque couche a des caractéristiques différentes, telles que le profil de dopage, l'épaisseur, la distribution d'énergie des niveaux donneurs ou

accepteurs, l'absorption optique ...etc. Il calcule les bandes d'énergie, les concentrations et les courants, les caractéristiques J-V, les caractéristiques alternatives (C et G en fonction de V et / ou de f), la réponse spectrale (QE). Depuis la version 2.8, SCAPS a également été appliqué aux cellules solaires à échelle. [3].

III.2.2 Utilisation du logiciel :

Le programme est organisé en plusieurs panneaux dans lesquels l'utilisateur peut définir les paramètres ou dans lesquels les résultats sont calculés [4]. SCAPS analyse la physique du modèle et explique les profils de recombinaison, la distribution du champ électrique, le mécanisme de transport de la porteuse et les densités de courant individuelles [5].

Afin de simuler et contrôler tous les paramètres d'un dispositif photovoltaïque au moyen du logiciel SCAPS nous devons passer par trois grandes fenêtres (figure III.1) :

- ❖ Fenêtre d'exécution (« action panel ») [6].
- ❖ Fenêtre de conception de dispositif et la définition du problème « Définition panel » [6].
- ❖ Fenêtre des résultats [6].

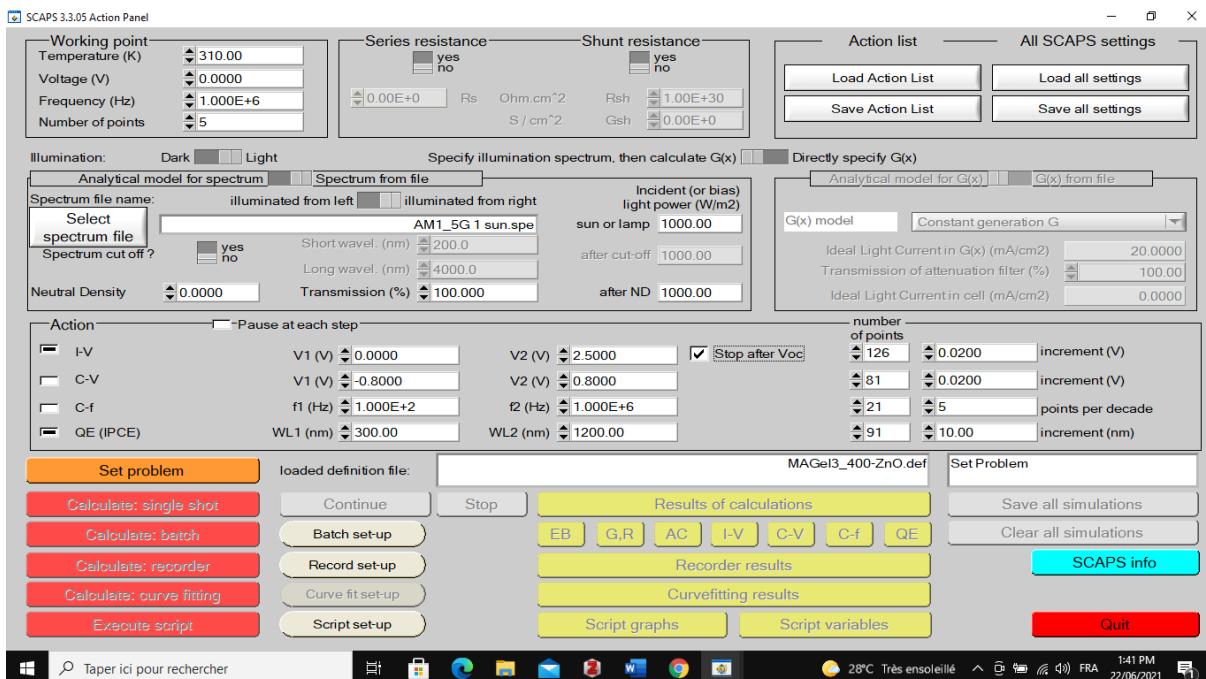


Figure III. 1: Panneau de démarrage du logiciel SCAPS, « action panel » ou principal.

III.2.3 Théorie de fonctionnement :

La théorie principale de « SCAPS-1D » consiste à résoudre les équations de Poisson et les équations de continuité [5].

➤ L'équation de Poisson s'exprime par:

$$\text{div } \varepsilon \nabla \psi = -\rho \quad (\text{III.1})$$

Où:

ψ : le potentiel électrostatique [6].

ε : la permittivité électrique ($\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, ε_0 est la permittivité du vide et ε_r est la permittivité relative du matériau) [6].

ρ : la densité volumique nette de charges libres [6].

Le champ électrique est donné par la relation:

$$E = -\text{grad } \psi \quad (\text{III.2})$$

➤ L'équation de continuité s'exprime par:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (\text{III.4})$$

Où:

G_n et G_p : les taux de génération pour les électrons et les trous respectivement [6].

R_n et R_p : les taux de recombinaisons pour les électrons et les trous [6].

J_n et J_p : les densités des courants des électrons et des trous respectivement [6].

La figure III.2 montre l'organigramme du fonctionnement de « SCAPS-1D » [5]. Chaque calcul commence au point départ et utilise l'hypothèse initiale, qui est exprimée en utilisant des niveaux de quasi-Fermi, pour obtenir la situation d'équilibre. Dans cette situation, aucun éclairage et tension ne sont appliqués, lorsque le point de travail est défini dans un état sans éclairage, la condition d'équilibre est appliquée pour calculer la solution. Lorsqu'elle est réglée dans des conditions d'éclairage, la situation de court-circuit sera calculée et cette nouvelle valeur sera utilisée comme valeur initiale de l'étape suivante [5].

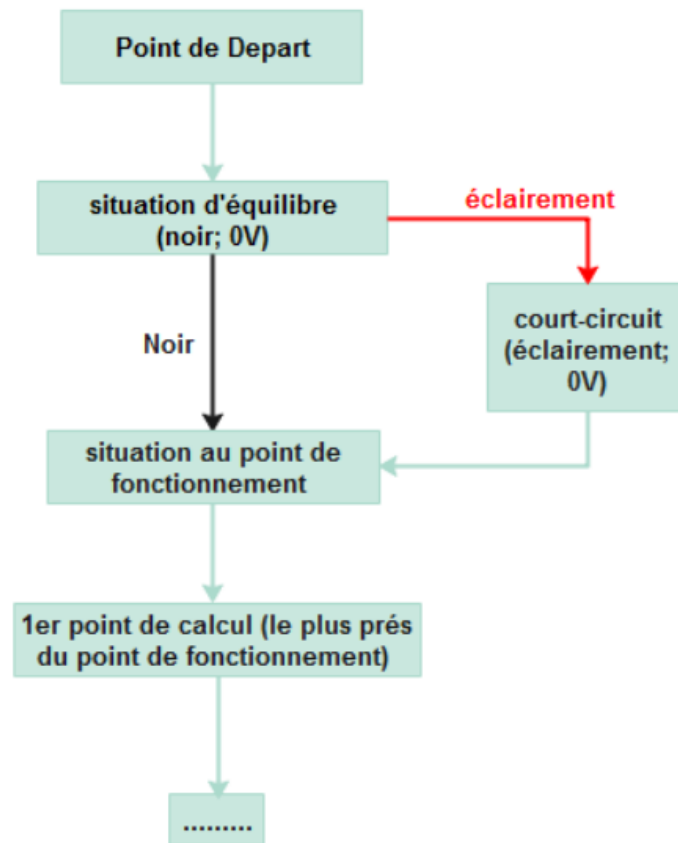


Figure III. 2: Organigramme de fonctionnement de SCAPS [5].

SCAPS utilise pour la convergence un schéma d'itération de type Gummel avec l'algorithme de Newton-Raphson pour les calculs numériques. Après avoir défini un point de calcul, SCAPS suivra l'algorithme de Newton-Raphson pour effectuer le calcul d'itération jusqu'à l'obtention de la valeur d'optimisation [5].

III.2.4 Avantages et inconvénients du SCAPS :

SCAPS offre plusieurs avantages : une exécution ultra-rapide, les utilisateurs peuvent accéder aux fichiers d'entrée au format texte (données spectrales, paramétré de description du dispositif, etc.), la possibilité d'introduire des interfaces et la prise en compte des phénomènes de recombinaison, la possibilité d'introduire les résistances séries et parallèles, et aussi permet de visualiser les caractéristiques de capacité-tension et de fréquence de capacité [5].

Cependant, ses inconvénients sont qu'il y a un manque de gestion des phénomènes de réflexion à l'interface des différentes couches constitutives de la cellule solaire [5].

III.3 Simulation par SCAPS:

III.3.1 Structure et paramètres de la cellule étudiée:

III.3.1.1 Présentation de la cellule étudiée:

Notre travail consiste à simuler une cellule solaire à base de pérovskite. En raison de ses caractéristiques remarquables telles que l'intervalle de bande interdite (band gap), large spectre d'absorption, le mécanisme de transmission, facilité de fabrication sur substrat flexible, et à simuler ces paramètres électriques, optiques et géométriques afin de concevoir une cellule ayant un rendement électrique optimal.

Dans notre étude, nous utilisons une cellule solaire composée des hétérojonctions suivantes: (Cu₂O/ Perovskite / TiO₂/ FTO).

Une structure typique de cellules solaires à base de pérovskite consiste d'une couche absorbante intrinsèque déposée entre l'ETL (TiO₂) de type N et l'HTL (Cu₂O) de type P. Comme le montre la figure III.3.

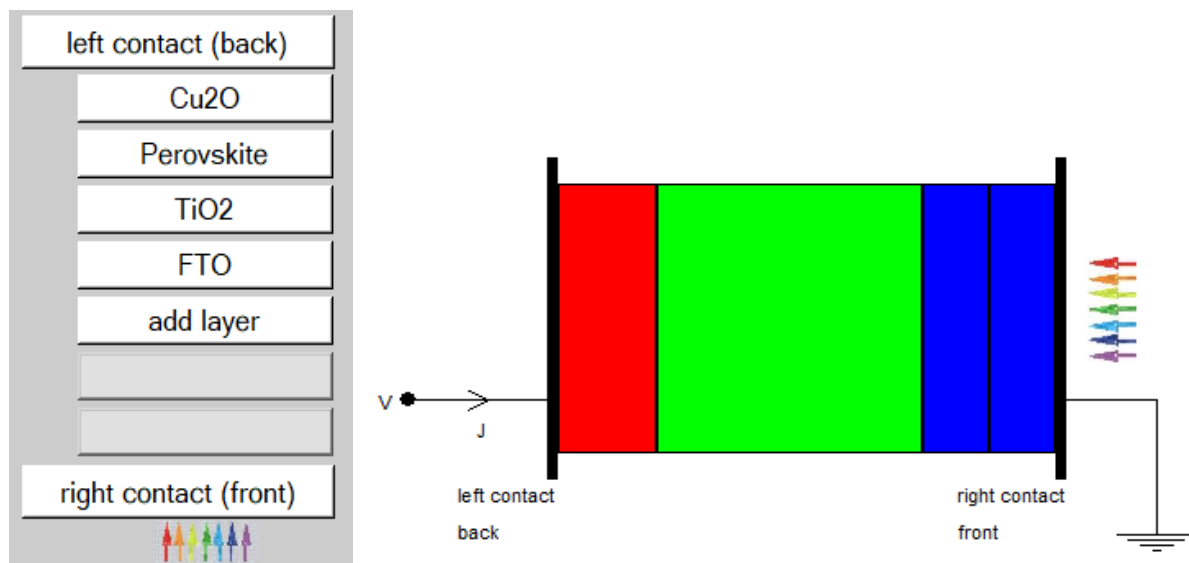


Figure III. 3: Schéma simplifié de la cellule solaire pérovskite utilisée.

III.3.1.2 Les paramètres du dispositif étudié:

Le tableau III.1 contient les données les paramètres des matériaux utilisés dans la simulation par le logiciel « SCAPS ».

| Propriétés des couches | FTO | TiO ₂ | MAGeI ₃ | MAPb _{0.5} Ge _{0.5} I ₃ | MAPbI ₃ | Cu ₂ O |
|--|----------------------|--------------------|--------------------|--|-------------------------|-----------------------|
| Épaisseur (nm) | 100 | 100 | 400 | 400 | 400 | 150 |
| Energie de gap E _g (eV) | 3.5 | 3.2 | 1.9 | 1.24 | 1.5 | 2.17 |
| Affinité des électrons χ_e (eV) | 4 | 3.9 | 3.98 | 3.9 | 3.9 | 3.20 |
| Permittivité relative ϵ_r (F. cm ⁻¹) | 9 | 32 | 10 | 4.6 | 6.5 | 7.11 |
| Mobilité des électrons μ_n (cm ² /V.s) | 20 | 20 | 162 | 100 | 50 | 200 |
| Mobilité des trous μ_p (cm ² /V.s) | 10 | 10 | 162 | 100 | 50 | 80 |
| Densité d'état effective de la bande de conduction CBN _C (cm ⁻³) | 2.2×10 ¹⁸ | 1×10 ¹⁹ | 10 ¹⁶ | 10 ¹⁷ | 2.75 × 10 ¹⁸ | 2.02×10 ¹⁷ |
| Densité d'état effective de la bande de valence VBN _V (cm ⁻³) | 1.8×10 ¹⁹ | 1×10 ¹⁹ | 10 ¹⁵ | 10 ¹⁶ | 3.9 × 10 ¹⁸ | 1.1×10 ¹⁹ |
| Concentration des impuretés donneuses N _D (cm ⁻³) | 1×10 ¹⁹ | 1×10 ¹⁷ | 10 ⁹ | 10 ⁹ | 10 ⁹ | 0 |
| Concentration des impuretés accepteurs N _A (cm ⁻³) | 0 | 0 | 10 ⁹ | 10 ⁹ | 10 ⁹ | 1×10 ¹⁸ |
| Densité de défaut (cm ⁻³) | — | 1×10 ¹⁴ | 1×10 ¹⁴ | 1×10 ¹⁶ | 1×10 ¹⁴ | 1×10 ¹⁴ |
| Température (K) | 310 | | | | | |

Tableau III. 1: Paramètres de la cellule solaire pérovskite utilise dans la simulation[5][7].

III.3.2 Résultats et discussion:

III.3.2.1 Amélioration de la performance des cellules solaires pérovskite :

La figure III.4 illustre les caractéristiques J-V des cellules solaires pérovskites (MAPbI_3 , MAGeI_3 et $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$), d'où on peut conclure que ($\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$) présente le meilleur rendement (26.80 %).

La simulation donne une bonne valeur pour la tension V_{OC} (0.9613 volts) et la valeur optimale pour la densité de courant J_{SC} (33.8583 mA / cm²) avec une qualité remarquable du facteur de forme FF (tableau III.2).

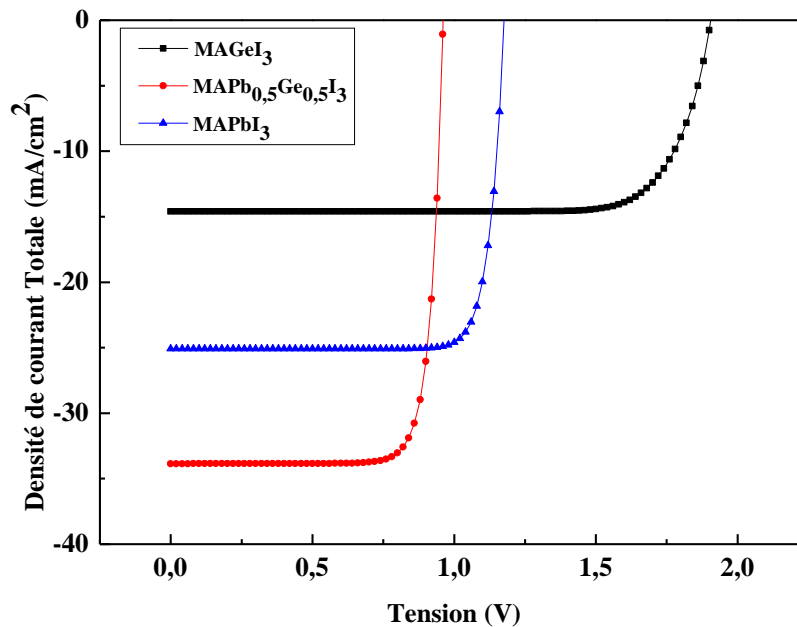


Figure III. 4: Caractéristiques J-V simulés pour cellule solaire pérovskite MAPbI_3 , MAGeI_3 et $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$.

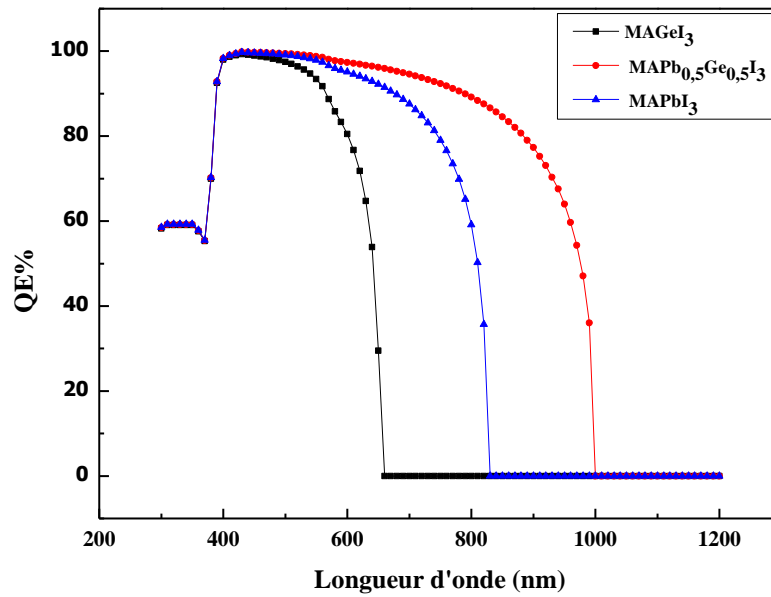


Figure III. 5: Variation du rendement quantique en fonction de longueur d'onde pour la cellule solaire.

Les paramètres optimaux de la structure optimale obtenus par notre simulation pour les cellules solaires sont présentés dans le tableau III.2 suivants:

| | V _{oc} (V) | J _{sc} (mA/cm ²) | FF % | η % |
|--|---------------------|---------------------------------------|-------|--------------|
| MAPbI ₃ | 1.1762 | 25.088666 | 84.06 | 24.81 |
| MAGeI ₃ | 1.9055 | 14.604773 | 79.99 | 22.26 |
| MAPb _{0,5} Ge _{0,5} I ₃ | 0.9613 | 33.858276 | 82.35 | 26.80 |

Tableau III. 2: Optimisation des performances de la couche PSC.

III.3.2.2 Optimisation de la structure des cellules solaires pérovskites à base de Pb et Ge :

III.3.2.2.1 Effet de l'épaisseur sur les performances pour MAPb_{0,5}Ge_{0,5}I₃ :

L'optimisation de l'épaisseur de la couche MAPb_{0,5}Ge_{0,5}I₃ est présentée dans figure III.6 et III.7

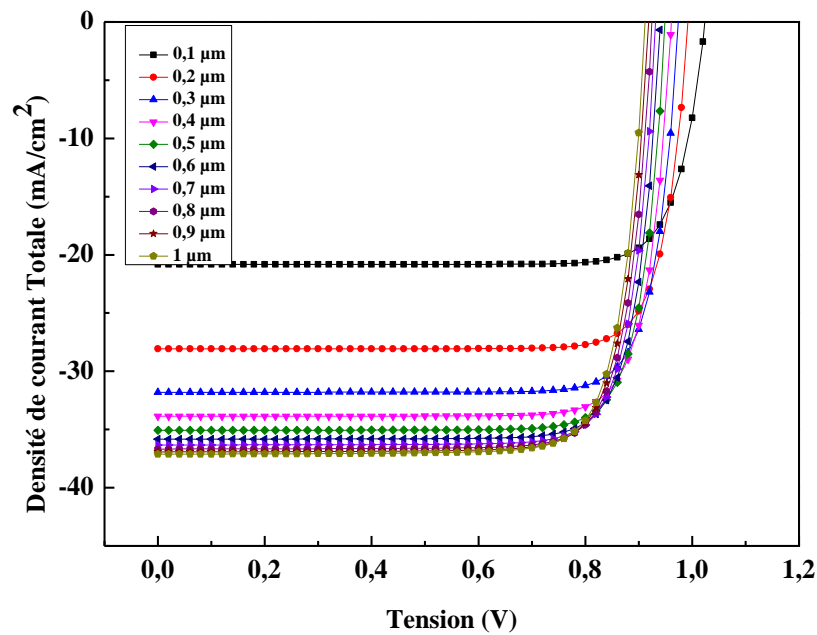


Figure III. 6: L'effet d'épaisseur sur la caractéristique J-V.

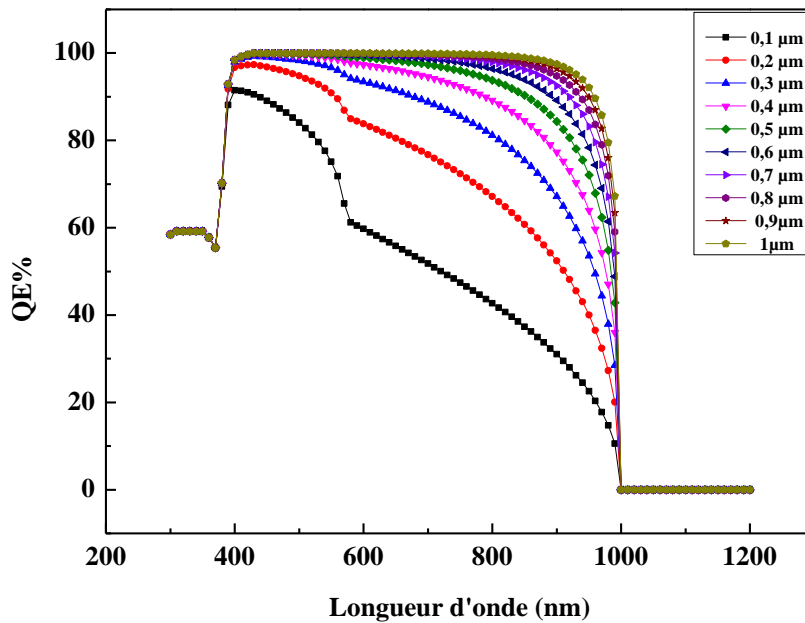


Figure III. 7: L'effet d'épaisseur sur le rendement quantique.

D'après les représentations, on conclure que à 700 nm d'épaisseur on peut avoir rendement maximal de 27.71%, la simulation donne une bonne valeur pour la tension V_{OC} (0.9323 volts) et la valeur optimale pour la densité de courant J_{SC} (36.3278 mA / cm²), (figure III.6 et III.7).

Les valeurs optimisées des performances ont été reporté dans le tableau III.3.

| Epaisseur (nm) | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|
| η (%) | 17.52 | 23.01 | 25.58 | 26.80 | 27.39 | 27.64 | 27.71 | 27.68 | 27.59 | 27.46 |

Tableau III. 3: Optimisation de l'épaisseur de la couche absorbeur $MAPb_{0.5}Ge_{0.5}I_3$ et de η .

La figure III.8 illustre la dépendance des performances de la cellule de l'épaisseur de la couche absorbeur pour $MAPb_{0.5}Ge_{0.5}I_3$.

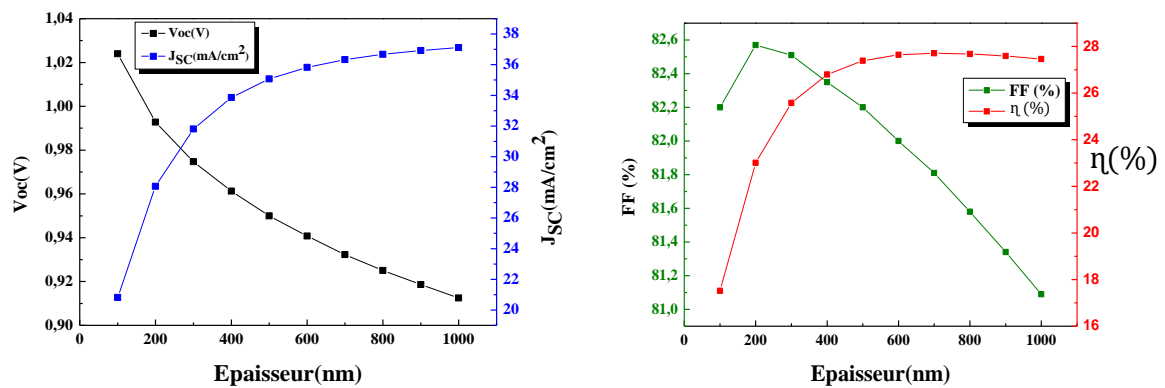


Figure III. 8: Variation des performances (V_{OC} , J_{SC} , FF et η) de la cellule solaire à base de Pb et Ge en fonction de l'épaisseur de la couche d'absorbeur.

D'après la figure III.8, on constate une augmentation du rendement au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche $MAPb_{0.5}Ge_{0.5}I_3$ augmente jusqu'à une saturation à 600 nm. D'où on va choisir 700 nm comme valeur optimale qui correspond un rendement maximal de 27.71%.

III.3.2.2.2 Effet du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) sur les performances pour $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$:

Figure III.9 et III.10 présentent l'optimisation du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) pour $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$.

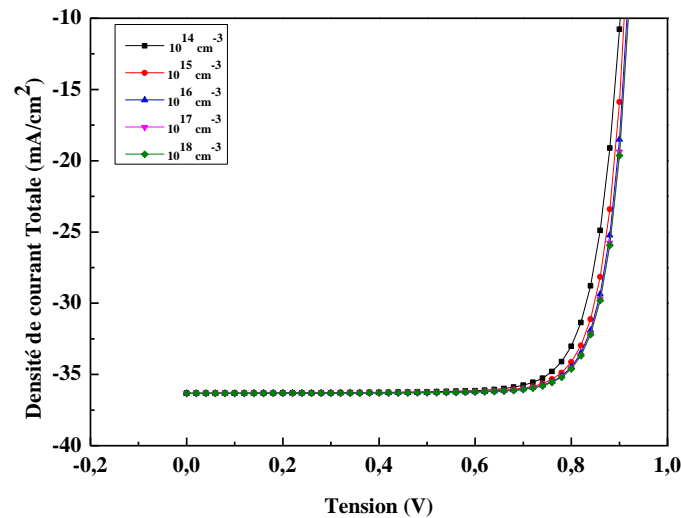


Figure III. 9: L'effet du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) sur la caractéristique J-V.

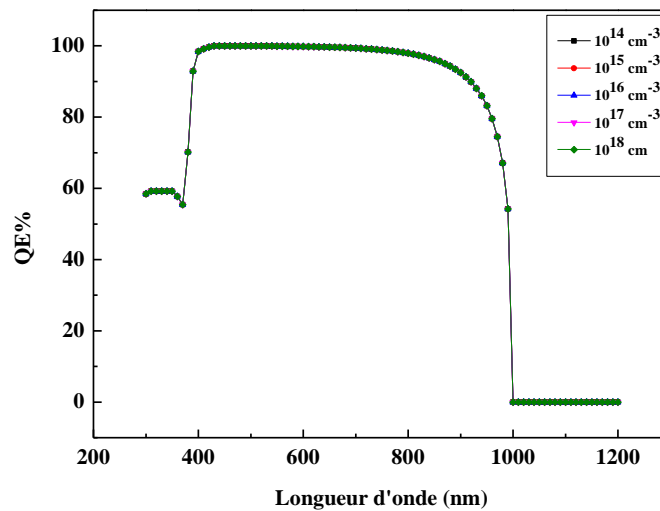


Figure III. 10: L'effet du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) sur le rendement quantique.

D'après les représentations on conclure que à 10^{18} cm^{-3} du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) on peut avoir rendement maximal de 27.71%, la simulation donne une bonne valeur pour la tension V_{OC} (0.9323 volts) et la valeur optimale pour la densité de courant J_{SC} ($36.3278 \text{ mA} / \text{cm}^2$), (figure III.9 et III.10).

L'influence du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) de pérovskite sur les performances de la cellule est représentée sur la figure III.11.

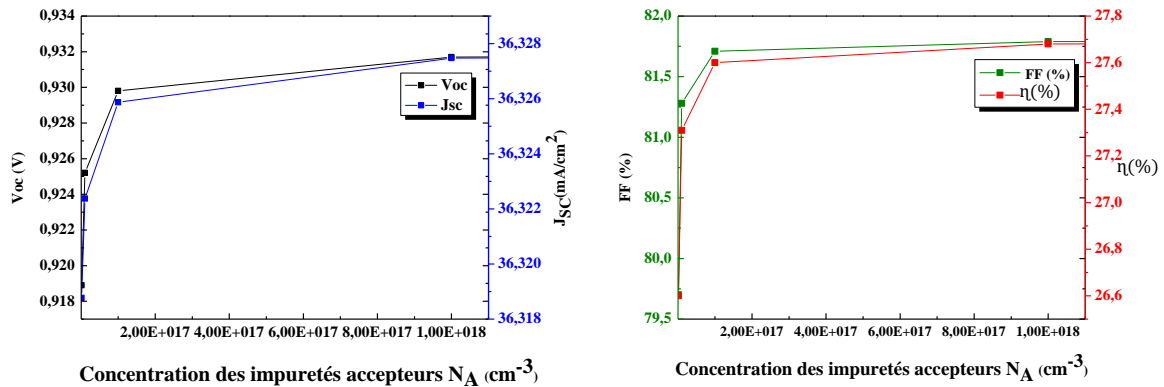


Figure III. 11: L'effet du dopage (N_A) HTL (Cu_2O) sur des performances (V_{OC} , J_{SC} , FF et η).

Nous remarquons aussi que le rendement a une valeur importante pour la valeur de $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Donc, on peut dire que la valeur optimale du N_A est égale 10^{18} cm^{-3} qui correspondent à un rendement de 27.71 % (figure III.11).

III.3.2.2.3 Effet de densité des défauts N_t sur les performances pour $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$:

Les figures III.12 et III.13 montrent les variations de densité des défauts N_t de la PSC à base de Pb et Ge.

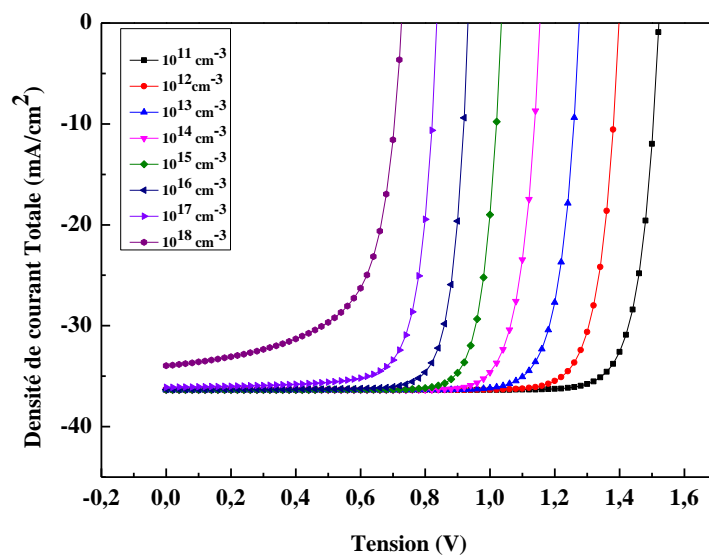


Figure III. 12: L'effet de la densité des défauts N_t sur la caractéristique J-V.

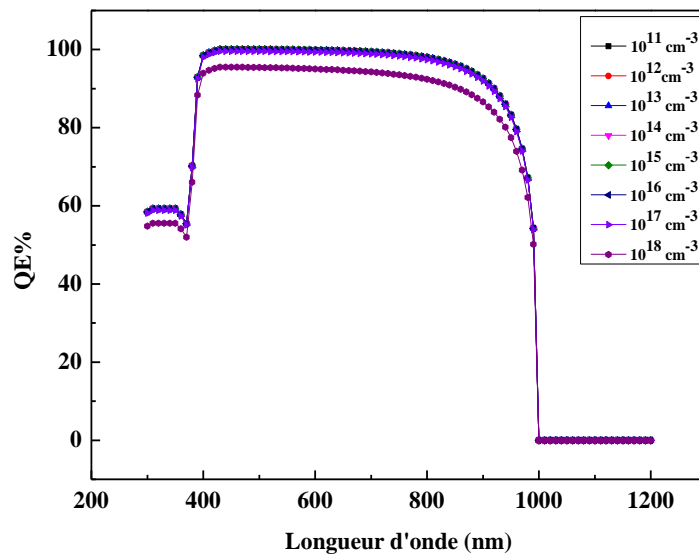


Figure III. 13: L'effet de la densité des défauts N_t sur le rendement quantique.

On peut conclure d'après les représentations graphiques que à 10^{11} cm^{-3} de la densité des défauts N_t on peut avoir un rendement maximal de 47.09%, la simulation donne une bonne valeur pour la tension V_{oc} (1.5213 volts) et la valeur optimale pour la densité de courant J_{sc} ($36.3529 \text{ mA} / \text{cm}^2$) (figure III.12 et III.13).

La figure III.14 illustre l'influence de la densité des défauts N_t de la PSC à base de Pb et Ge sur les performances de la cellule.

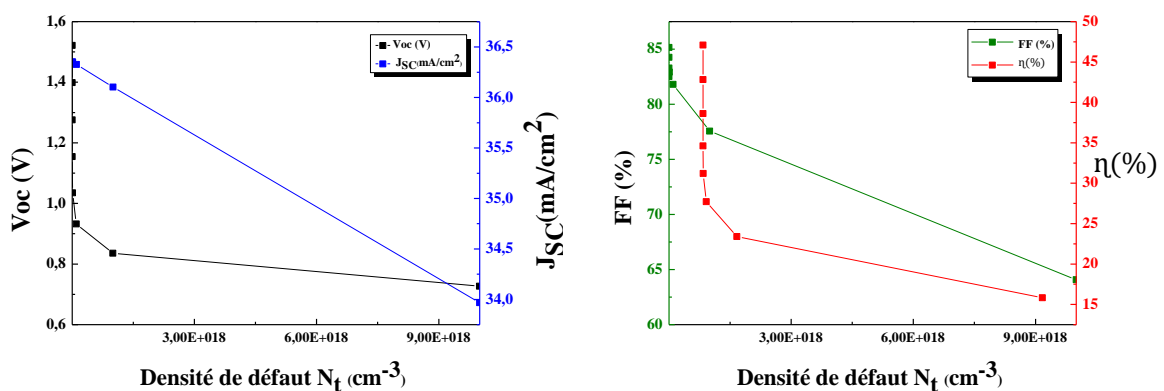


Figure III. 14: L'effet de la densité des défauts N_t sur des performances (V_{oc} , J_{sc} , FF et η).

Nous remarquons que si la densité des défauts N_t décroît, le rendement augmente. Par conséquent et d'après la courbe du rendement, la valeur optimale du N_t est égale à 10^{11} cm^{-3} qui correspondent à un rendement de 47.09 % (figure III.14).

III.4 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons fait une optimisation par simulation d'une cellule solaire pérovskite à base de Pb et Ge. L'épaisseur de la couche absorbante et la densité de défauts ont une influence très remarquable sur les performances de la cellule solaire. Une épaisseur modérée, un absorbeur à faible défaut de la couche $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$ et le dopage (N_A) HTL (Cu_2O) présentent les meilleures performances.

D'après les résultats de la simulation à travers le programme « SCAPS », nous avons trouvé que l'épaisseur de la couche d'absorbeur à base de l'alliage $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$ optimisée est de l'ordre de 700nm. Nous avons aussi obtenu que la valeur optimale de la densité de défauts N_t est de 10^{11} cm^{-3} et celle du dopage N_A de HTM (Cu_2O) égal à 10^{18} cm^{-3} .

De plus, nous avons obtenu des résultats encourageants concernant le J_{SC} (36.3278 mA/cm^2), le V_{OC} (0.9323 V), et FF (81.81%) ainsi qu'un rendement de conversion d'énergie de 27.71%.

En raison de ce fait, l'argument a été fait que des forts absorbeurs, d'épaisseur plus mince et peu coûteuse peuvent donner la meilleure optimisation et minimise même la toxicité du plomb dans l'environnement.

Références Bibliographiques

- [1] BURGELMAN, Marc, NOLLET, Peter, et DEGRAVE, Stefaan. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin solid films*, 2000, vol. 361, p. 527-532.
- [2] NIEMEGEREERS, Alex et BURGELMAN, Marc. Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells. In: *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1996*. IEEE, 1996. p. 901-904.
- [3] BURGELMAN, Marc et MARLEIN, Jonas. Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS. In: *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia*. 2008. p. 2151-2155.
- [4] BURGELMAN, Marc, DECOCK, Koen, NIEMEGEREERS, Alex, *et al.* SCAPS manual. *February*, 2016.
- [5] KANOUN, Ahmed-Ali. *Etude théorique et prédictive des nouveaux matériaux pour conception des cellules solaires et applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat. 16-02-2020. Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [6] BELALEM, Abdeldjabar et SANDALI, Walid. *Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de Cu₂ZnSn (S, Se) 4*. Mémoire de master académique. 06-06-2017. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [7] P-P Sun, Q-S. Li, S. Feng, Z-S. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 14408 (2016).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

La mondialisation, l'industrialisation et la croissance démographique ont stimulé une augmentation brutale de la consommation d'énergie, épuisant rapidement les ressources énergétiques traditionnelles, et se répercutant négativement sur l'environnement et l'équilibre planétaire, d'où le besoin de ressources énergétiques propres, renouvelables et respectueuses de l'environnement telle que l'énergie solaire.

L'intérêt suscité par l'énergie photovoltaïque en tant que source d'énergie alternative, les chercheurs déploient des efforts considérables pour le développement de la technologie, rentabilité et performance de la cellule solaire. Notamment les cellules à base des matériaux pérovskites hybrides organiques et inorganiques qui sont utilisées dans les dispositifs photovoltaïques et qui ont atteint récemment un rendement de 25.5%, mais la pollution par le plomb reste un problème qui peut entraver le développement des pérovskites de type MAPbI_3

L'objectif de ce travail était d'étudier les performances des cellules solaires à base de matériau hybride organique-inorganique pérovskite en utilisant le programme de simulation à une dimension SCAPS-1D. L'idée de ce concept est de suggérer un alliage entre plomb et le germanium dans le but d'obtenir de nouvelles pérovskites avec des bandes interdites à faible tendance et de bonnes propriétés de récupération de la lumière solaire.

Dans une première partie, nous avons mené une étude comparative entre les cellules solaires à base des matériaux parents de MAPbI_3 et MAGeI_3 ainsi que leurs alliages $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$. Nous avons obtenu que $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$ présente le meilleur rendement (26.80 %).

En outre, nous avons calculé les caractéristiques fondamentales de la cellule solaire à base de l'alliage $\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$ à savoir la densité de courant de court circuit J_{SC} , tension de circuit ouvert, V_{OC} , facteur de forme FF et le rendement de conversion de la cellule solaire.

D'après les résultats de la simulation, nous avons trouvé que l'épaisseur de la couche d'absorbeur optimisée est de l'ordre de 700nm. Nous avons aussi obtenu que la valeur optimale de la densité de défauts N_t égale à 10^{11}cm^{-3} et celle du dopage N_A de HTM (Cu_2O) égal à 10^{18}cm^{-3} .

De plus, nous avons obtenu des résultats encourageants concernant le J_{SC} (36.3278 mA/cm^2), le V_{OC} (0.9323 V), FF (81.81%) et le rendement de conversion d'énergie de 27.71%.

Conclusion générale

En termes de perspectives, sur la base de tous les résultats de recherche ainsi que la tendance des résultats des cellules solaires à pérovskite, il serait intéressant de réaliser d'autres simulations dans le but d'améliorer davantage les performances et diminuer la toxicité de la cellule solaire.

Résumé :

Les cellules solaires pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont apparues comme une nouvelle classe de semiconducteurs possédant des propriétés opto-électroniques très intéressantes pour les dispositifs cellules photovoltaïques, les matériaux pérovskites ont révolutionné le domaine du photovoltaïque, avec un rendement des cellules solaires atteignant plus de 25 %. Les matériaux à base de pérovskite à base de plomb sont abondants sur terre et préparés à bas prix, ce qui permet des dispositifs photovoltaïques bon marché. De plus, le rendement élevé des pérovskites hybrides a été généralement attribué aux excellentes propriétés optiques et électriques telles que le coefficient d'absorption optique direct et approprié à bande interdite élevée, la mobilité des porteurs et la longueur de diffusion. Cependant, afin de réduire la toxicité du plomb dans l'environnement, nous combinons plomb et germanium (Pb+Ge). Dans ce contexte, les pérovskites de plomb germanium ($\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$) sont l'alternative la plus prometteuse, possédant d'excellentes propriétés photo physiques et électroniques.

Dans ce travail, nous visons la conception de cellules solaires à base de matériaux organiques et inorganiques pour des applications d'énergie propre et renouvelable. Le travail théorique se concentrera sur la réalisation d'investigations et de prédictions d'une nouvelle architecture des dispositifs photovoltaïques à pérovskite via le logiciel de simulation unidimensionnel « SCAPS » pour résoudre à la fois l'équation de diffusion électronique et de dérive entière. Nous effectuons une modélisation de dispositif à base de cellules solaires par le programme de simulation numérique « SCAPS » pour étudier les cellules solaires pérovskites hybrides ainsi qu'améliorer ses performances.

Mots Clés : Cellule Solaire, Couche minces, Photovoltaïque, Pérovskites, Simulation.

Summary:

Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have emerged as a new class of semiconductors with very interesting opto-electronic properties for photovoltaic cell devices. Perovskite materials have revolutionized the field of photovoltaics, with solar cell efficiency reaching more than 25 %. Lead-based perovskite materials are abundant on earth and prepared at low cost, and thus allowing inexpensive photovoltaic devices. In addition, the high efficiency of hybrid perovskites has generally been attributed to excellent optical and electrical properties such as the direct and suitable high bandgap optical absorption coefficient, the carrier mobility and the diffusion length. However, and in order to reduce the toxicity of lead in the environment, it is combined to germanium (Pb + Ge). In this context, lead germanium perovskites ($\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$) are the most promising alternative, possessing excellent photo physical and electronic properties.

In this work, we aim to design organic and inorganic material-based solar cells for clean and renewable energy applications. The theoretical work will focus on carrying out investigations and predictions of a new perovskite photovoltaic devices architecture via the one-dimensional simulation "SCAPS" software to solve both the electron scattering and the full drift equation. We perform a solar cell-based device modeling via the "SCAPS" digital simulation program, to study perovskite hybrid solar cells and in the same time to improve its performance.

Keywords: Solar cell, Thin film, Photovoltaics, Perovskites, Simulation.

ملخص:

ظهرت الخلايا الشمسية البيروفسكايت الهجينة العضوية وغير العضوية كقناة جديدة من أشباه الموصلات مع خصائص إلكترونية ضوئية مثيرة للاهتمام للغاية لأجهزة الخلايا الكهروضوئية، أحدثت مواد البيروفسكايت ثورة في مجال الخلايا الكهروضوئية، حيث وصلت كفاءة الخلايا الشمسية إلى أكثر من 25٪ من مواد البيروفسكايت التي أساسها الرصاص متوفرة بكثرة على الأرض ويتم تحضيرها بتكلفة منخفضة، مما يسمح باستخدام الأجهزة الكهروضوئية الرخيصة. بالإضافة إلى ذلك، تُعزى الكفاءة العالية للبيروفسكايت الهجين عمومًا إلى الخصائص البصرية والكهربائية الممتازة مثل معامل الامتصاص البصري ذي فجوة الحزمة المباشرة والمناسبة، وحركة الناقل وطول الانتشار. ومع ذلك، من أجل تقليل سمية الرصاص في البيئة، فإننا نجمع بين الرصاص والجرمانيوم (Pb + Ge). في هذا السياق، يعتبر الرصاص الجرمانيوم بيروفسكايت ($\text{MAPb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{I}_3$) أكثر البدائل الواعدة، مع خصائص فيزيائية وإلكترونية ممتازة للصور.

في هذا العمل، نهدف إلى تصميم خلايا شمسية تعتمد على مواد عضوية وغير عضوية لتطبيقات الطاقة النظيفة والمتجددة. سيركز العمل النظري على إجراء التحقيقات والتنبؤات الخاصة بهندسة معمارية جديدة للأجهزة الكهروضوئية البيروفسكايت عبر برنامج المحاكاة أحادي البعد "SCAPS" لحل معادلة تشتت الإلكترونات ومعادلة الانجراف الكامل. نقوم بعمل نمذجة للأجهزة القائمة على الخلايا الشمسية بواسطة برنامج المحاكاة الرقمية "SCAPS" لدراسة الخلايا الشمسية الهجينة البيروفسكايت وكذلك لتحسين أدائها.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية، الأغشية الرقيقة، الخلايا الكهروضوئية، البيروفسكايت، المحاكاة.

