

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département Électronique

# Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLÔME DE MASTER

FILIERE : électronique

Spécialité : Industries électroniques

Par

➤ Khemidja Salah Eddine

➤ Laksi Aymen

Intitulé

Amélioration de la Stabilité et de l'efficacité des Cellules Solaires à  
Pérovskites

Soutenu le : 03/07 /2023

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	Grade	Qualité	Etablissement
Mme. S. Meguellati	MAA	Président	Univ-BBA
Mme. F. Khaled	MCB	Encadreur	Univ-BBA
Mme. N. Bioud	MCA	Examineur	Univ-BBA

Année Universitaire 2022/2023

## *Remerciements*

*Au terme de ce travail d'étude, nous voudrions remercier Dieu qui nous a  
donné le courage de mener à bien ce travail.*

*Nous tenons à remercier vivement notre directeur de recherche, le  
professeur Zhaled Fahima, pour sa patience, et surtout pour sa  
confiance, ses commentaires, ses conseils, sa disponibilité et sa gentillesse.*

*Toute la famille,*

*Sans oublier qui nous a soutenu de près ou de loin,*

## *Dédicace*

*Aux deux plus belles créatures que Dieu a créées sur terre, à mon père et*

*à ma mère.*

*À mes chers frères.*

*À toute ma famille.*

*Tous mes chers amis.*

*À tous mes amis.*

*À tous mes amis universitaires.*

*À tous ceux qui, en un mot, m'ont donné la force de continuer ma route.*

## Sommaire

Sommaire

Liste des tableaux

LISTE DE FIGURE

Liste des abréviations

Introduction générale ..... 1

### Chapitre 1 : Cellules solaires photovoltaïques

I. Introduction ..... 3

II. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ..... 3

II.1 Absorption optique ..... 5

II.2 Séparation des porteurs ..... 5

II.3 La collecte des porteurs ..... 5

III. Le rendement quantique QE ..... 7

IV. Paramètres électriques d'une cellule PV ..... 10

IV.1 Caractéristique courant-tension I(V) ..... 11

IV.2 Courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) ..... 12

IV.3 Tension de circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) ..... 12

IV.4 La puissance d'une cellule PV ..... 12

IV.5 Facteur de forme ..... 13

IV.6 Rendement de conversion ..... 14

V. Conclusion ..... 15

### Chapitre 2 : Cellules solaires à pérovskites

I. Généralités sur les filières photovoltaïques ..... 18

II. Cellules solaires à pérovskites ..... 18

III. Structure cristalline des pérovskites ..... 18

IV. Structure d'une cellule photovoltaïque à pérovskites ..... 19

V. Stabilité des cellules solaires à pérovskites ..... 20

V.1 Dégradation vis-à-vis de l'humidité et de la température ..... 21

V.1.1 Dégradation induite par l'humidité ..... 21

V.1.2 Dégradation à la température ..... 21

V.2 Dégradation des pérovskites sous illumination et oxygène ..... 22

V.2.1 Photostabilité d'une couche de transport de charge ..... 23

VI. Pérovskites à base de (CsPbI<sub>3</sub>+CsPbBr<sub>3</sub>) ..... 24

VI.1	Comparaison de stabilité entre les pérovskites hybrides et entièrement inorganiques .....	25
VI.1.1	Stabilités de la température et Mesure d'humidité.....	26
VII.	Conclusion .....	28
<b>Chapitre 3 : Simulation de la cellule solaire pérovskite (CsPbBr3 et CsPbI3) par SILVACO</b>		
I.	Introduction .....	30
II.	Le simulateur Atlas TCAD Silvaco .....	30
II.1	Silvaco.....	30
II.2	Travailler avec Atlas .....	30
III.	Cellules de référence a base de CsPbBr3 .....	32
III.1	Description et simulation de la cellule.....	32
III.1.1	Schéma de la structure.....	33
III.1.2	Paramètres des différentes couches.....	33
III.1.3	Caractéristiques électriques de la cellule.....	34
III.1.4	Performances photovoltaïques (Jcc, Vco, Pm, FF et PCE) : .....	36
III.2	Influence des paramètres géométriques .....	36
III.2.1	Effet de l'épaisseur de la couche absorbante : .....	36
III.2.2	Effet de l'épaisseur des couches ETL et HTL .....	39
III.3	Influence des paramètres physiques .....	39
III.3.1	Effet du dopage de la couche HTL.....	41
III.3.2	Effet du dopage de la couche ETL .....	42
IV.	Cellule de référence à base de CsPbI3 .....	43
IV.1	Description et simulation de la cellule.....	43
IV.1.1	Schéma de la structure.....	44
IV.1.2	Paramètres des différentes couches.....	45
IV.1.3	Caractéristiques électriques et Performances photovoltaïques.....	46
IV.2	Influence des paramètres géométriques .....	48
IV.2.1	Effet de l'épaisseur de la couche absorbante .....	48
IV.2.2	Effet de l'épaisseur des couches ETL et HTL .....	50
IV.3	Influence des paramètres physiques .....	49
IV.3.1	Effet du dopage de la couche HTL.....	49
IV.3.2	Effet du dopage de la couche ETL .....	53
V.	Comparaison des deux cellules (CsPbBr3 et CsPbI3) .....	55
VI.	Conclusion .....	58

Conclusion Générale .....	57
Liste des références	

## Résumé

Ce travail consiste en une simulation et l'amélioration de la stabilité ainsi que l'obtention du meilleur rendement d'une cellule solaire photovoltaïque basée sur deux matériaux pérovskites à base d'halogénures inorganiques CsPbBr<sub>3</sub> et CsPbI<sub>3</sub> en utilisant le logiciel Silvaco. Pour cela, les paramètres optimaux pour chacune des deux cellules sont d'abord déterminés, puis les couches HTL et ETL sont étudiées (en termes d'épaisseur et dopage), en plus de l'épaisseur de la couche absorbante. Les résultats obtenus ont montré que les épaisseurs des couches offrant les meilleures performances électriques sont de : 500 nm pour les matériaux (CsPbBr<sub>3</sub> et CsPbI<sub>3</sub>), et 150 nm pour (spiro-OMeTAD et CTiO<sub>2</sub>), et il a été constaté aussi que le dopage a un effet significatif sur la couche HTL alors qu'il est faible sur l'ETL, et sur les performances de la cellule.

## Abstract

This work consists of a simulation and an improvement of the stability as well as obtaining the best efficiency of a photovoltaic solar cell based on two inorganic halide perovskite materials (CsPbBr<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub>), using Silvaco software. The optimal parameters for each of the two cells are first determined, then the HTL and ETL layers are studied in terms of thickness and doping in addition to the thickness of the absorbing layer. The obtained results showed that the thicknesses of the layers offering the best electrical performances are: 500 nm for the materials (CsPbBr<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub>), and 150 nm for (spiro-OMeTAD and CTiO<sub>2</sub>), and it was found that the doping has a significant effect on the HTL layer and a small one on the ETL, and on the performances of the cell.

## خلاصة

يتضمن هذا العمل محاكاة وتحسين الاستقرار بالإضافة إلى الحصول على أفضل كفاءة لخلية شمسية ضوئية تعتمد على مادتين غير عضويتين من مادة الهاليد بيروفسكايت CsPbI<sub>3</sub> و CsPbBr<sub>3</sub> باستخدام برنامج Silvaco. لهذا يتم تحديد المعلمات المثلى لكل منها أولاً، ثم يتم دراسة طبقات HTL و ETL من حيث السماكة و المنشطات، بالإضافة إلى سمك الطبقة الماصة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن سماكة الطبقات التي تقدم أفضل أداء كهربائي هي: 500 نانومتر للمواد CsPbBr<sub>3</sub> و CsPbI<sub>3</sub>، و 150 نانومتر لـ spiro-OMeTAD و C-TiO<sub>2</sub>، ووجد أن المنشطات لها تأثير معنوي. تأثير كبير على طبقة HTL و قليلاً على ETL وكذا على أداء الخلية.

## Liste des tableaux

Tableau III.1: Paramètres électriques et optiques des différentes couches de la cellule.....	33
Tableau III.2: Les résultats finaux de la cellule CsPbBr <sub>3</sub> .....	35
Tableau III.3: Effet de l'épaisseur de la couche de CsPbBr <sub>3</sub> sur les performances photovoltaïques.....	36
Tableau III.4: Effet de l'épaisseur des couches ETL et HTL sur les performances photovoltaïques.....	38
Tableau III.5: Effet du dopage de la couche HTL sur les performances photovoltaïques.....	40
Tableau III.6 : Effet du dopage de la couche ETL sur les performances photovoltaïques.....	41
Tableau III.7: Paramètres électriques et optiques des différentes couches de la cellule.....	43
Tableau III.8: Les résultats finaux de la cellule CsPbI <sub>3</sub> .....	46
Tableau III.9: Effet de l'épaisseur de la couche de CsPbI <sub>3</sub> sur les performances photovoltaïques.....	46
Tableau III.10: Effet de l'épaisseur des couches ETL et HTL sur les performances photovoltaïques.....	48
Tableau III.11: Effet du dopage de la couche HTL sur les performances photovoltaïques.....	50
Tableau III.12 : Effet du dopage de la couche ETL sur les performances photovoltaïques.....	51

## Liste des figures

### Chapitre 1 : Cellules solaires photovoltaïques

Figure I.1 : Effet photovoltaïque dans un semiconducteur.....	3
Figure I.2 : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	4
Figure I.3: Spectre solaire hors atmosphère et au niveau de la mer.....	5
Figure I.4 : Exemple de Rendement Quantique Externe et Interne d'une cellule solaire.....	10
Figure I.5: Schéma équivalent de la cellule photovoltaïque PV.....	10
Figure I.6 : Caractéristiques courant-tension I(V).....	12
Figure I.7 : Caractéristique courant tension (I-V) d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairage.....	14
Figure I.8 : Densités de courant et de puissance d'une cellule photovoltaïque.....	15
Figure I.9 : Rendement d'une cellule solaire (pour différents matériaux).....	16

### Chapitre 2 : Cellules solaires à pérovskites

Figure II.1 : Illustration de la structure cristalline ABX <sub>3</sub> de la Pérovskite.....	19
Figure II.2: 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.....	20
Figure II.3 : Illustration des facteurs affectant la dégradation du film pérovskite.....	20
Figure II.4 : Courbes I-V de deux dispositifs préparés de manière identique et vieillis à 75°C en obscurité en atmosphère inerte (N <sub>2</sub> ) pendant 16 h.....	22
Figure II.5 : Un schéma illustrant le mouvement de différents ions lors de l'illumination sur un film de pérovskite attaché avec du TiO <sub>2</sub> transporteur d'électrons. Il montre la formation de plomb métallique et d'iode moléculaire (C-E) représentent la dégradation dans une PSC due aux électrodes métalliques.....	23
Figure II.6 : Comparaison entre les PCE théoriquement et expérimentalement atteints des pérovskites aux halogénures inorganiques.....	24

Figure II.7 : Les spectres EQE des appareils PSC correspondants.....	25
Figure II.8 : L'évolution de la couleur des films $CsPbI_{3-x}Br_x$ exposés à l'environnement ambiant (25 °C, 40% HR).....	25
Figure II.9 : Les images des films $CsPb_{0.97}Tb_{0.03}Br_3$ exposés à 80% HR sans aucune encapsulation pendant plus de 40 jours.....	26
Figure II.10 : Stabilité des cellules $CsPbI_3$ sous l'influence de l'humidité et de l'air après administration de MMDS.....	27

### **Chapitre 3 : Simulation de la cellule solaire pérovskite ( $CsPbBr_3$ et $CsPbI_3$ ) par SILVACO**

Figure III: Groupes de commandes Atlas et instructions principales.....	31
Figure III.1: Structure de la pérovskite $CsPbBr_3$ .....	33
Figure III.2: Caractéristique J(V) de la cellule à base de $CsPbBr_3$ .....	34
Figure III.3: Caractéristique P(V) de la cellule à base de $CsPbBr_3$ .....	35
Figure III.4: Variation des paramètres PV en fonction de l'épaisseur de la couche de $CsPbBr_3$ .....	36
Figure III.5: Caractéristiques J(V).....	37
Figure III.6: Variation des paramètres PV en fonction de l'épaisseur de couche de HTL (Spiro-OMeTAD).....	38
Figure III.7: La caractéristique courant- tension (J-V).....	39
Figure III.8: Variation des paramètres PV en fonction du dopage de la couche HTL.....	40
Figure III.9: Caractéristiques J(V) pour différents dopages de HTL.....	41
Figure III.10: Variation des paramètres PV en fonction du dopage de la couche ETL.....	42
Figure III.11: Caractéristiques J(V) pour différents dopages de ETL.....	42
Figure III.12: Structure de la pérovskite $CsPbI_3$ .....	43
Figure III.13: Caractéristique J(V) de la cellule à base de $CsPbI_3$ .....	45
Figure III.14: Caractéristique P(V) de la cellule à base de $CsPbI_3$ .....	45

Figure III.15: Variation des paramètres PV en fonction de l'épaisseur de la couche CsPbI3.....	47
Figure III.16: Caractéristiques J(V) pour différentes épaisseurs de l'absorbeur.....	47
Figure III.17: Variation des paramètres PV en fonction du changement d'épaisseur de couche de HTL (Spiro-OMeTAD) .....	48
Figure III.18: La caractéristique courant- tension (J-V).....	49
Figure III.19: Variation des paramètres PV en fonction du dopage de la couche HTL (cellule CsPbI3).....	50
Figure III.20: Caractéristiques J(V) pour différents dopages.....	51
Figure III.21: Variation des paramètres PV en fonction du dopage de la couche ETL.....	52
Figure III.22: Caractéristiques J(V) pour différents dopages.....	52
Figure III.23: Rendements quantiques QE des cellules à base de CsPbBr3 et CsPbI3.....	54
Figure III.24: Caractéristiques J(V) des cellules à base de CsPbBr3 et CsPbI3.....	54
Figure III.25: Performances PV des cellules CsPbBr3 et CsPbI3 en fonction des Paramètres géométriques et physique.....	55
Figure III.26: Caractéristiques P(V) des cellules à base de CsPbBr3 et CsPbI3.....	56

## Liste des abréviations

Liste	Étiquettes	Unités
<b>C</b>	Vitesse de la lumière	m/s
<b>E<sub>g</sub></b>	L'énergie de gap	Ev
<b>χ</b>	Affinité électronique	eV
<b>ε<sub>r</sub></b>	Permittivité relative	-
<b>N<sub>c</sub></b>	Densité effective d'états de la bande de conduction	cm <sup>-3</sup>
<b>N<sub>v</sub></b>	Densité effective d'état de la bande de valence	cm <sup>-3</sup>
<b>u<sub>n</sub></b>	Mobilité des électrons	cm <sup>2</sup> /Vs
<b>u<sub>p</sub></b>	Mobilité des trous	cm <sup>2</sup> /Vs
<b>N<sub>d</sub></b>	Concentration des donneurs	cm <sup>-3</sup>
<b>N<sub>a</sub></b>	Concentration des accepteurs	cm <sup>-3</sup>
<b>FF</b>	Le facteur de forme	(%)
<b>J<sub>cc</sub></b>	Densité du courant de court-circuit	mA/cm <sup>2</sup>
<b>V<sub>co</sub></b>	Tension de circuit ouvert	V
<b>α</b>	Coefficient d'absorption	m <sup>-1</sup>
<b>PCE</b>	Rendement de conversion	(%)
<b>P<sub>m</sub></b>	Puissance maximale	W
<b>ETL</b>	Couche de transport des électrons	-
<b>HTL</b>	Couche de transport des trous	-
<b>CsPbBr</b>	Bromure de césium et de plomb	-
<b>CsPbI</b>	Iodure de césium et de plomb	-
<b>PV</b>	Photovoltaïque	-

## **Introduction générale**

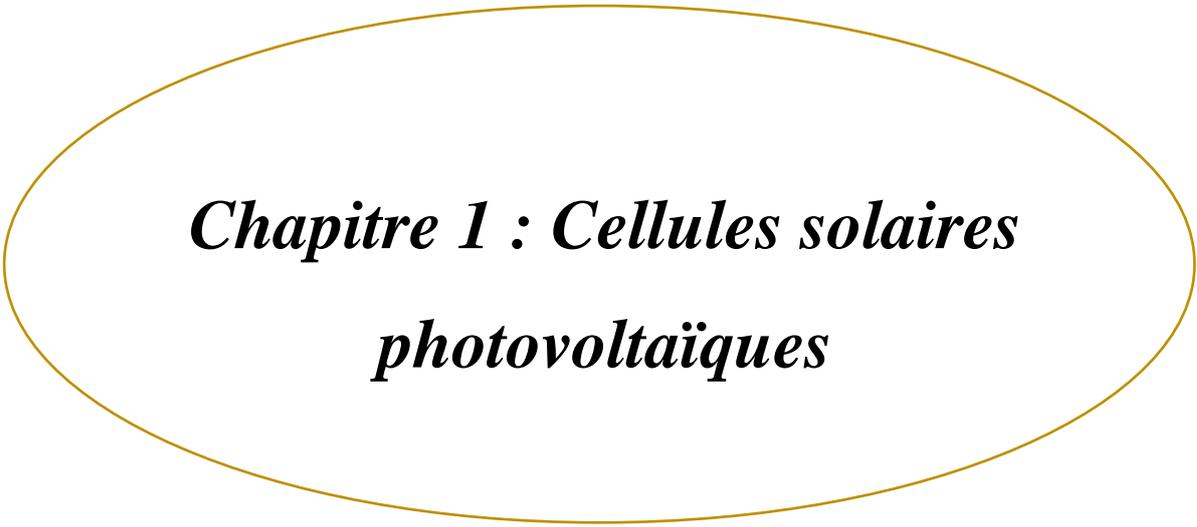
Au cours des dernières années, les cellules solaires à base de pérovskites ont attiré considérablement l'attention des chercheurs. Dès lors, grâce aux travaux intensifs déployés, les efficacités de ces cellules ont très rapidement évolué. Le caractère halogénure (organique et inorganique) confère à cette classe de matériaux des propriétés optoélectroniques intéressantes, telles qu'une forte absorption optique, une grande longueur de diffusion des porteurs de charge ainsi que la facilité de mise en solution et de fabrication à faible coût.

Néanmoins, parmi les défis qui restent à relever pour l'industrialisation de cette technologie, le problème de stabilité à long terme reste posé. Le but de ce travail est l'étude de ces cellules à base de pérovskite et, plus particulièrement, celles avec une l'architecture N I P et dont l'absorbeur est basé sur deux types de pérovskite inorganique et qui sont la CsPbBr<sub>3</sub> et la CsPbI<sub>3</sub>. (Structure verre/ITO / Couche N / Pérovskite / Couche P/ Electrode d'or)

Pour ce faire, notre mémoire a été divisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, une étude générale sur les cellules solaires photovoltaïques est exposée afin d'englober la plupart des aspects relatifs au fonctionnement d'une cellule solaire.
- Le deuxième chapitre est particulièrement dédié aux cellules photovoltaïques à base de matériaux pérovskites. La structure cristalline, la stabilité ainsi que différentes propriétés de ces cellules font l'objet du deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre est consacré à la simulation de deux types de cellules à pérovskites à savoir la cellule à base de CsPbBr<sub>3</sub> et celle à base de CsPbI<sub>3</sub>. Une brève présentation du programme de simulation Atlas Silvaco est d'abord donnée suivie des résultats simulés des deux structures : ITO/C-TiO<sub>2</sub>/CsPbBr<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Au ainsi que la structure ITO/C-TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Au. Une optimisation des différents paramètres physiques et géométriques a permis de sélectionner la cellule appropriée pour chacune des deux structures afin de pouvoir effectuer une comparaison entre elles.

Notre travail est clôturé par une conclusion dans laquelle on met en évidence les résultats de cette comparaison



***Chapitre 1 : Cellules solaires  
photovoltaïques***

## I. Introduction

L'effet photovoltaïque découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839 consiste en la conversion directe de l'énergie lumineuse des rayons solaires (flux de photons) en électricité (flux d'électrons) par le biais de la génération, de la séparation et du transport, dans un matériau semi-conducteur, de charges électriques positives et négatives. [1]

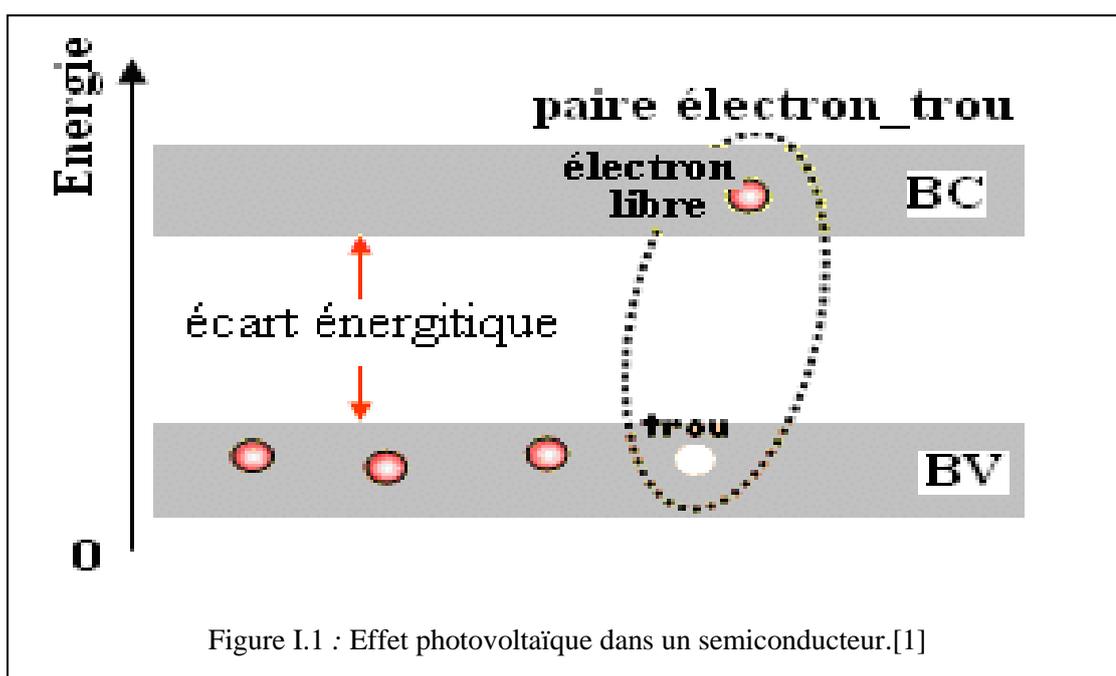


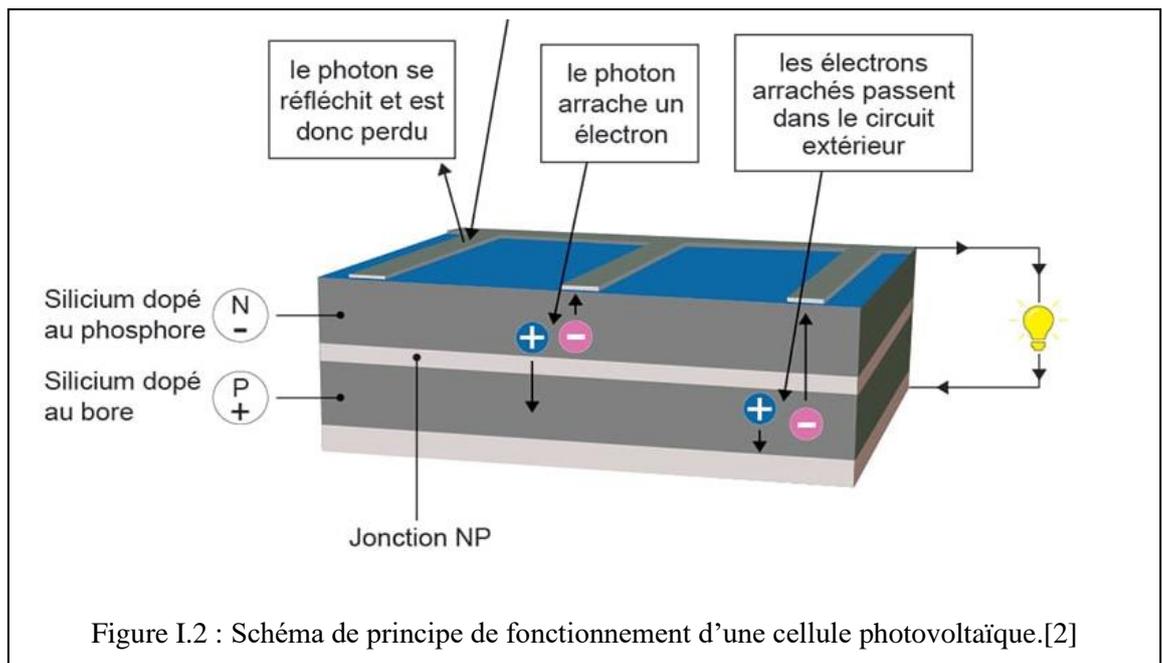
Figure I.1 : Effet photovoltaïque dans un semiconducteur.[1]

La présence d'électrons libres dans la bande de conduction d'un matériau n'est pas suffisante pour générer un courant : il est nécessaire de créer une différence de potentiel aux bornes du photo générateur afin d'entraîner les charges positives d'un côté et les charges négatives de l'autre. Cette opération est possible par dopage du Silicium. Une jonction PN est créée par l'assemblage de deux barreaux de Silicium de type N et P. Le composant ainsi créé est appelé diode la figure I.1.

## II. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

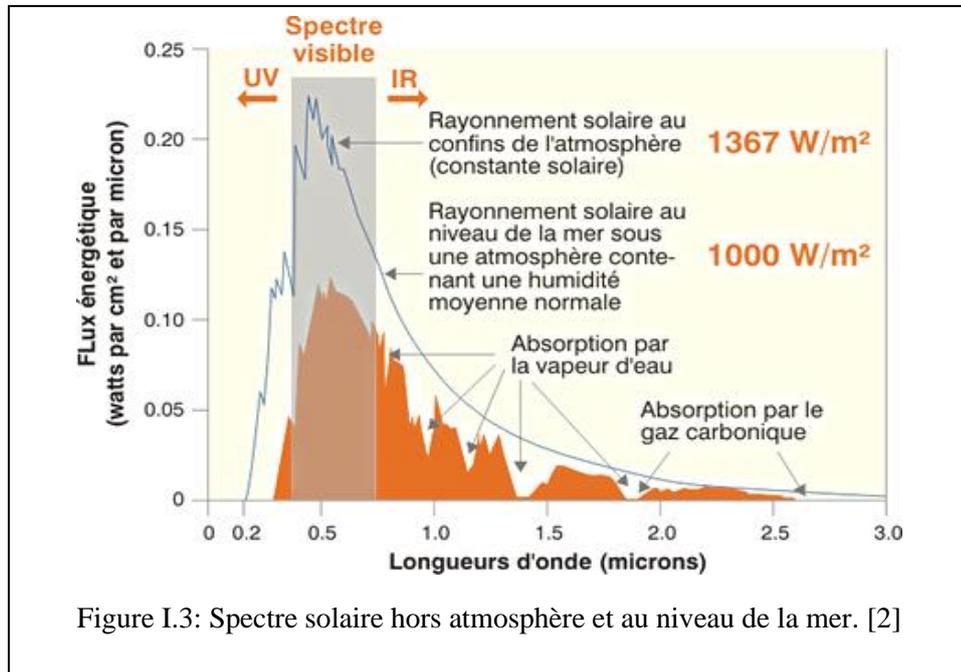
Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque est fondé sur les propriétés de semi-conducteurs qui mettent en mouvement un flux d'électrons suite à une absorption de photons.

Dans une jonction PN, quand les photons viennent exciter les électrons, ceux-ci vont migrer vers la zone N grâce au champ électrique, tandis que les « trous » vont vers la zone P. Ils sont récupérés par des contacts électriques déposés à la surface des deux zones avant d’aller dans le circuit extérieur sous forme d’énergie électrique. Un courant continu se crée. Une couche anti-reflet permet d’éviter que trop de photons se perdent en étant réfléchis par la surface. [2]



La conversion photovoltaïque repose donc, sur trois principes :

- L'absorption de photons.
- La conversion de l'énergie absorbée en charges électriques libres. La collecte de ces particules dans un circuit électrique.



## II.1 Absorption optique

Le rendement d'une cellule PV dépend principalement du nombre de photons y pénétrant. Un photon d'énergie  $h\nu$  (eV) excite un électron d'un niveau de basse énergie vers un niveau d'énergie plus élevée. Ainsi, une des principales grandeurs physiques d'un matériau semiconducteur photovoltaïque est son coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Ce coefficient est lié à l'énergie du gap  $E_g$  (eV) en fonction des énergies des photons incidents. [3]

## II.2 Séparation des porteurs

Ce phénomène se produit grâce à un champ électrique permanent et indestructible, où il est généré à l'interface de deux régions d'un même semi-conducteur avec des concentrations différentes de porteurs libres (Homojonction) ou de deux semi-conducteurs de nature et de type différents (Hétérojonction). [3]

## II.3 La collecte des porteurs

La taille du potentiel interne est l'un des paramètres importants pour toutes les cellules solaires. La fonction du potentiel interne est pour déplacer les électrons et les trous d'un champ à un autre. Bien sûr, on parle de l'existence de deux de ces forces dans les propositions de

mouvement des électrons et des trous. Mais le plus important d'entre eux est le potentiel interne de la zone appauvrie. Nous savons que le premier champ donne le potentiel intégral du premier ordre le long des axes de coordonnées. Aucun élément de silicium ordinaire n'a de potentiel interne. Le potentiel interne est aussi appelé barrière de potentiel par un autre nom. La barrière de potentiel sépare les électrons et les trous générés par la lumière dans les cellules solaires et crée une tension. Il existe différentes manières de créer une barrière de potentiel dans les éléments solaires. La plus populaire d'entre elles est la jonction p-n. [4]

Les potentiels des particules chargées dans le milieu sont déterminés par l'équation de Poisson.

$$\Delta \varphi = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad 1.1$$

$\rho$  — densité de charge

$\varphi$  — potentiel

$\varepsilon$  — permittivité diélectrique

Nous pouvons déterminer le potentiel interne soit par les piqûres, soit par la concentration d'électrons. Autrement dit, nous pouvons déterminer la concentration de trous dans la zone p par le rapport de la concentration de trous dans la zone n. [4]

$$V_0 = \frac{KT}{q} \ln \frac{P_p}{P_n} \quad 1.2$$

La concentration de trous dans la zone P est approximativement égale à la concentration d'accepteurs dans cette zone. [4]

$$P_p \approx NA \quad 1.3$$

La concentration de piqûres dans la zone N est égale au rapport du carré de la concentration de porteurs de charge spécifiques à la concentration du donneur

$$P_n \approx \frac{n_i^2}{N_D} \quad 1.4$$

La concentration d'électrons dans le champ N est approximativement égale à la concentration de l'entrée du donneur dans ce champ. [4]

$$n \approx N_D \quad 1.5$$

La concentration d'électrons dans le champ P est égale au rapport du carré de la concentration spécifique de porteurs de charge à la concentration d'entrée de l'accepteur. [4]

$$n_p \approx \frac{n_i^2}{N_A} \quad 1.6$$

Compte tenu des expressions ci-dessus, la valeur de la barrière de potentiel est une grandeur dépendant de la concentration et de la température d'entrée. [4]

$$V_0 = \frac{KT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad 1.7$$

Cependant, on peut voir à partir de l'équation 7 que la barrière de potentiel est linéairement liée à la température, mais ce n'est pas le cas. [4]

En effet, la concentration de porteurs de charge spécifiques est fortement liée à la température.

$$n_i = 5.2 \times 10^{15} T^{3/2} \exp \frac{-E_g}{2KT} \text{ electrons/cm}^3 \quad 1.8$$

$N_A$ ,  $N_D$  et  $n_i$  le nombre d'atomes accepteurs, donneurs et intégrés ( $cm^{-3}$ )

T — temperature (K).

$E_g$  — band gap

k — Boltzman constant .

$q$  — la charge du porteur (C) .

Cela signifie que lorsque la température augmente, la concentration de porteurs de charge spécifiques augmente également fortement. [4]

### III. Le rendement quantique QE

L'efficacité quantique d'une cellule solaire représente la quantité de courant que la cellule peut produire lorsqu'elle est exposée à un flux de photons d'une longueur d'onde particulière. Le rapport entre cette valeur de production énergétique et la valeur de production

d'énergie la plus élevée possible pour la cellule (QE = 100% sur l'ensemble du spectre) donne la valeur d'efficacité de conversion énergétique globale de la cellule. [5]

Deux types d'efficacité quantique sont souvent considérés :

- L'efficacité quantique externe (EQE) qui est le rapport entre le nombre de porteurs de charge collectés par la cellule solaire et le nombre de photons incidents. [5]

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad 1.9$$

$J_{cc}$  : la densité de courant de court-circuit

$\Phi$ : le flux lumineux incident,

$e$  : la charge de l'électron

$E_{ph}$  l'énergie du photon (avec  $E_{ph} = hc/\lambda$ )

$$\frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} = \text{la réponse spectrale notée } RS(\lambda)$$

Alors :

$$EQE(\lambda) = RS(\lambda) \frac{hc}{q\lambda} \quad 1.10$$

$RS(\lambda)$  : Réponse spectrale ( $A \cdot W^{-1}$ )

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

$c$ : Vitesse de la lumière dans le vide ( $m \cdot s^{-1}$ )

$q$  : Charge élémentaire de l'électron (C)

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

- L'efficacité quantique interne (IQE) est le rapport entre le nombre de porteurs de charge collectés par la cellule solaire et le nombre de photons absorbés par la cellule. [5]

L'IQE est toujours supérieur à l'EQE. La mesure de IQE consiste à mesurer d'abord EQE et de le déduire à partir de sa transmission et sa réflexion suivant l'équation :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - A(\lambda) - T(\lambda)} \quad 1.11$$

$IQE(\lambda)$ : Rendement Quantique Interne (%)

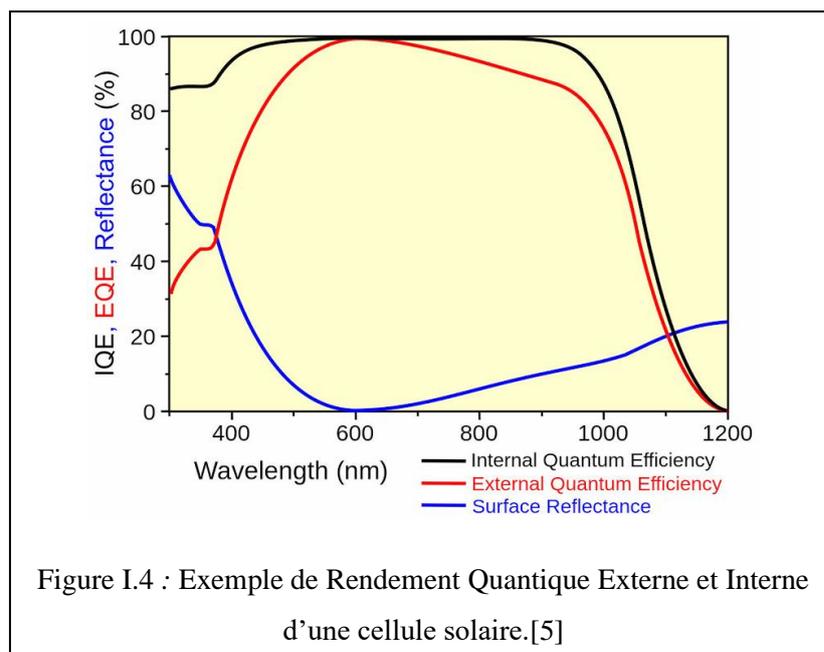
$EQE(\lambda)$ : Rendement Quantique Externe (%)

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

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

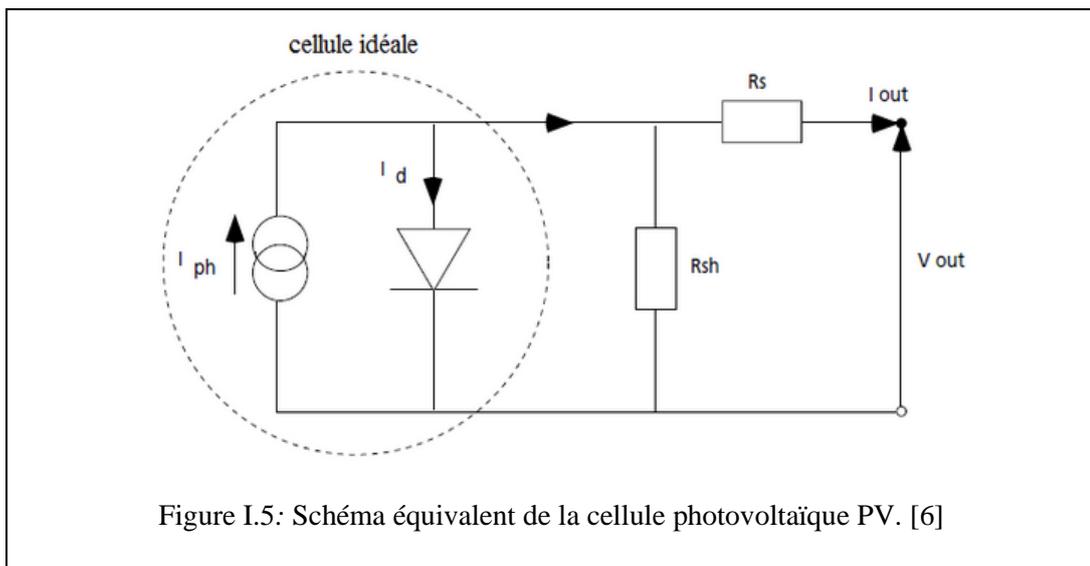
$T(\lambda)$  : fraction du rayonnement transmis à travers la cellule (%)

Un exemple est illustré sur la figure ci-dessous.



#### IV. Paramètres électriques d'une cellule PV

Lorsqu'une jonction PN réalisée à partir de matériaux sensibles à la lumière est exposée à un flux lumineux, elle présente la particularité de pouvoir fonctionner en générateur d'énergie. En statique, ce comportement peut être décrit par le modèle à une diode de la figure ci-dessous :



Le courant généré est donc donné par :

$$I = I_{Ph} - I_S \exp\left(\frac{q(V + R_S I)}{aK_T}\right) - \frac{V + R_S I}{R_{Sh}} \quad 1.12$$

Où:  $R_s$  et  $R_{sh}$  sont respectivement les résistances série et shunt de la cellule qui influent fortement sur la caractéristique  $I(V)$  de la cellule.

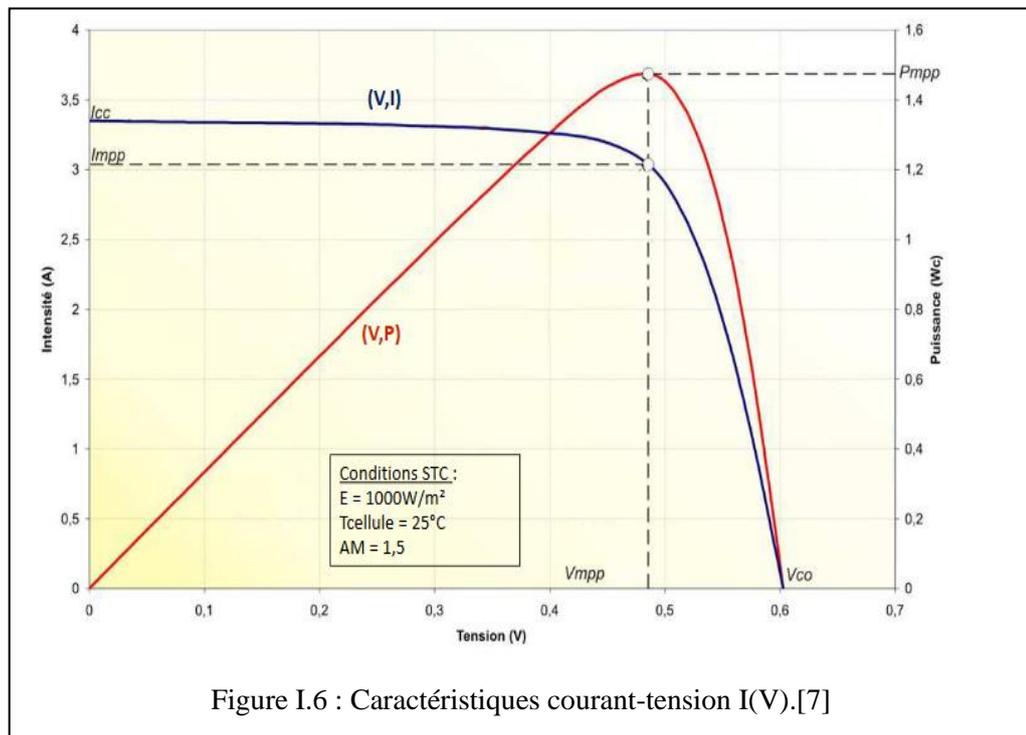
La résistance série est une résistance interne qui dépend principalement de la résistance du semi-conducteur utilisé, de la résistance de contact des grilles collectrices ainsi que de la résistivité de ces grilles

La résistance shunt est due à un courant de fuite au niveau de la jonction et dépend de la technologie de fabrication. [6]

## IV.1 Caractéristique courant-tension I(V)

Sous un éclairement donné, toute cellule photovoltaïque est caractérisée par une courbe courant-tension (I-V) représentant l'ensemble des configurations électriques que peut prendre la cellule. Trois grandeurs physiques définissent cette courbe :

- Sa tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  : Elle représente la tension générée par une cellule éclairée non raccordée à une charge
- Son courant de court-circuit  $I_{cc}$  : Il représente le courant généré par une cellule éclairée court-circuitée.
- Son point de puissance maximal  $P_m$  ; (MPP : maximal power point) obtenu pour une tension et un courant optimal :  $V_{opt}$ ,  $I_{opt}$  ( $V_{mpp}$ ,  $I_{mpp}$ ). [7]



Pour permettre une comparaison de l'efficacité de différentes cellules, on définit ces caractéristiques dans des conditions de test bien précises (STC = Standard Test Conditions).

Ces conditions sont : émission lumineuse de 1000 W/m<sup>2</sup>, température de 25 °C, conditions spectrales Air Mass 1.5G (composition du spectre identique au spectre solaire lorsqu'il traverse une épaisseur et demie d'atmosphère, ce qui correspond à un angle d'incidence de 41.8° par rapport à l'horizontale).[8]

## IV.2 Courant de court-circuit ( $I_{cc}$ )

Le courant de court-circuit  $I_{cc}$  est le courant qui traverse le circuit externe lorsque les électrodes de la cellule solaire sont court-circuitées. Il dépend du flux de photons incident sur la cellule solaire, qui est déterminé par le spectre de la lumière incidente. Pour les mesures standard des cellules solaires, le spectre est normalisé au spectre AM1.5.  $I_{cc}$  dépend de la surface de la cellule solaire.[9]

$$I_{cc} \approx I_{ph} \quad 1.13$$

## IV.3 Tension de circuit-ouvert ( $V_{co}$ )

La tension de circuit ouvert est la tension à laquelle aucun courant ne circule dans le circuit externe. C'est la tension maximale qu'une cellule solaire peut fournir. Elle est donnée par l'équation :[9]

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_{cc}}{I_o} + 1 \right) \quad 1.14$$

## IV.4 La puissance d'une cellule PV

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes relatives à l'éclairement, la température, la vitesse de circulation de l'air ambiant, etc..., la puissance électrique P que peut produire une cellule photovoltaïque (Figure I.7) est égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue donnée V :

$$P = V \times I \quad 1.15$$

P : Puissance mesurée aux bornes de la cellule PV.

V : Tension mesurée aux bornes de la cellule PV.

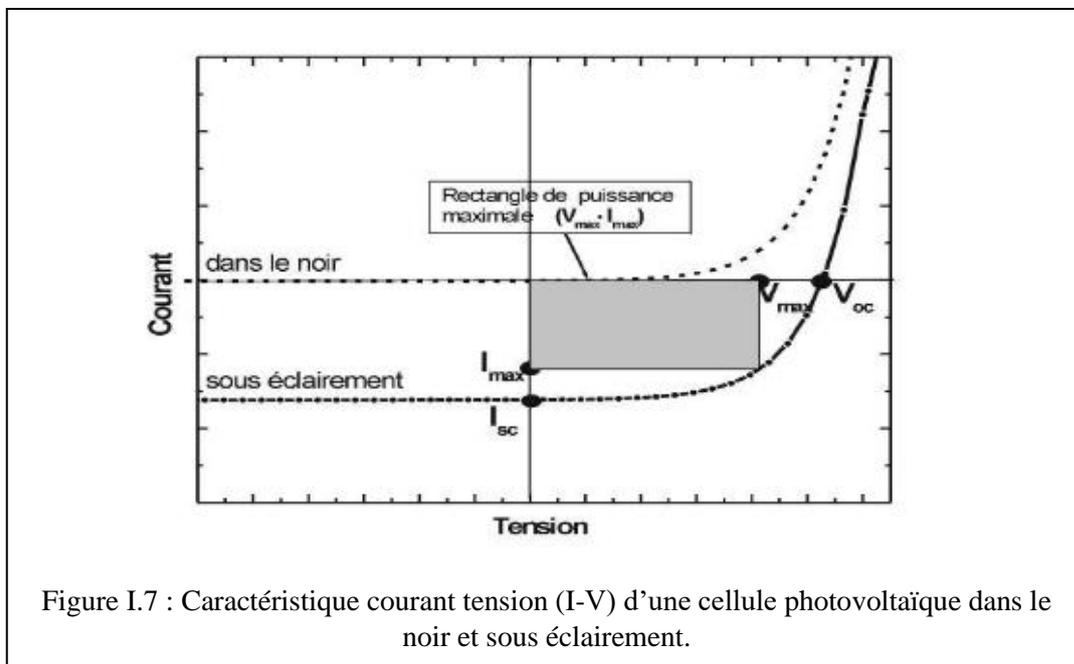
I : Intensité de courant débitée de la cellule PV.

Pour une cellule solaire idéale, la puissance maximum idéale  $P_i$  correspond à la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  multipliée par le courant de court-circuit  $I_{cc}$  :

$$P_i = P_{\max \text{Idéale}} = V_{co} \times I_{cc} \quad 1.16$$

En pratique, la courbe caractéristique d'une cellule PV est plus "arrondie", et la tension au point de puissance maximum  $V_{P_{\max}}$  est inférieure à  $V_{co}$ , de même que le courant fourni  $I_{P_{\max}}$  est inférieur à  $I_{cc}$ .

$$P_{\max} = V_m \times I_m \quad 1.17$$



#### IV.5 Facteur de forme

Le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert sont respectivement le courant et la tension maximum d'une cellule solaire. Cependant, à ces deux points de fonctionnement, la puissance de la cellule solaire est nulle. Le "facteur de remplissage" appelé "FF", est un paramètre associé à  $V_{co}$  et  $I_{cc}$  pour déterminer la puissance maximale d'une cellule solaire. Le FF est défini comme le rapport de la puissance maximale de la cellule solaire au produit de  $V_{co}$  et  $I_{cc}$  donné par :

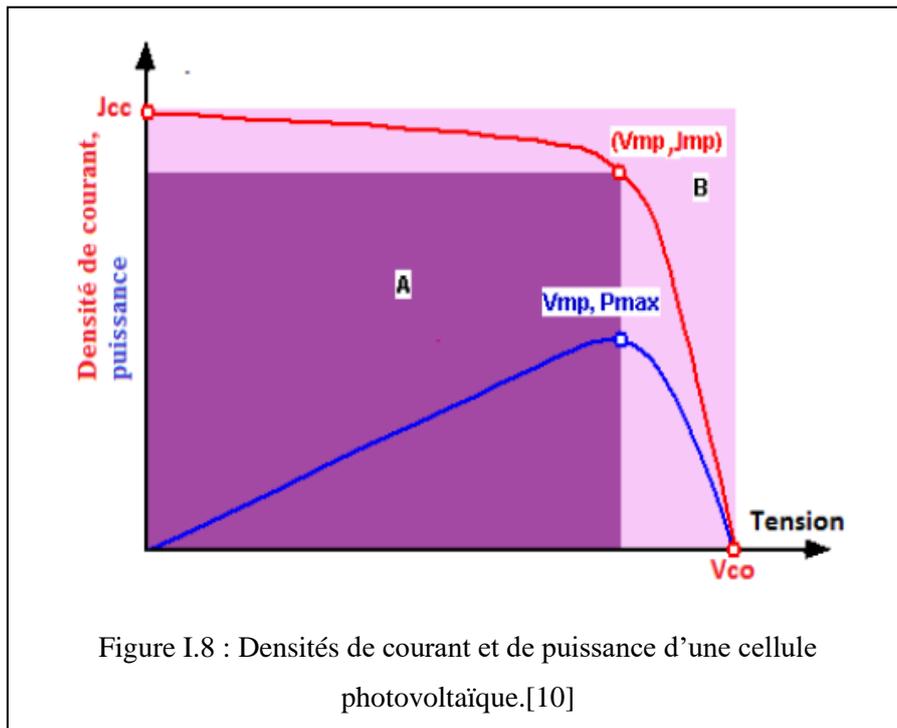
$$FF = \frac{P_m}{V_{co} \times I_{cc}} = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{V_{co} \times I_{cc}} \quad 1.18$$

Dans le cas idéal, ce facteur peut être exprimé uniquement en fonction de la tension de circuit ouvert suivant l'équation suivante. [10]

$$FF = \frac{v_{co} - \ln(v_{co} + 0.72)}{v_{co} + 1} \quad 1.19$$

où  $v_{co}$  est défini comme un " $V_{CO}$  normalisé":

$$V_{co} = \frac{q}{akT} V_{CO} \quad 1.20$$



#### IV.6 Rendement de conversion

Le rendement de conversion est le paramètre le plus couramment utilisé pour comparer les performances d'une cellule solaire à une autre. Il est défini comme le rapport entre l'énergie produite par la cellule solaire et l'énergie fournie par le soleil. Les conditions dans lesquelles ce rendement est mesuré doivent être soigneusement contrôlées afin de comparer les performances

d'une cellule à une autre. En effet, les cellules solaires terrestres sont mesurées dans les conditions AM1.5G à une température de 25°C alors que les cellules solaires destinées à un usage spatial sont mesurées dans les conditions AM0.

L'efficacité de conversion d'une cellule solaire est déterminée comme étant la fraction de puissance incidente convertie en électricité et définie comme suit : [11]

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{co} \times I_{cc}}{P_{in}} \quad 1.21$$

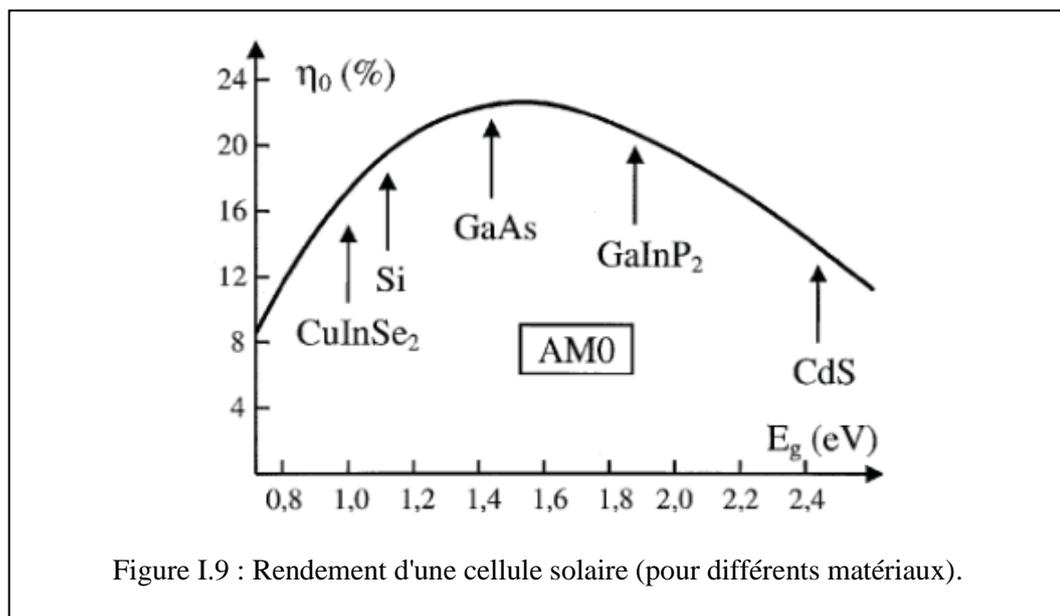


Figure I.9 : Rendement d'une cellule solaire (pour différents matériaux).

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude approfondie sur les cellules solaires photovoltaïques a été menée. On a expliqué l'effet photovoltaïque qui permet la production d'électricité à partir d'un rayonnement solaire, ainsi que le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque sur ses différentes étapes : Absorption optique, séparation et collecte des porteurs.

Afin de déterminer les différentes performances photovoltaïques de la cellule, il est nécessaire de déterminer la caractéristique courant-tension.

***Chapitre 2 : Cellules solaires à  
pérovskites***

## I. Généralités sur les filières photovoltaïques

De nos jours, il existe plusieurs types de cellules ayant des caractéristiques diverses et variées, Parmi les différentes technologies de ces cellules, la filière cristalline qui représente la technologie de première génération domine toujours le marché du photovoltaïque avec un rendement de 16% à 24% pour les panneaux monocristallins et 14% à 18% pour les panneaux polycristallins [12]. Quant à la technologie de deuxième génération caractérisée par la filière en couches minces, elle englobe les cellules en couches minces dont l'absorbeur est :

- Le silicium amorphe.
- Le Tellure de Cadmium (CdTe).
- Le di-séléniure de gallium, d'indium et de cuivre connu sous le nom de l'alliage CIGS à structure chalcopyrite .

En dernier, les cellules solaires de la 3ème génération sont basées sur une variété de nouveaux matériaux : on cite les cellules à concentration, multi jonctions, celles à colorants organiques et polymères et plus récemment les cellules à base de pérovskites qui font l'objet de ce travail.

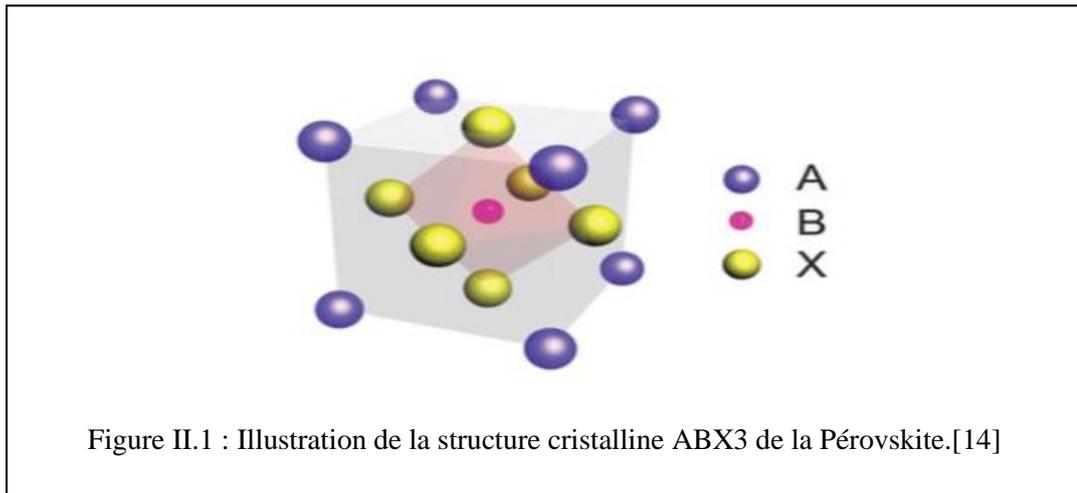
## II. Cellules solaires à pérovskites

La pérovskite désigne à l'origine le minéral  $\text{CaTiO}_3$ , décrit par Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe L. Alexeïevitch Pérovski. Par extension, le nom de pérovskite désigne un type structural dérivé de celui du  $\text{CaTiO}_3$ .

Un grand nombre d'éléments différents peuvent être combinés pour former des structures pérovskites afin d'obtenir une grande variété de caractéristiques physiques, optiques et électriques [13].

## III. Structure cristalline des pérovskites

Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale  $\text{ABX}_3$ . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ...). Les anions X sont généralement l'ion oxygène  $\text{O}^{2-}$  ou fluorure  $\text{F}^-$ .



Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- ✓ Les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>...
- ✓ Les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions : (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>) TiO<sub>3</sub>, Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>, (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>) (Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>) O<sub>3</sub>... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes).  
Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.[15]

#### IV. Structure d'une cellule photovoltaïque à pérovskites

Une cellule solaire à pérovskite est constituée d'un substrat verre/FTO sur lequel est déposé l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO/ITO), et sur FTO est déposé le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> (ETL). Le TiO<sub>2</sub> sert à améliorer le transport d'électrons. La couche active est constituée d'un matériau pérovskite. Pour améliorer le transport de trous, une couche de spiro-OMeTAD (HTL) est déposée entre l'électrode en Or et la couche active.

La structure obtenue est représentée sur Figure II.2-A-. La topographie réalisée avec le microscope électronique à balayage MEB d'une cellule à pérovskite de type verre/FTO/TiO<sub>2</sub>/Pérovskite/Spiro-OMeTAD/Au.[16]

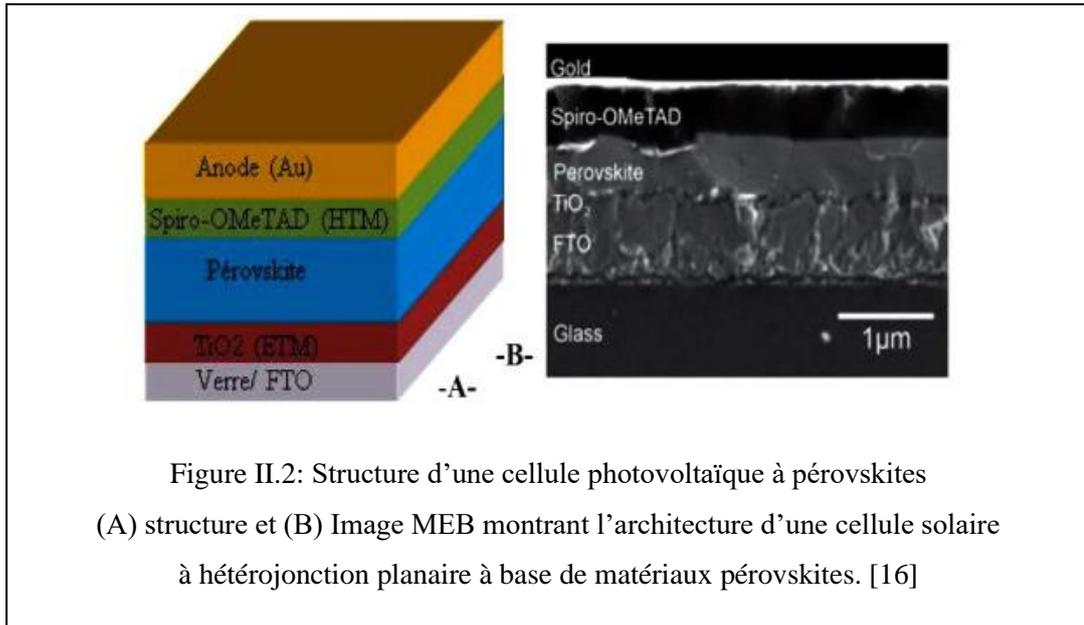


Figure II.2: Structure d'une cellule photovoltaïque à pérovskites (A) structure et (B) Image MEB montrant l'architecture d'une cellule solaire à hétérojonction planeaire à base de matériaux pérovskites. [16]

## V. Stabilité des cellules solaires à pérovskites

Les cellules solaires à base de pérovskite sont des cellules à haut rendement. Cependant, leur inconvénient majeur reste jusqu'à l'heure actuelle leur courte durée de vie sur plusieurs années. Les principales causes de la dégradation de ces cellules peuvent être liées à divers facteurs externes tels que l'humidité, l'oxygène, la température et l'illumination ainsi qu'à des facteurs intrinsèques tels que la migration des ions au sein des différentes couches, comme la montre la figure II.3. Une synthèse des facteurs de dégradation des cellules à base de pérovskites vis-à-vis de l'humidité, la température et l'illumination est présentée dans ce qui suit.

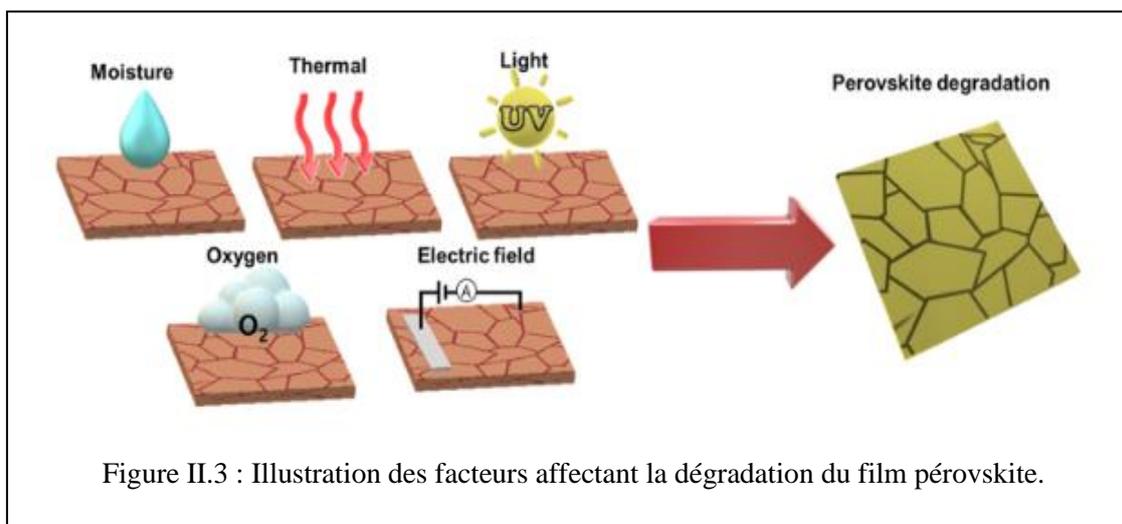


Figure II.3 : Illustration des facteurs affectant la dégradation du film pérovskite.

## V.1 Dégradation vis-à-vis de l'humidité et de la température

### V.1.1 Dégradation induite par l'humidité

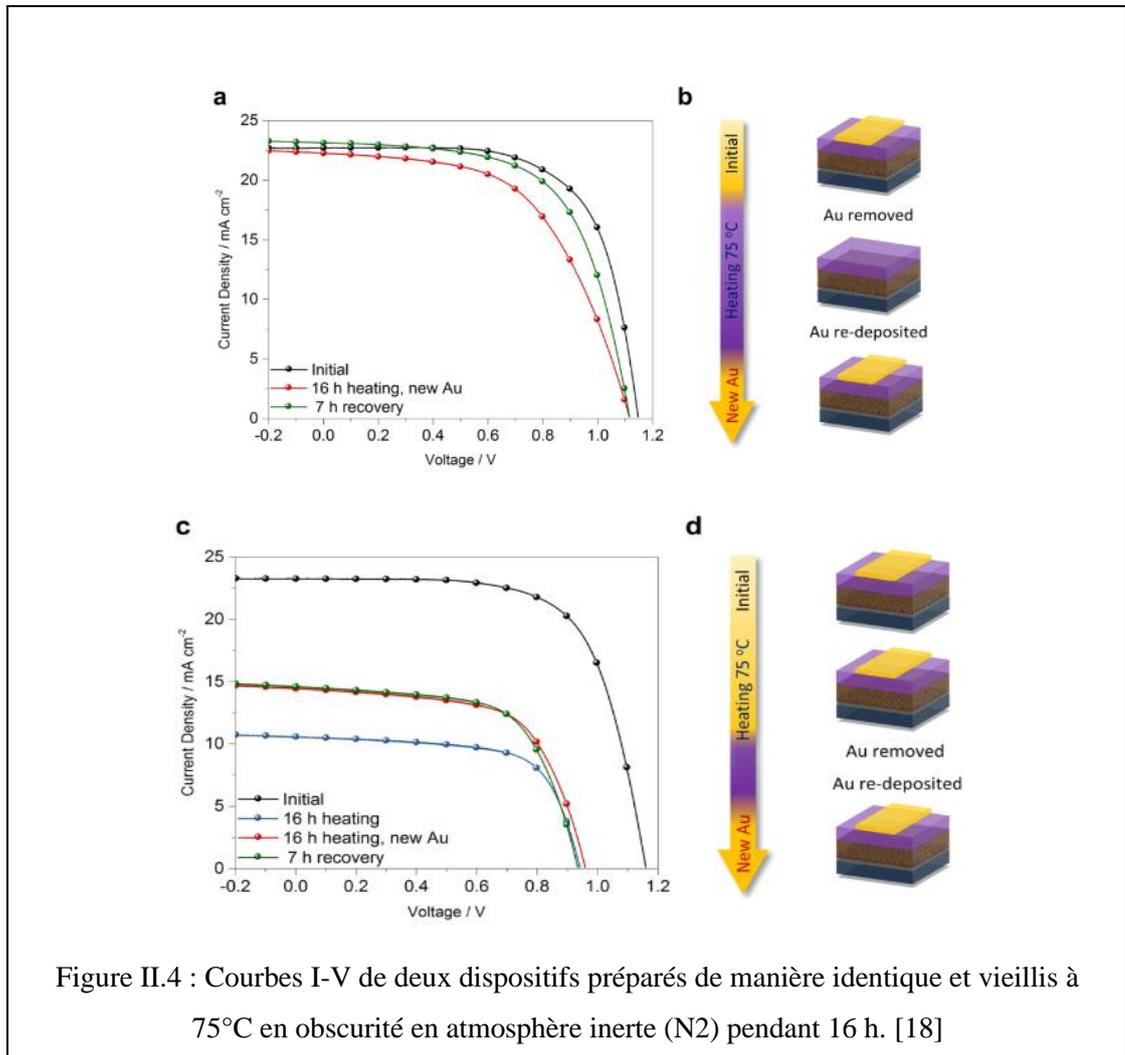
L'humidité est sans doute le facteur environnemental qui a le plus grand impact sur les performances de la PSC. Il a été démontré que lors de la formation du film de pérovskite, une petite quantité d'humidité améliore la qualité du film, cette humidité peut être une forme d'humidité ambiante ou encore une eau ajoutée à l'encre de pérovskite. Cependant, une exposition prolongée à la vapeur d'eau et une humidité relative élevée ont des effets très néfastes sur le réseau de pérovskite. En effet, une exposition à l'air ambiant (RH ~ 40 %, T ~22 ° C) entraîne une décomposition de la pérovskite sur une période de plusieurs jours. [17]

### V.1.2 Dégradation à la température

Afin de pouvoir rivaliser avec les autres technologies photovoltaïques, une stabilité à long terme à une température de 85°C est nécessaire d'après les normes internationales. En effet, pour une illumination de 1 soleil qui correspond à 1kW/m<sup>2</sup>, les températures au sein des dispositifs peuvent dépasser les 45°C ce qui a incité beaucoup de chercheurs à l'étude de la stabilité thermique des dispositifs solaires à base de pérovskite. D'une manière générale, certaines pérovskites ont tendance à se dégrader même à des températures dépassant légèrement les températures ambiantes, vu que leur température de transition de phase dans les couches minces est aux alentours des 50°C.

Pour atteindre la stabilité thermique des PSC, il est nécessaire d'éviter la décomposition thermique des pérovskites qui doivent être structurellement stables à la température de fonctionnement variant de 15°C à 65°C. [18]

Les températures élevées peuvent provoquer la diffusion de l'électrode métallique et par la suite la dégradation de l'architecture du dispositif. Tress et son équipe [14] ont trouvé par analyse élémentaire sur des dispositifs vieillis, que des quantités considérables de l'électrode d'or diffusent à travers la couche HTL dans la pérovskite, ce qui dégrade les performances électriques hygroscopiques et notamment le FF. De plus, ces atomes d'or peuvent créer des pièges dans le semi-conducteur favorisant ainsi les recombinaisons non radiatives et par la suite la dégradation de Voc et Icc. [14]

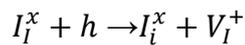


## V.2 Dégradation des pérovskites sous illumination et oxygène

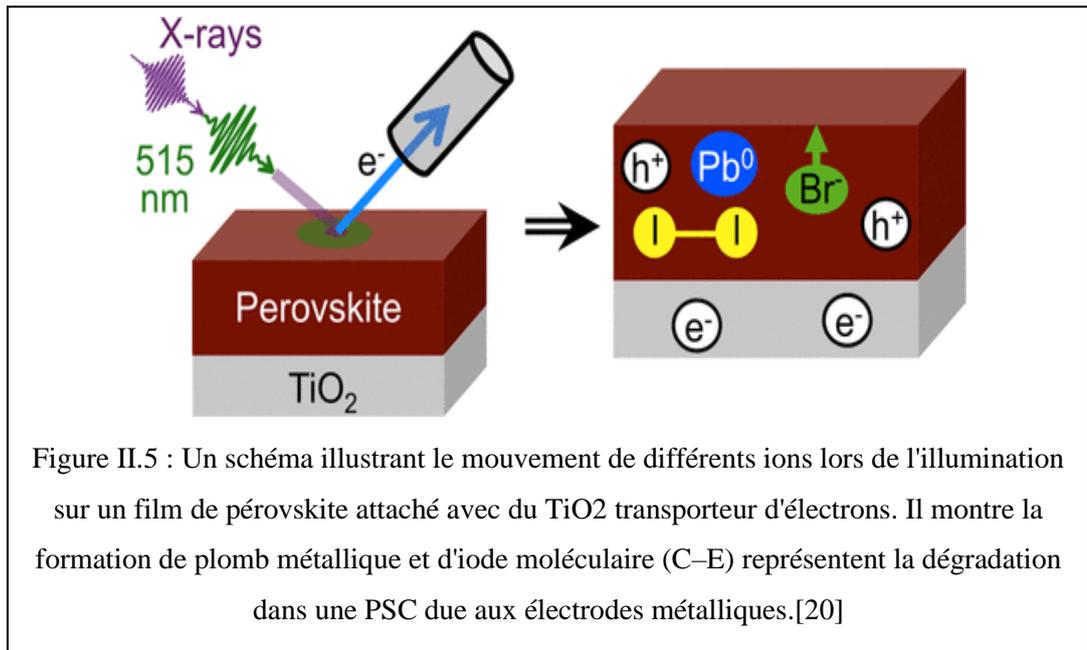
Les cellules pérovskites peuvent se dégrader en raison de la présence d'oxygène et de lumière. Aristidou et al, ont rapporté la décomposition rapide de la couche poreuse  $Al_2O_3/MAPbI_3$  dans l'air léger et sec généré par les sous-produits : MA,  $PbI_2$  et  $I_2$ , Les électrons ont été transférés aux molécules d'oxygène sur la pérovskite pour générer du peroxyde ( $O_2^-$ )

La stabilité peut être améliorée en réduisant la formation de superoxyde par traitement au sel d'iodure. En outre, La dégradation peut être ralentie en utilisant une couche interfaciale avant que les photoélectrons puissent réagir avec l'oxygène  $O_2$ . [18]

Comme exemple, le MAPbI<sub>3</sub> forme un état excité lors de l'illumination. Le mouvement des ions augmente en raison des lacunes d'iodure résultant de l'oxydation des atomes d'iodure par les trous photogénésés. L'iodation de l'iodure conduit à une réduction de la taille ionique/atomique et à la formation d'un vide interstitiel.[19]



Ce processus conduit à des produits de décomposition irréversibles tels que le plomb, l'iode et le MAI. L'iode peut être éliminé par sublimation, et augmente ainsi la vitesse de cette réaction. Ce processus est représenté sur (Figure II.5).

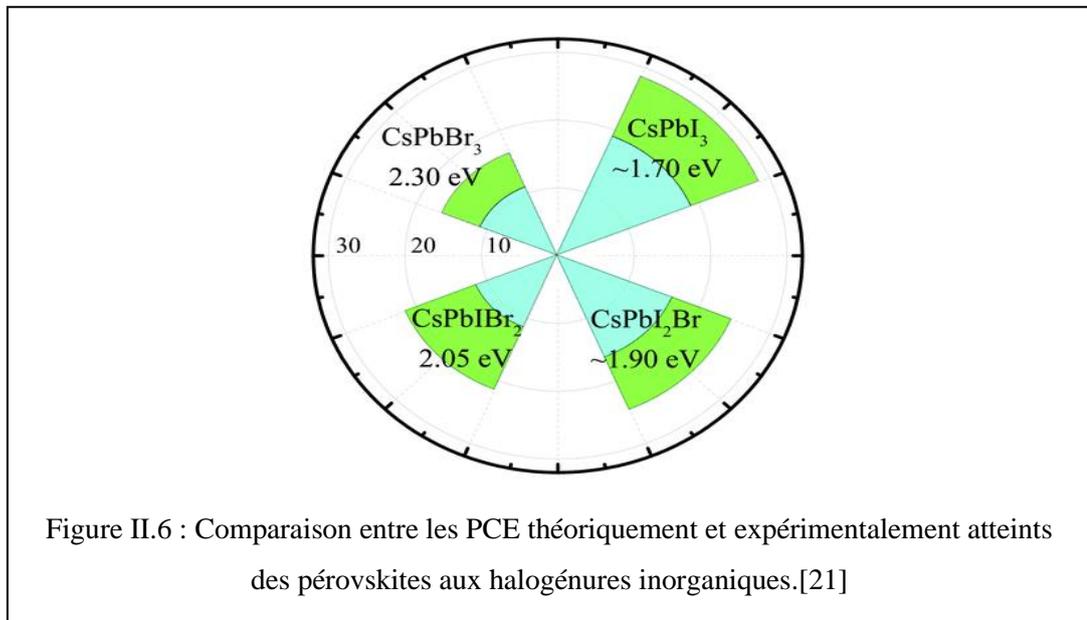


### V.2.1 Photostabilité d'une couche de transport de charge

Les couches de transport de charge organique sont susceptibles de se dégrader lors de l'illumination. Bien que les pérovskites à base de TiO<sub>2</sub> donnent des rendements photovoltaïques élevés, les couches de TiO<sub>2</sub> sont très sensibles à la lumière UV. Une recombinaison rapide se produit à la surface de l'oxyde de titane en raison de l'adsorption photosynthétique de l'oxygène.[19]

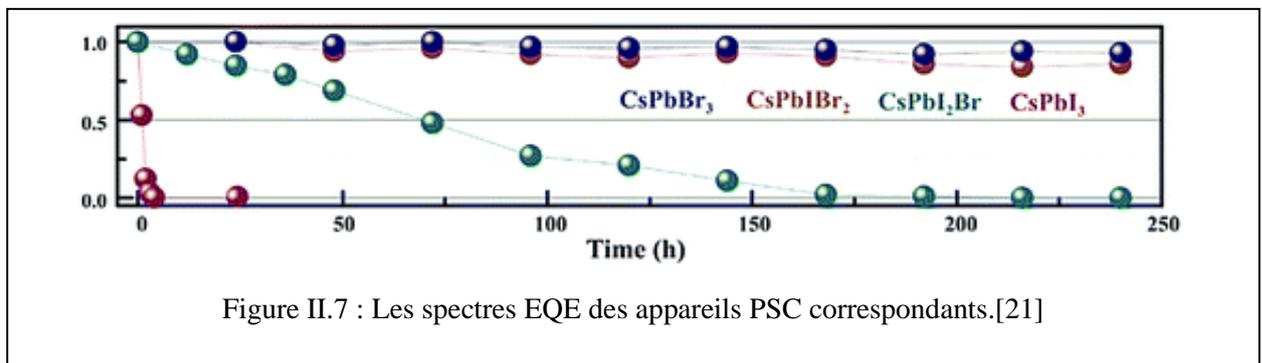
## VI. Pérovskites à base de (CsPbI<sub>3</sub>+CsPbBr<sub>3</sub>)

Des études récentes ont suggéré que la tolérance environnementale des PSC peut être améliorée par l'introduction de cations inorganiques tels que (Cs<sup>+</sup>) au lieu d'ions organiques (MA<sup>+</sup>, FA<sup>+</sup>). Il existe trois principaux types d'halogénures, à savoir CsPbI<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub> et CsPbCl<sub>3</sub>. La figure II.6 montre la comparaison entre les PCE théoriquement prédits et les PCE atteints expérimentalement des pérovskites aux halogénures inorganiques. Parmi toutes les pérovskites halogénées exploitées, la CsPbI<sub>3</sub> est la pérovskite la plus étudiée en raison de sa bande interdite optimale de 1,73 eV et de son rendement élevé > 19 %. Cependant, la phase pérovskite souhaitée de CsPbI<sub>3</sub> n'est stable qu'à des températures plus élevées (> 300). Bien que CsPbCl<sub>3</sub> soit stable à température ambiante, en raison de sa bande interdite élevée de 3,0 eV, il n'est pas souhaitable pour les applications de cellules solaires. CsPbBr<sub>3</sub> possède également une bande interdite plus grande de 2,3 eV mais présente des caractéristiques de collecte de lumière appropriées et une stabilité supérieure dans les conditions ambiantes. Les monocristaux d'halogénure de CsPbBr<sub>3</sub> ont démontré une mobilité électronique ultra-élevée de 1000 cm<sup>2</sup> V s<sup>-1</sup> et une durée de vie électronique de 2,5 us, ce qui est relativement supérieur à celle des pérovskites entièrement à base de césium.[21]

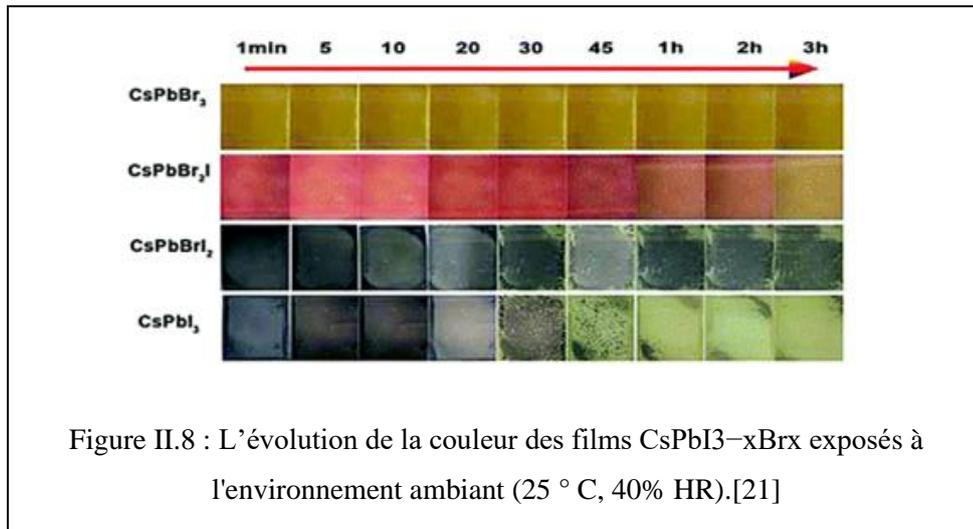


## VI.1 Comparaison de stabilité entre les pérovskites hybrides et entièrement inorganiques

Bien que MAPbI<sub>3</sub> et CsPbI<sub>3</sub> soient des matériaux très efficaces, leur faible stabilité dans des conditions ambiantes a été observée depuis le début des recherches sur les matériaux pérovskites. Les rayons ioniques plus grands de I<sup>-</sup> par rapport à celui de Br<sup>-</sup> affectent la stabilité de phase et limitent la fabrication du dispositif dans l'environnement ambiant. En augmentant la teneur en Br, la stabilité de phase peut être grandement améliorée. Bien que les matériaux ( $E_g < 2,0$  eV) fournissent une bande interdite idéale pour les dispositifs à haut rendement, en raison de leur nature instable, leurs performances photovoltaïques sont limitées. L'évolution des performances photovoltaïques des nanocomposites de pérovskite par rapport au temps a été étudiée plus en détail par Jiang et ses collègues. Ils ont découvert que tous les nanocomposites riches en iode sont instables, tandis que la pérovskite CsPbBr<sub>3</sub> a montré un dispositif supérieur, comme le montre Figure II.7. [21]



En outre, les autres homologues inorganiques de CsPbBr<sub>3</sub> tels que CsPbI<sub>3</sub>, CsPbI<sub>2</sub>Br et CsPbIBr<sub>2</sub> se dégradent rapidement dans des conditions ambiantes, comme mentionné dans Figure II.8.



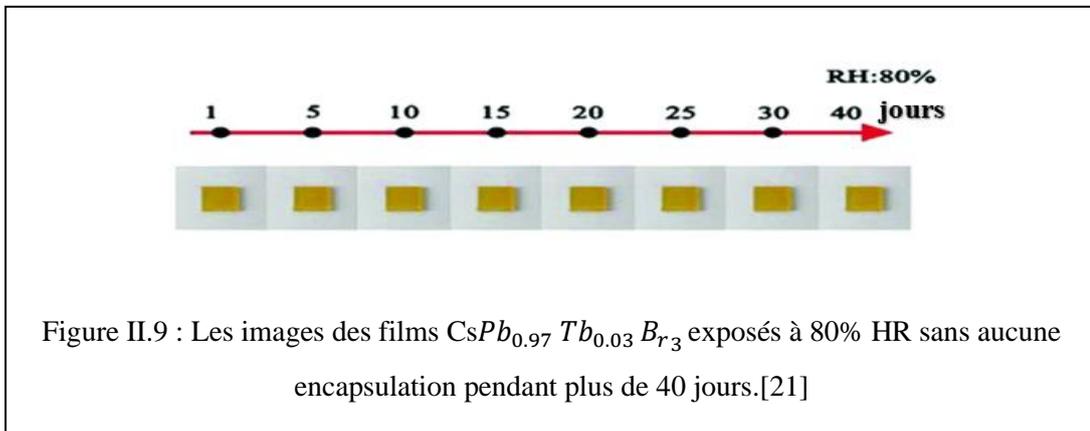
### VI.1.1 Stabilités de la température et Mesure d'humidité

La stabilité de la température des pérovskites aux halogénures entièrement inorganiques est leur principal avantage par rapport aux pérovskites aux halogénures organiques / hybrides. Ici, la microscopie électronique à transmission haute résolution in situ (HRTEM) a été utilisée pour étudier directement la dynamique cristallographique d'une pérovskite CsPbBr<sub>3</sub> à haute température (jusqu'à 690 K). Dans des conditions TEM sous vide poussé ( $\sim 10^{-5}$  Pa), les nanocristaux de CsPbBr<sub>3</sub> possédaient une superbe stabilité à des températures inférieures à 690 K. En scellant les cristaux dans du carbone amorphe, leurs processus de fusion et de solidification ont été directement observés à des températures de 840 K et 838 K, respectivement. Cette étude devrait être précieuse pour les futures cellules solaires contenant de la pérovskite, les lasers, les diodes électroluminescentes et les photodétecteurs fonctionnant à des températures élevées.[22]

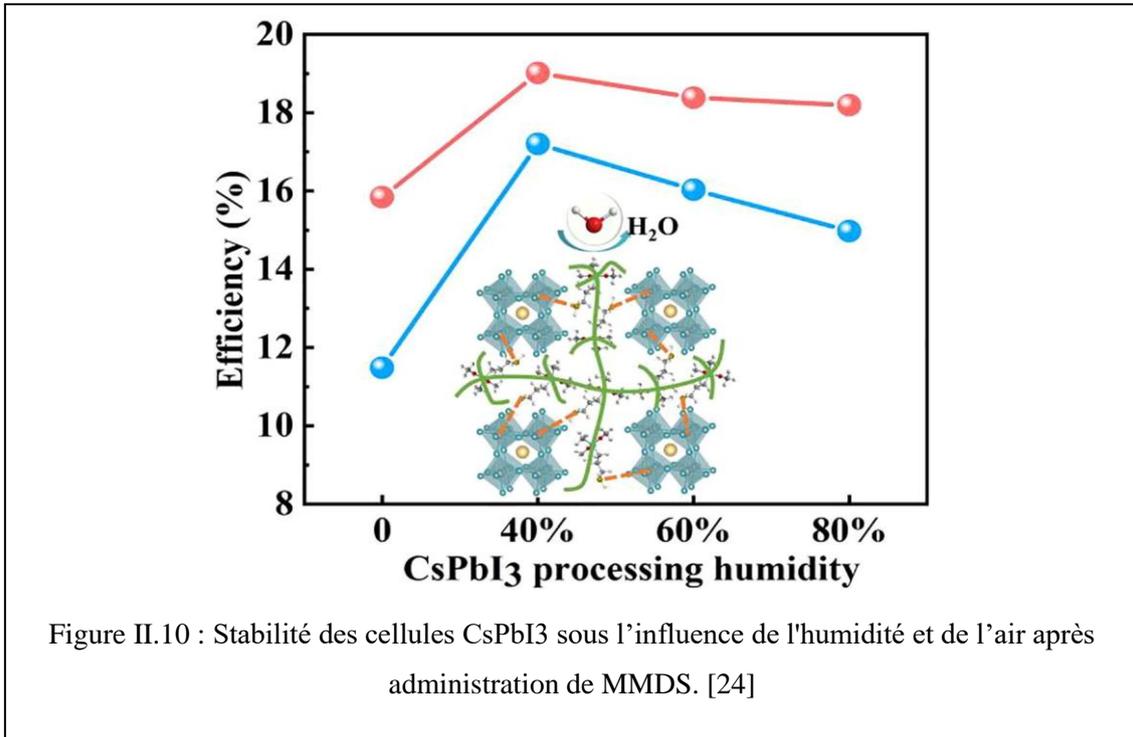
Les résultats de recherche ont montré une stabilité thermique parfaite en dessous du point de sublimation de 690 K des nanocristaux de CsPbBr<sub>3</sub> et n'a révélé aucune transformation de phase. Hu et al ont rapporté l'excellente structure et la photostabilité des micro cubes de CsPbBr<sub>3</sub> traités en solution comme le montrent les figures a et b. [21]

Les micro cubes de CsPbBr<sub>3</sub>, après avoir été stockés pendant de nombreux mois dans des conditions ambiantes (HR = 35 – 40 %), ont montré un changement négligeable, suggérant l'excellente qualité cristalline et la photo stabilité de CsPbBr<sub>3</sub>. De plus, Yuan et al [23] ont

utilisé NiOx car HTL a atteint un PCE élevé de 10,26 % et une stabilité élevée à l'humidité dans l'environnement ambiant (HR = 80 %), comme le montre Figure II.9.



La pérovskite  $CsPbI_3$  présente un grand potentiel pour les applications photovoltaïques en raison de ses excellentes performances photovoltaïques et de sa stabilité thermique. Cependant, les cellules solaires à pérovskite  $CsPbI_3$  (PSC) sont extrêmement sensibles à l'humidité. Où il s'agissait d'une stratégie de polymérisation assistée par l'humidité est proposée pour fabriquer des PSC  $CsPbI_3$  efficaces dans l'air, en introduisant un additif MMDS. Le MMDS réagira et consommera de l'eau dans l'air humide, puis s'auto polymérisera en un polymère résistant à l'eau, bloquant ainsi la pénétration de l'eau pendant la fabrication du film. Les PSC résultants présentent une efficacité élevée de plus de 18% (la plus élevée de 19%) même sous 80% d'humidité, comme le montre Figure II.10. [24]



## VII. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons fait une étude détaillée des cellules solaires à pérovskite. Tout d'abord, nous avons représenté la structure cristalline du matériau de base puis on a exposé les principales couches constituant la cellule.

Deuxièmement, on a parlé de la stabilité de ces cellules et de l'effet des facteurs externes tels que l'humidité, la température, l'oxygène et l'illumination sur la détérioration de ces cellules, Grâce à cette étude, on a conclu que les cellules pérovskites ont une efficacité élevée, mais une durée de vie assez réduite en raison de l'influence de ces facteurs. Enfin, une étude de deux principaux types de pérovskites a été menée et qui sont les halogénures organiques, à savoir la **CsPbBr3** et la **CsPbI3**. Les deux modèles de cellules ont une efficacité élevée et une stabilité à long terme par rapport aux autres types. Ces deux types seront étudiés à l'aide du programme de simulation Atlas Silvaco.

***Chapitre 3 : Simulation de la cellule  
solaire pérovskite (CsPbBr<sub>3</sub> et CsPbI<sub>3</sub>)  
par SILVACO***

## I. Introduction

En raison du coût élevé de l'expérimentation et de la fabrication des cellules solaires, les chercheurs ont eu recours ces dernières années à des logiciels avancés de simulation de cellules solaires et particulièrement le logiciel Silvaco Tcad. Ce dernier permet de simuler des cellules solaires en couches minces et également de déterminer les propriétés électriques et optiques telles que : la caractéristique courant-tension (J-V), et le calcul des performances photovoltaïques ( $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ ,  $P_m$ ,  $FF$  et  $PCE$ ).

Dans ce chapitre, une brève description du logiciel est donnée pour entamer par la suite la détermination des paramètres photovoltaïques des deux types de cellules pérovskites aux halogénures inorganiques étudiées dans le chapitre précédent à savoir la cellule  $CsPbBr_3$  et  $CsPbI_3$ .

## II. Le simulateur Atlas TCAD Silvaco

### II.1 Silvaco

Le progiciel Silvaco est un programme de simulation ciblant le domaine de la conception électronique. Il englobe une vaste suite d'outils hautement sophistiqués parmi lesquels Atlas, Athéna et d'autres qui aide à la conception et au développement de tous types de dispositifs semi-conducteurs et VLSI. L'outil utilisé dans notre travail est le module Atlas à deux dimensions.[25]

### II.2 Travailler avec Atlas

Le fichier d'entrée doit suivre un modèle bien déterminé dont l'ensemble des commandes est répertorié ci-dessous :

Group	Statements
1. Structure Specification	MESH REGION ELECTRODE DOPING
2. Material Models Specification	MATERIAL MODELS CONTACT INTERFACE
3. Numerical Method Selection	METHOD
4. Solution Specification	LOG SOLVE LOAD SAVE
5. Results Analysis	EXTRACT TONYPLOT

Figure III : Groupes de commandes Atlas et instructions principales.

Le format général pour définir quelques instructions avec atlas est donné aux étapes suivantes :

**Le maillage :**      **x.mesh location** = <value> **spacing** = <value>

**y.mesh location** = <value> **spacing** = <value>

**Les régions :** **region number** = <integer> <material\_type> / <position parameters>

**Les électrodes :** **electrode name** = <nom de l'électrode> <position\_parameters>

**Le Dopage :** **doping** <distribution type> <dopant type> / <position parameters>

Le dopage peut être de type n ou de type p. Le type de distribution peut être uniforme ou gaussien.

**Le matériau :** **material** <localization> <material\_definition>

D'autres paramètres peuvent être définis avec la commande **material** telles que le gap à température ambiante **EG300**, les mobilités respectives des électrons et des trous **MUN** et **MUP**, les durées de vie des électrons et des trous **TAUN0** et **TAUP0**, etc.

**Le modèle :** **models** <model flag> <general parameter> / <model dependent parameters>

Le choix du modèle dépend du matériau choisi pour la simulation.

**La méthode numérique :** < **method**>

Elle spécifie la technique de résolution numérique adoptée par Silvaco Atlas

**Spécification de la solution :** Elle comporte les instructions **log**, **solve**, **load** et **save** :

**log** enregistre toutes les caractéristiques du terminal dans un fichier.

**Solve** doit suivre l'instruction **log**.

**Les résultats :** Les résultats peuvent être affichées sous forme de graphiques avec **Tony Plot**

### III. Cellule de référence a base de $CsPbBr_3$

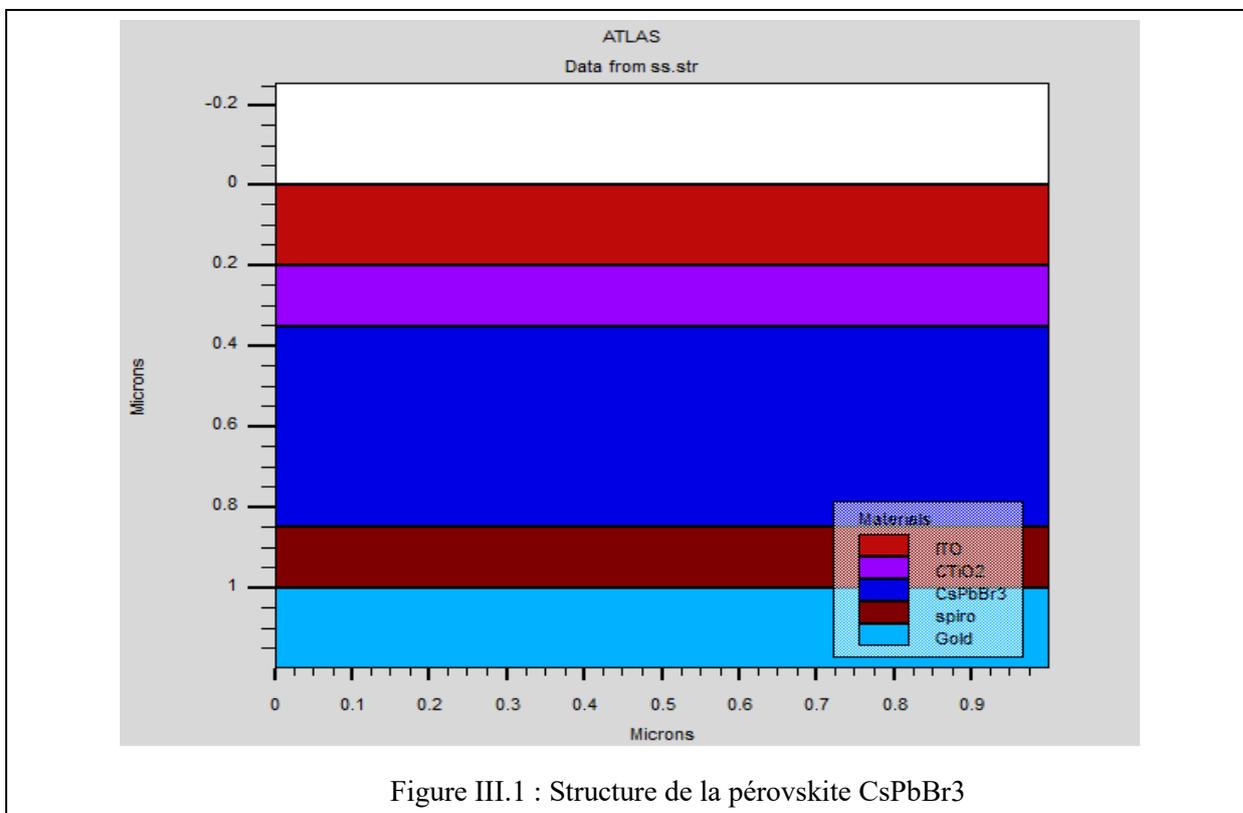
#### III.1 Description et simulation de la cellule

La cellule solaire pérovskite prise comme référence dans ce premier cas obéit à la structure ITO/c-TiO<sub>2</sub>/CsPbBr<sub>3</sub>/spiro-OMeTAD/Au. Les différentes couches qui la constituent sont donc une couche absorbante qui représente la couche active de la pérovskite de type p (CsPbBr<sub>3</sub>) prise en sandwich entre un matériau de transport d'électrons ETL représenté par le dioxyde de titane c-TiO<sub>2</sub> et d'une couche de spiro-OMeTAD considéré comme matériau de transport des trous HTL.

La couche HTL de type p est connectée au contact métallique arrière (l'or) alors que la cathode déposée sur la couche ETL de type n est un oxyde transparent conducteur pris dans notre cellule comme étant l'oxyde d'étain dopé indium connu sous le nom ITO. [26]

La simulation a été effectuée à l'aide de Atlas Silvaco dans les conditions standards de température et de test (STC) pour un éclairement de 1000 W/m<sup>2</sup>, une température de 300 K et une masse d'air AM 1.5G, la structure de la cellule solaire obtenue est illustrée à la figure III.1.

### III.1.1 Schéma de la structure



### III.1.2 Paramètres des différentes couches

Le tableau III.1 résume les principaux paramètres des différentes couches de la cellule (ITO/C-Tio2/CsPbBr3/spiro-OMeTAD/Au) utilisés dans le processus de simulation. Ces valeurs ont été obtenues à partir de plusieurs études expérimentales récemment rapportées dans la littérature [27],[28],[29].

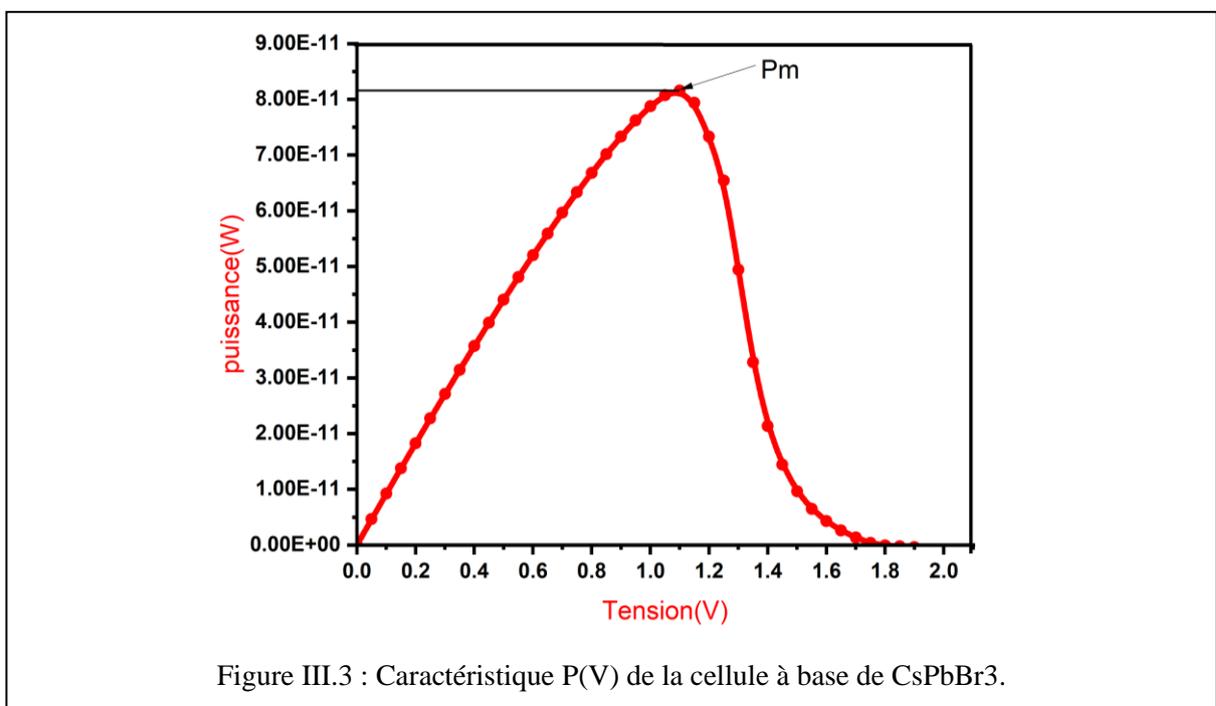
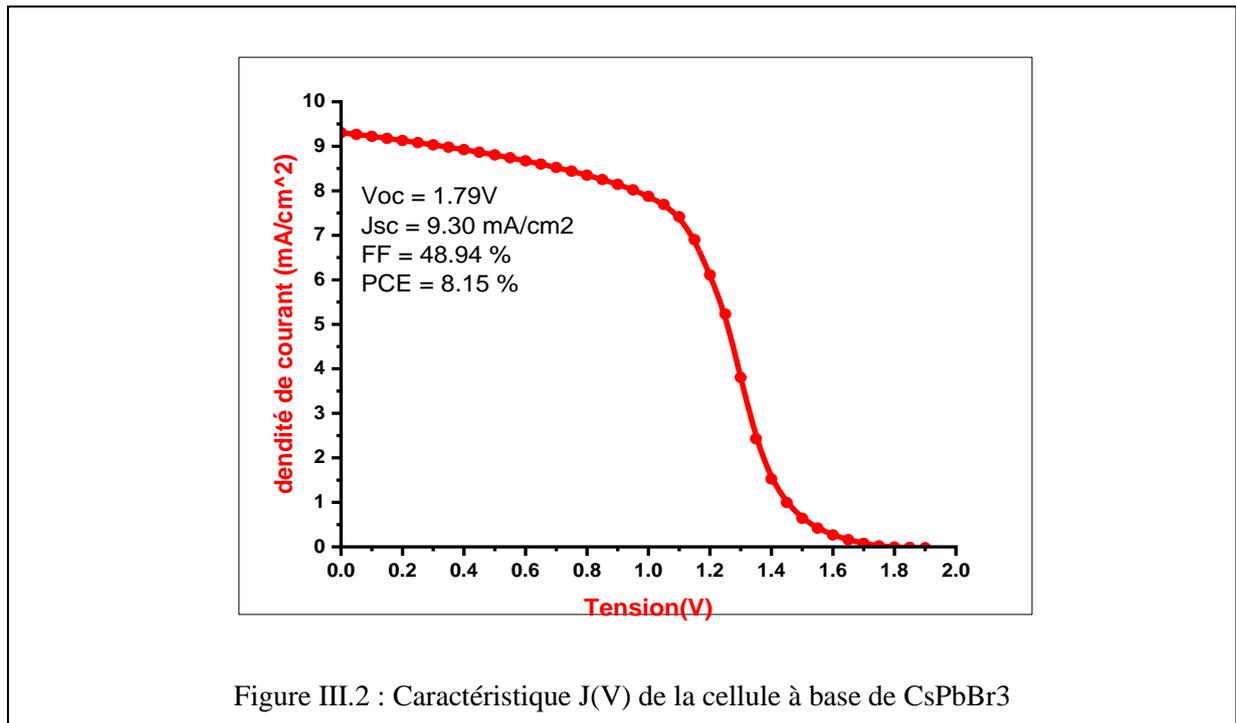
Tableau III.1 : Paramètres électriques et optiques des différentes couches de la cellule.

Paramètres	ITO	c-TiO <sub>2</sub> (ETL)	CsPbBr <sub>3</sub>	Spiro-OMeTAD (HTL)	Au
E <sub>g</sub> (eV)	200	3.2	2.43	3.00	200
χ (eV)	-	4.1	3.80	2.45	-
ε <sub>r</sub>	-	60	80	3.0	-
N <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> )	-	2.2×10 <sup>18</sup>	2.2×10 <sup>19</sup>	2.2×10 <sup>18</sup>	-
N <sub>v</sub> (cm <sup>3</sup> )	-	1.8×10 <sup>19</sup>	2.2×10 <sup>19</sup>	1.9×10 <sup>19</sup>	-
μ <sub>n</sub> (cm <sup>2</sup> /Vs)	-	0.05	0.4	2×10 <sup>-4</sup>	-
μ <sub>p</sub> (cm <sup>2</sup> /Vs)	-	0.05	0.4	2×10 <sup>-4</sup>	-
N <sub>d</sub> (cm <sup>-3</sup> )	-	1×10 <sup>+18</sup>	-	-	-
N <sub>a</sub> (cm <sup>-3</sup> )	-	-	1×10 <sup>+14</sup>	1×10 <sup>+17</sup>	-

## Résultats et discussion

### III.1.3 Caractéristiques électriques de la cellule

Une fois la simulation effectuée, l'extraction de la courbe représentant la caractéristique densité de courant en fonction de la tension J(V) indiquée sur la figure III.2 a également permis de déterminer les valeurs des différents paramètres photovoltaïques à savoir J<sub>cc</sub>, V<sub>co</sub>, P<sub>m</sub>, FF et PCE. De même, la représentation de la caractéristique P(V) est illustré à la figure III.3.



### III.1.4 Performances photovoltaïques (J<sub>cc</sub>, V<sub>co</sub>, P<sub>m</sub>, FF et PCE) :

Comme la montre la figure III.2 et à travers les résultats, la valeur J<sub>cc</sub> de la structure PSC simulée est de 9.3 mA/cm<sup>2</sup> et la valeur de V<sub>co</sub> est de 1,79 V. Au final, une efficacité de 8,15% a été obtenue. Les résultats sont présentés dans le tableau III.2:

Tableau III.2 : Les résultats finaux de la cellule CsPbBr<sub>3</sub>.

Les couches	Épaisseur (nm)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>co</sub> (V)	FF (%)	PCE (%)	P <sub>m</sub> (W)
c-TiO <sub>2</sub> (ETL)	150	9.30	1.79	48.94	8.15	8.157×10 <sup>-11</sup>
CsPbBr <sub>3</sub>	500					
Spiro-OMeTAD (HTL)	150					

## III.2 Influence des paramètres géométriques

### III.2.1 Effet de l'épaisseur de la couche absorbante

La couche absorbante joue un rôle important dans les performances de la cellule. Une variation de 100 nm à 700 nm de l'épaisseur de la couche CsPbBr<sub>3</sub> est effectuée. Les résultats notés suite ce changement sont indiqués dans la figure III.4 et le tableau III.3.

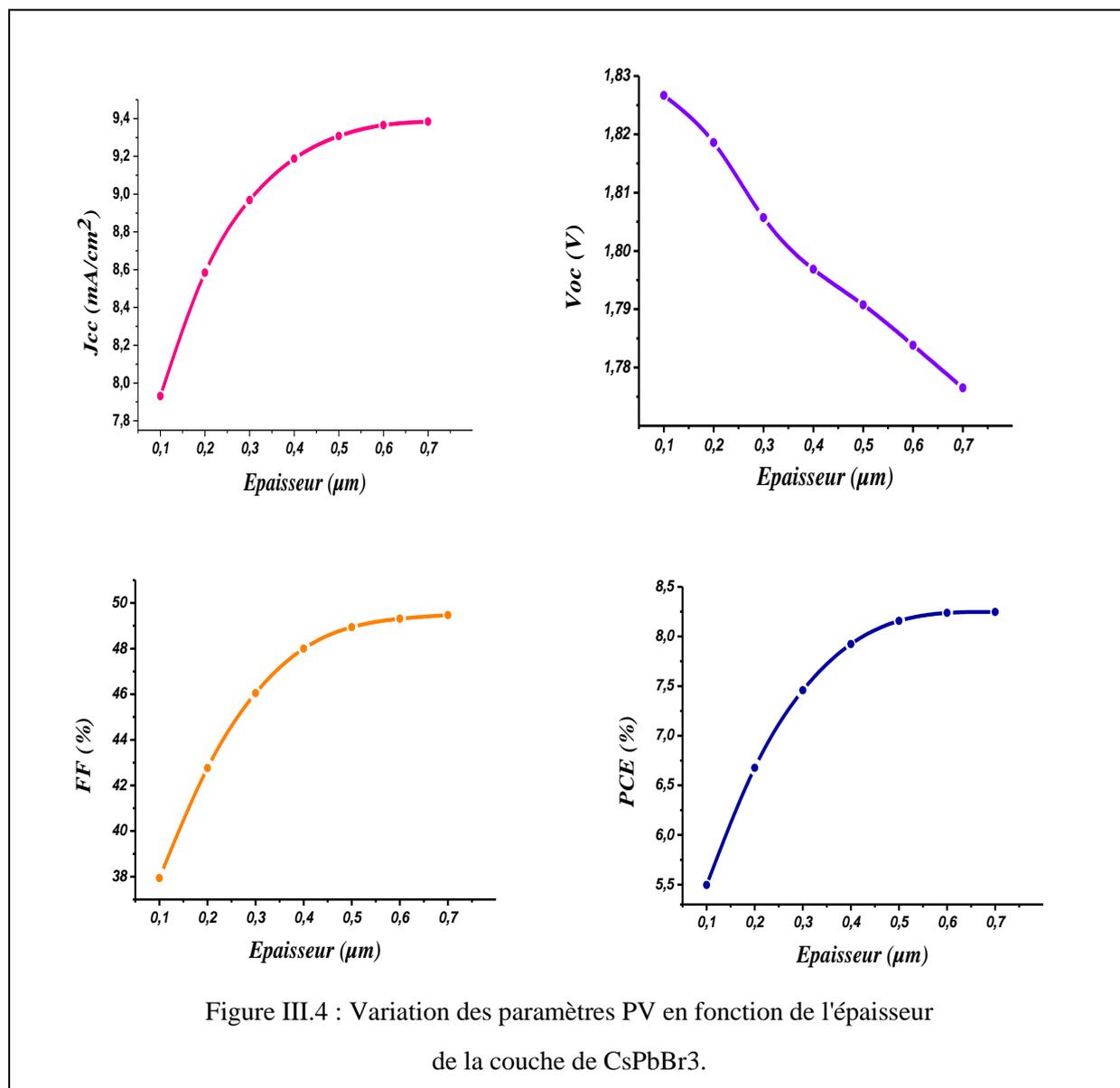


Tableau III.3 : Effet de l'épaisseur de la couche de  $CsPbBr_3$  sur les performances photovoltaïques.

Épaisseur(nm)	Jcc	Vco	FF	PCE
100	7.92	1.828	38	5.5
200	8.55	1.82	42.5	6.6
300	8.94	1.805	46	7.5
400	9.18	1.795	47.99	7.92
500	9.30	1.79	48.94	8.15
600	9.36	1.785	49.31	8.23
700	9.38	1.775	49.5	8.25

A travers les résultats obtenus dans le tableau III.3 et la figure III.4, on remarque qu'avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de  $CsPbBr_3$ , la densité de courant Jcc augmente, car lorsqu'elle est exposée à la lumière, cette couche absorbe plus d'énergie et par conséquent une augmentation de la création de paires électron-trou augmentant ainsi le mouvement des électrons.

On note aussi une légère augmentation de FF ainsi qu'une légère diminution de Vco due à la recombinaison. Quant au rendement PCE, on remarque que la meilleure valeur atteinte est

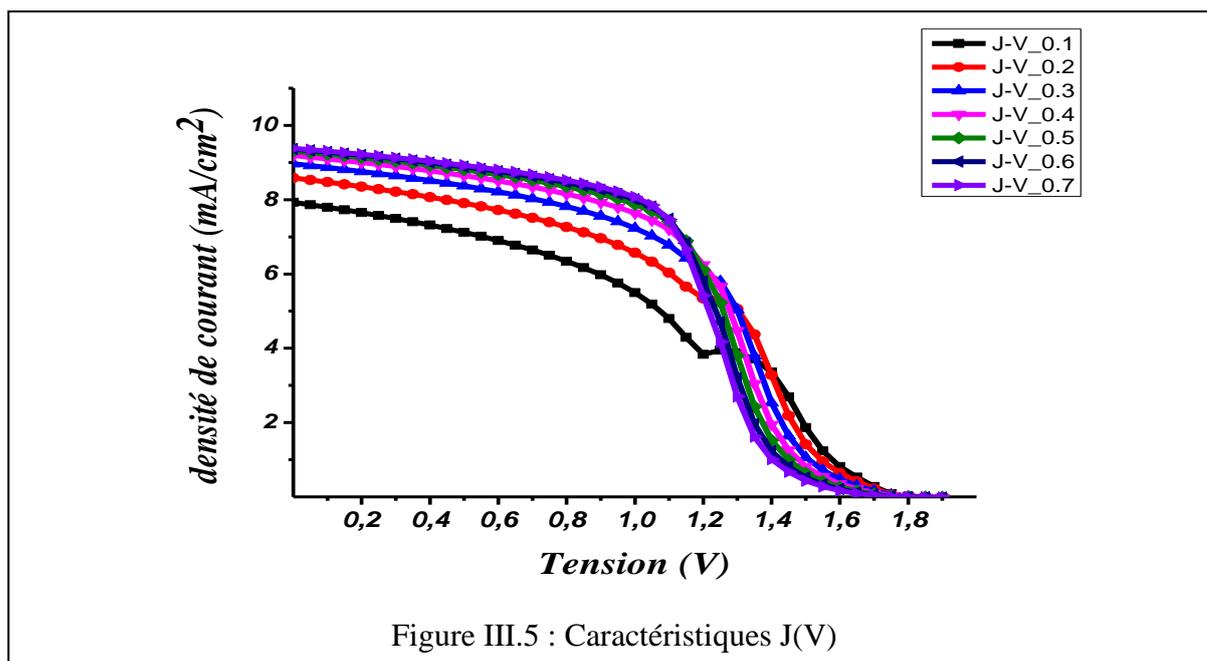


Figure III.5 : Caractéristiques J(V)

de 8.15 % et qui correspond à une épaisseur de 500 nm. Au-delà de cette épaisseur, le rendement est presque constant ce qui nous a incité à choisir une épaisseur de 500 nm pour notre cellule.

### III.2.2 Effet de l'épaisseur des couches ETL et HTL

Afin de voir l'effet de la variation de l'épaisseur des couches de transport de charges (ETL pour les électrons et HTL pour les trous), on a procédé à une variation de ces épaisseurs dans la plage 0.1 jusqu'à 0.35, les résultats obtenus après simulation sont représentés sur le tableau ci-dessous avec une illustration graphique des différents paramètres photovoltaïques dans la gamme des épaisseurs considérée.

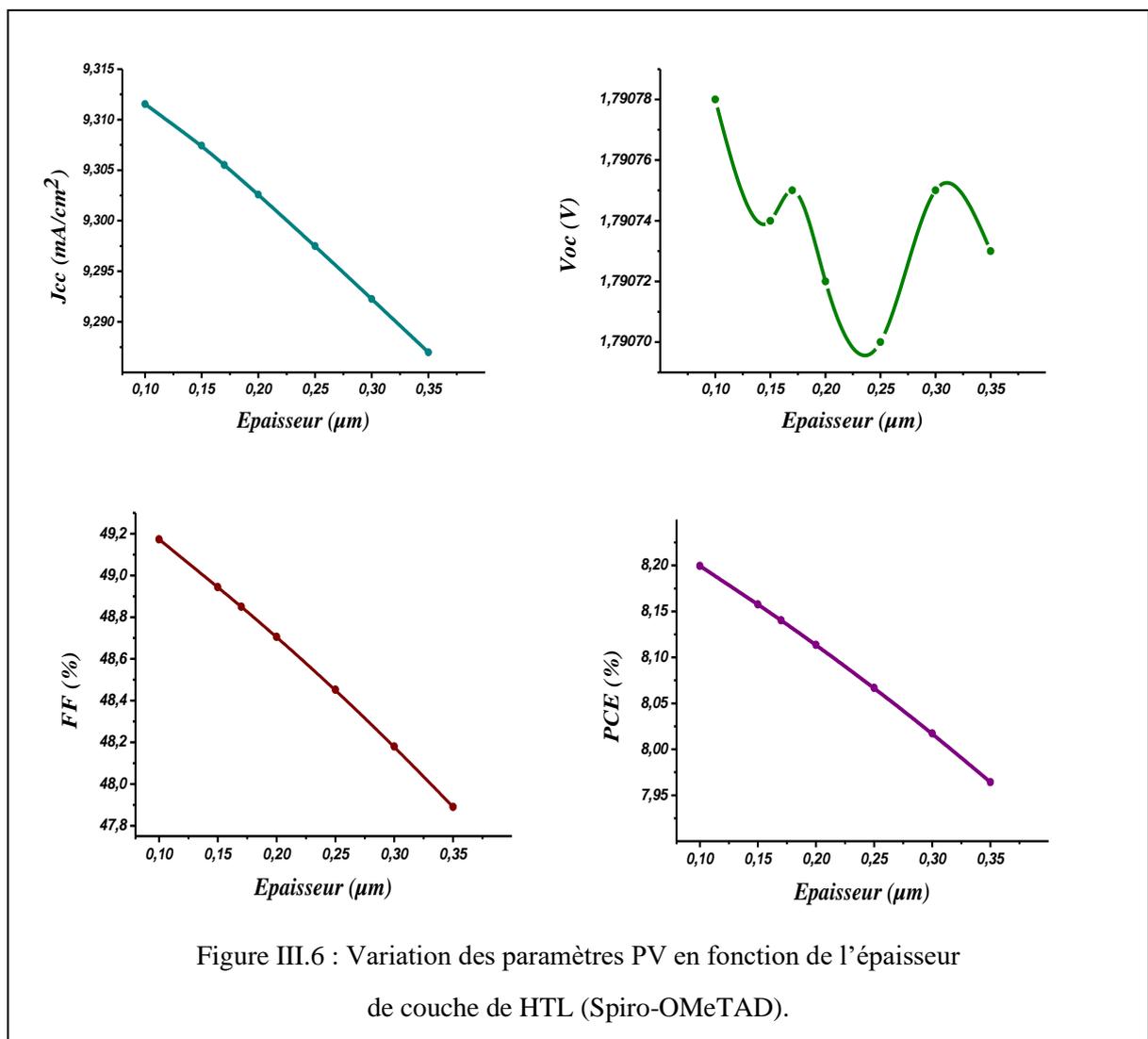
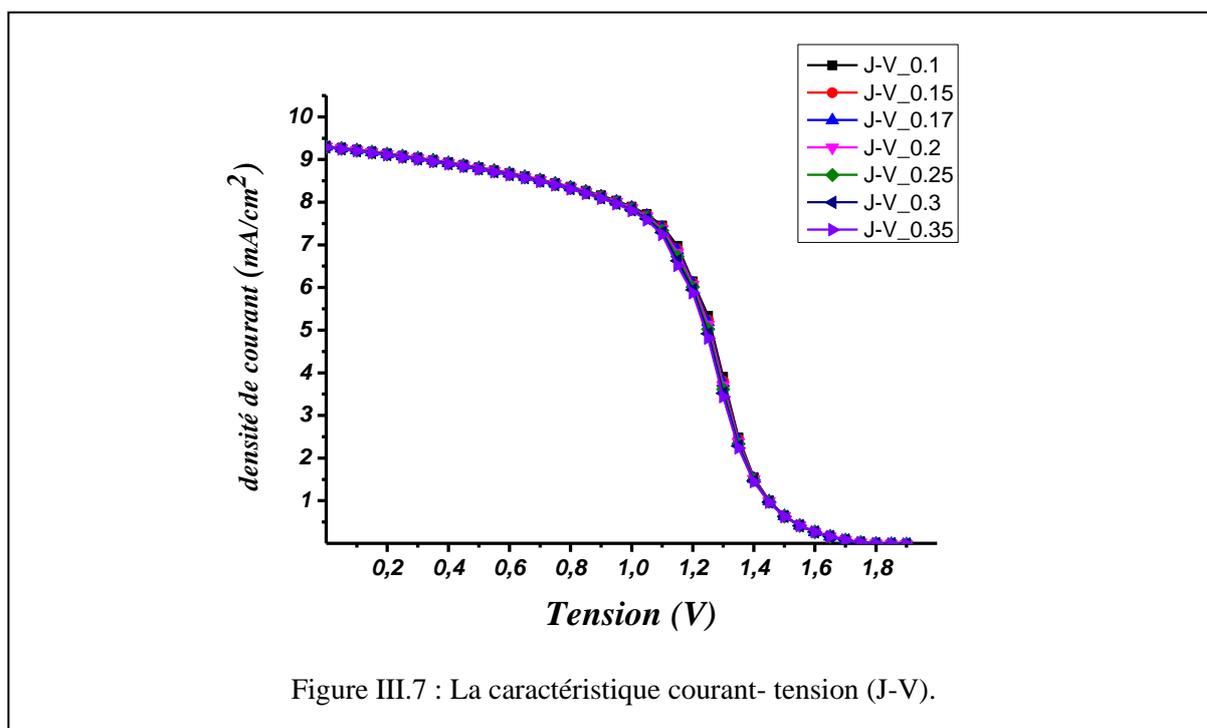


Tableau III.4 : Effet de l'épaisseur des couches ETL et HTL sur les performances photovoltaïques.

Épaisseur(nm)	ETL (c-TiO <sub>2</sub> )				HTL (Spiro-OMeTAD)			
	Jcc	Vco	FF	PCE	Jcc	Vco	FF	PCE
100	9.3	1.79	48.94	8.15	9.30	1.79	49.1	8.2
150	9.30	1.79	48.94	8.15	9.30	1.79	48.84	8.15
170	9.3	1.79	48.94	8.15	9.30	1.79	48.8	8.14
200	9.3	1.79	48.94	8.15	9.3	1.79	48.70	8.11
250	9.3	1.79	48.94	8.15	9.29	1.79	48.44	8.06
300	9.3	1.79	48.94	8.15	9.29	1.79	48.18	8.01
350	9.3	1.79	48.94	8.15	9.28	1.79	47.97	7.96

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.4 et la figure III.6, on peut affirmer que l'influence de l'épaisseur des couches HTL et ETL sur les performances de la cellule est minime. Ceci est nettement clair dans la figure III.7 où l'on observe une superposition presque parfaite des différentes caractéristiques J(V). Notre choix s'est donc orienté vers des valeurs précédemment testées dans la littérature et qui sont une même épaisseur de 150 nm pour les deux couches ETL et HTL.



### III.3 Influence des paramètres physiques

#### III.3.1 Effet du dopage de la couche HTL

Il est clair que le dopage est une stratégie pour améliorer la conductivité des semi-conducteurs, il a également un effet significatif sur la recombinaison. A travers le tableau III.5 et la figure III.8, on peut voir que mise à part la tension  $V_{oc}$ , le dopage de la couche HTL a une influence significative sur les autres paramètres. En effet, la couche de transport de trous HTL est l'une des couches clés qui améliorent la stabilité et l'efficacité des PSC [30]. La valeur du dopage adoptée pour notre cellule est de  $N_a=10^{+17}cm^{-3}$

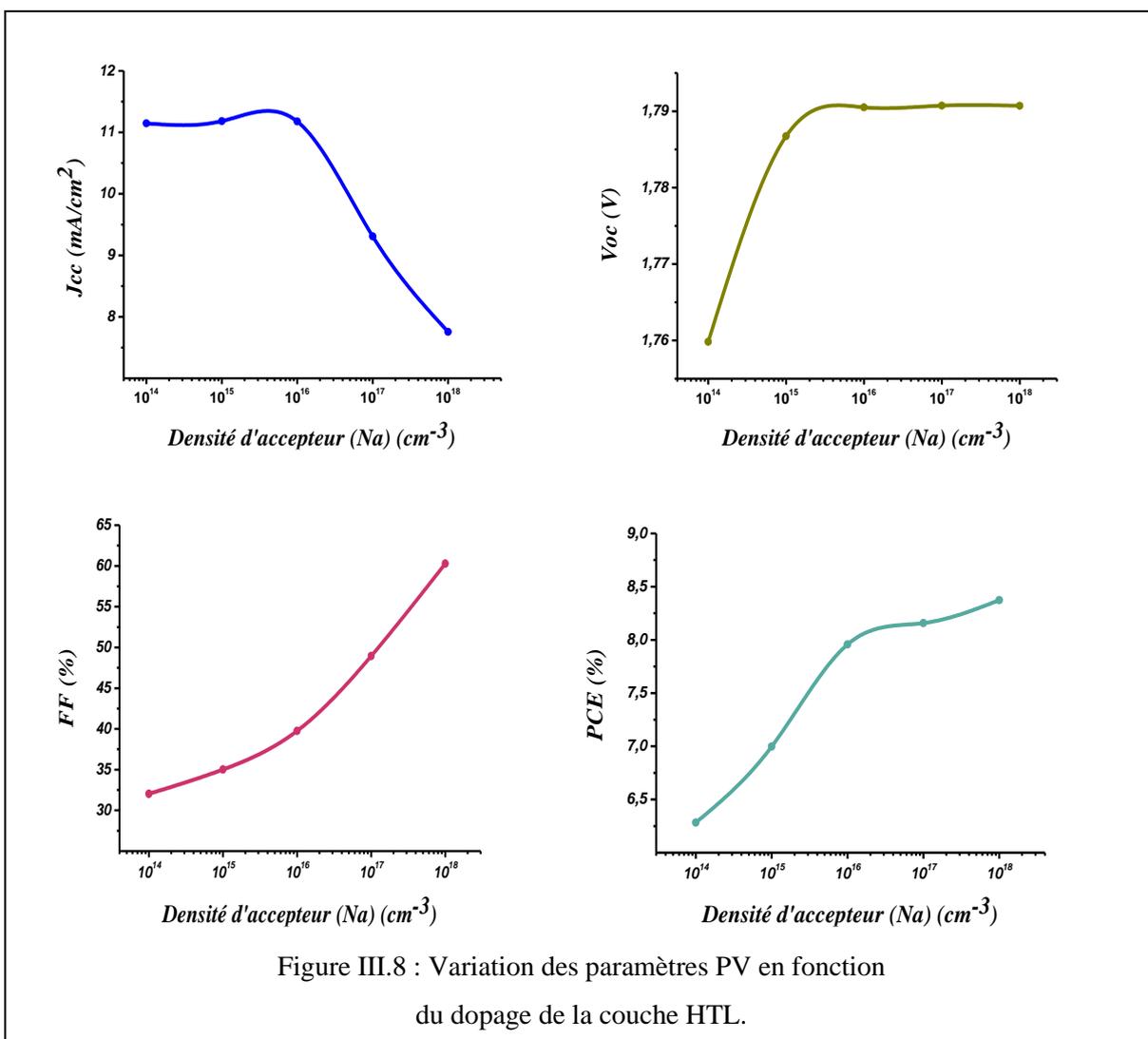


Tableau III.5 : Effet du dopage de la couche HTL sur les performances photovoltaïques.

Dopage ( $cm^{-3}$ )	Jcc	Vco	FF	PCE
$1 \times 10^{14}$	11.1	1,76	32	6.3
$1 \times 10^{15}$	11.16	1,785	35	7
$1 \times 10^{16}$	11.17	1,79	39.79	7.95
$1 \times 10^{17}$	9.30	1,79	48.94	8.15
$1 \times 10^{18}$	7.75	1,79	60.29	8.37

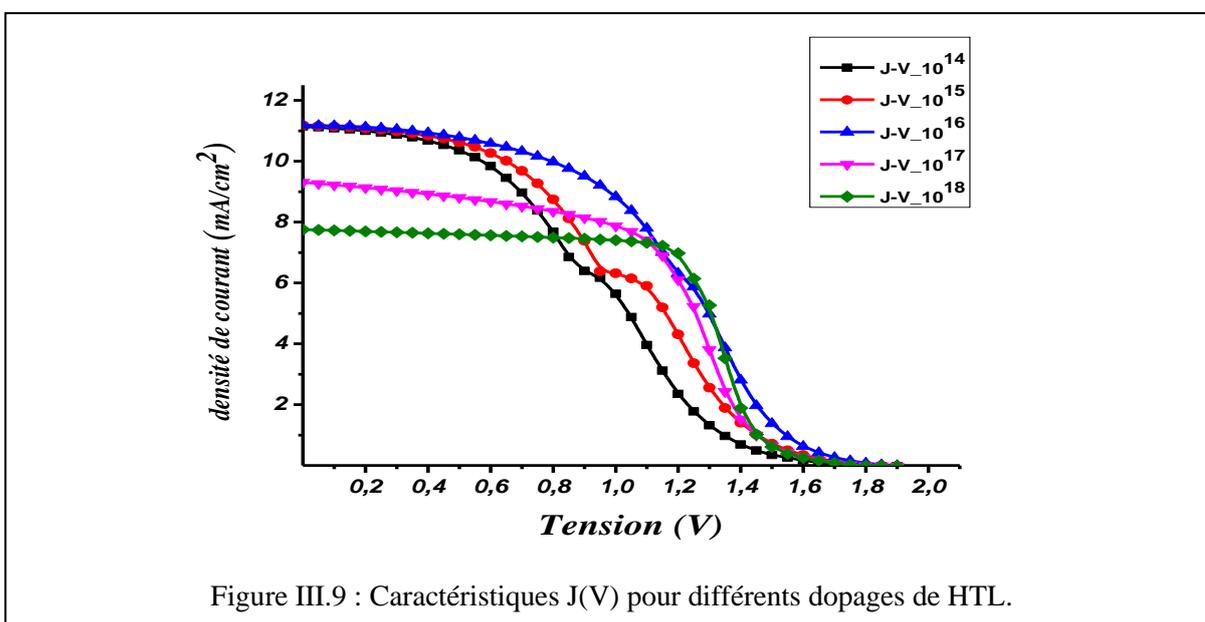


Figure III.9 : Caractéristiques J(V) pour différents dopages de HTL.

### III.3.2 Effet du dopage de la couche ETL

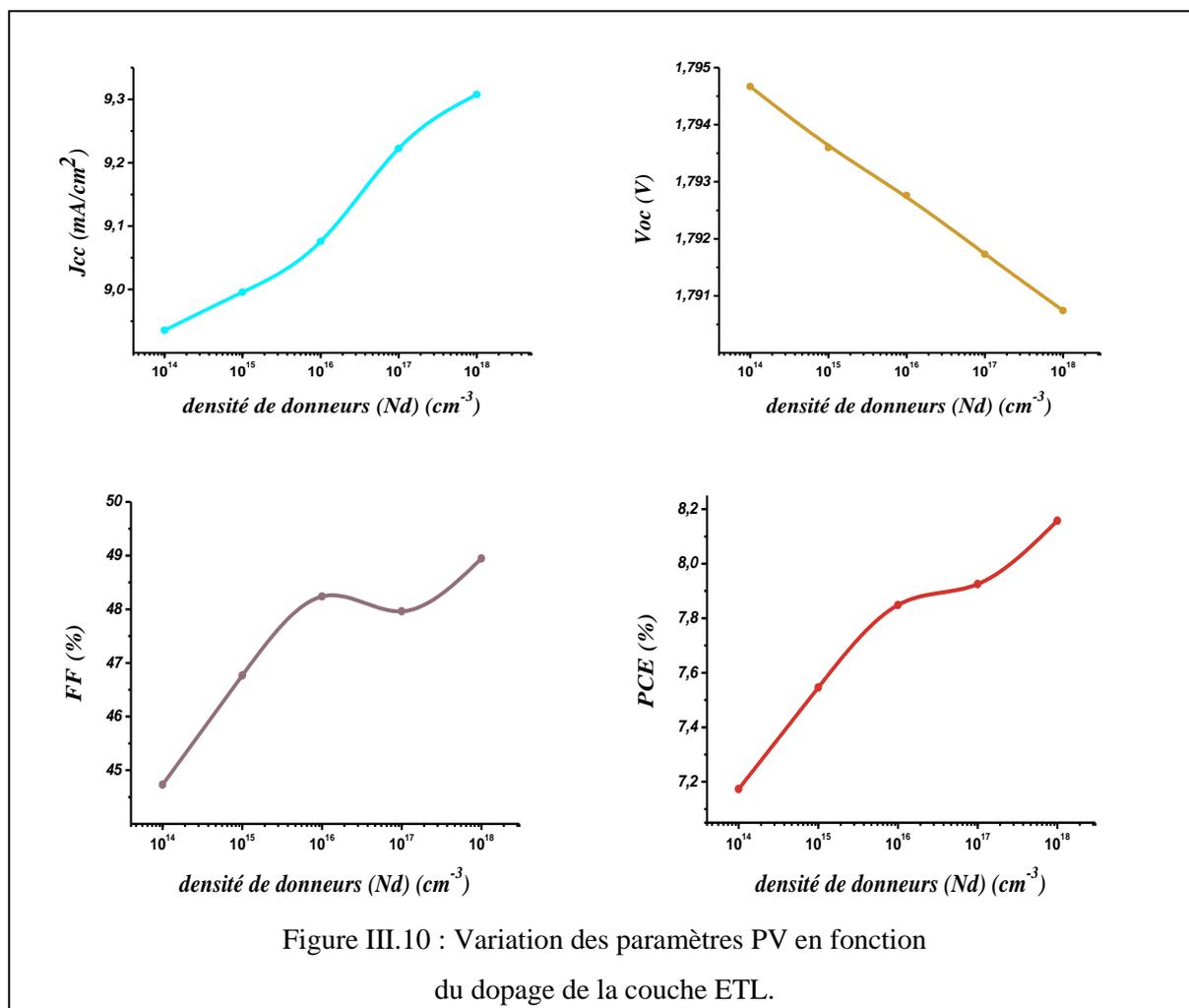
Pareil à la couche précédente, le dopage de la couche ETL influe également sur les paramètres photovoltaïques de la cellule, seule la valeur de  $V_{co}$  reste presque inchangée. Ces résultats sont exposés au tableau III.6 et représentés sur figure III.10. La valeur optimale de la concentration des atomes donneurs est  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , avec on observe une lente diminution de  $V_{oc}$ .

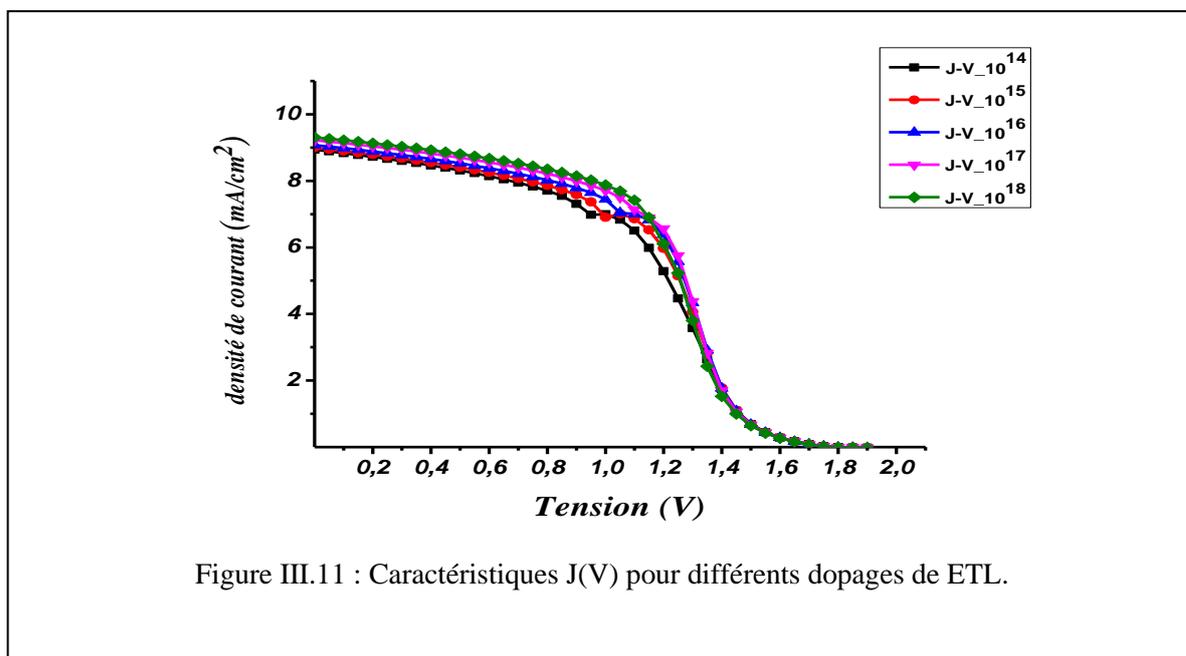
Tableau III.6 : Effet du dopage de la couche ETL sur les performances photovoltaïques.

Dopage ( $cm^{-3}$ )	Jcc	Vco	FF	PCE
$1 \times 10^{14}$	8.95	1.79	44.6	7.18
$1 \times 10^{15}$	9	1.79	46.6	7.53
$1 \times 10^{16}$	9.07	1.79	48.23	7.84
$1 * 10^{17}$	9.22	1.79	47.96	7.92
$1 * 10^{18}$	9.30	1.79	48.94	8.15

## IV. Cellule de référence à base de $CsPbI_3$

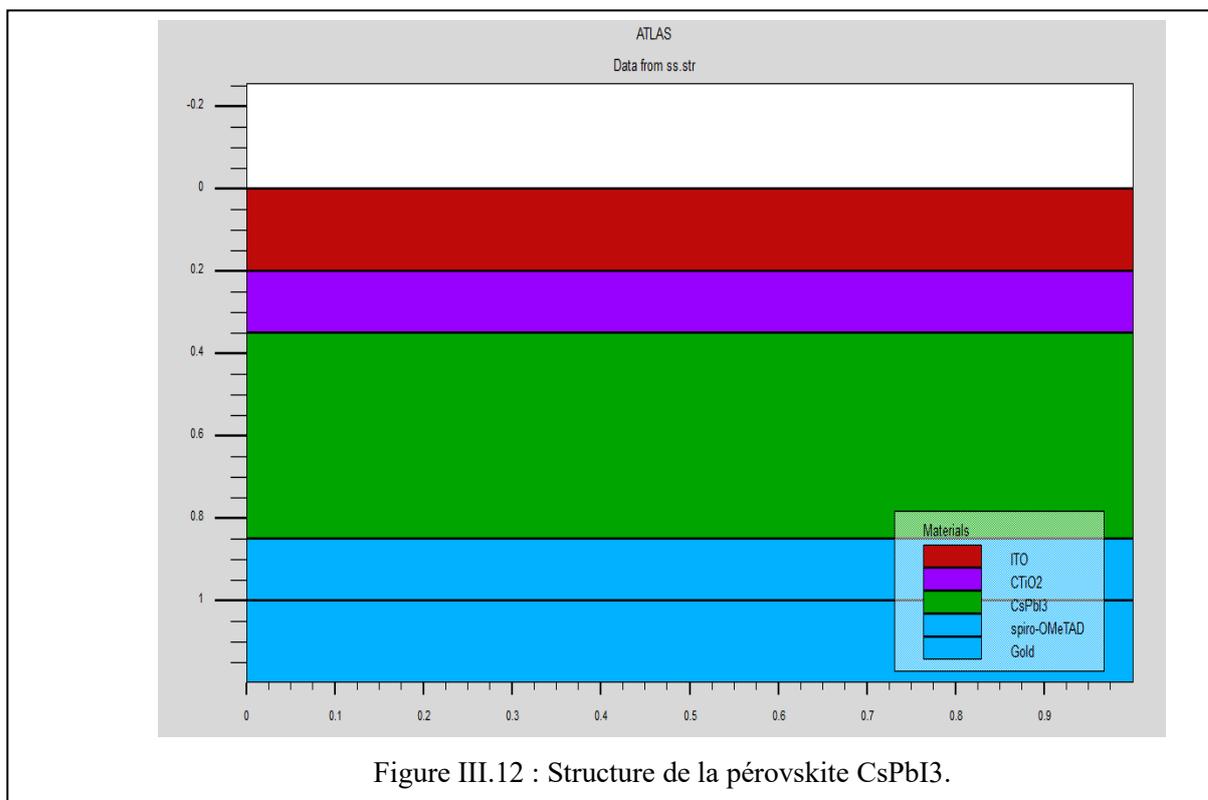
### IV.1 Description et simulation de la cellule





#### IV.1.1 Schéma de la structure

La cellule pérovskite étudiée dans cette partie est semblable à la précédente en remplaçant seulement la couche absorbante  $CsPbBr_3$  par une couche  $CsPbI_3$ . La structure est donc de la forme ITO/C-TiO<sub>2</sub>/ $CsPbBr_3$ /spiro-OMeTAD/Au. La structure simulée est illustrée à la figure III.12.



#### IV.1.2 Paramètres des différentes couches

Les principaux paramètres des différentes couches utilisées dans le processus de simulation sont résumés dans le tableau III.7 et rapportées à partir de données expérimentales. [31], [32]

Tableau III.7 : Paramètres électriques et optiques des différentes couches de la cellule.

Paramètres	ITO	c-TiO <sub>2</sub> (ETL)	CsPbI <sub>3</sub>	Spiro-OMeTAD (HTL)	Au
Épaisseur (nm)	200	150	500	150	200
$E_g$ (eV)	-	3.2	1.78	3.00	-
$\chi_s$ (eV)	-	4.1	3.80	2.45	-
$\epsilon_r$	-	60	80	3.0	-

$N_c$ ( $cm^3$ )	-	$2.2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{19}$	$2.2 \times 10^{18}$	-
$N_v$ ( $cm^3$ )	-	$1.8 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{18}$	$1.9 \times 10^{19}$	-
$u_n$ ( $cm^2/Vs$ )	-	0.05	16	$2 \times 10^{-4}$	-
$u_p$ ( $cm^2/Vs$ )	-	0.05	16	$2 \times 10^{-4}$	-
$N_d$ ( $cm^{-3}$ )	-	$1 \times 10^{+18}$	-	-	-
$N_a$ ( $cm^{-3}$ )	-	-	$1 \times 10^{+14}$	$1 \times 10^{+17}$	-

## Résultats et discussion

### IV.1.3 Caractéristiques électriques et Performances photovoltaïques

A travers les résultats obtenus par simulation de cette structure, il apparait sur les graphes de la figure III.13 et la figure III-14 que les caractéristiques électriques sont nettement améliorées par rapport à celles de la cellule simulée à la section précédente.

On observe une valeur de  $14,168 \text{ mA/cm}^2$  est obtenue pour la densité de courant de court-circuit  $J_{cc}$  avec une tension de circuit ouvert  $V_{co}$  de 1,17 V. Un rendement de 13,63 % a été atteint dépassant nettement celui de la cellule précédente. Tous les paramètres photovoltaïques sont donnés au tableau III.8 ci-dessous.

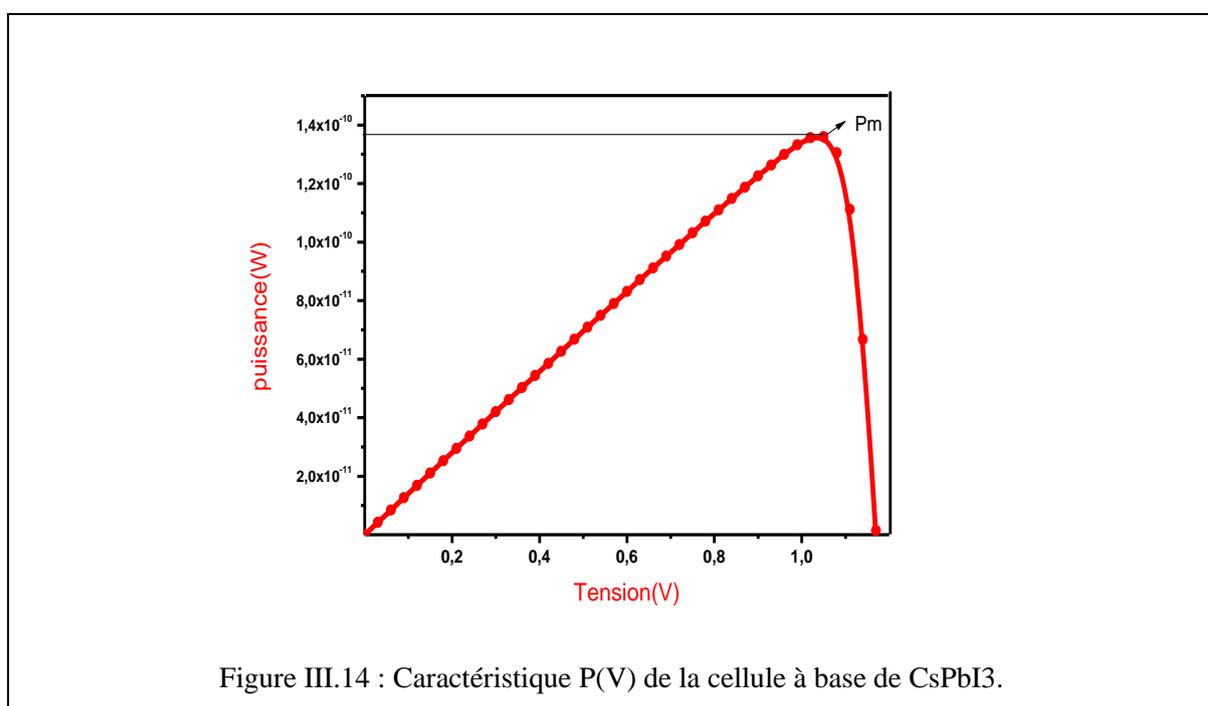
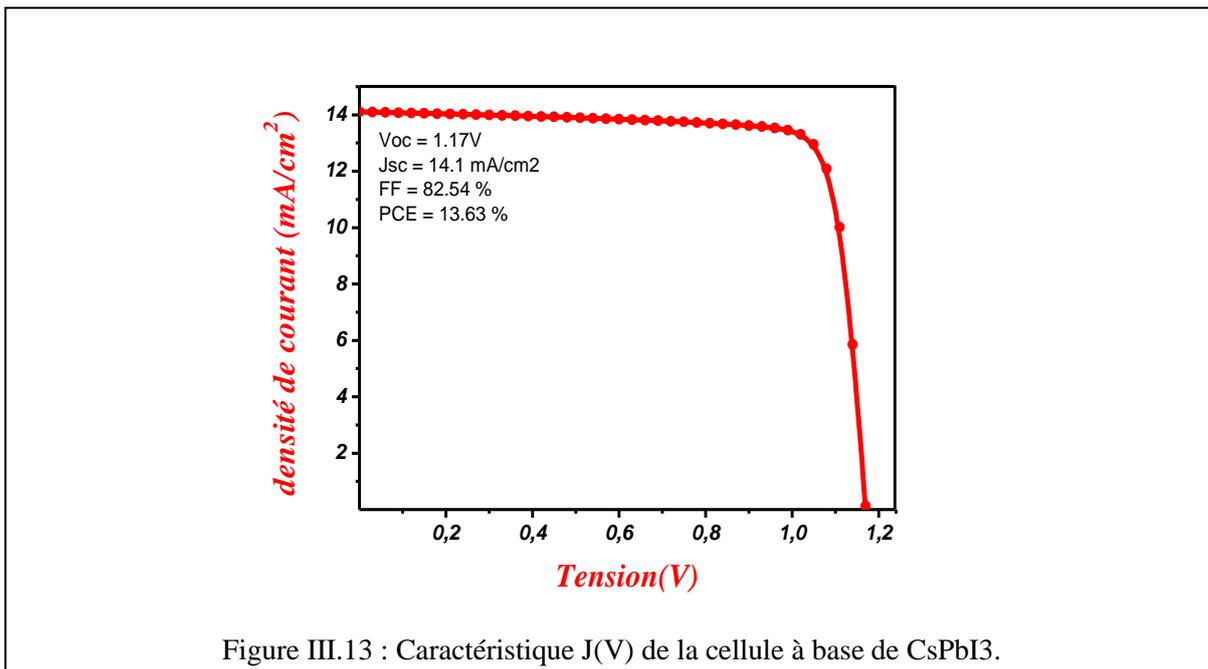


Tableau III.8 : Les résultats finaux de la cellule  $CsPbI_3$ .

Les couches	Épaisseur (nm)	Jcc ( $mA/cm^2$ )	Vco (V)	FF (%)	PCE (%)	Pm (W)
c-TiO <sub>2</sub> (ETL)	150	14.1068	1.17	82.54	13.63	$1.36 \times 10^{-10}$
CsPbBr <sub>3</sub>	500					
Spiro-OMeTAD (HTL)	150					

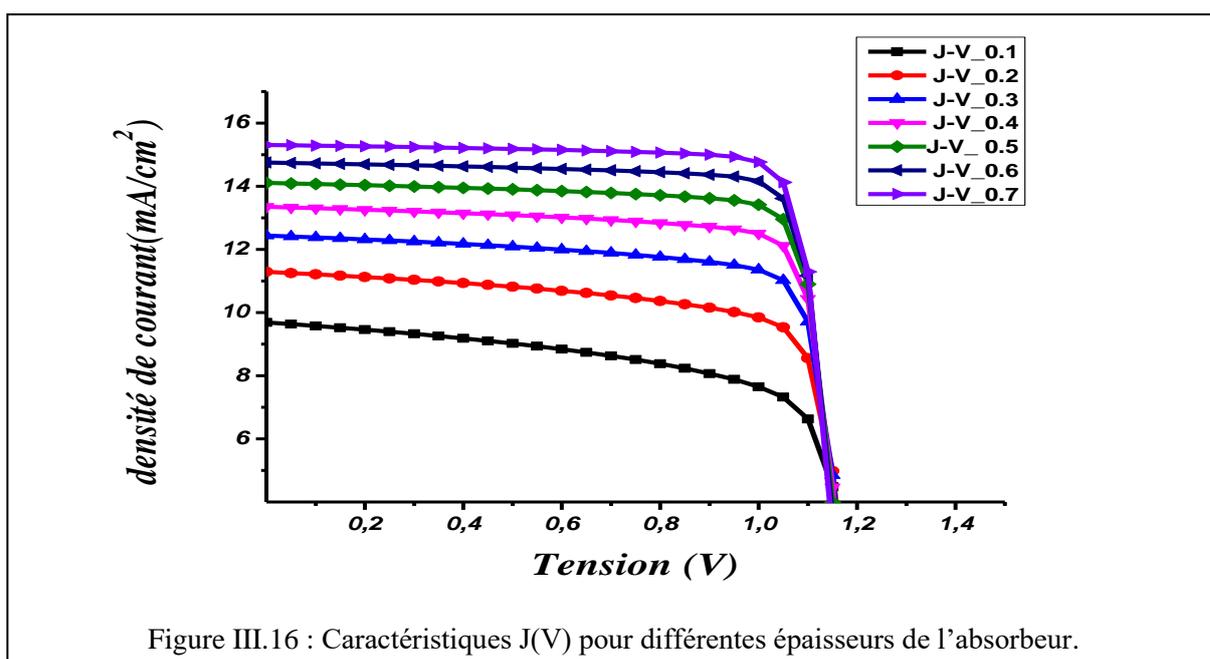
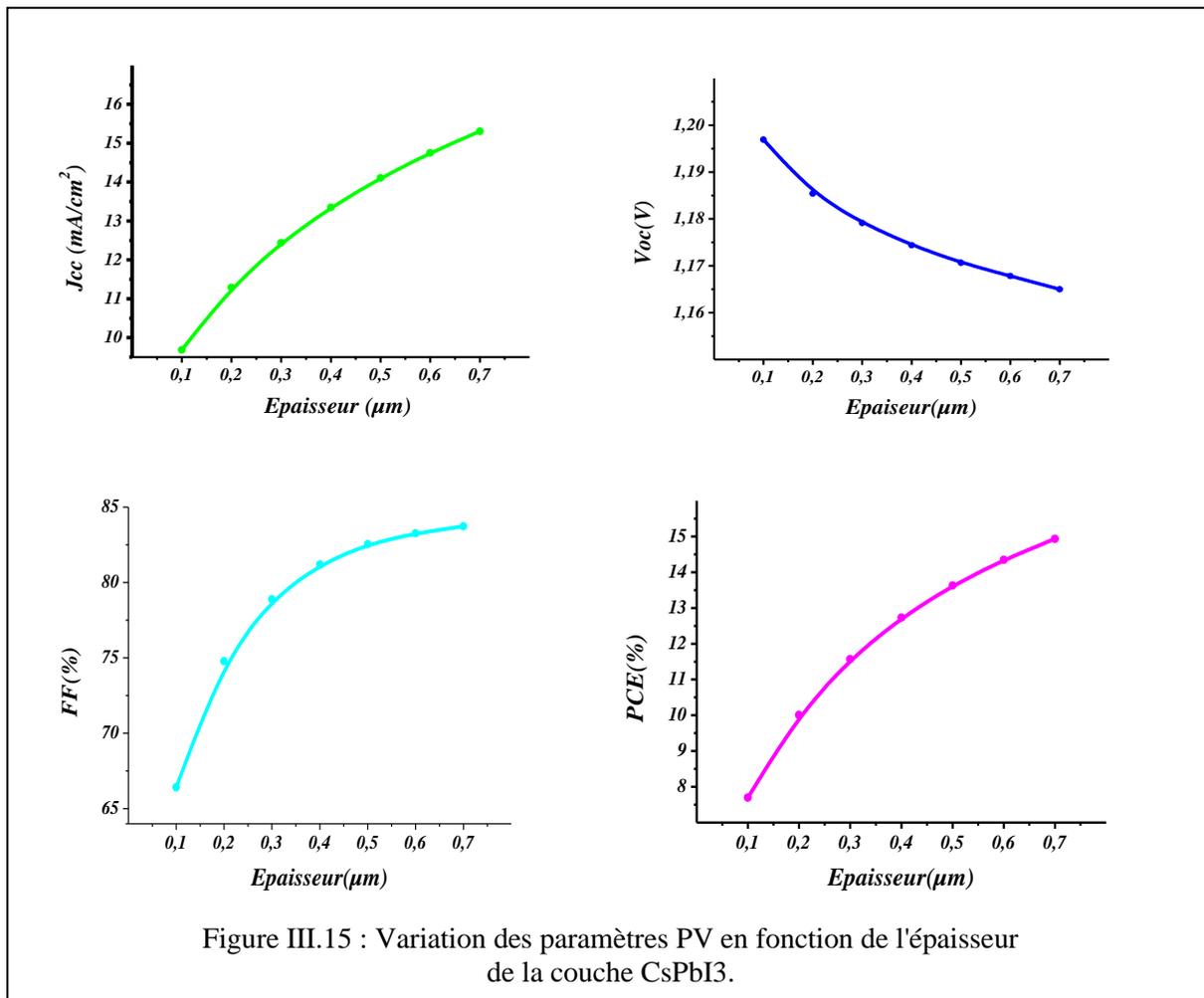
## IV.2 Influence des paramètres géométriques

### IV.2.1 Effet de l'épaisseur de la couche absorbante

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche de  $CsPbI_3$  sur les performances PV ne diffère pas du précédent puisqu'il s'agit de l'absorption de photons dans les deux cas qui augmente évidemment avec l'augmentation de la quantité de matériau exposé à la lumière. Les résultats obtenus sont mis en évidence à travers le tableau récapitulatif III.9 ainsi que la courbe représentative de la figure III.15.

Tableau III.9 : Effet de l'épaisseur de la couche de  $CsPbI_3$  sur les performances photovoltaïques.

Épaisseur (nm)	Jcc ( $mA/cm^2$ )	Vco (V)	FF (%)	PCE (%)
100	9.5	1.195	67	7.5
200	11	1.184	75	10
300	12.43	1.173	79	11.575
400	13.34	1.172	81.31	12.716
500	14.1068	1.17	82.54	13.63
600	14.5	1.169	82.7	14
700	15	1.167	83	14.5



### IV.2.2 Effet de l'épaisseur des couches ETL et HTL

Les résultats obtenus après la variation des épaisseurs des couches ETL et HTL et représentés sur les figures III.17 et III.18 de même que sur le tableau III.10 montrent que la variation de l'épaisseur des couches HTL et ETL n'affecte pas les performances de la cellule.

Pareil à la cellule précédente, on choisit une épaisseur 150 nm pour chacune des deux couches.

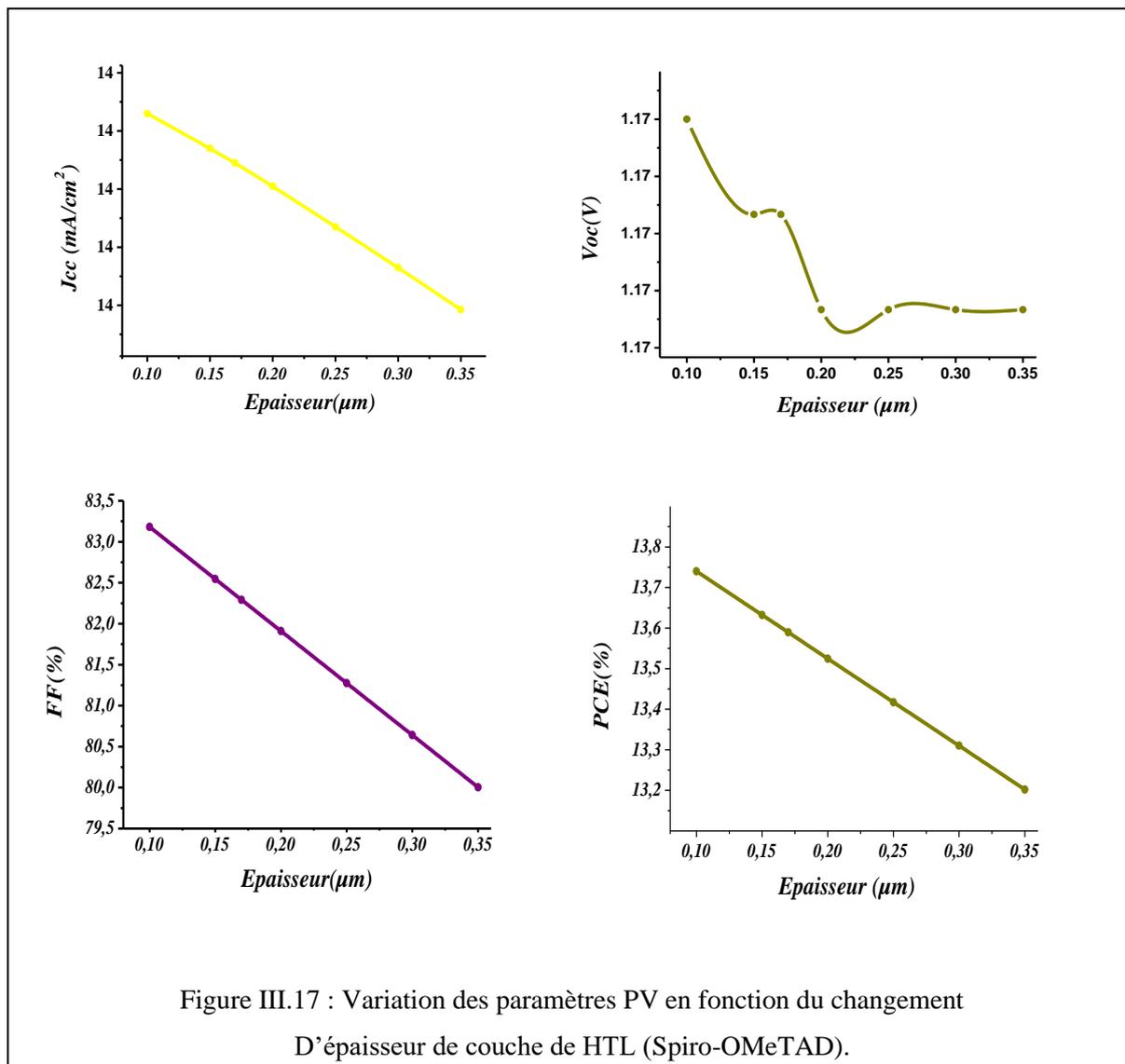
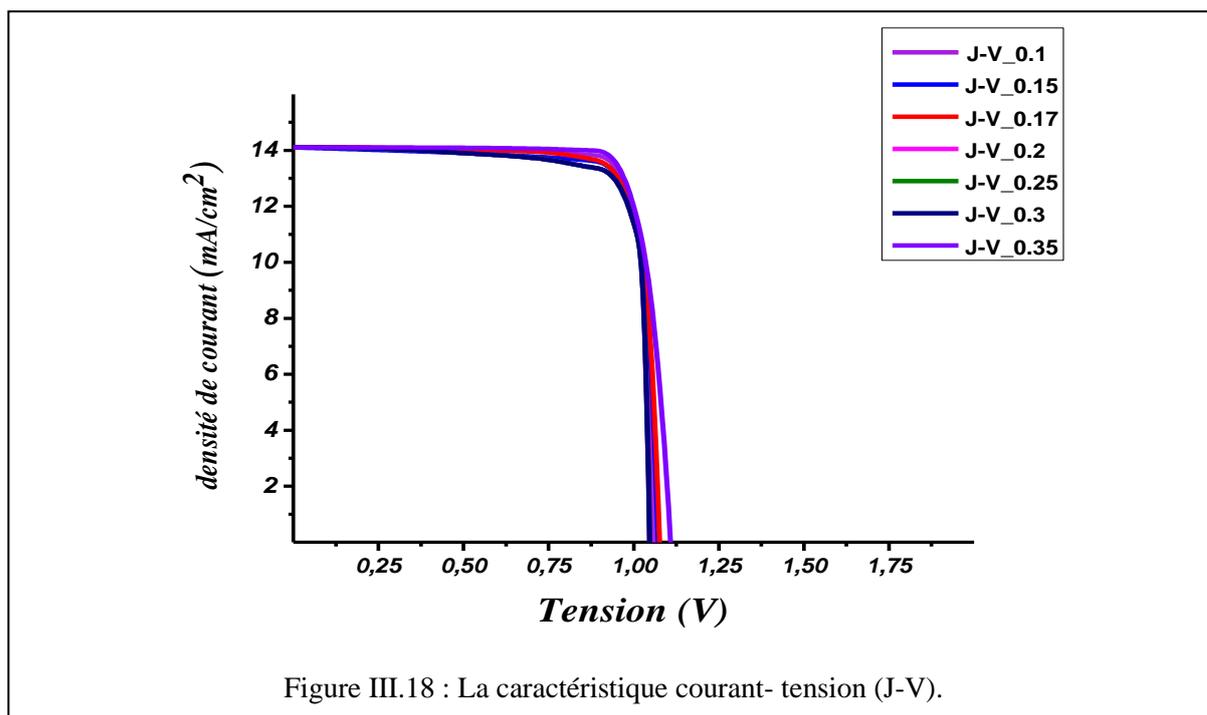


Tableau III.10: Effet de l'épaisseur des couches ETL et HTL sur les performances photovoltaïques.

Épaisseur(nm)	ETL (c-TiO2)				HTL (Spiro-OMeTAD)			
	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	Vco (V)	FF (%)	PCE (%)	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	Vco (V)	FF (%)	PCE (%)
100	14.1068	1.17	82.54	13.63	14.1068	1.17	82.54	13.45
150	14.1068	1.17	82.54	13.63	14.1068	1.17	82.54	13.63
170	14.1068	1.17	82.54	13.63	14.1058	1.17	82.13	13.54
200	14.1068	1.17	82.54	13.63	14.1042	1.17	81.47	13.43
250	14.1068	1.17	82.54	13.63	14.102	1.17	81.3	13.33
300	14.1068	1.17	82.54	13.63	14.098	1.17	80.5	13.26
350	14.1068	1.17	82.54	13.63	14.096	1.17	80	13.19



### IV.3 Influence des paramètres physiques

#### IV.3.1 Effet du dopage de la couche HTL

D'après le Tableau III.11 et la Figure III.19, il est clair que la concentration des accepteurs a un effet significatif sur les performances de la cellule. En effet, plus la valeur du dopage est élevée, plus le PCE, le FF ainsi que  $V_{oc}$  sont élevés mais décroissent au-delà d'une certaine Valeur de  $N_a$ . La valeur optimale notée est de  $10^{+17} \text{ cm}^{-3}$ .

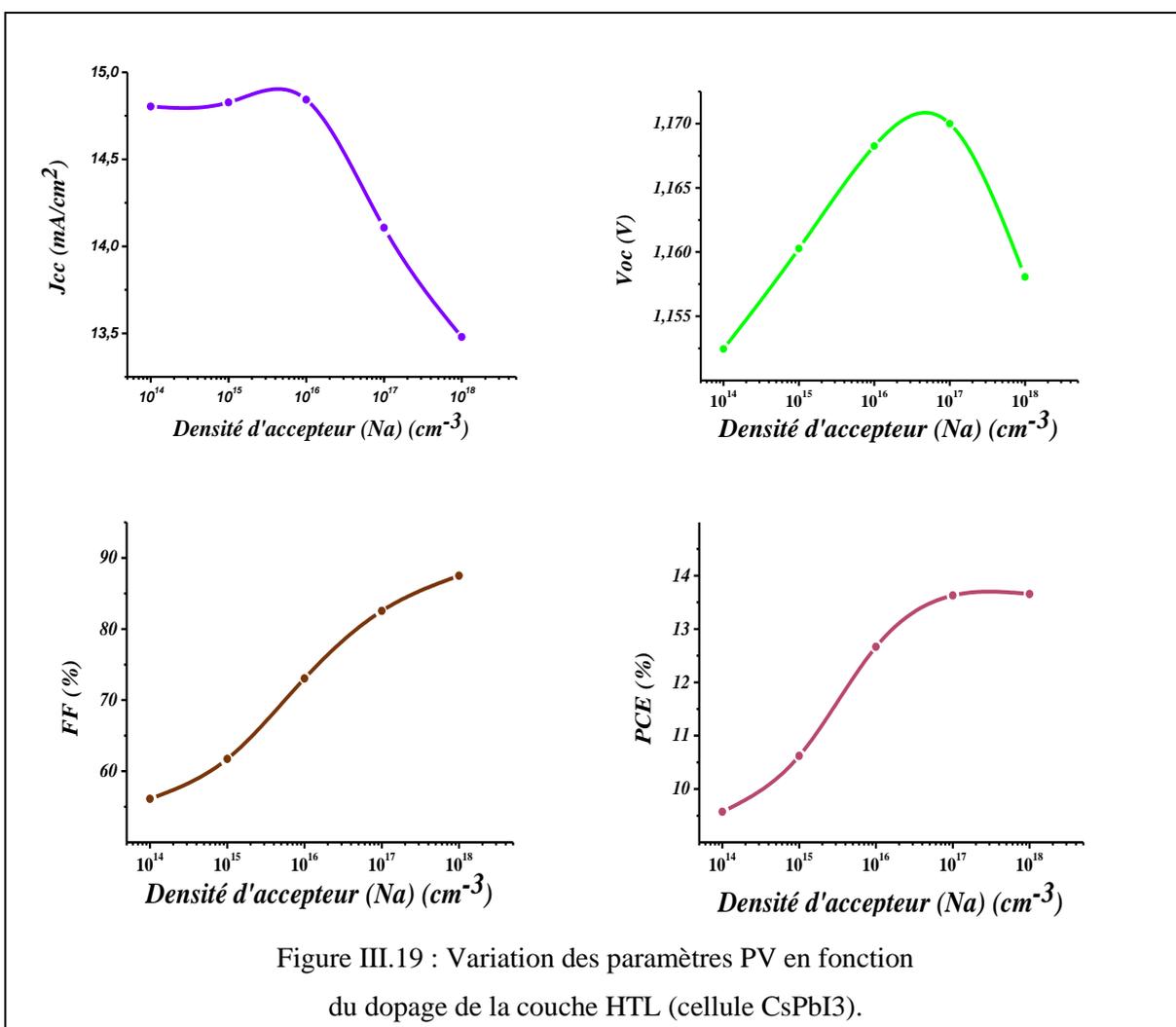
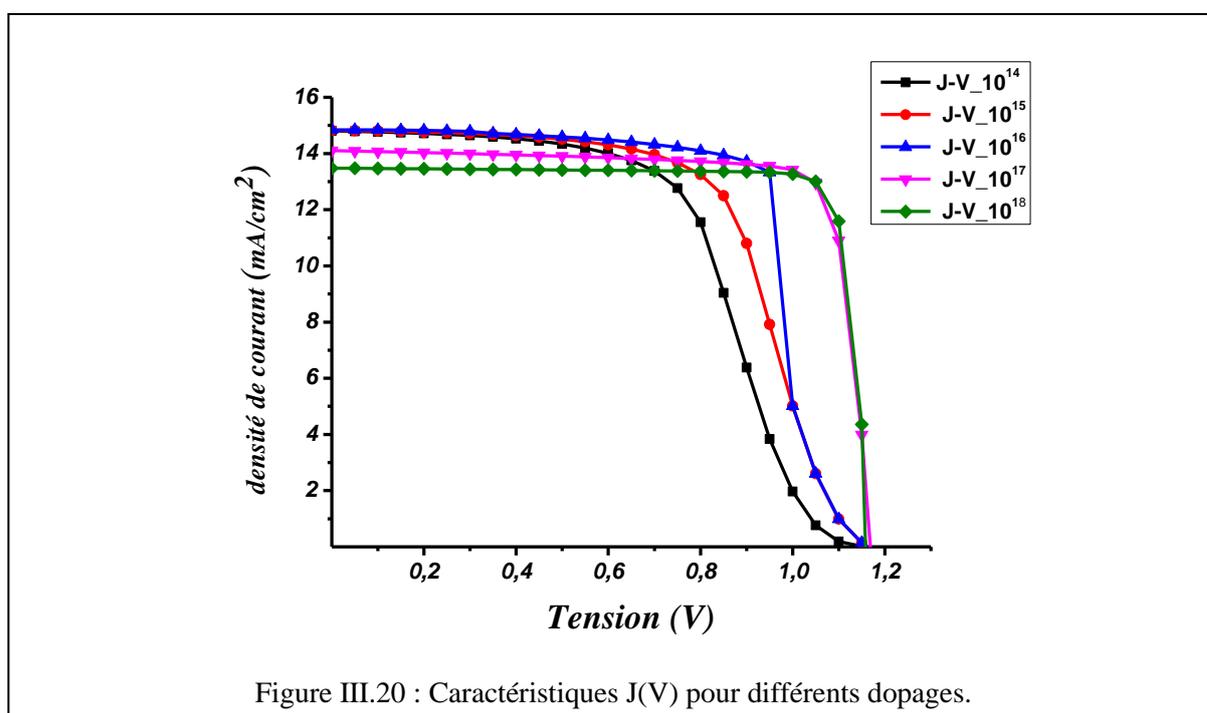


Tableau III.11 : Effet du dopage de la couche HTL sur les performances photovoltaïques.

Dopage (Na) ( $cm^{-3}$ )	Jcc ( $mA/cm^2$ )	Vco (V)	FF (%)	PCE (%)
$1 \times 10^{14}$	14.8	1.148	55	9.5
$1 \times 10^{15}$	14.8	1.16	60	10.5
$1 \times 10^{16}$	14.84	1.168	73.04	12.66
$1 \times 10^{17}$	14.1068	1.17	82.54	13.63
$1 \times 10^{18}$	13.48	1.158	87.4	13.65

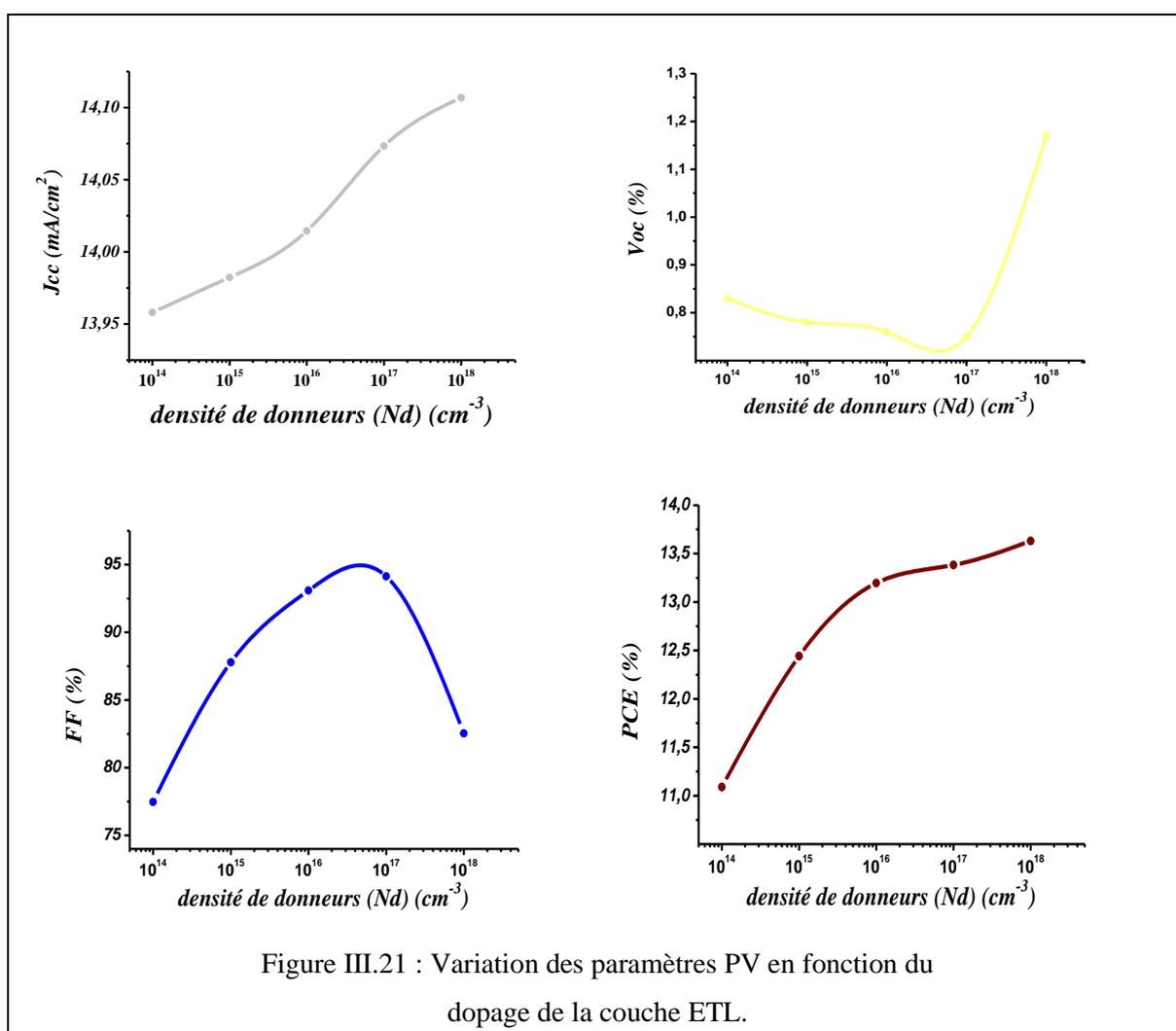


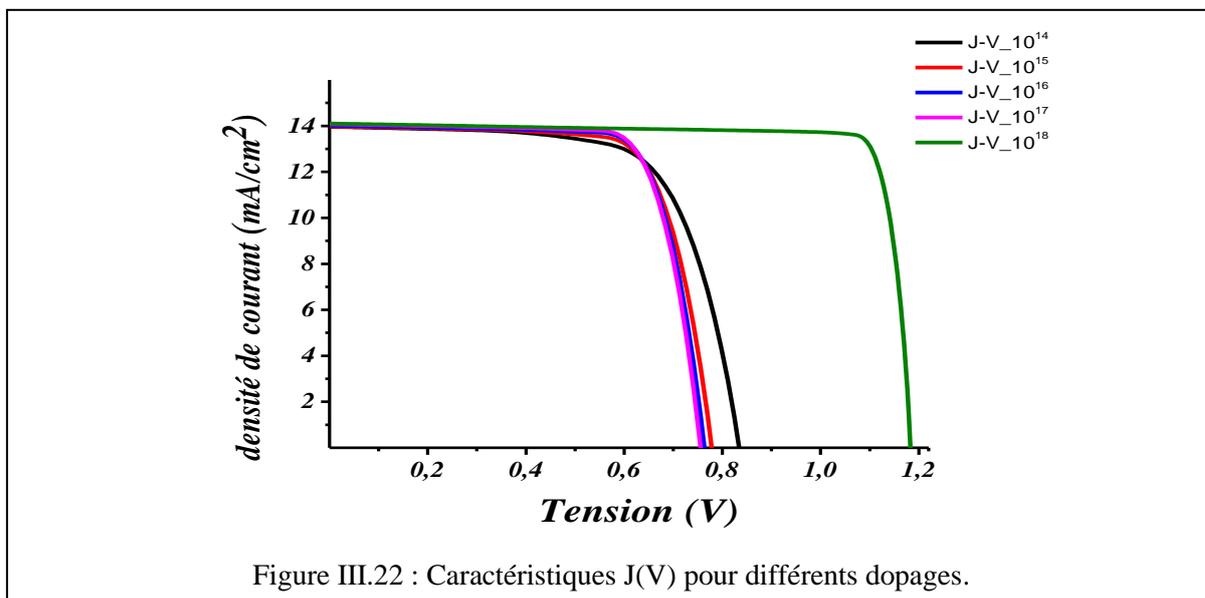
### IV.3.2 Effet du dopage de la couche ETL

Le dopage de la couche ETL a également une grande influence sur les performances de la cellule. Ceci est bien justifié à travers les résultats donnés au tableau III.12 et à la figure III.20. Les meilleures performances ont été atteintes pour une de Nd égale à  $10^{18} cm^{-3}$ .

Tableau III.12 : Effet du dopage de la couche ETL sur les performances photovoltaïques.

<b>Dopage (Nd)</b> ( $cm^{-3}$ )	<b>Jcc</b> ( $mA/cm^2$ )	<b>Vco</b> (V)	<b>FF</b> (%)	<b>PCE</b> (%)
$1 \times 10^{14}$	13.96	0.83	77.5	11.2
$1 \times 10^{15}$	13.98	0.8	87.5	12.5
$1 \times 10^{16}$	14	0.76	93	13.2
$1 \times 10^{17}$	14.073	0.75	94	13.38
$1 \times 10^{18}$	14.1068	1.17	82.54	13.63





## V. Comparaison des deux cellules ( $\text{CsPbBr}_3$ et $\text{CsPbI}_3$ )

Les halogénures de plomb à base de césium, tels que  $\text{CsPbBr}_3$  (bromure de césium-plomb) et  $\text{CsPbI}_3$  (iodure de césium-plomb), sont des matériaux intéressants pour les applications photovoltaïques en raison de leurs propriétés optiques et électroniques favorables. Cependant, en termes de stabilité, il y a des différences significatives entre ces deux composés.

En général,  $\text{CsPbBr}_3$  est considéré plus stable que son homologue  $\text{CsPbI}_3$ . Le bromure est un anion plus stable et moins réactif que l'iodure, ce qui rend  $\text{CsPbBr}_3$  plus résistant à l'oxydation et à la dégradation chimique. En conséquence, les dispositifs à base de  $\text{CsPbBr}_3$  ont tendance à présenter une meilleure stabilité à long terme par rapport à ceux à base de  $\text{CsPbI}_3$ .

Sur la figure III.23 représentant les efficacités quantiques relatives aux deux cellules, on remarque que la limite d'absorption optique est plus élevée pour le  $\text{CsPbI}_3$  que pour le  $\text{CsPbBr}_3$ . En effet, elle atteint une longueur d'onde de 800 nm pour la première cellule alors qu'elle se limite à 650 nm pour la deuxième cellule. Ceci s'explique par la bande interdite étroite de  $\text{CsPbI}_3$ , qui est de 1,78 eV et adaptée à la conversion photovoltaïque par rapport à celle du  $\text{CsPbBr}_3$ , qui est de 2,43 eV.

Ceci justifie également les meilleures performances électriques de la cellule à base de  $\text{CsPbI}_3$  par rapport à celle de  $\text{CsPbBr}_3$  nettement présentes dans les figures III.24, III.25 et III.26. Néanmoins, en termes de stabilité et de longévité à long terme, la cellule à base de  $\text{CsPbBr}_3$  est meilleure.

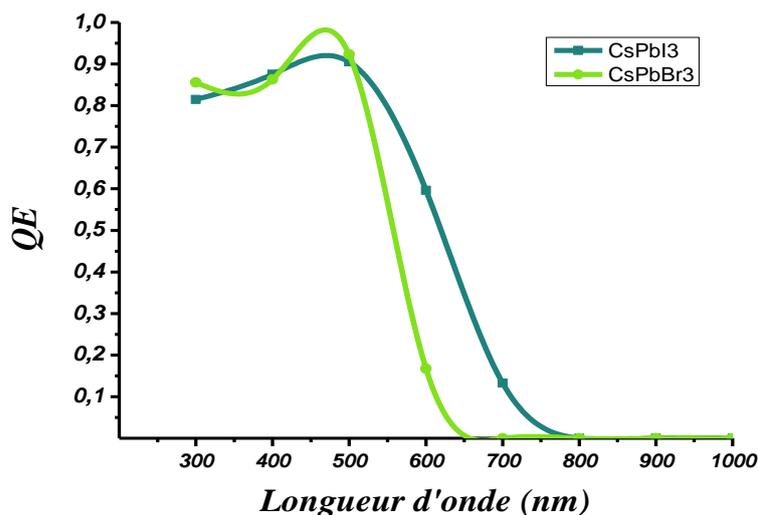


Figure III.23: Rendements quantiques QE des cellules à base de  $\text{CsPbBr}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ .

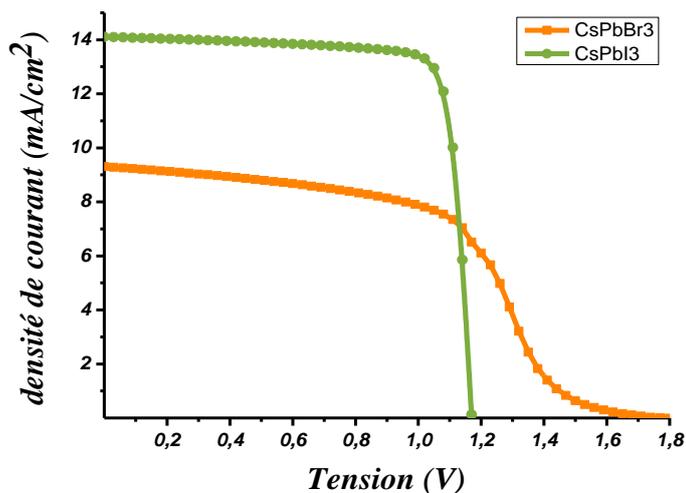
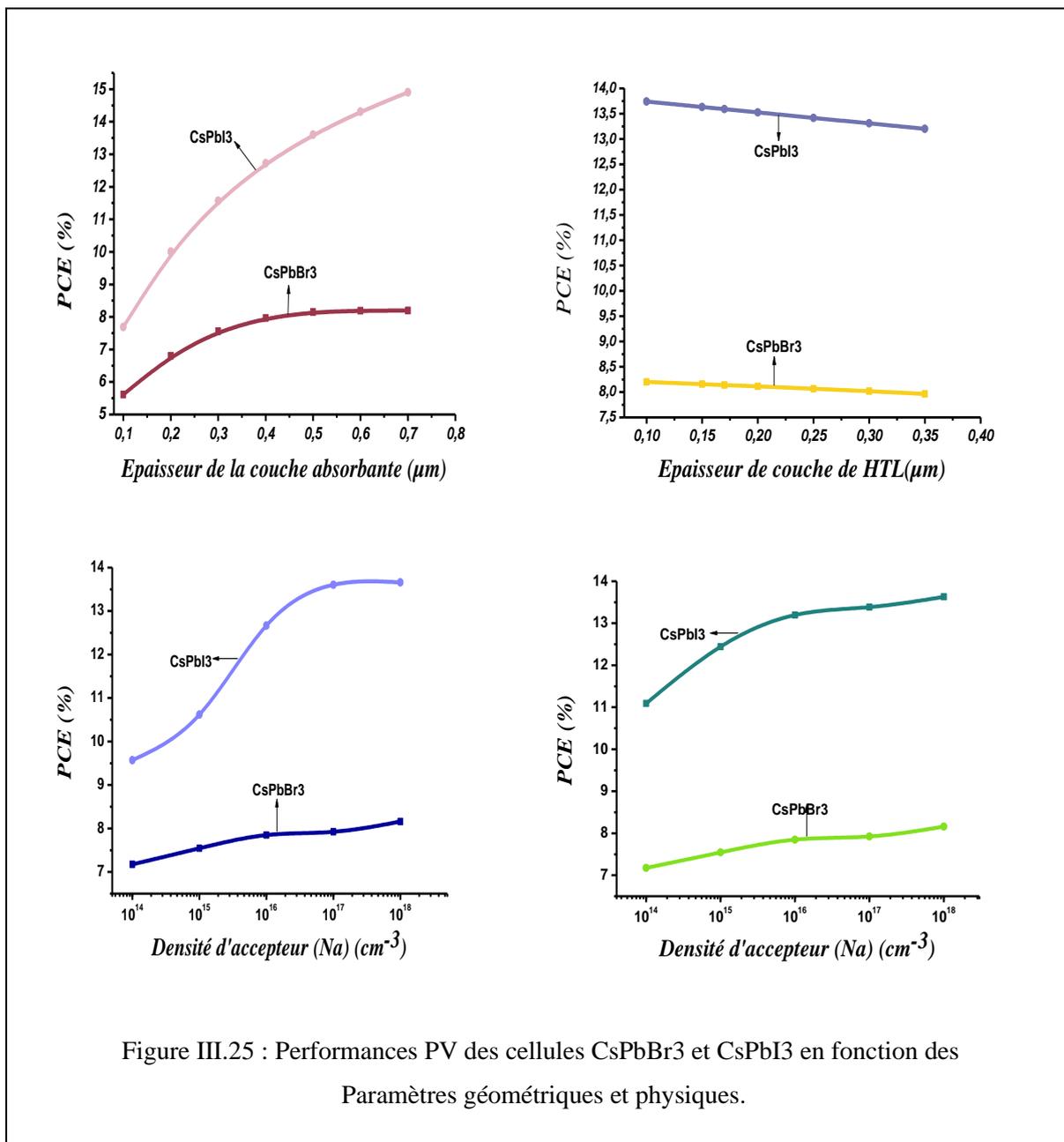
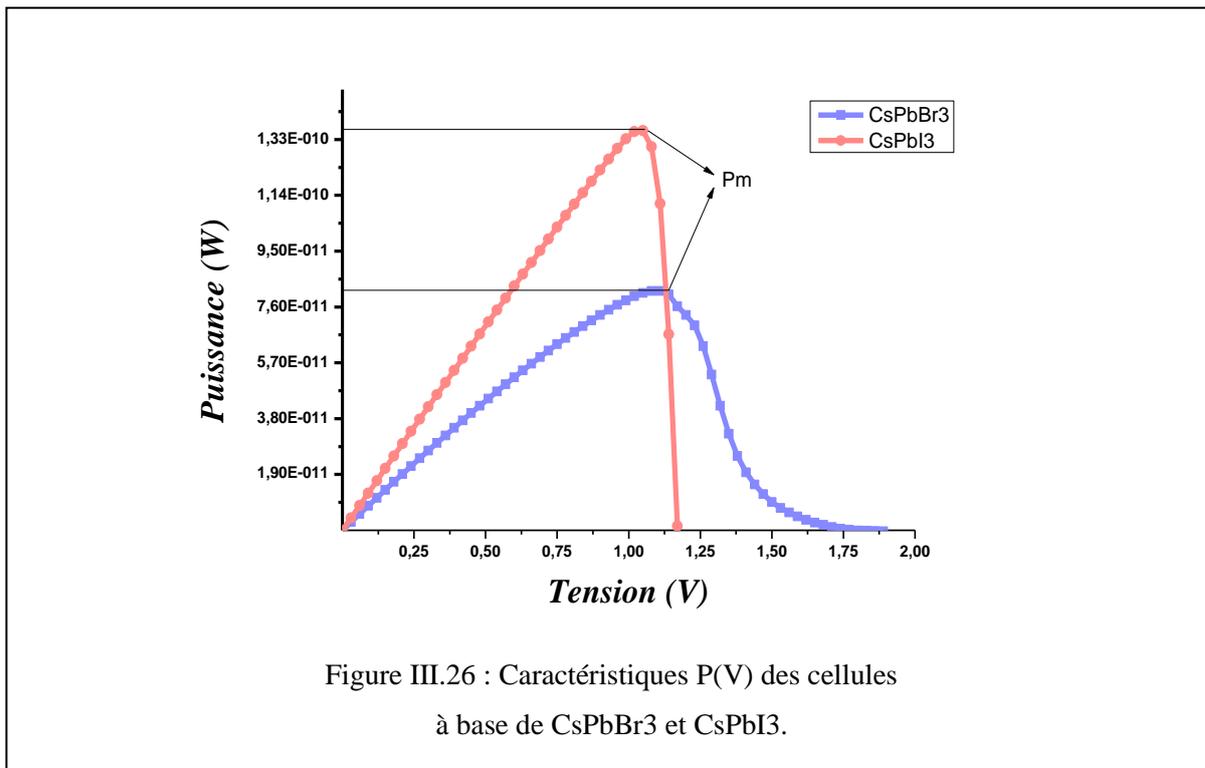


Figure III.24 : Caractéristiques J(V) des cellules à base de  $\text{CsPbBr}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ .





## VI. Conclusion

Dans le chapitre, une étude et une simulation des cellules solaires à base de deux matériaux pérovskites halogénures inorganiques ( $CsPbBr_3$  et  $CsPbI_3$ ) a été effectuée à l'aide du programme de simulation Silvaco Tcad afin d'extraire les différentes performances photovoltaïques. L'objectif principal est d'améliorer la stabilité des performances des cellules et d'augmenter l'efficacité en définissant les paramètres optimaux pour chaque cellule.

A travers les résultats de la simulation, il a été constaté que les meilleures performances pour la cellule à base de  $CsPbBr_3$  correspondent à un rendement de conversion PCE avoisinant 8.15 % et une tension de circuit ouvert  $V_{oc}=1.79$  V alors que pour la deuxième cellule à base de  $CsPbI_3$ , le PCE a atteint 13.63% avec une amélioration de la caractéristique avec un facteur de forme  $FF= 82.54\%$ . Cependant, la tension  $V_{co}$  est inférieure et vaut 1.17 V. A travers les résultats, il s'avère que  $CsPbI_3$  a de meilleures performances électriques par rapport à  $CsPbBr_3$ , mais en termes de stabilité et de longévité à long terme,  $CsPbBr_3$  est meilleure.

## Conclusion Générale

Les pérovskites sont des matériaux prometteurs pour plusieurs domaines et particulièrement le photovoltaïque. Grâce à leur coefficient d'absorption élevé et leur technique de fabrication à faible coût, ils peuvent facilement remplacer le silicium. En effet, les cellules photovoltaïques à base de matériaux pérovskites halogénures organiques et inorganiques ont réalisé depuis quelques années des progrès remarquables en termes d'efficacité.

L'objectif de ce travail est l'étude des cellules solaires à base de matériaux pérovskites halogénures inorganiques ( $\text{CsPbBr}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ) utilisées comme couches absorbantes en architecture N-I-P et leur simulation par la suite à l'aide du logiciel Silvaco Tcad. Les deux couches de transport de charges dans cette architecture ont été choisies comme suit : une couche de transport d'électrons « ETL » basé sur le c-TiO<sub>2</sub> et une couche de spiro-OMeTAD jouant le rôle de transport de trous « HTL ». Une électrode métallique en or pour l'anode et un oxyde transparent conducteur ITO pour la cathode.

La simulation numérique des deux cellules a permis d'optimiser l'épaisseur de chacune des couches constituant la cellule, ainsi que la concentration de dopage des couches de transport de charges. Les meilleures performances ont été obtenues pour une épaisseur qui avoisine les 500 nm pour la couche pérovskite absorbante et ceci pour les deux types de cellules ; concernant les couches de transport de charges ETL et HTL, une faible épaisseur de 150 nm a été adoptée du fait qu'elle n'affecte pas tellement les performances de la cellule.

Pour ce qui est du dopage des couches ETL et HTL, il est connu que ces couches sont fortement affectées et modifient significativement les performances de la cellule ; La variation de ces paramètres nous a conduit à une concentration  $N_a = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour le HTL et  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour le ETL. Les rendements de conversion PCE atteints pour les structures  $\text{CsPbBr}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$  sont respectivement de l'ordre de 8.15 % et 13.63 % avec des tensions  $V_{co}$  respectives de 1.79 V et 1.17 V.

Les résultats obtenus montrent que la structure à base de  $\text{CsPbI}_3$  a de meilleures performances photovoltaïques par rapport à celle à base de  $\text{CsPbBr}_3$ , par contre, en termes de stabilité et de longévité, la structure à base de  $\text{CsPbBr}_3$  est bien meilleure en raison de son grand écart énergétique.

## Liste des références

- [1] A. Labouret, P. Cumunel et al, Cellules solaires : Les bases de l'énergie photovoltaïque, *Edition Dunod*, 2010
- [2] B. Richard, Photovoltaic materials, *Imperial College Press*, 1988
- [3] S. Kalogirou, McEVOY'S Handbook of photovoltaics, Fundamentals and applications, *Academic Press*, 2018
- [4] G. Conibeer, A. Willoughby, Solar Cell Materials: Developing Technologies, *Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications*, 2014
- [5] M. Khairuzzaman, Les principes du photovoltaïque, 2016
- [6] A. Ricaud, Photopiles solaires : De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés, Presses polytechniques et universitaires romandes
- [7] A. Smets, K. JäSger, O. Isabella, Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems, *UIT Cambridge*, England
- [8] H. Geng, Fundamentals of Photovoltaics, *Semiconductor Manufacturing Handbook*, 2017
- [9] A. Ricaud, Les convertisseurs photovoltaïques : Gisement solaire, cellules, modules et champs de modules, *Cythelia*, 2011
- [10] M. A. Green, Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions, *Solid-State Electronics*, 1981.
- [11] H. Mathieu et H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, *Edition Dunod*, 2009
- [12] B. Garcia, California., Indium gallium nitride multijunction solar cell simulation using Silvaco atlas, thesis, Naval Postgraduate School, 2007
- [13] Xiao-Yu Yang, Photoenergy and Thin Film Materials, *Wiley*
- [14] P. Dally, Cellules Solaires à base de Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité, *Thèse de doctorat*, Univ de Grenoble, 2019.
- [15] C. GEFROY, Systèmes hybrides pour cellules solaires à pérovskite stables à haut rendement, Thèse de doctorat, *université de Bordeaux*, 2018
- [16] O. Ourahmoun, *Les cellules solaires à base de matériaux pérovskites - Structures et performances*, *Revue des Energies Renouvelables*, 2018.
- [17] Choi, K, Lee, J, Kim, H. Il et al, Thermally Stable, Planar Hybrid Perovskite Solar Cells with High Efficiency, *Energy Environment Science*, 2018
- [18] D.Y. Heo, W.J. Jang and S.Y. Kim, *Recent review of interfacial engineering for perovskite solar cells: effect of functional groups on the stability and efficiency*, *Materials Today Chemistry*, (2022)
- [19] Y. Hu, Y. Peng, et al, Stability of Perovskite Solar Cells: Degradation Mechanisms and Remedies, *Frontiers in electronics*, 2021

- [20] Cappel, U. B, Svanström, et al, *Partially Reversible Photoinduced Chemical Changes in a Mixed-Ion Perovskite Material for Solar Cells*, *ACS Applied Materials International*, (2017).
- [21] S. Ullah, J. Wang, All-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite: a promising choice for photovoltaics, *Materials Advances*, 2020
- [22] Ch. Zhang, J. F. S. Fernando, K. et al, Thermal stability of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite as revealed by in situ transmission electron microscopy, *APL Materials*, 2019
- [23] H. Yuan, Y. Zhao, et al, All-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite solar cell with 10.26% efficiency by spectra engineering, *Journal of Materials. Chemistry A*, 2018.
- [24] C. Lu, X. Li et al, Efficient inverted CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells fabricated in common air, *Chemical Engineering Journal*, 2022
- [25] ATLAS User's Manual, Device simulation software, Santa Clara, USA: Silvaco, Inc, 2018
- [26] B. Yang, M. Wang, et al, Highly efficient semitransparent CsPbI<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> perovskite solar cells via low-temperature processed In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as electron-transport-layer, *Nano energy*, 2019.
- [27] J.Song, Q.Cui, J.Li, et al, Ultralarge All-Inorganic Perovskite Bulk Single Crystal for High-Performance Visible–Infrared Dual-Modal Photodetectors, *Advanced optical Materials*, 2017.
- [28] S. Ullah, J. Wang, et al, All inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite: a promising choice for photovoltaics, *Materials Advances*, 2021.
- [29] M. Ahmad, G. Rehman, et al, Structural, electronic and optical properties of CsPb<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) for energy storage and hybrid solar cell applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.
- [30] F M. Rombach, S A. Haque and T J. Macdonald, Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells, *The Royal Society of Chemistry*, 2021.
- [31] C. Pinzón, N. Martínez, & al, Optimization of Inverted All-Inorganic CsPbI<sub>3</sub> and CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells by SCAPS-1D Simulation, *Solar*, 2022.
- [32] Z. Yao, W. Zhao and Shengzhong Liu, Stability of the CsPbI<sub>3</sub> perovskite: from fundamentals to improvements, *Journal of Materials Chemistry A*, 2021.