



Université Mohamed Khider de Biskra

Faculté des Sciences Exactes et de des Sciences de la nature et de la vie

Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Energétique et Energies Renouvelables

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Djahida BOUZIDI

Le : Dimanche 18 Juin 2023

Modélisation des Cellules Solaires en Tandem à base de Pérovskite/Késterite

Jury :

| | | | |
|---------------------|------------|-------------------------------|------------|
| Nouredine SENGOUGA | Professeur | Université Med Khider- Biskra | Président |
| Widad LAIADI | M.C.A | Université Med Khider- Biskra | Examineur |
| Nora Amele ABDESLAM | M.C.B | Université Med Khider- Biskra | Encadrante |

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

En tout premier lieu, je remercie *Allah*, le tout-Puissant, de m'avoir donné la force de survivre, ainsi que l'audace de surmonter toutes les difficultés durant ces années d'études.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à ma très respectueuse encadrante, *Dre. ABDESLAM Nora Amele*, pour sa patience, sa disponibilité, son suivi attentif et ses précieux conseils tout au long de l'année. Je suis très honorée d'avoir été encadrée par elle.

Mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont acceptés d'évaluer mon travail, le Professeur *Nouredine SENGOUGA* comme président de jury et examinateur de mon humble travail et le Dr. *Widad LAIADI* examinatrice et membre de jury. Tout mon respect à l'université Mohamed Khider de Biskra, particulièrement au département des sciences de matière (physique).

Je souhaite adresser également mes remerciements à mes âmes sœurs, *AIT EL DJOUDI Keltoum* et *CHERRAD Mouna*. Je ne saurai jamais assez-vous remercier pour votre présence à mes côtés, dans les bons comme dans les mauvais moments. À toi aussi, la charmante *ZERGUINE Ourida*, les mots me manquent pour exprimer toute l'aide et le soutien que vous m'avez apportés. Votre amitié est l'un des plus beaux cadeaux que Dieu m'ait offerts. Je vous souhaite à toute une vie remplie de réussite et de joie.

Enfin, je tiens à exprimer ma sympathie, mes remerciements et mes meilleurs vœux de réussite à mes collègues l'université des sciences et de la technologie HOUARI Boumedien - USTHB-, *BEZIR Sarah*, *TALLAH Ilhem*, *AMARI Safa*.

Dédicace

C'est avec plaisir que je dédie ce travail

À mes très chers parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé, et qui ont tout fait pour que je réussisse. Je ne cesserai jamais de les remercier.

À mes chères et adorables sœurs Je vous aime toutes profondément et je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès.

À une personne exceptionnelle, Tata BEN HARZALLAH Malika, qui a laissé une empreinte indélébile dans ma vie. Que ton âme repose en paix et que Dieu t'accueille dans Son vaste paradis.

Djahida

Table des matières

| | |
|---|----|
| Remerciement | 3 |
| Dédicace | 4 |
| Liste des figures | 7 |
| Liste des tableaux | 10 |
| Résumé | 11 |
| Abstract | 12 |
| Introduction Générale | 14 |
| Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques | 20 |
| I.1 Introduction | 20 |
| I.2 Les composants photovoltaïques-Principe de fonctionnement | 20 |
| I.3 Le rayonnement solaire atteignant la surface terrestre | 22 |
| I.4 Limites de Shockley-Queisser pour la conversion photovoltaïque | 23 |
| I.4.1 Absorption incomplète du rayonnement solaire et thermalisation | 23 |
| I.4.2 Pertes par recombinaisons des porteurs de charges | 25 |
| I.4.3 Pertes résistives | 27 |
| I.4.4 Pertes optiques | 29 |
| I.5 Les propriétés électriques de la cellule photovoltaïque | 29 |
| I.5.1 Caractéristiques courant-tension | 29 |
| I.5.2 Réponse spectrale | 33 |
| I.6 Structure standard d'une cellule photovoltaïque | 35 |
| I.7 La structure Tandem (Multi-jonction) | 37 |
| I.7.1 Principe du Tandem | 38 |
| I.7.2 Architectures de cellules Tandem possibles | 38 |
| I.7.3 Exemple d'un tandem à base de silicium cristallin | 40 |
| Chapitre II: Cellules photovoltaïques à base de Pérovskite et de Késterite | 43 |
| II.1 Introduction | 43 |
| II.2 Pérovskite | 43 |
| II.2.1 Matériaux pérovskite | 43 |
| II.2.2 Propriétés optoélectroniques de la pérovskite | 44 |
| II.2.3 Les inconvénients de pérovskites- stabilité et phénomène d'hystérèse | 47 |
| II.2.4 Cellules solaires a base des pérovskites | 48 |
| II.2.5 L'architecture des interfaces | 50 |

| | | |
|----------------------------|---|-------------------------------------|
| II.3 | Kësterite : | Error! Bookmark not defined. |
| II.3.1 | Matériau kësterite | 55 |
| II.3.2 | La structure cristalline et son aspect..... | 56 |
| II.3.3 | Structure des kësterites et stannites | 58 |
| II.3.4 | Structure de la cellule solaire en films minces à base de kësterite | 59 |
| II.3.5 | Propriétés électriques et défauts : | 61 |
| II.3.6 | Aperçu des problèmes rencontrés dans les cellules solaires CZTS : | 62 |
| Chapitre III | : Résultats et discussion | 64 |
| III.1 | Introduction | 64 |
| III.2 | Modélisation de transport à travers l'hétérojonction..... | 65 |
| III.2.1 | Le transport de porteurs..... | 65 |
| III.2.2 | Recombinaison et génération | 66 |
| III.2.3 | Mobilité et contacts | 69 |
| III.3 | La cellule solaire supérieur (pérovskite) | 71 |
| III.3.1 | L'Iodure d'Etain et de Formamidinium dopé par Bromure (Br-FASnI ₃)..... | 71 |
| III.3.2 | Le Iodure de Plomb de Methylammonium (MAPbI ₃)..... | 74 |
| III.4 | La cellule solaire inférieur Kësterite | 83 |
| III.4.1 | L'effet du type de matériau de substrat | 83 |
| III.4.2 | L'effet de l'épaisseur de la couche surface arrière | 87 |
| III.4.3 | L'effet du type de matériau de la couche ETL | 90 |
| III.4.4 | L'effet de l'épaisseur de la couche fenêtre..... | 92 |
| III.5 | La structure tandem | 93 |
| Conclusion Générale | | 97 |
| Références | | 101 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure.1: a) Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire en fonction des différentes sources entre 1994 et 2019 et b) production mondiale d'énergie renouvelable hors hydraulique au cours de la période de 1990 à 2019 (Centre for Energy Economics Research and Policy, 2020) . (EJ = ExaJoule) ;(TWh= 1 milliard de KW-heure)..... | 14 |
| Figure.2: Les principales technologies de cellules photovoltaïques (SEKAR, 2021)..... | 16 |
| Figure.3: Les meilleurs efficacités des cellules photovoltaïques des recherches (Best Research-Cell Efficiency Chart, 2023) | 18 |
| Figure I.1: a/La réaction d'un matériau à la lumière de différents énergie $h\nu$, b/Séparation des charges photogénérées dans une jonction pn (Rivalland, 2020) (E.Bruhat, 2019)..... | 21 |
| Figure I.2: Représentation schématique de la quantité d'atmosphère traversée par les rayonnements solaires..... | 22 |
| Figure I.5 : Principe des recombinaisons volumiques de porteurs dans un semi-conducteur..... | 27 |
| Figure I.6: Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire. | 28 |
| Figure I.7: Densité de courant en fonction des paramètres de tension d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairage. | 30 |
| Figure I.8: Réponses spectrales des cellules à base de silicium cristallin (en rouge) et silicium amorphe (en bleu) (Mambrini, 2015)..... | 33 |
| Figure I.9: Un aperçu détaillé de la répartition de l'énergie perdue (en bleu) et récupérée (en vert) au sein d'une cellule à simple jonction, ainsi que des solutions envisageables pour minimiser ces pertes (Polman & Atwater, 2012). | 37 |
| Figure I.10: Principe de la cellule multi-jonction (Dilmi, 2016) | 38 |
| Figure I.11: les schémas des différentes architectures conventionnelles de cellules tandem, avec à gauche les tandems monolithiques et à droite les tandems mécaniquement superposés. Les notations 2T, 3T et 4T correspondent respectivement aux nombres de terminaux nécessaires pour récupérer le courant électrique, soit deux, trois et quatre connexions électriques. (T. Todorov, 2016) (LEMERCIER, 2020) | 39 |
| Figure I.12: Rendement d'une cellule tandem avec c-Si en fonction du gap du matériau de la cellule supérieure | 40 |
| Figure I.13: Rendement requis de cellule supérieure en fonction de son gap pour que la cellule tandem avec silicium dépasse 25% (ligne bleue), 27,5% (ligne pointillée verte) et 30% (ligne rouge). Les différents points représentent les rendements vaincus des matériaux en simple jonction (White, Lal, & Catchpole, 2014) | 42 |

| | |
|--|----|
| Figure II.1: Gauche/Photographie du minéral CaTiO_3 . A droite/Schéma de la structure cristalline des matériaux pérovskites..... | 44 |
| Figure II.2: Présentation des pièges électroniques dont les états énergétiques se situent (a) à l'intérieur de la bande interdite dans le cas de matériaux intolérants (AsGa), et (b) l'intérieur de la bande de valence et en superficie de la bande de conduction (Pérovskites de type APbX_3 (Kovalenko, Protesescu, & Bodnarchuk, 2017))...... | 45 |
| Figure II.3: Diagramme de bande de diverses pérovskites halogénées pouvant être rencontrées dans le cadre du PV pérovskite. (LEMERCIER, 2020) | 46 |
| Figure II.4: Schéma des deux structures (de type N-I-P à gauche et de type P-I-N à droite) ainsi que des deux architectures (planaire ou mésoporeuse) réalisables pour l'élaboration des cellules pérovskites solaires..... | 49 |
| Figure II.5: Diagrammes de bande de plusieurs HTL et ETL classiquement employées dans le cadre du PV pérovskite en comparaison avec quelques matériaux pérovskites (Zardetto, Williams, Perrotta, & al, 2017)..... | 51 |
| Figure II.6: Photographie du minéral k esterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (K esterite, s.d.) | 55 |
| Figure II.7:  volution de l'efficacité maximale des cellules PVs à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ au cours de la période 1996-2018 (Oulad Elhmaid, 2020)..... | 56 |
| Figure II.8: Schéma de l'évolution des alliages de type k esterite :   partir du mono (Si) au binaires (GaAs , CdTe), ternaire (CIGS) et quaternaire (CZTS). | 57 |
| Figure II.9: Structure cellulaire unitaire de la k esterite (A) et de la stannite (B)..... | 58 |
| Figure II.10: Schéma représentatif des différentes couches d'une cellule solaire à film mince compos e de k esterite comme matériau absorbant. | 60 |
| Figure II.11: Le changement de l'énergie de formation des défauts dans CZTS en fonction de l'énergie de Fermi. Reproduit avec permission (Radziemska, 2003). Copyright 2013, Wiley-VCH | 62 |
| Figure II.12: Les principaux problèmes limitant l'efficacité des cellules solaires CZTS | 63 |
| Figure III.1: Comparaison des performances de PSC à base de FASnI_3 : a\ résultats expérimentaux (Lee S. , et al., 2017) et b\ résultat de simulation physique de la structure par Silvaco. | 73 |
| Figure III.2: l'effet de type de matériau de la couche ETL sur les performances de la cellule solaire pérovskite   épaisseur $0.35\mu\text{m}$ et Cu_2O comme couche HTL..... | 75 |
| Figure III.3: Impact de l'épaisseur de la couche absorbante (MAPbI_3) sur la caractéristique I-V de la cellule solaire ($\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$) | 76 |
| Figure III.4: L'effet de type de matériau de la couche HTL sur la caractéristique I-V de la cellule solaire ($\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{HTL}$)..... | 78 |
| Figure III.5: L'effet du type de spectre d'irradiation, d'inclusion de la vitesse de recombinaison surfacique sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire pérovskite. A gauche du au spectre de | |

l'exemple 03 Silvaco-Solar et à droite comparaison des caractéristiques J-V due au spectre AM1.5 et spectre exemple -03 dans les mêmes conditions. 79

Figure III.6 : Le spectre AM1.5 et Spectre d'exemple 03 de Silvaco Atlas utilise pour rayonnement de la cellule solaire a $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 81

Figure III.7 : a/L'influence de l'épaisseur de la couche ETL et celle de l'Absorbeur sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire pérovskite. b/ L'absorption et la transmission du pérovskite a différents épaisseurs 82

Figure III.8 : L'influence du type de rayonnement sur les performances des cellules solaire $\text{AlZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{Mo}$ et $\text{AlZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{FTO}$ 85

Figure III.9 : L'effet du matériau de substrat sur les performances de la cellule solaire $\text{AlZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{substrat}$ 87

Figure III.10 : L'effet de variation l'épaisseur de la couche surface arrière CZTSe sur les performances de la cellule solaire $\text{Al-ZnO}/\text{Cds}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 88

Figure III.11 : L'effet de variation l'épaisseur de la couche surface arrière CZGeS sur les performances de la cellule solaire $\text{Al-ZnO}/\text{Cds}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 89

Figure III.12 : Le type de matériau de la couche ETL sur les performances de la cellule solaire $\text{Al-ZnO}/\text{ETL}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ 91

Figure III.13 : L'influence de la couche fenêtre (type et épaisseur) sur les performances de la cellule kēsterite fenêtre/ $\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ 93

Figure III.14 : Les caractéristiques courant tension des deux cellules supérieures et inferieur ainsi que leur Tandem à quatre terminaux 94

Figure III.15 : La puissance de tandem ($\text{MAPbI}_3_ \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) 95

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I-1: Etat de l'art pour des cellules tandem à base de silicium (Rivalland, 2020) | 41 |
| Tableau II-1: Positionnement de l'atome constituant le composé CZTS..... | 59 |
| Tableau III-1: Paramètres de base et propriétés électroniques des matériaux inclus dans l'étude de la cellule solaire supérieure en pérovskite et de la cellule solaire inférieure en kēsterite. | 70 |
| Tableau III-2: Paramètres de pièges de chaque matériau et ceux de l'interface. | 71 |
| Tableau III-3: l'effet de type de matériau de la couche ETL sur les performances de la cellule solaire pérovskite à épaisseur 0.35 μ m et Cu ₂ O comme couche HTL..... | 75 |
| Tableau III-4: les performances de la cellule solaire simulée (SnO ₂ /MAPbI ₃ /Cu ₂ O) en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante (MAPbI ₃)..... | 77 |
| Tableau III-5: les performances de la cellule solaire (SnO ₂ /MAPbI ₃ /HTL) en fonction du type de matériau de la couche HTL. | 79 |
| Tableau III-6: Le type de spectre d'irradiation (intensité) et l'inclusion de la vitesse de recombinaison surfacique sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire pérovskite SnO ₂ /MAPbI ₃ /Cu ₂ O..... | 80 |
| Tableau III-7: Le type de spectre d'irradiation (intensité) et l'inclusion de la vitesse de recombinaison surfacique sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire pérovskite. | 82 |
| Tableau III-8: Les propriétés intrinsèques et les paramètres des matériaux utilise pour optimisation de la cellule Kēsterite (Cellule inferieure). | 84 |
| Tableau III-9: L'influence du type de rayonnement sur les performances de la cellule solaire AlZnO/CdS/CZTS/Molybdène et AlZnO/CdS/CZTS/FTO..... | 85 |
| Tableau III-10: L'effet du matériau de substrat sur les performances de la cellule solaire AlZnO/CdS/CZTS/substrat. | 87 |
| Tableau III-11 : Rassemblement des résultats de variation de l'épaisseur de la couche surface arrière sur les performances de la cellule solaire Al-ZnO/Cds/Cu ₂ ZnSnS ₄ | 88 |
| Tableau III-12 : L'effet de variation l'épaisseur de la couche surface arrière CZGeS sur les performances de la cellule solaire Al-ZnO/Cds/Cu ₂ ZnSnS ₄ | 90 |
| Tableau III-13: L'influence de type de matériau de la couche ETL sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire Al-ZnO/ETL/Cu ₂ ZnSnS ₄ /Mo..... | 91 |
| Tableau III-14 : L'influence de la couche fenêtre (type et épaisseur) sur les performances de la cellule kēsterite fenêtre/ZnS/Cu ₂ ZnSnS ₄ /Mo..... | 93 |
| Tableau III-15 : Assemblément des performances de tandem ainsi ses cellules constituantes modélisé. | 95 |

Résumé

La technologie prometteuse des cellules solaires tandem intéressée notamment à augmenter l'efficacité de la conversion électrique. Les cellules solaires tandem à base de pérovskite / k esterite représentent une approche innovante afin d'atteindre les meilleures performances photovoltaïques possibles. Dans ce cadre de recherche, le Silvaco Atlas, un logiciel de simulation physique bidimensionnel est utilis e pour reproduire les ph enom es physiques qui se passent réellement dans les matériaux.

L'accent est d'abord mis sur la cellule solaire supérieure à base de pérovskite par étude de deux matériaux spécifiques : FASnI_3 dop e de Br et MAPbI_3 . L'efficacité obtenue de la cellule FASnI_3 est 5.67 % avec J_{sc} de 9.79 mAcm^{-2} et V_{oc} de .1.03 Volt. Ces résultats sont proches aux études expérimentales. La cellule solaire en MAPbI_3 ($0.65 \mu\text{m}$) a des meilleures caractéristiques pour le SnO_2 ($0.05 \mu\text{m}$) comme ETL et le Cu_2O ($0.05 \mu\text{m}$) HTL. L'épaisseur $0.65 \mu\text{m}$ de l'absorbeur a permis un rendement considérablement important surtout sous rayonnement solaire du spectre AM1.5. Cette épaisseur est rentable car elle diminue l'effet de la zone de charge d'espace ZCE ou les électrons photog en er es auront le temps de contribuer à l'excitation d'autres électrons du matériau avant d'être collect es par les contacts. L'efficacité dans ce cas est de 18.49 % surtout en considérant les vitesses de recombinaison surfaciques et la réflexion arrière avec J_{sc} de 20.47 mAcm^{-2} et V_{oc} de .1.12 Volt. Ensuite, les cellules solaires k esterite, plus spécifiquement CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) ont été investigu e selon divers aspects tels que l'effet du type de matériau du substrat (Mo, MoSe, WSe), l'effet d'introduire la couche surface arrière (CZTSe et CZGeS) qui induit un potentiel assistant au trous, l'effet du type de matériau de la couche ETL (ZnS vis-à-vis CdS) et l'effet de l'épaisseur ainsi que le type de la couche de fenêtre (AZO, ZnO, FTO). L'efficacité obtenue dans le cas FTO ($0.1 \mu\text{m}$) / ZnS ($0.05 \mu\text{m}$) / CZTS ($2 \mu\text{m}$) / Mo est 15.27 % avec J_{sc} de 25.66 mAcm^{-2} et V_{oc} de 0.91 Volt. Puis, les cellules pérovskite supérieur et k esterite inférieur de meilleurs performances ont êtes adopt es pour l'empilement du tandem à quatre terminaux (4TT) est propos e : (Au)- SnO_2 ($0,05 \mu\text{m}$)/ MAPbI_3 ($0,65 \mu\text{m}$) cathode) / CuO ($0,05 \mu\text{m}$)-anode (Au)). / Cathode (Au)- AlZnO ($0,1 \mu\text{m}$) / ZnS ($0,05 \mu\text{m}$) / $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($2,0 \mu\text{m}$) /Mo-anode (Ag). Les résultats conquis avec cette structure sont satisfaisants par rapport aux recherches actuelles, avec un rendement de conversion électrique global de 33.65 %. Ces résultats prometteurs mettent en évidence le potentiel des cellules solaires tandem à base de pérovskite/k esterite en tant que solution d'énergie solaire efficace.

Mot clé : Pérovskite, K esterite, CZTS, FASnI_3 MAPbI_3 , Tandem, Modélisation bidimensionnelle, Silvaco ETL, HTL

Abstract

The promising technology of tandem solar cells is particularly interested to increase the efficiency. Tandem solar cells based on perovskite / kesterite represent an innovative approach to achieve the best possible photovoltaic performances. In this research, the Silvaco Atlas, a two-dimensional physical simulation software is used to reproduce as possible the physical phenomena that occur in materials. Firstly, the focus is on the top solar cell based on perovskite by studying two specific materials: FASnI₃ doped with Br and MAPbI₃. The efficiency obtained from the FASnI₃ cell is 5.67% with J_{sc} of 9.79 mAcm⁻² and V_{oc} of 1.03 Volt. These results are close enough to experimental studies.

The MAPbI₃ (0.65μm) solar cell has better characteristics for SnO₂ (0.05μm) as ETL and Cu₂O (0.05μm) HTL. The 0.65 μm thickness of the absorber allowed a considerably high efficiency, especially under solar radiation of the AM1.5 spectrum. This thickness is very beneficial as it decreases the effect of the ZCE space charge zone where the photogenerated electrons will have time to contribute to the excitation of other electrons in the material before being collected by the contacts. The efficiency in this case is 18.49 % especially when considering the surface recombination velocities and the back reflection with J_{sc} of 20.47 mAcm⁻² and V_{oc} of 1.12 Volt. The kesterite solar cells, more specifically CZTS (Cu₂ZnSnS₄). Were then, investigated according to various aspects such as the effect of substrate material type (Mo, MoSe, WSe), the effect of introducing the back surface layer (CZTSe and CZGeS) which induces a potential assisting the holes motion, the effect of the type of material of the ETL layer (ZnS regarding to CdS) and the effect of the thickness as well as the type of the window layer (AZO, ZnO, FTO). The efficiency obtained in the case of FTO (0.1μm)/ ZnS(0.05μm)/ CZTS (2μm) /Mo is 15.27% with J_{sc} of 25.66 mAcm⁻² and V_{oc} of 0.91 Volt. Then, the top perovskite and bottom kesterite cells with the better performance were adopted for the stacking four-terminal tandem (4TT) is proposed: (Au)-SnO₂ (0.05 μm)/MAPbI₃ (0.65 μm) cathode)/CuO (0.05 μm)-anode (Au)). / Cathode (Au)-AlZnO (0.1 μm) / ZnS (0.05 μm) / Cu₂ZnSnS₄ (2.0 μm) / Mo-anode (Ag). The results achieved with this structure are sufficient compared to newest researches, with an overall electrical conversion efficiency of 33.65%. These promising results highlight the potential of perovskite/kesterite-based tandem solar cells as a helpful solar energy solution.

Keywords: Perovskite, Kesterite, CZTS, FASnI₃, MAPbI₃, Tandem, Two-dimensional modeling, Silvaco ETL, HTL

الملخص

تهتم التكنولوجيا الواعدة للخلايا الشمسية الترادفية بشكل خاص بزيادة الكفاءة. حيث تمثل الخلايا الشمسية الترادفية القائمة على البيروفسكايت / الكستريت نهجًا مبتكرًا لتحقيق أفضل أداء ممكن من الخلايا الكهروضوئية. في هذه الأطروحة، تم اعتماد أطلس-سيلفاكو، كبرنامج محاكاة فيزيائي ثنائي الأبعاد لإعادة إنتاج الظواهر الفيزيائية التي تحدث في المواد قدر الإمكان. أولاً، ينصب التركيز على الخلية الشمسية العلوية القائمة على البيروفسكايت من خلال دراسة مادتين مختلفتين: $FASnI_3$ مطعم بـ Br و $MAPbI_3$. وتم الحصول على كفاءة قيمتها 5.67% من خلية $FASnI_3$ مع تيار كهربائي 9.79 ميلي أمبير/سم² و جهد الدارة المفتوحة 1.03 فولط. تعتبر هذه النتائج متقاربة مع تلك المتحصل عليها تجريبياً. في المقابل تتميز الخلية الشمسية $MAPbI_3$ (بسمك 0.65 ميكرومتر) بخصائص أفضل باعتمادها لـ SnO_2 (بسمك 0.05 ميكرومتر) كطبقة نقل الثقوب، حيث سمح سمك الطبقة الماصة (0.65 ميكرومتر) للوصول لكفاءة عالية، خاصةً تحت الإشعاع الشمسي من طيف AM1.5، و تعتبر هذه السماكة مفيدة لأنها تقلل من تأثير منطقة شحنات الفضاء حيث يكون للإلكترونات المتولدة بالضوء وقتاً لإثارة الإلكترونات الأخرى في المادة قبل أن يتم جمعها بواسطة جهات الاتصال. حيث بلغت الكفاءة في هذه الحالة 18.49% خاصة عند الأخذ بعين الاعتبار سرعات إعادة التركيب السطحي والانعكاس الخلفي، كما بلغت قيمة التيار الكهربائي 20.47 ميلي أمبير/سم² و جهد الدارة المفتوحة 1.12 فولط. من جهة أخرى تم دراسة الخلايا الشمسية القائمة على الكستريت، وتحديد CZTS (Cu_2ZnSnS_4)، وفقاً لجوانب مختلفة مثل تأثير نوع مادة الركيزة (Mo، MoSe، WSe)، وتأثير الطبقة السطحية الخلفية ($CZGeS$ ، $CZTSe$) والتي يستحث إمكانات تساعد الثقوب، وتأثير نوع مادة طبقة نقل الإلكترونات (ZnS ، CdS) وتأثير السمك وكذلك نوع طبقة الناظفة (FTO ، ZnO ، AZO)، الكفاءة التي تم الحصول عليها في حالة $(FTO(0.1 \mu m) / ZnS(0.05 \mu m) / CZTS(2 \mu m) / Mo)$ هي 15.27% مع تيار كهربائي 25.66 ميلي أمبير/سم² و جهد دارة مفتوحة 0.91 فولط. بعد ذلك، تم اعتماد الخلايا ذات الأداء الأفضل (البيروفسكايت العلوية والكستريت السفلية) وتشكيل التركيب الترادفي رباعي الأطراف التالي:

(Au)- SnO_2 (0.05 μm)/ $MAPbI_3$ (0.65 μm) cathode / CuO (0.05 μm)-anode (Au). / cathode (Au)- $AlZnO$ (0.1 μm) / ZnS (0.05 μm) / Cu_2ZnSnS_4 (2.0 μm) / Mo-anode (Ag).

حيث بلغت كفاءة التحويل الكهربائي الإجمالي لهذا التركيب قيمة مقبولة جداً مقارنة بأحدث الأبحاث (33.65%)، بذلك تسلط هذه النتائج الواعدة الضوء على إمكانات الخلايا الشمسية الترادفية القائمة على البيروفسكايت / الكستريت كحل مفيد للطاقة الشمسية

الكلمات المفتاحية: نمذجة ثنائية الأبعاد، ترادفية، البيروفسكايت، الكستريت، $CZTS$ ، $FASnI_3$ ، Tandem $MAPbI_3$ ، ETL، Silvaco، HTL

Introduction Générale

1. Contexte et problématique

Une montée continue en consommation énergétique à partir des années 2000 accompagne (LEMERCIER, 2020) (International Monetary fund, 2020). la croissance économique actuelle, couplée à l'augmentation de la population mondiale (United Nations, 2019), entraînent des besoins en énergie basés sur une multiplicité de sources qui s'accroissent au fil des ans (International Energy Agency, 2019). Ces utilisations en puissance s'appuient sur une production d'énergie à plus de 80 % issue de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) ainsi l'illustre la Figure 1.a. Néanmoins, ce type de production d'énergie qui est dépendant de l'activité de l'homme, expulse des gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère (Tans & Keeling, 2020) et qui a son tour contribue fortement au réchauffement climatique et de plus leur réduction en termes de quantité suffisante au profit de l'humanité.

Afin d'assurer un avenir durable pour les générations actuelles et futures, des plans d'action ont alors été mis en place comme avec l'Accord de Paris dont l'objectif est de maintenir à moins de 2°C par rapport au niveau préindustriel l'augmentation de la température mondiale (Nations Unies, 2015). Outre cette problématique environnementale, les combustibles fossiles sont par nature épuisables et ne peuvent donc pas assurer la pérennité de l'avenir énergétique. L'évolution vers une autre méthode de vie et de consommation s'avère donc nécessaire en privilégiant notamment une production d'énergie sur la base des énergies décarbonées : nucléaires et renouvelables.

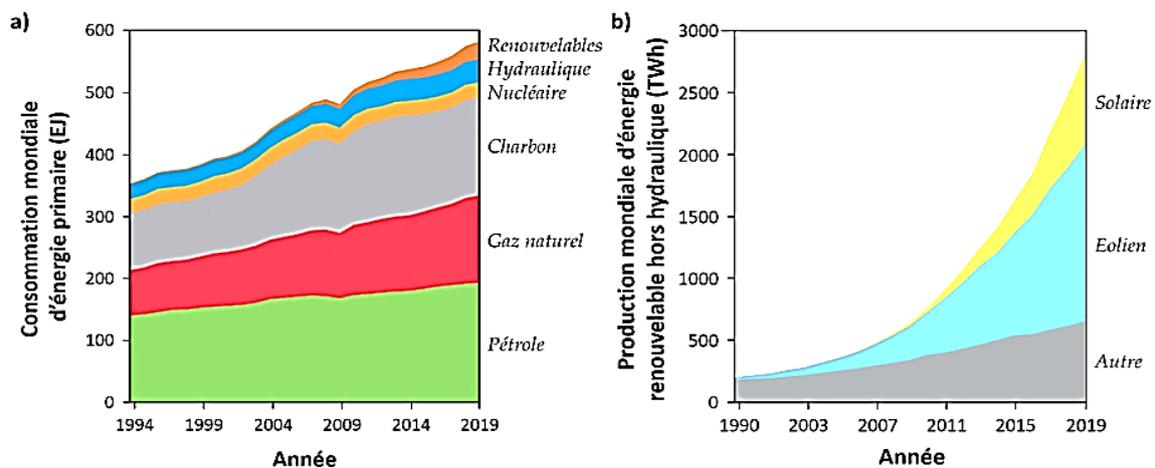


Figure.0.1 : a) Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire en fonction des différentes sources entre 1994 et 2019 et b) production mondiale d'énergie renouvelable hors hydraulique au cours de la période de 1990 à 2019 (Centre for Energy Economics Research and Policy, 2020) . (EJ = ExaJoule) ;(TWh= 1 milliard de KW-heure).

L'énergie hydraulique, bien que renouvelable, est dissociée des énergies renouvelables de par sa plus grande présence sur le marché mondial et son développement plus avancé dans l'histoire (au milieu du XIX^{ème} siècle) (*Heschung, 2007*).

Puisque le stockage et l'élimination des déchets radioactifs engendrés lors de fonctionnement via l'énergie nucléaire, sont actuellement une problématique majeure (*Abu-Khader, 2009*), l'énergie nucléaire est considérée comme un cas à part. Cependant, le développement actuel est de plus en plus important pour les énergies renouvelables comme illustre sur la figure 1.b, également l'éolien, le solaire, la biomasse et la géothermie. Puisqu'il est sans doute nécessaire de considérer et d'évoluer chaque forme d'énergie pour posséder une diversité des sources de production et par suite assurer sa robustesse, l'énergie solaire se montre comme ressource particulièrement intéressante et encourageante. En effet, il crée une abondante ressource, accessible et « illimitée » à l'échelle de l'humanité (*Perez & Perez, 2015*).

L'énergie solaire se ramifie a deux catégories majeures se distinguent et se caractérisent par leur façon d'exploiter cette énergie : le solaire photovoltaïque (PV) qui transforme directement l'énergie solaire en énergie électrique grâce au phénomène photo électrique, et le solaire thermique qui produit directement de la chaleur, ou, si la température est élevée, la convertie en électricité (solaire thermique à concentration). D'ailleurs, récemment la branche énergétique PV prend de plus en plus d'ampleur où l'installation de parcs PV est davantage conséquente d'année en année (*SolarPower Europe , 2020*) (*REN21, 2020*).

Afin de s'annoncer comme une future solution technologique performante dans le secteur de l'énergie, il est nécessaire que le l'énergie photovoltaïque soit plus abordable économiquement toute en abaissant les coûts de la production d'électricité.

En effet, le bénéfice de la production d'électricité photovoltaïque se heurte à plusieurs obstacles technologiques, parmi lesquels l'efficacité énergétique des modules PV d'une part et leur fiabilité dans le temps d'autre part. De manière générale, des rendements importants ainsi que des durées de vie assez longues peuvent baisser les coûts de l'électricité PV. Néanmoins, ils sont limités car ils dépendent en fait des matériaux utilisés et d'architecture adoptée, qui en résulte de la technologie photovoltaïque utilisée.

Généralement, les technologies PV fragmenté en quatre grandes générations peuvent être distinguées correspondant à différentes catégories de matériaux (*Best Research-Cell Efficiency Chart, 2020*), dont les applications dépendent du secteur visé. La technologie la plus répandue sur le marché mondial a baes de silicium, ainsi que les couches minces, en proportion moindre

sur le marché (F. ISE, 2020), regroupant le Cuivre-Indium -Galium-Sélénium (CIGS), le Tellure de Cadmium (CdTe) et le silicium amorphe, les matériaux III-V sont particulièrement destinés aux applications spatial, et les matériaux émergents qui sont en développement, correspondent à l'organique, aux colorants, aux quantum dots, aux Cuivre-Zinc-Etain-Sélénium-Soufre (CZTSeS) et récemment aux pérovskites.

Le terme architecture mentionné plus haut indique ici le cas d'une cellule à simple jonction ou à multi-jonction et en présence ou non d'un système à concentration solaire (à l'aide des miroirs, des lentilles etc.).

Les avantages ainsi que les inconvénients se présentent pour chacun de ces différentes technologies telles que certaines d'entre elles se prêtent à une large diffusion ou sont plus concurrentielles. La technologie silicium (efficace, stable et mature même si elle est relativement chère) est généralement incontournable sur le marché actuel (F. ISE, 2020). Cependant, dans la catégorie des matériaux émergents, telle que les matériaux k sterite et pérovskites occupent de plus en plus une place importante dans le domaine du photovoltaïque, car l'efficacité des cellules solaires résultantes a progressé à un rythme sans pr c dent (Best Research-Cell Efficiency Chart, 2020). En effet, ceci est dû à cause de leurs propriétés optoélectroniques particulièrement intéressantes et leur simplicité de mise en œuvre. Ce travail de thèse s'est donc concentré sur ce groupe de matériaux et s'applique au cadre PV (LEMERCIER, Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type P-I-N dans la perspective d'une application tandem, 2020)

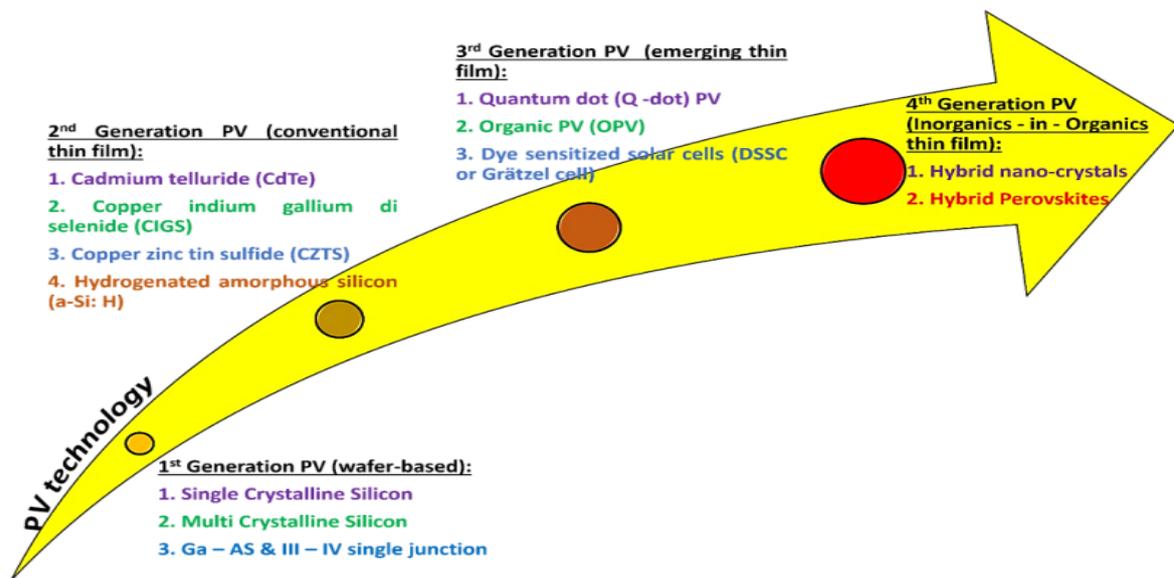


Figure.0.2: Les principales technologies de cellules photovoltaïques (SEKAR, 2021)

2. Motivation

La dernière décennie a vu des recherches intensives sur le photovoltaïque à base de pérovskite ainsi que sur le k esterite, ce qui a entraîné une vitesse de progression enregistr e en efficacité (Rendement de conversion électrique-PCE-) et la cellule solaire à pérovskite record du monde a atteint 25,8 % de PCE (Best Research-Cell Efficiency Chart, 2023) comme le montre la figure 3. De toute évidence, jusqu'à présent, les pérovskites sont la technologie solaire qui connaît la croissance la plus rapide par rapport aux cellules organiques à jonction unique qui ont récemment dépassé 14% malgré les recherches intenses pendant deux fois plus longtemps.

Les k esterites ont aussi attiré un grand nombre des chercheurs en vue de leurs abondances, faible cout et flexibilité en fabrication en de leurs continuelle augmentation d'efficacité.

Best Research-Cell Efficiencies

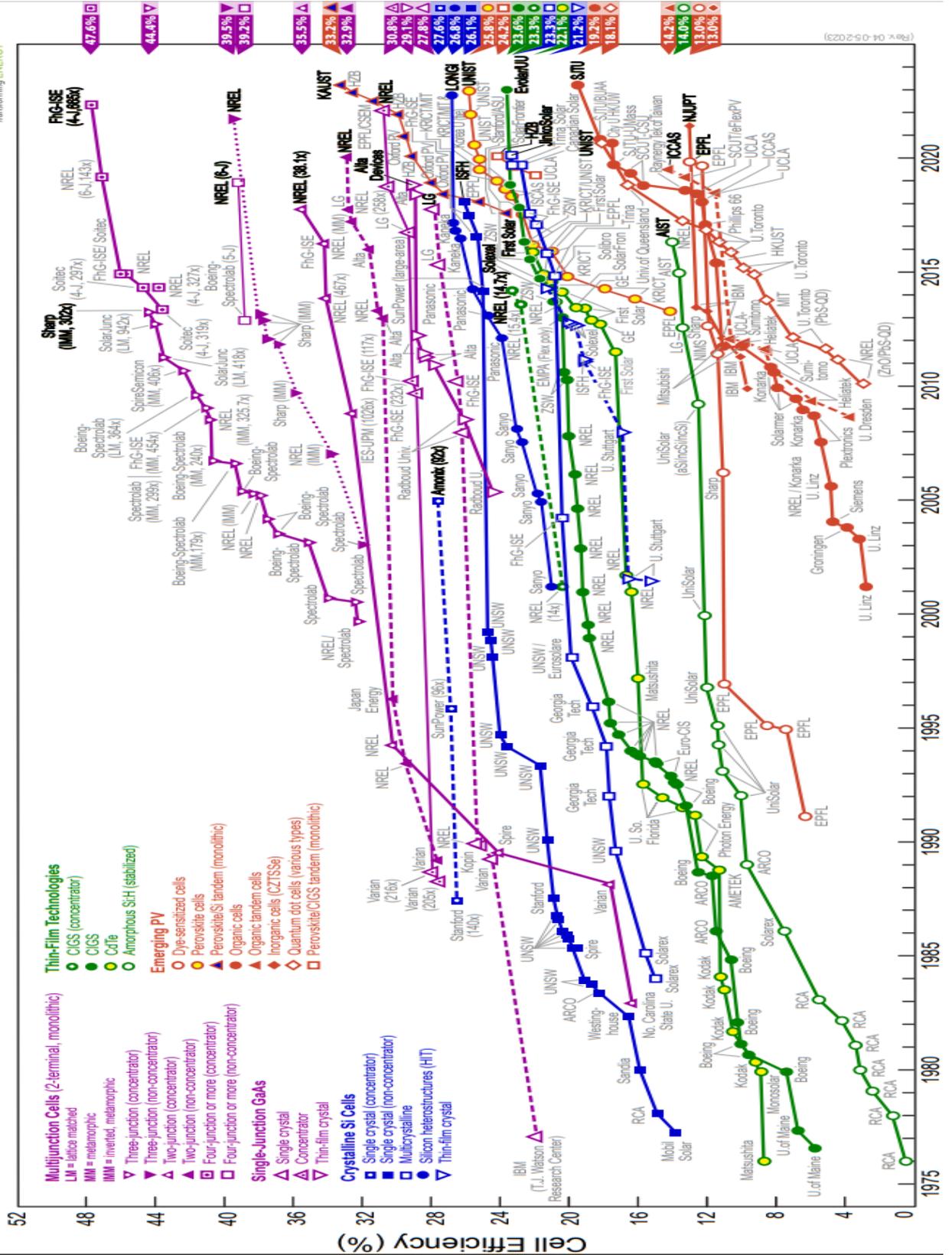


Figure.0.3 Les meilleures efficacités des cellules photovoltaïques des recherches (Best Research-Cell Efficiency Chart, 2023)

3. Objectif

Le travail présenté dans ce manuscrit étudie des cellules solaires à différentes filières, les pérovskites et les k esterites, ainsi que différentes architectures (cellule solaire autonome individuelle et tandem à quatre terminaux). En se concentrant sur les différents paramètres structuraux ( paisseur, dopage et type de matériel) qui contrôlent le rendement, ainsi que sur les additifs qui changent les propriétés intrinsèques des matérielles

4. Organisation de manuscrit

Afin de présenter le travail r ealis e dans le but d'atteindre ces objectifs, ce document sera organis e en trois chapitres avec une introduction et conclusions générales.

L'introduction générale expliquant le contexte ainsi que les problématiques de cette étude et présentant les objectifs du manuscrit. Puis, le chapitre I qui traite les généralités sur la cellule photovoltaïque. Cette partie sera consacr e à un rappel succinct du principe de base de la conversion photovoltaïque et aux principales caractéristiques d'une cellule PV.

Après, le chapitre II est destin e   décrire les différentes propriétés des matérielles pérovskite et k esterite, ainsi que les principales propriétés.

Le chapitre III est d edi e rassemble les modèles physiques et les résultats de simulation bas es sur la modélisation physique bidimensionnelle sous le logiciel Silvaco-Atlas. En interprétant les résultats fond es sur les propriétés et la dynamique intrinsèque des matérielles.

En fin, la conclusion générale résume les résultats saillants de ce travail r ealis es par modélisation et simulation physique bidimensionnelle sous Atlas et propose quelques perspectives à ce travail.

Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques

I.1 Introduction

Une cellule photovoltaïque, aussi appelée cellule solaire, est un dispositif qui permet de convertir la lumière en électricité. Composée de semiconducteurs et des électrodes, ces derniers dominent son fonctionnement une fois percutés par des photons (lumière), qui sont des particules élémentaires transportant l'énergie solaire à une célérité de 300 000 km/s et que Albert Einstein a appelé "grains de lumière" en 1920.

L'effet photovoltaïque, découvert par Antoine Becquerel en 1839, est resté inexploité jusqu'aux années 1960, où les cellules photovoltaïques ont trouvés de réelles applications dans les satellites spatiaux.

Ce chapitre commence par examiner le rayonnement solaire incident à la surface de la Terre, qui est la source d'énergie utilisée dans les cellules solaires. Puis, il explore les limites de conversion photovoltaïque établies par les travaux de Shockley-Queisser, qui prennent en compte des facteurs tels que l'absorption incomplète du rayonnement solaire, la thermalisation, les pertes par recombinaison des porteurs de charges, les pertes résistives et les pertes optiques.

Ensuite, se concentre également sur les propriétés électriques des cellules photovoltaïques, en examinant les caractéristiques courant-tension et la réponse spectrale de ces dispositifs. Il présente ensuite la structure standard d'une cellule photovoltaïque, mettant en évidence les différents composants qui la composent.

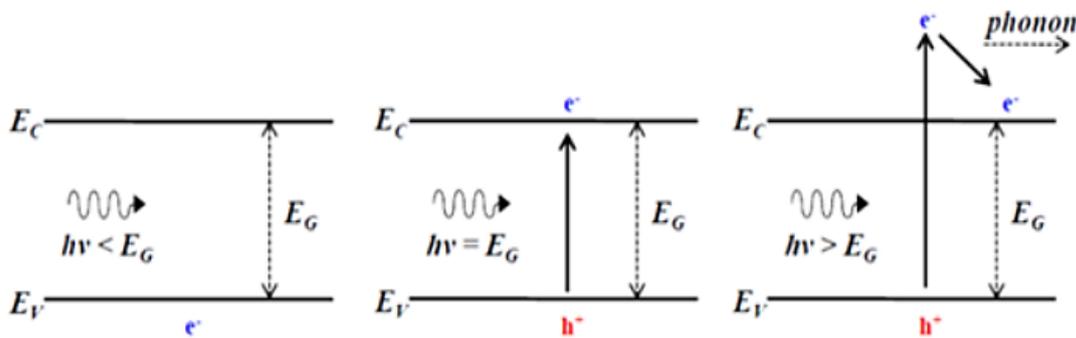
Enfin, le chapitre aborde la structure Tandem, également connue sous le nom de multi-jonction, qui consiste en l'empilement de plusieurs cellules solaires à bandes interdites différentes. Il explique les principes du Tandem, présente différentes architectures possibles pour les cellules Tandem et donne un exemple d'un tandem à base de silicium cristallin.

I.2 Les composants photovoltaïques-Principe de fonctionnement

Afin de rappeler le fonctionnement des cellules photovoltaïque, les figures 1.a et b résument ce principe. Puisque l'effet photovoltaïque est à la base du fonctionnement d'une cellule solaire ordinaire et que sa formation est fondée sur des matériaux semiconducteurs, qui peuvent absorber un photon d'énergie $h\nu$ et de générer des paires électron-trou, comme représenté sur la figure I.1.a.

Afin d'exciter un électron, une énergie minimale égale à l'énergie de gap (E_g) est requise pour qu'un électron passe du maximum de la bande de valence (E_V) au minimum de la bande de conduction (E_C) et qui est égale à la largeur de bande interdite dite gap du matériau. Selon la figure I.1.a, si l'énergie d'un photon est supérieure au gap, il est donc absorbé, et l'excès de cette énergie est perdu par émission d'un phonon sous vibration du réseau cristallin (Thermalisation).

a/



b/

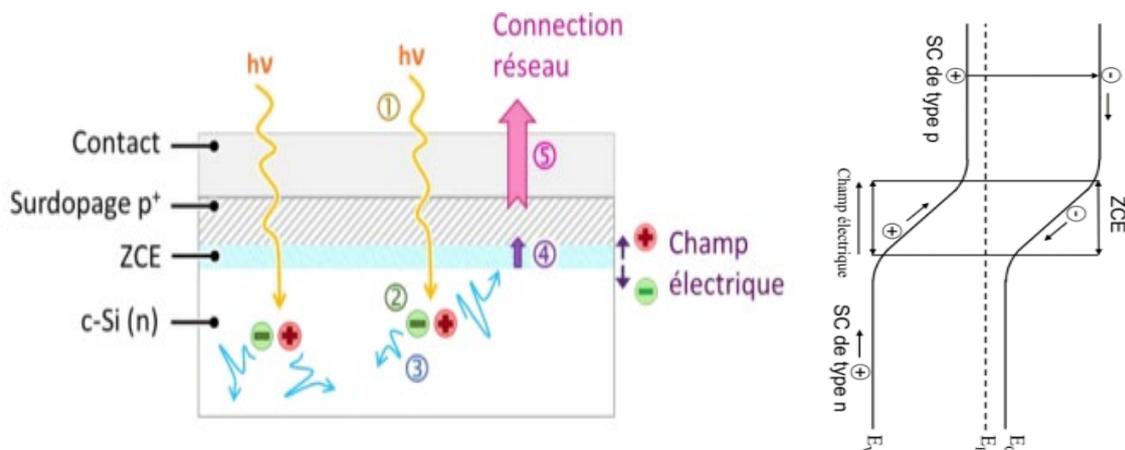


Figure I.1 : a/La réaction d'un matériau à la lumière de différents énergie $h\nu$, b/Séparation des charges photogénérées dans une jonction pn (Rivalland, 2020) (E.Bruhat, 2019)

Pour réduire les pertes en transmission pour $h\nu < E_g$, et/ou par thermalisation pour $h\nu > E_g$ dans un matériau parfait où le taux de recombinaison des porteurs est très faible, Shockley et Queisser ont déterminé la valeur idéale de gap afin de convertir le rayonnement solaire à 1.35 eV, pour un rendement de conversion maximal de 33.7% (Shockley & Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, 1961) (Rivalland, 2020).

Lorsque la mise en contact de deux semi-conducteurs de type diffère (l'un de type p et l'autre de type n) est réalisée, une diffusion ainsi qu'une recombinaison des porteurs libres au voisinage

de cette jonction se produisent. Une zone de charge d'espace s'installe où les porteurs libres sont dénués.

En effet, et comme l'indique la figure I.1.b, l'absorption des photons incidents ayant une énergie supérieure à E_g (1) génère des paires électron-trou (2). Si ces paires sont engendrées dans la base (Silicium cristallin c-Si), les porteurs de charges minoritaires diffusent (3) jusqu'au contact où le champ électrique les aide à s'accélérer, permettant la transition de la ZCE (4). Une fois arrivés à la région surdopée, ces porteurs de charges deviennent majoritaires où ils seront collectés par les contacts (5). Donc le courant de photogénération est conçu (E.Bruhat, 2019). La principale source des photons incidents est le soleil, qui représente une énergie durable et gérable.

I.3 Le rayonnement solaire atteignant la surface terrestre

Durant son parcours dans l'espace et l'atmosphère terrestre, l'énergie des photons subit des transformations entraînant la diminution de son intensité. En effet, l'énergie du rayonnement ainsi que son spectre dépendent fortement de la composition de l'atmosphère (particules, gaz et nuages) et de sa trajectoire, qui est plus ou moins longue dans l'atmosphère en vue de la position du soleil par rapport à la terre. Pour tenir compte de ce phénomène, illustré dans la figure I.2, on définit la masse d'air, AM, qui correspond au rapport entre l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire direct afin d'atteindre le sol, et l'épaisseur traversée à la verticale du lieu, comme l'indique la relation I.1 suivante (Mambrini, 2015):

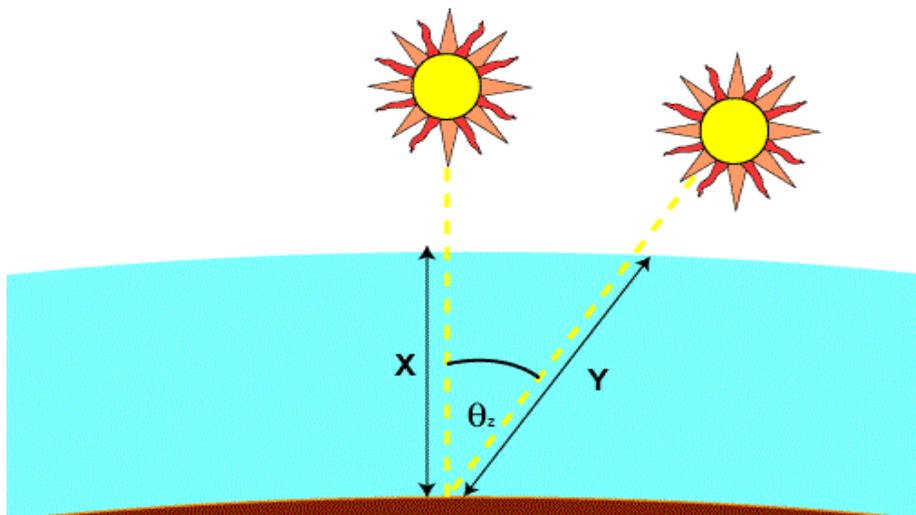


Figure I.2 : Représentation schématique de la quantité d'atmosphère traversée par les rayonnements solaires

$$AM = \frac{y}{x} = \frac{1}{\cos \theta_z} \quad \text{I.1}$$

Où θ_z est l'angle zénithal. Mais en prenant compte de la courbure de l'atmosphère, lorsque le soleil est proche de l'horizon, le calcul de la masse d'air traversée par la lumière est corrigé en ajoutant un terme au dénominateur, comme le montre l'équation I-2 qui est généralement utilisée, sachant qu'AM est infini quand l'angle zénithal est égal à 90° . Ce n'est nécessairement pas le cas dans la réalité, donc en considérant cette courbure et ainsi éviter la divergence de AM au coucher du soleil on utilise la formule suivante :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta_z + 0.50572 \times (96.07995 - \theta_z) - 1.6364} \quad \text{II-2}$$

Pour estimer la puissance produite par les cellules solaires, des spectres de références AMX ($x = 0, 1, 1.5$) ont été exigés. L'AM0 correspond au rayonnement solaire hors atmosphère, Le AM1 à un soleil au zénith (au niveau de la mer), flux direct et au flux global pour un soleil à 41.8° symbolisés respectivement par AM1.5D et AM1.5G et l'AM2 à un soleil à 30° .

I.4 Limites de Shockley-Queisser pour la conversion photovoltaïque

W. Shockley et H-J. Queisser ont déterminé le rendement maximal théorique des cellules solaires, pour une cellule solaire basée sur un matériau ayant une énergie de gap de 1.34 eV, atteignant 33.7% (Shockley & Queisser, 1961). À base de silicium, les cellules solaires à une énergie de gap inférieure, leurs rendements maximaux théorique est de 29% (Kerr, Campbell, & Cuevas, 2002). Cela est valable seulement pour les dispositifs comportant une seule jonction *P-N* et sous éclairage terrestre non concentré. Dans ce qui suit, les différentes sources conduisant aux pertes en rendement de conversion dans les cellules solaires sont citées. (Bruhat, 2019).

I.4.1 Absorption incomplète du rayonnement solaire et thermalisation

La distribution spectrale du rayonnement solaire AM0 et le spectre investi dans le photovoltaïque terrestre est le spectre Air Mass 1.5 Global AM1.5G, sont représentés sur la figure I- 3.

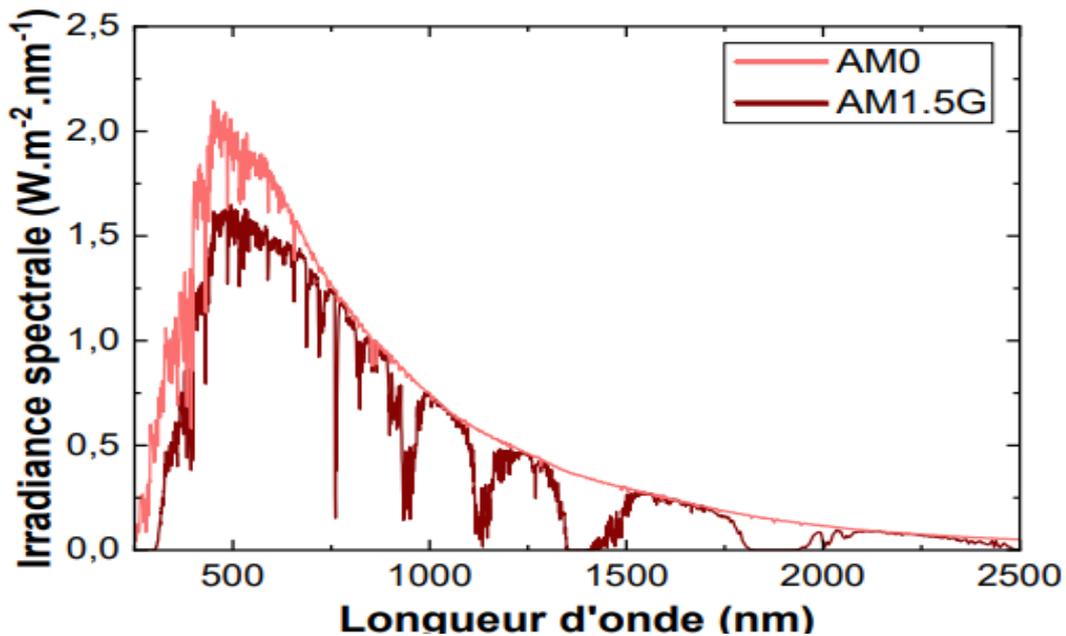


Figure I.3 : Spectre du rayonnement solaire émis par le soleil hors de l'atmosphère AM0, et le spectre après absorption par l'atmosphère terrestre AM1.5G (Bruhat, 2019)

Le silicium cristallin a une énergie de gap d'environ 1,12 eV, correspondant à une longueur d'onde de 1100 nm. Ainsi, la plage de longueurs d'onde susceptible de générer des porteurs de charge dans le silicium cristallin est bien inférieure au spectre AM1.5G. En effet, les photons d'une longueur d'onde supérieure n'ont pas une énergie suffisante pour générer des porteurs libres dans le semi-conducteur. Ils traversent le matériau sans subir d'interactions importantes. Mais ceux ayant une énergie supérieure au gap, et ainsi de longueur d'onde inférieure à 1100 nm, produisent des porteurs libres qui perdent, par thermalisation, une fraction de leur énergie pour retrouver l'équilibre. Ainsi, le spectre exploité par une cellule à base de silicium cristallin idéale est représenté par la figure I-4 suivante : (Bruhat, 2019) :

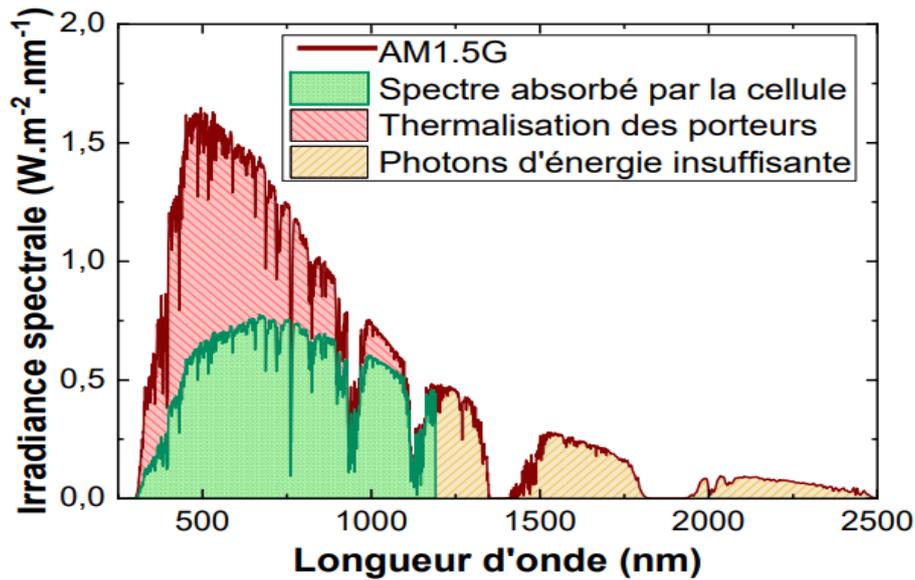


Figure I.4 : Comparaison entre le spectre solaire AM1.5G et le spectre effectivement exploité par une cellule en silicium, mettant en évidence le phénomène de pertes par thermalisation pour les énergies des photons supérieures à 1,12 eV (zone rouge) ainsi que la zone où les photons d'énergie inférieure au gap du silicium cristallin ne sont pas absorbés (zone jaune) (Hudedmani, Soppimath, & Jambotkar, 2017).

I.4.2 Pertes par recombinaisons des porteurs de charges

Un excès de porteurs de charge libres se produit dans le matériau semi-conducteur sous l'effet de l'excitation lumineuse. Ces porteurs de charges peuvent subir des recombinaisons (la disparition des électrons dans les trous) et perdre leur énergie en essayant de trouver l'équilibre.

Pour que les porteurs de charge traversent la charge externe sous forme de courant utilisable, ils doivent atteindre les collecteurs de surface avec succès avant de se recombiner. La durée de vie effective de ces porteurs (τ_{eff}) correspond au temps moyen écoulé entre la génération des porteurs et leur recombinaison. Afin de maximiser le courant dans le matériau, il est nécessaire que la durée de vie soit suffisamment élevée.

Si l'on considère n'importe quel matériau cristallin inorganique, les différents types de recombinaison doivent être envisagés : les recombinaisons volumiques (matériau) telle que Shockley-Read-Hall (SRH), Auger et radiatives, et/ou les recombinaisons surfaciques (Rein, 2005), (Rahman M. Z., 2012). Ainsi au sein d'une cellule solaire l'ensemble de ces recombinaisons se traduit par les équations I-3 et I.4 :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{volumique}}} + \frac{1}{\tau_{\text{surfaique}}} \quad \text{I.3}$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \left(\frac{1}{\tau_{\text{radiative}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} \right) + \frac{1}{\tau_{\text{surfaique}}} \quad \text{I.4}$$

❖ Les recombinaisons radiatives, connu sous le nom de recombinaison bande à bande, se créent au sein du volume d'un semi-conducteur intrinsèque (substrat). Elles interfèrent quand un électron de la bande de conduction retourne, par recombinaison dans la bande de valence (trou), alors abandonnant une énergie proche mais supérieure à celle du gap sous la forme d'un photon lumineux, comme illustre sur la figure I.5.a. Étant proche de l'énergie de gap, ce photon peut être réabsorbé mais avec une probabilité faible et ainsi crée une nouvelle paire électron/trou (e^- / h^+) (Rahman M. Z., 2012). Pour un semi-conducteur à gap direct, les recombinaisons radiatives sont mieux possibles que dans ceux à gap indirect (cas du silicium). Donc, pour un semi-conducteur à gap indirect, la recombinaison radiative implique la participation d'un phonon (vibration cristalline émise ou absorbée).

❖ Les processus de recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH), également appelés recombinaisons assistées par défaut, ne sont pas intrinsèques au matériau, mais proviennent des défauts cristallins du semi-conducteur considéré. En fait, ces défauts génèrent des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite soutenant la recombinaison des porteurs (Shockley & Read, 1952), (Hall, 1952), comme le montre la figure I.5.b. Si le niveau d'énergie est distant des bandes de valence ou de conduction, il est dit profond et donc la probabilité de recombinaison dans ces niveaux profonds accroît. Dans l'industrie photovoltaïque, le coût du substrat est d'une grande importance pour la viabilité du dispositif final : et comme les méthodes de fabrication visent et atteignent de plus en plus la purification des matières en lingots afin de diminuer les impuretés ou d'oxygène interstitiel (Borghesi, Pivac, Sassella, & Stella, 1995), cela permet l'obtention de matériaux très purs où le mécanisme SRH devient négligeable.

❖ Lors du processus Auger, trois porteurs de charges sont impliqués. La recombinaison d'une paire e^-/h^+ dans le matériau, au lieu d'émettre l'énergie sous forme de photons ou de phonons, cette énergie est transférée à un troisième porteur de charges dans la bande de conduction ou de valence. D'où, ce porteur libre perd cet excès d'énergie par thermalisation, comme schématisé sur la figure I.5.c. Le mécanisme Auger devient important à un fort taux d'injection ou beaucoup de porteurs de charge en excès sont générés dans le matériau, ce qui limite la durée de vie des porteurs de charges (Richter, Glunz, Werner, Schmidt, & Cuevas, 2012).

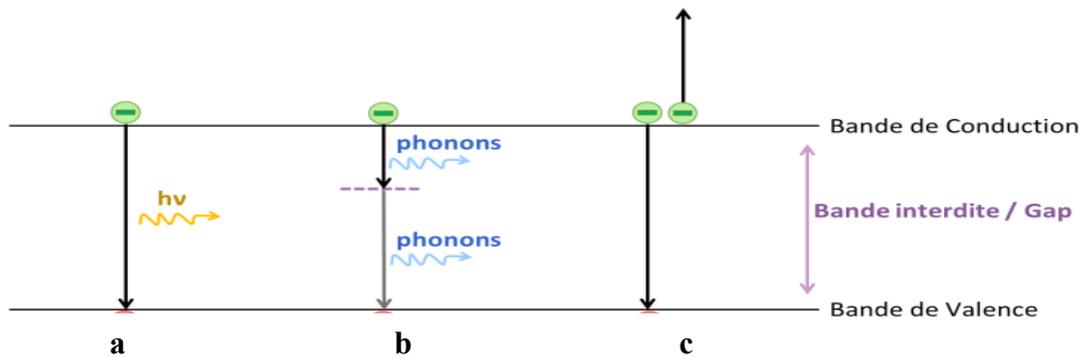


Figure I.5 : Principe des recombinaisons volumiques de porteurs dans un semi-conducteur.

❖ Liées aux interfaces entre différentes couches, les recombinaisons surfaciques, permettent une rupture de symétrie dans le réseau du matériau. Ces ruptures induisent l'apparition de liaisons pendantes au niveau de l'interface. Parfois, de nouveaux niveaux d'énergie apparaissent au cœur de la bande interdite, ce qui augmente les probabilités de recombinaisons des porteurs au niveau de surface. L'atténuation de la quantité de ces liaisons pendantes est possible par dépôt d'un matériau en surface compétent à créer des liaisons chimiques (passivation) afin de réduire le nombre de défauts d'interface.

I.4.3 Pertes résistives

Les cellules solaires subissent des pertes résistives de différentes natures, que ce soit par résistance parallèle, résistance série ou recombinaisons des porteurs dans la zone de charge d'espace (ZCE). Ces pertes sont représentées dans le modèle électrique à deux diodes des cellules solaires, comme indiqué sur la figure I.6.

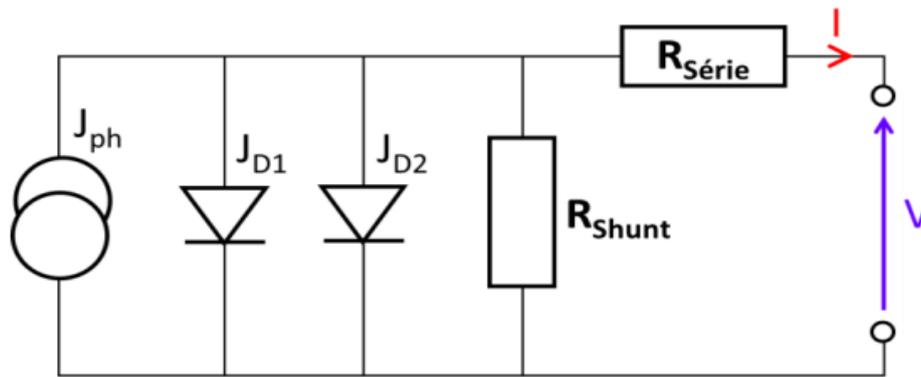


Figure I.6 : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire.

Ce modèle donne une visualisation électrique du fonctionnement des cellules solaires. De ce fait, après la photogénération d'une densité de courant électrique dans le dispositif J_{ph} , le transport des porteurs de charges fait face à deux densités de courant, celle de diffusion des porteurs majoritaires à travers la jonction J_{D1} et la densité de courant due à la génération/recombinaison de porteurs et au courant tunnel dans la zone de charge d'espace J_{D2} . De plus, deux phénomènes résistifs se manifestent à l'intérieur des dispositifs : les résistances parallèles qui devraient être très grandes (\sim l'infini), et ceux en série, qui doivent tendre vers le zéro pour améliorer le fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

En générale, les pertes par résistance parallèle proviennent des courants parasites entre les électrodes positive et négative du dispositif. Les pertes par résistance série apparaissent dès que des conductivités insuffisantes dans le semi-conducteur sont présentes, aux différentes interfaces entre les matériaux constituant la cellule, au niveau des métallisations sur les deux faces avant et arrière, ainsi que dans le volume des autres matériaux composant le dispositif PV. (Bruhat, 2019)

Les pertes résistives via recombinaison des porteurs de charges, symbolisées par le paramètre J_{02} , sont principalement dues aux recombinaisons des porteurs de charges dans la ZCE. J_{02} peut également varier en fonction des défauts cristallins d'origine métallique, en particulier s'ils entraînent une diminution de τ_{eff} à faible injection des porteurs de charges inférieure à 10^{15} cm^{-3} (Hieslmair & Appel, 2016). Cependant, la relation de J_{02} aux défauts métalliques dans le substrat est limitée par utilisation d'un substrat de type n , qui est moins sensible à ces impuretés que de type p (Bruhat, 2019)

I.4.4 Pertes optiques

Plusieurs manières peuvent causer des pertes optiques, D'une part, la grille métallique est utilisée afin de collecter la charge sur la face éclairée, mais elle provoque un phénomène d'ombrage (shed). Cet effet est important vis à vis le rayonnement incident réduit donc le flux des photons interagissant avec le substrat diminue. D'autre part, la réflectivité du matériau a un effet important dans les pertes optiques. En fait, une réflectivité de l'ordre de 32 % de la lumière incidente est due à un substrat dont la surface est plane (Bruhat, 2019). Enfin, la transmission des rayonnements jusqu'au semi-conducteur peut être influencée positivement ou négativement selon la qualité du substrat sur lequel les matériaux sont déposés.

I.5 Les propriétés électriques de la cellule photovoltaïque

En cette section, les propriétés électriques principales de la cellule photovoltaïque seront abordées en se basant sur sa physique

I.5.1 Caractéristiques courant-tension

Puisque la cellule photovoltaïque est fondamentalement une diode, en absence de lumière, la jonction *p-n* se définit par la relation (Mambrini, 2015) :

$$I_{obs} = I_s \left[\exp\left(\frac{V}{V_t}\right) - 1 \right] \quad I.5$$

Où V est la tension appliquée à la diode (V), V_t est la potentielle thermodynamique ($V_t = kT/q$) (V), I_s est le courant de saturation de la diode (A), et I_{obs} est le courant d'obscurité (A).

Une cellule PV éclairée produit un courant, noté :

$$I = I_{ph} - I_{obs} \quad I.6$$

Soit

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{V}{V_t}\right) - 1 \right] \quad I.7$$

Le courant photogénéré, I_{ph} , est la contribution liée à l'éclairement et indépendante de la tension de la jonction. Sa valeur est proportionnelle à la quantité de lumière captée par la cellule :

$$I_{ph} = I_{ph0} \times \frac{I_r}{I_{r0}} \quad I.8$$

Où I_r (Wm^{-2}), représente l'intensité lumineuse qui éclaire la cellule, I_{r0} , L'intensité lumineuse dans les conditions standards et I_{ph0} le photo-courant mesuré dans les conditions standards.

Depuis la figure I.7, on peut observer que la courbe I-V proche de la courbure (Knee) en présence de lumière déplace dont la cellule représente un générateur de puissance. Le courant est décalé donc d'une valeur I_{sc} connu comme courant de court-circuit, lorsque le dispositif produit le maximum de courant qui est proportionnelle à la quantité de lumière disponible.

La partie hachurée dans la figure I.7 est l'intégration de la courbe sous lumière et représente la puissance délivrée par la cellule. P_{max} est la puissance maximale délivrée par la cellule et est associée aux points V_{max} et I_{max} :

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max} \tag{I.9}$$

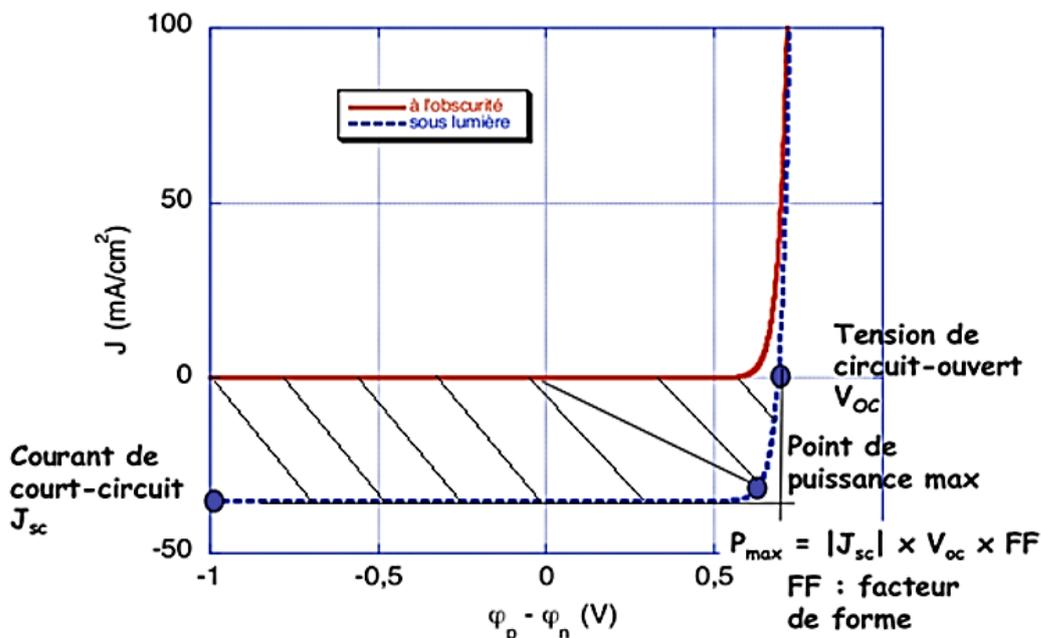


Figure I.7 : Densité de courant en fonction des paramètres de tension d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairage.

I.5.1.a. La densité de courant de court-circuit (short-circuit current density) J_{sc}

La densité de courant qui circule dans le volume lorsque le dispositif est sous rayonnement spectrale sans application de tension est J_{sc} (A/cm^2). Donc, l'efficacité de collecte du courant généré affect directement sa valeur, donc elle est attachée aux mécanismes de recombinaisons dans le volume et à la surface, et de plus des pertes optiques de la cellule (réflexion et absorption) (Bruhat, 2019)

I.5.1.b. La tension de circuit-ouvert (Open Circuit Voltage) V_{oc}

La tension marquée quand un courant traversant la cellule est nul, est celle de circuit ouvert $V_{oc}(V)$. Elle est aussi grandement liée aux défauts originellement présents dans le substrat, du taux d'impureté dans les zones fortement dopées ainsi que du taux de recombinaisons surfaciques qui dépend de l'état de passivation de la surface. En conséquence, elle est soumise aux différentes recombinaisons de charges dans dispositif. (Bruhat, 2019)

Donc d'après l'équation I.7, on retient qu'à $V=0$, $I_{sc} \approx I_{ph}$ et en $V = V_{oc}$, (pour $I_{ph} \gg I_s$) la relation de V_{oc} est comme suit (Mambrini, 2015)

$$V_{oc} = V_t \times \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad I.10$$

On constat que la tension de circuit ouvert V_{oc} , est corrélée au logarithme de I_{ph} et varie de manière linéaire croissante en fonction de la température.

I.5.1.c. Le facteur de forme (The Fill Factor) FF

Exprimé en pourcentage (%), le facteur de forme correspond au rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance théorique idéale forme le rectangle $V_{oc} \times J_{sc}$. Cependant, sa valeur est affectée par les pertes des résistances qui influencent négativement le passage des charges à travers le dispositif, la présence de courants de fuite, ainsi que certains phénomènes de recombinaison (Bruhat, 2019).

$$FF = \frac{\text{Puissance maximale}}{\text{Puissance idéal}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad I.11$$

Il convient de noter que la cellule photovoltaïque en condition d'utilisation ne peut pas être considérée comme une diode idéale et présente des résistances parasites en série (R_s) et en parallèle (R_{sh}). Comme indique en haut de ce chapitre, ces deux types de résistances vont aussi réduire le facteur de forme et donc la puissance produite par la cellule

I.5.1.d. La résistance série (Series Resistance) R_s

La résistance série est essentiellement due au transport des porteurs à travers la couche diffusante et aussi causé par la résistance en volume du semi-conducteur, les contacts métalliques et les interconnexions, ainsi que les résistances de contact avec les contacts métalliques des électrodes. Cette résistance a un effet relativement faible sur le courant I_{sc} et peut être déterminée en calculant la dérivée de la courbe I-V autour de la tension de circuit

ouvert (V_{oc}). Pour R_s à faible valeur, cela indique une meilleure performance de la cellule photovoltaïque (Mambrini, 2015)

I.5.1.e. La résistance en parallèle (Shunt Resistance) R_{sh}

La présence d'impuretés près de la jonction $p-n$ (ou $p-i-n$) cause la résistance en parallèle. Cela peut entraîner des courants de fuite à travers la jonction, néanmoins, elle a peu d'effet sur la tension en circuit ouvert et peut être extraite de la dérivée de la courbe I-V autour d' I_{sc} . Dans ce cas plus la valeur de R_{sh} est élevée, mieux la qualité de la cellule (Mambrini, 2015).

En tenant comptes de ces résistances, l'équation (I.7) devient comme suivant

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{V}{V_t}\right) - 1 \right] - \frac{(V+I.R_s)}{R_{sh}} \quad I.12$$

I.5.1.f. Le rendement de conversion de puissance (Conversion Efficiency) E_{ff}

Il traduit le rapport entre la puissance maximale et la puissance du rayonnement solaire incident sur la cellule exprimé en % (Bruhat, 2019)

$$E_{ff} = \frac{\text{Puissance maximale}}{\text{Puissance incidente}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{E \times S} = \frac{V_{max} I_{max}}{E \times S} \quad I.13$$

E est l'intensité d'éclairement incident ($W m^{-2}$) et S est la surface (m^2).

Le rendement d'une cellule PV est mesuré dans des conditions normalisées appelées STC (Standard Test Conditions), qui consistent en un éclairement de $1\,000\, Wm^{-2}$, une température de $25^\circ C$ et un spectre AM1.5. Cette mesure est importante car elle permet de comparer différentes cellules (Mambrini, 2015).

La majorité des caractéristiques d'une cellule PV (performances) sont obtenu depuis la courbe I-V, alors que la réponse spectrale (RS) est aussi nécessaire a le déterminer mais elle requiert le traçage de la courbe de courant délivré en fonction de la longueur d'onde.

I.5.2 Réponse spectrale

Pour une quantité d'énergie d'un photon plus élevée que le gap énergétique du matériau semi-conducteur, la formation d'une paire électron-trou est possible. Tout excès d'énergie sera perdu, proportionnellement à la longueur d'onde de la lumière. Une méthode de caractérisation fondamentale est la réponse spectrale, qui fournit des informations sur la capacité de la cellule à générer un courant photoélectrique en réponse à différents rayonnements lumineux. Par exemple, la figure I.8 illustre les réponses spectrales de cellules à base de silicium cristallin et de silicium amorphe (Mambrini, 2015).

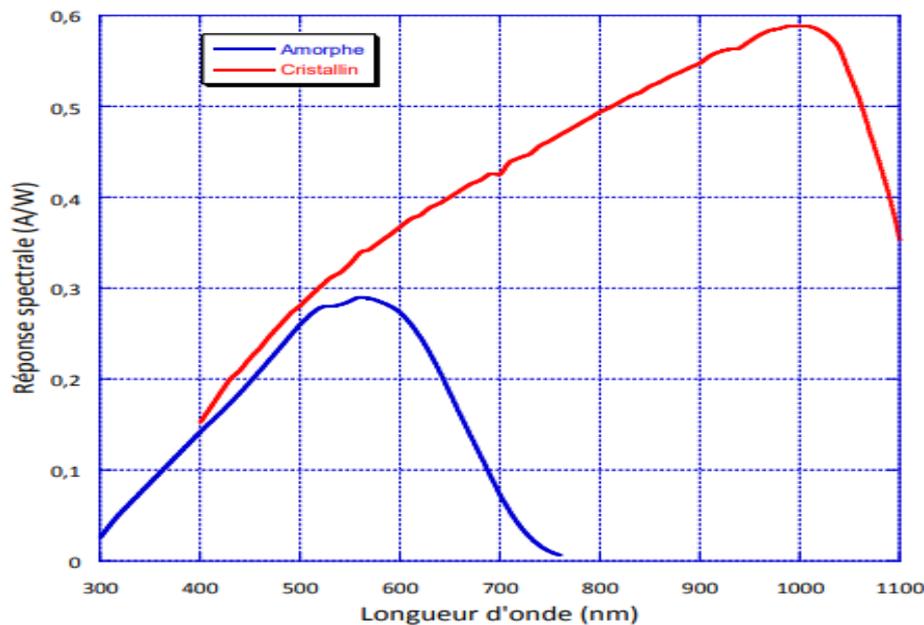


Figure I.8 : Réponses spectrales des cellules à base de silicium cristallin (en rouge) et silicium amorphe (en bleu) (Mambrini, 2015)

Le courant photoélectrique généré dans la cellule est directement lié à la quantité de lumière incidente qui pénètre dans la cellule (E_{inc}) ainsi qu'à la charge électronique (q). La densité de courant correspondant à un flux de charges élémentaires égal au flux de photons absorbés est donnée par l'expression $q (1-R) E_{inc}$. Cela représente le courant photoélectrique qui serait généré si chaque photon absorbé contribuait à une charge élémentaire de courant.

I.5.2.a. Le rendement quantique interne (Internal Quantum Efficiency) IQE

Le nombre d'électrons passant de la bande de valence à la bande de conduction à cause des photons incidents quantifie le rendement quantique interne de la cellule. Ce paramètre est déterminé par des facteurs tels que la composition et la structure du matériau semi-conducteur

de la cellule, ainsi que la longueur d'onde du rayonnement lumineux incident. Il est exprimé mathématiquement par l'équation : (Mambrini, 2015)

$$IQE = \frac{J_{ph}}{q(1-R)E_{inc}} \quad I.14$$

Avec J_{ph} est la densité de photo-courant ($A\cdot m^{-2}$), R est le coefficient de réflexion de Fresnel et E_{inc} est le flux incident ($W\cdot m^{-2}$).

I.5.2.b. Le rendement quantique externe (External Quantum Efficiency) EQE

Cependant, la mesure de performance pertinente pour comparer les cellules solaires est l'efficacité quantique externe (EQE). C'est le nombre de charges collectées par les électrodes par rapport au nombre de photons incidents à chaque longueur d'onde spécifique. Il est donné par l'équation I-11 comme suit (Nelson, 2003).

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{ph}hc}{p(\lambda)\lambda,q} \quad I.15$$

Où $P(\lambda)$ est la puissance incidente des photons en fonction de la longueur λ .

Ce paramètre considère également les photons qui n'atteignent pas la couche active ou ne sont pas absorbés. Une telle perte de photons incidents est typiquement due à l'absorption et à la réflexion parasite qui se produisent au niveau de la surface et des électrodes. La plupart des dispositifs photovoltaïques à couches minces utilisent des oxydes conducteurs transparents qui ont une transmission photonique inférieure à 90 %.

Puisque RS est un paramètre intéressant de la cellule, plus accessible expérimentalement. (Mambrini, 2015), elle est aussi définie comme courant généré par la cellule par rapport à l'énergie apportée par longueur d'onde incident. Elle est exprimée de la manière suivante :

$$RS = \frac{q\lambda}{hc} \times IQE = \frac{q \times n_e}{\frac{hc}{\lambda} \times n_{ph}} = \frac{I_{sc}}{P_{inc}} \quad I.16$$

Où n_e est le flux d'électrons qui circule dans la cellule, par unité de temps, en court-circuit et n_{ph} le flux de photons de longueur d'onde λ arrivant sur la cellule par unité de temps. RS est donc la valeur d' I_{sc} par unité de flux monochromatique incident.

I.6 Structure standard d'une cellule photovoltaïque

Typiquement, les cellules photovoltaïques constituent un empilement de matériaux où chacun joue un rôle spécifique dans l'efficacité de collecte des porteurs photogénérés, comme illustre sur la figure I. 9

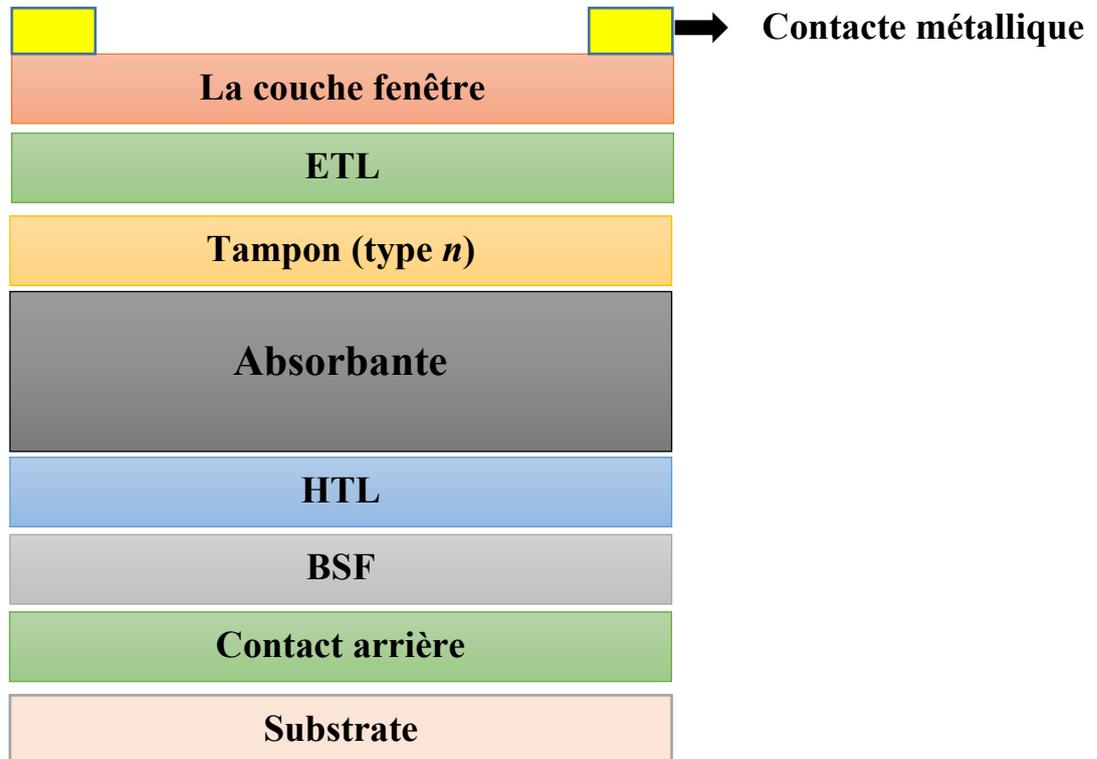


Figure I.9 : le principe d'empilement d'une cellule solaire typique

- La couche absorbante est un matériau semi-conducteur souvent considéré comme le cœur de toutes les cellules solaires à couches minces. Elle porte bien son nom car c'est la couche active qui absorbe le plus grand nombre de photons et en réponse excite les électrons dans la bande de conduction pour créer un photocourant. Pour cette raison, les couches absorbantes devraient avoir une énergie de bande interdite qui coïncide avec la région riche en photons du spectre solaire.

- La présence des couches ETL et HTL a un impact sur le potentiel intégré dans la cellule, ce qui permet une séparation correcte des électrons et des trous générés sous l'éclairage. Outre la séparation des porteurs, elles permettent également le transport des électrons et des trous via l'ETL et le HTL respectivement, en évitant la recombinaison des porteurs avant d'être collectés par les contacts sélectifs de charge.

- Les couches Tampon (buffer) et la couche induisant le champ de surface arrière BSF sont adoptées afin d'assister les couche ETL et HTL respectivement pour améliorer les

performances des cellules solaires. Donc, en produisant des niveaux énergétiques dans le gap comme étage réduisent les vitesses de recombinaison de surface (SRV). Ces deux couches doivent être fortement dopées et sont limitées en épaisseur.

- Les contacts métalliques avant et arrière constituant les électrodes positive (+) et négative (–) chargées de collecter le courant généré.
- Supplémentairement, la couche un anti-reflet (Anti Reflet Coating) est une couche fortement dopée permettant d'améliorer les performances de la cellule en rendisant les pertes énergétiques avec meilleure transmission de lumière. La couche fenêtre doit être transparente et absorbante de la lumière.

Ainsi, la nature de l'absorbeur est l'origine principale qui différencie une technologie solaire d'une autre. Dépendent en ses propriétés physico-chimiques, les procédés de dépôt utilisés sont décédés. La nature et les caractéristiques des autres composants de la cellule telles qu'anti-reflet, électrodes ainsi que son architecture globale comme type de substrat, épaisseur, positionnement des électrodes.

Le substrat est un élément principal dans l'empilement de la cellule. Son pris ainsi que sa stabilité à haute température et la facilite de concevoir des surfaces suffisamment lisses à l'échelle microscopique sont des facteurs sélectifs à son choix dans la conception des cellules. De plus de sa flexibilité à un potentiel d'ouvrir un plus large éventail d'applications.

Afin d'améliorer les rendements des cellules solaires et exploiter l'énergie perdue, il existe plusieurs solutions possibles telles que les cellules photovoltaïques à concentration, à porteurs chauds ou à multijonction. La figure I.10 rassemble les solutions envisageables.

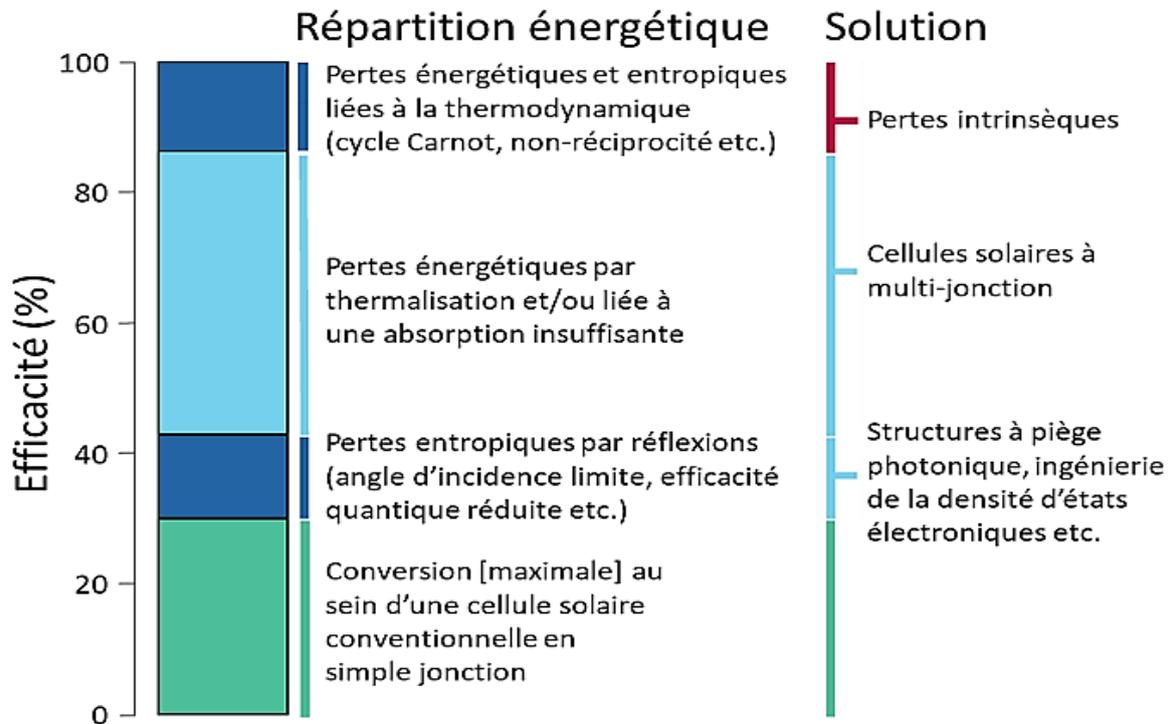


Figure I.10 : Un aperçu détaillé de la répartition de l'énergie perdue (en bleu) et récupérée (en vert) au sein d'une cellule à simple jonction, ainsi que des solutions envisageables pour minimiser ces pertes (Polman & Atwater, 2012).

Cette prochaine partie est consacrée à la description et aux intérêts des cellules multijonction tandem dans le PV, un sujet qui a encore besoin d'être profondément traité. (LEMERCIER, 2020).

I.7 La structure Tandem (Multi-jonction)

Le terme Tandem (ou plus généralement multi-jonctions) fait référence à une combinaison de deux cellules solaires (ou plus) empilées l'une sur l'autre, ayant des bandes d'absorption différentes afin d'optimiser la transformation de l'énergie solaire en électricité

I.7.1 Principe du Tandem

Pour maximiser l'efficacité de la conversion d'énergie solaire, la première sous-cellule d'une cellule solaire tandem (cellule supérieure) doit avoir un gap énergétique plus élevé, tandis que la dernière sous-cellule (cellule inférieure) doit posséder un gap faible. De cette manière, les photons de haute énergie sont absorbés par la cellule supérieure, qui transmet ensuite le reste du spectre aux cellules suivantes pour une conversion optimale en électricité. Cette structure est conçue pour minimiser le plus possible les pertes dues à la thermalisation, en adaptant (régler) les gaps des matériaux absorbants à l'énergie photonique incidente, bien qu'en limitant les pertes dues à la non-absorption, comme illustré sur la figure I.11 (Rivalland, 2020)

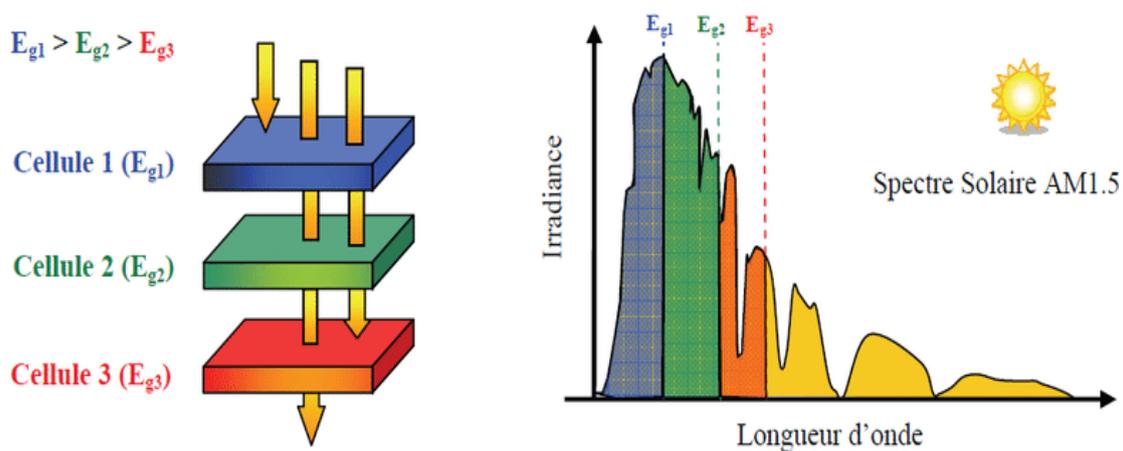


Figure I.11 : Principe de la cellule multi-jonction (Dilmi, 2016)

I.7.2 Architectures de cellules Tandem possibles

Les cellules tandem peuvent désigner différentes architectures, comme l'illustre la figure I.11. On distingue les tandems monolithiques, où la déposition des couches constitutives est directe, et pour une fabrication séparée des sous-cellules, les tandems conçus sont mécaniquement superposés (parfois perpendiculairement à l'aide d'un miroir dichroïque comme présente sur la figure I.11 (LEMERCIER, 2020). Les connexions électriques des cellules sont réalisées pour les tandems monolithiques à deux terminaux (2T) en série et en parallèle pour les tandems mécaniquement superposés à quatre terminaux (4T). Une architecture monolithique

intermédiaire tandem à trois terminaux (3T) existe également. La figure I.12 montre les différentes stratégies de connexion.

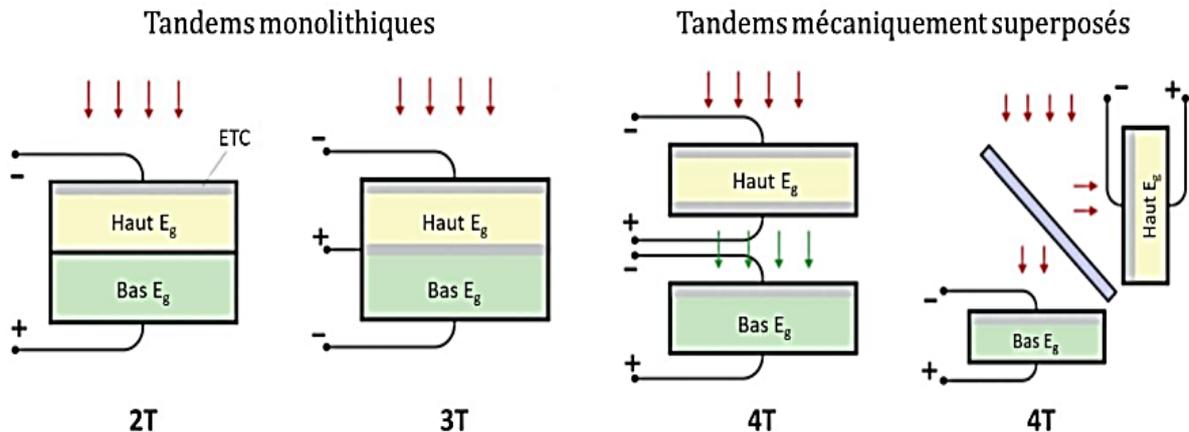


Figure I.12 : les schémas des différentes architectures conventionnelles de cellules tandem, avec à gauche les tandems monolithiques et à droite les tandems mécaniquement superposés. Les notations 2T, 3T et 4T correspondent respectivement aux nombres de terminaux nécessaires pour récupérer le courant électrique, soit deux, trois et quatre connexions électriques. (T.

Todorov, 2016) (LEMERCIER, 2020)

Récemment, une variante en 3T avec un contact en face avant et deux en face arrière a été proposée comme étant possiblement prometteuse (P. Tockhorn, 2020) (LEMERCIER, 2020)

Comme les procédés de dépôt de chaque couche nécessitent d'être soigneusement conçus afin d'éviter les dégradations des couches précédemment déposées, la production des tandems 2T sont pratiquement délicats compare à celle des tandems 4T. Néanmoins, les tandems 2T requièrent moins de couches, surtout en ce qui concerne les couches de transport électronique (ETC) participant à des pertes optiques et électriques de plus leurs couts de fabrication qui est cher.

Malgré ces inconvénients, les tandems 2T restent économiquement intéressent du point de vue que leur nombre de connexions électriques est seulement à deux, ainsi qu'ils sont directement compatibles avec les normes des modules photovoltaïques. À l'inverse, les tandems 4T, rend leur fabrication en module plus coûteuse (McGehee, 2015) due au nombre de contacts. Malgré l'évidence que les deux architectures de tandems aient le même potentiel d'efficacité (Tockhorn, et al., 2020) (Todorov, Gunawan, & Guha, 2016), les tandems 2T satisfait l'équilibre des courants en raison de leurs connexions électriques en série (Jäger, Korte, Rech, & Albrecht, 2017).

Par conséquent, la performance globale de ce type de tandem est limitée par la génération de courant électrique de la sous-cellule qui est généralement le plus faible entre les deux, ce qui la rend plus sensible aux fluctuations du spectre solaire incident. (LEMERCIER, 2020)

I.7.3 Exemple d'un tandem à base de silicium cristallin

Pour une cellule tandem reposant sur une cellule inférieure au silicium cristallin, le gap optimal de cellule supérieure doit être au-dessus de 1.7 eV, permettant d'atteindre une efficacité de conversion d'une cellule tandem de 45 %. (Rivalland, 2020).

Ainsi illustré sur la figure I.13, pour obtenir un rendement, surpassant 40% il faut choisir un matériau de cellule supérieure ayant un gap entre 1.64 et 1.88 eV. Les principaux candidats, les rendements conquis à ce jour au mieux de ma connaissance, le nombre de terminaux et le type d'interface utilisé entre les deux sous-cellules sont rassemblés dans le Tableau I.1.

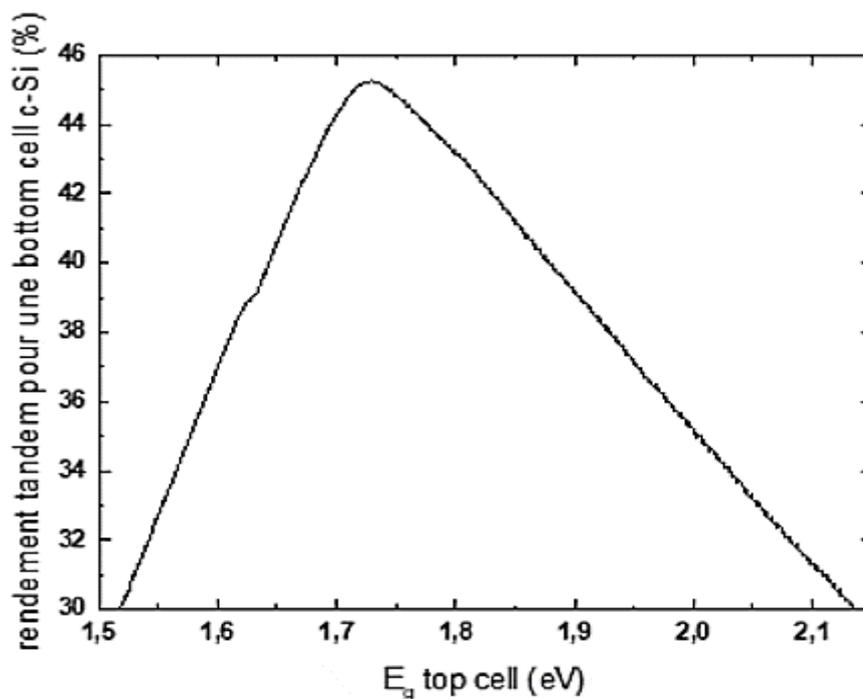


Figure I.13 : Rendement d'une cellule tandem avec c-Si en fonction du gap du matériau de la cellule supérieure

Comme l'un des importants candidats, Les matériaux III - V bénéficient de la maturité de cette filière technologique liée ainsi prouve au développement de l'énergie solaire aux profits des applications spatiales. Mais, ils endurent des coûts de fabrication plus élevés que ceux à base de silicium et sont difficiles à compresser.

| Cellule supérieure | Eg (eV) | Rendement (%) | Groupe (année) | Couplage | Interface |
|---|---------|---------------|--------------------|-------------|----------------------|
| III-V | | | | | |
| AlGaAs | 1,6 | 25,2 | Univ. Tokyo (2012) | 2 Terminaux | Tunnel |
| GaInP | 1,8 | 29,8 | NREL (2016) [37] | 4 Terminaux | Empilement mécanique |
| II-VI | | | | | |
| CdZnTe | 1,8 | 16,8 | EPIR Tech (2010) | 2 Terminaux | Tunnel |
| Kësterite et chalcopyrite | | | | | |
| Cu ₂ ZnSnS ₄ | 1,65 | 3,5 | ENEA (2019) | 2 Terminaux | TCO : FTO |
| CuGaSe ₂ | 1,68 | 9,7 | KIST (2017) | 2 Terminaux | TCO : ITO |
| Pérovskite | | | | | |
| CH ₃ NH ₃ PbI ₃ | 1,6 | 29,15 | HZB (2020) | 2 Terminaux | n.c. |
| CH ₃ NH ₃ PbI ₃ | 1,6 | 28,0 | Kaneka (2015) | 4 Terminaux | Filtre |
| CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ | 2,3 | 23,4 | UNSW (2015) | 4 Terminaux | Filtre |

Tableau I-1 : Etat de l'art pour des cellules tandem à base de silicium (Rivalland, 2020)

Des laboratoires sont à cheval en concurrence menant des intensives recherches dans le domaine de la pérovskite ce qui a fait que à ces matériaux ont marqués des rendements très intéressent soit en jonction unique ou en tandem.

Alors que dans le cas des kësterites ou des chalcopyrites, les matériaux de grand gap sont encore loin des rendements de conversion acceptable en simple jonction pour rendre l'intégration tandem applicable au niveau industriel, d'où des études approfondies visant l'amélioration de ces matériaux dont la Figure I-14 illustre bien ce point (Larsson, Nilsson, Keller, & al, 2017).

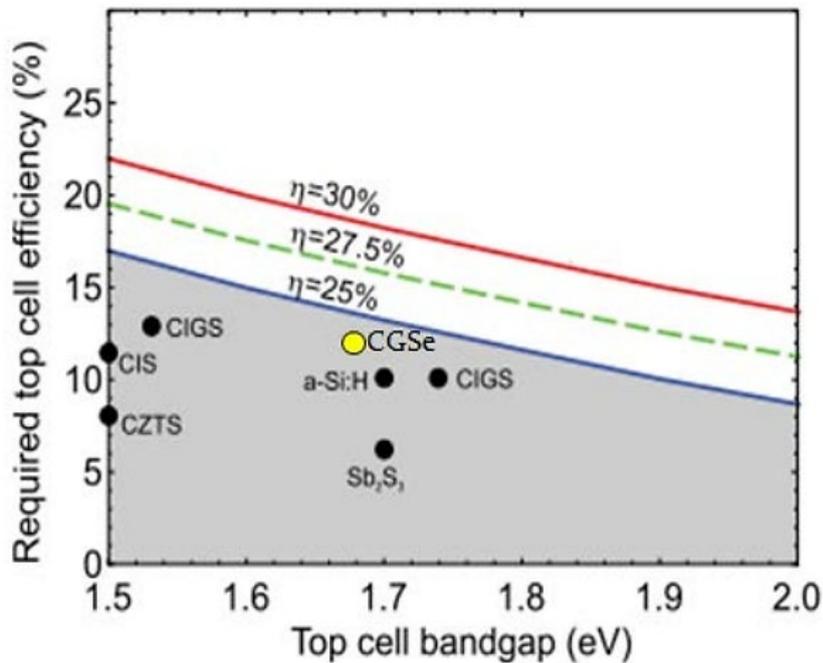


Figure I.3 : Rendement requis de cellule supérieure en fonction de son gap pour que la cellule tandem avec silicium dépasse 25% (ligne bleue), 27,5% (ligne pointillée verte) et 30% (ligne rouge). Les différents points représentent les rendements vaincus des matériaux en simple jonction (White, Lal, & Catchpole, 2014)

Cette figure représente les rendements d'une cellule tandem à base de silicium cristallin en fonction du rendement de la cellule supérieure et de son gap. Comme ça peut être observé, en 2014, aucun candidat (en dehors des matériaux III-V) n'avait un rendement pertinent pour une telle structure. La cellule tandem demeurerait moins performante que la cellule silicium de référence dont le rendement est de 25%.

Chapitre II : Cellules photovoltaïques à base de Pérovskite et de Kësterite

II.1 Introduction :

Les pérovskites organiques-halogénures ont déjà démontré des rendements élevés et des coûts de fabrication réduits, tandis que les kësterites à base de sulfure ont montré leur potentiel en tant que matériau absorbant dans les cellules solaires. Cependant, malgré leurs avantages individuels, la combinaison des deux matériaux dans une cellule solaire en tandem pose encore de nombreux défis scientifiques et techniques.

Dans cette section, une grande partie est dédiée à l'étude de la pérovskite, sa provenance, ses spécifications (propriétés optoélectroniques, les inconvénients confrontant ce type de matériau), ainsi qu'une description de la cellule solaire et l'architecture de ses interfaces.

Ensuite, une partie est consacrée aux matériaux kësterite, leur structuration, leur coexistence avec le stannite, ainsi que leurs particularités basées sur leurs propriétés électriques et optiques, ainsi que les problèmes rencontrés dans cette filière.

II.2 Pérovskite :

II.2.1 Matériaux pérovskite

Découverte par Kemmerer lors d'une expédition en 1839, la pérovskite a été découverte dans la mine d'Achmatovsk aux montagnes russes de l'Oural. Ce fut immédiatement un sujet d'étude, par le minéralogiste allemand Gustav Rose. La Pérovskite est un minéral, composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 , possédant une morphologie cubique et un aspect métallique assez rare et peut être retrouvé associé à du métamorphisme de contact (des roches développées autour des intrusions magmatiques) représenté sur la figure II.1 gauche. Gustav Rose affecta la découverte de ce minéral à Lev Alexeïevitch Perovski, d'où elle tient son appellation "Pérovskite". (Gustav, 1839) (BOUCLÉ & TENAILLEAU, 2019)

Ensuite, la structure cristalline de ce minéral s'est avérée commune entre plusieurs autres matériaux. Et donc le terme pérovskite a évolué et désormais désignent un groupe de matériaux à structure cristalline de forme ABX_3 (Figure II.1 à droite), où A et B sont des cations monovalent et bivalent respectivement alors que X est un anion monovalent. (LEMERCIER, 2020).

Le cation A peut contenir un matériau inorganique comme le Cs, Rb ou inorganique comme le méthylammonium (MA) et formamidinium (FA) sont des matériaux organiques de composition chimiques CH_3NH_3 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ainsi montre sur la figure II.1 à droite.

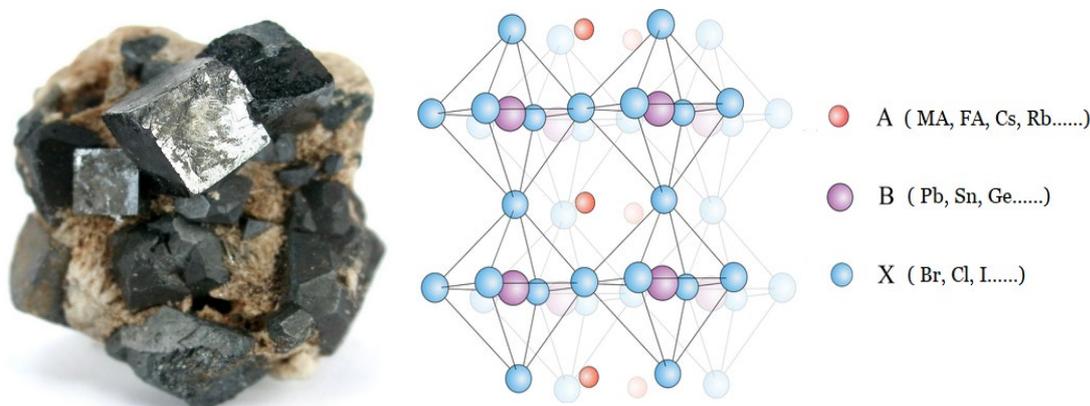


Figure II.1 : Gauche/Photographie du minéral CaTiO_3 . A droite/Schéma de la structure cristalline des matériaux pérovskites.

En 2012, les scientifiques ont réalisé que certaines pérovskites présentaient non seulement des propriétés de bonne séparation (murs des habitats) et mobilité des charges électriques mais également important absorption de la lumière du soleil qui pourraient permettre de doper les rendements des cellules photovoltaïques.

II.2.2 Propriétés optoélectroniques de la pérovskite

Les excellentes propriétés optoélectroniques des matériaux pérovskites au profit de la PV a fait une attirance particulière surtout pour des matériaux fabriqués par voie humide et à basse température donc présence d'impuretés, résidus des solvants, rarement morphologie inhomogène etc... (Snaith, 2018). En fait, les pérovskites possèdent une intrinsèque tolérance bien élevée aux défauts comme les impuretés, les lacunes et par conséquent aux pièges électroniques existant dans le matériau (Steirer, et al., 2016). En effet, ces pièges ont effectivement des états énergétiques presque sans gravité car ils se localisent essentiellement hors l'énergie de bande interdite de la pérovskite (connu comme états superficiels ou intra-bande) (Sherkar, et al., 2017) (Buin, et al., 2014), ainsi présenté sur la figure II.2.b. Contrairement aux matériaux comme l'AsGa qui est aussi employé dans le PV (Figure II.2.a) (LEMERCIER, 2020) .

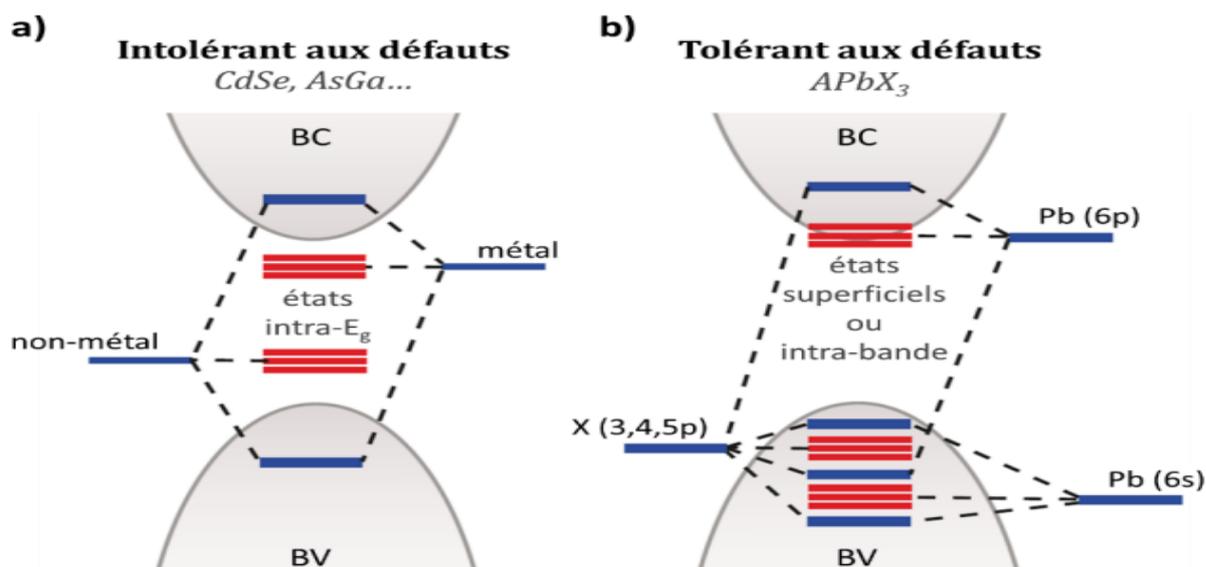


Figure II.2 : Présentation des pièges électroniques dont les états énergétiques se situent (a) à l'intérieur de la bande interdite dans le cas de matériaux intolérants (AsGa), et (b) l'intérieur de la bande de valence et en surface de la bande de conduction (Pérovskites de type $APbX_3$ (Kovalenko, Protesescu, & Bodnarchuk, 2017).

Les pérovskites sont des matériaux à bande interdite directe en apparence alors (Kanemitsu, 2017) apparaissent indirecte (Kirchartz & Rau, 2017), (Moser, 2017) (au moins à pression ambiante (Wang, et al., 2017). Ceci peut résulter de de l'effet Rashba (Bihlmayer, Rader, & Winkler, 2015) qui provient spontanément d'une rupture de symétrie dans son réseau cristallin et de la combinaison des orbitales atomiques du Pb^{2+} avec ceux des halogénures dans le même réseau (Frohna, et al., 2018) selon la figure II.2 b. Cette combinaison résulte à la formation de porteurs de charge libre avec des taux de recombinaisons faibles que ce soit dans le volume (Wehrenfennig, Eperon, Johnston, Snaith, & Herz, 2014) ou en surface (Yang, et al., 2015) via les excitons à faibles énergies dans les matériaux pérovskites à température ambiante (Miyata, et al., 2015). De ce fait, les processus de recombinaison étant relativement lents, à la fois radiative (effet Rashba) et non-radiative (tolérance aux défauts), les porteurs de charge à l'intérieur de cristal pérovskite monocristallin (Dong, et al., 2015) acquièrent des durées de vie impliquant de grandes longueurs de diffusion supérieures à plusieurs centaines de nanomètres, allant jusqu'à 173 μm . (Herz, 2017)

De plus, les pérovskites ont la propriété d'assurer le transport électronique bipolaire (Xiao, et al., 2016) à cause de leurs hautes mobilités des trous et des électrons, (Herz, 2017). Toutes ces

propriétés font des matériaux pérovskites, un bon candidat semiconducteur dans les applications microélectronique et principalement le photovoltaïque.

Effectivement, du fait de l'effet Rashba, les pérovskites agissent optiquement comme des matériaux ayant une directe bande interdite c'est à dire qu'ils ont de forts coefficients d'absorption supérieur au seuil d'absorption ainsi que de faibles coefficients en dessous. D'où, une épaisseur de 0.3 à 0.5 μm peut être suffisante pour que le semiconducteur pérovskite absorbe une grande portion spectrale incidente de lumineaire. Et puisque les longueurs de diffusion sont assez étendues, une épaisseur d'environ 1 μm peut absorber la quasi-totalité de la lumière incidente. Ainsi, des couches minces peuvent être utilisées, offrant deux avantages intéressants pour des applications à grande échelle (économie en matière et module photovoltaïques plus légers). (LEMERCIER, 2020)

De plus, en faisant varier des éléments chimiques constitutifs de la pérovskite, comme I^- , Br^- , Cl^- , Pb^{2+} , Sn^{2+} , MA^+ , FA^+ , Cs^+ , le seuil d'absorption de la pérovskite peut être ajusté dans une grande série d'énergie de bande interdite (dite aussi gap d'énergie E_g) variant de moins de 1.2 eV à plus de 3,1 eV. (Kitazawa, Watanabe, & Nakamura, 2002)

Donc, l'énergie de gap de ces pérovskites comme la montre la figure II.3 (juste comme exemple), et leurs fortes propriétés d'absorption et de transport des charges, en créent une classe de matériaux de choix pour le photovoltaïque. D'où viennent les recherches récentes condensées à ce sujet que ce soit sur les cellules à simple jonction ou à multijonction connu comme tandem (Anaya, Lozano, Calvo, & Miguez, 22017).

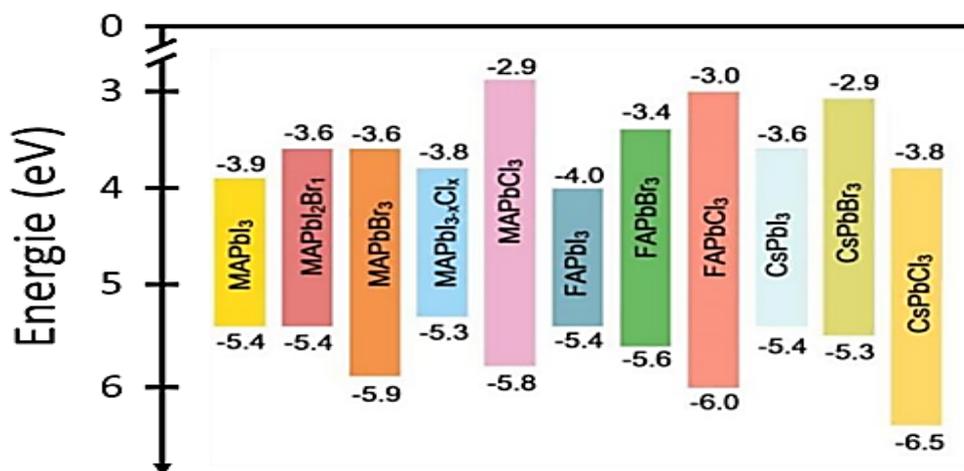


Figure II.3 : Diagramme de bande de diverses pérovskites halogénées pouvant être rencontrées dans le cadre du PV pérovskite. (LEMERCIER, 2020)

II.2.3 Les inconvénients de pérovskites- stabilité et phénomène d'hystérèse

D'autre part, pour une application à plus large échelle, les matériaux pérovskites souffrent d'une dégradation facile d'où vient l'inconvénient de leur stabilité. Due à leur remarquable sensibilité à l'humidité, où l'eau s'introduit dans les joints de grains et donc ré-acte avec la phase organique et les halogénures comme iodures, entraînant des produits de dégradations à long terme comme le PbI_2 . D'autres dégradations et instabilités dû à l'oxygène, la lumière, à et à la température ont également été révélés. (LEMERCIER, 2020)

Il s'avère, de plus, que la lumière délétère les matériaux pérovskites suivant la longueur d'onde et la composition chimique de la pérovskite (surtout la classe liée au mélange d'halogènes). Or, le phénomène de bain de lumière (light soaking), peut être bénéfique pour les cellules photovoltaïques. (Tsai, Asadpour, Blancon, & al, 2018)

De plus, la susceptibilité des pérovskites à réagir avec les métaux des électrodes métalliques, comme l'argent qui diffuse et le composé AgI qui isole, des produits de dégradation peuvent se former. D'une manière surprenante, le cuivre paraît être relativement toléré, il s'avère que l'or diffuse jusqu'à la pérovskite et donc réagit avec lui (Shlenskaya, Belich, & al, 2018).

Eventuellement, dans des conditions ambiantes, quelques matériaux pérovskites sont métastables et se dégradent pour former des phases non-pérovskites et donc ils ne sont pas photo-actives. Comme les pérovskites $CsPbI_3$ et $FAPbI_3$ qui ont deux phases principales. La phase α - $FAPbI_3$ (black phase) est photosensible et stable à une température supérieure à $130^\circ C$ et supérieur à $320^\circ C$ pour la phase α - $CsPbI_3$, alors que la phase δ - $FAPbI_3$ (yellow phase) n'est pas photosensible mais stable à température ambiante. Malgré cela, des additifs durant la formulation de précurseurs en pérovskite admettent l'obtention de la stabilité de la pérovskite finale cristallisée et la tolérance aux contraintes externes.

En particulier, le césium (Cs) attribue la capacité à la pérovskite telles que $FA_{1-y}Cs_yPbI_3$ d'être stable à température ambiante sous la phase alpha et étendre la gamme de stabilité de la pérovskite pour différents ratios I/Br. De même, le chlorure a un effet semblable avec amplification des propriétés des pérovskites, c'est -à dire il diminue la densité de défauts, et élargi les longueurs de diffusion et beaucoup d'autre positives influences Le potassium le rubidium et d'autres éléments chimiques peuvent offrir de bien effets semblables. (LEMERCIER, 2020)

L'usage de plomb (Pb) aussi offre d'excellentes propriétés optoélectroniques aux pérovskites, mais comme assez connu, le plomb est toxique pour l'environnement, cependant, des investigations expérimentales et numériques essayent de trouver des alternatives pour le remplacer. L'étain semble très répandu de ce point de vue néanmoins son grand degré d'oxydation (Sn^{4+}) augmente la déstabilisation des pérovskites cristallin et par suite limite la stabilité des cellules PV (pareillement le Sn^{2+} est avéré toxique). En cours d'évolution des photovoltaïques, plus d'options incluent d'autres éléments chimiques comme le bismuth (Bi), le germanium (Ge) et l'argent (Ag). Ainsi que des mélanges entre eux comme le Ge-Sn, le Bi-Ag. Toutefois, les performances photovoltaïques, qui en résultent sont loin à ceux s à base de plomb.

Le deuxième majeur inconvénient est le fait de l'apparition d'une hystérèse quand les pérovskites sont appliquées dans dispositifs photovoltaïques. Cela est traduit par des comportements en courant-tension (J-V) en fluctuant selon le sens de balayage de la tension imposée (sens descendant et sens montant). Il n'est évident de déterminer l'origine de ce phénomène du aux nombreux paramètres qui interagissent entre eux, comme la densité de défauts électroniques, les niveaux d'énergie, l'accumulation de charges (électroniques et ioniques), la migration ionique, la polarisation électrique et lumineuse ou de plus la ferroélectricité (Guerrero, Bou, Matt, & al, 2016). L'hystérèse reste difficile à tacler. Cependant, les paramètres responsables de ce phénomène en premier ordre tentent à être liée à la migration ionique en particulier les iodures aux joins de grains, combinée aux recombinaisons aux interfaces de la couche pérovskite (Pockett & Carnie, 2017).

Les cellules photovoltaïques peuvent donc être améliorées due à la présence d'hystérèse par des solutions dont l'objectif est d'atténuer ou encore supprimer cet effet. Par conséquence, des études se concentrent sur l'optimisation des couches interfaciales ceux d'ETL et/ou HTL, sur l'ajout d'une couche intermédiaire entre la couche d'interface et la couche pérovskite comme le fullerène C_{60} sur l'ingénierie de la solution de précurseurs en pérovskite. Les C_{60} s'avèrent principalement efficaces pour supprimer l'hystérèse (Bai, Meng, & Yang, 2018).

II.2.4 Cellules solaires a base des pérovskites

En ingénierie des cellules solaires pérovskites, il y'a deux classes principales, les dispositifs à structure n-i-p et ceux à structure p-i-n, comme illustré en figure II.4. L'ordre temporel dont les couches du système solaires sont déposées crée cette différence de groupe.

La structuration $n-i-p$, commence avec le ETL (un matériau de type n), suivi de la couche pérovskite (un matériau presque intrinsèque i) et finit par le HTL (un matériau de type p) ; et l'ordre contraire pour la structure $p-i-n$. Le rôle pour chaque couche demeure le même dans les deux classes où la couche pérovskite produit les porteurs de charges (électrons et trous), qui seront après transférés envers vers l'ETL pour les électrons et l'HTL pour les trous puis seront collectés par les électrodes (cathode et anode respectivement).

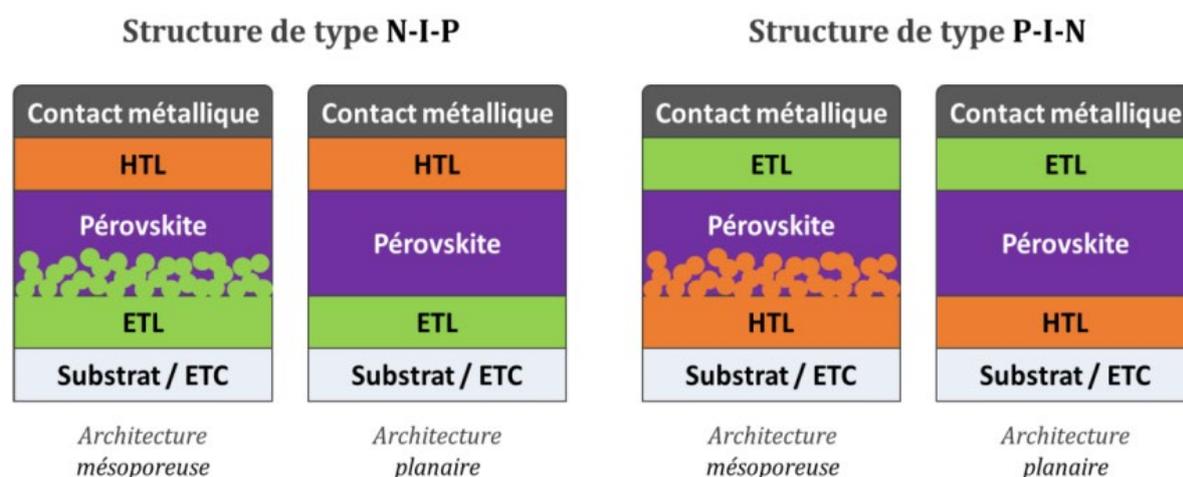


Figure II.4 : Schéma des deux structures (de type $n-i-p$ à gauche et de type $p-i-n$ à droite) ainsi que des deux architectures (planaire ou mésoporeuse) réalisables pour l'élaboration des cellules pérovskites solaires.

Deux autres architectures différentes sont émergées et adoptées telles que celle de mésoporeuse ou planaire (figure II.4). La première repose sur une base côté substrat (i.e. ETL en $n-i-p$ et HTL en $p-i-n$) constituée de deux parties, l'une compacte et l'autre mésoporeuse. La deuxième repose uniquement sur une base compacte. La technologie des cellules solaires à colorants a recueilli l'architecture mésoporeuse, dont ont émergé les cellules solaires pérovskites (Kojima, Teshima, Shirai, & Miyasaka, 2009).

En conséquence, des cellules de pérovskite poreuses de structure $n-i-p$ sont apparues pour la première fois en 2009. Après, la première cellule de pérovskite $p-i-n$ a été signalée en 2013, entraînant la naissance des cellules de pérovskite planaires (Jeng, Chiang, Lee, & al, 2013). Ainsi, le développement des dispositifs photovoltaïques s'est étendu aux cellules pérovskites planaires à structure de type $n-i-p$ et aux cellules pérovskites poreuses à structure de type $p-i-n$ (moins courantes), comme présenté sur la figure II.4

Il existe des développements de cellules sans HTL dans la littérature des photovoltaïque (avec une électrode en pâte carbone) qui sont particulièrement intéressants dans leur méthode de fabrication. Des fois, le photovoltaïque est dépourvu d'ETL mais son efficacité reste très faible (Hu, Xiang, Schoenauer Sebag, & al, 2018).

Fréquemment, les cellules pérovskites *n-i-p* donnent de meilleures performances que celles en *p-i-n*. Le développement antérieur des premières et l'architecture mésoporeuse généralement adoptée dans ce cas confortent cette avance. Cependant, les deux structurations sont intéressantes et conduisent à des rendements élevés allant jusqu' à plus de 20 %, que ce soit en architecture mésoporeuse ou planaire (Zheng, Hou, Bao, & al, 2020).

Cependant, l'architecture planaire semble plus intéressante due à la grande simplicité de mise en œuvre puisqu'elle utilise des températures plus basses. Ce critère est également plus adopté dans l'élaboration de dispositifs flexibles en pérovskites car elle est compatible avec les substrats flexibles en Polytéréphthalate d'éthylène (PET). C'est au tant le cas pour le développement des cellules tandems dont la sous-cellule inférieure nécessite des températures de fabrication faibles pour empêcher sa dégradation.

II.2.5 L'architecture des interfaces

La nature des matériaux utilisés aux interfaces de la couche pérovskite (HTL ETL) influence fortement les performances des cellules photovoltaïques, affectant en conséquence le rendement d'une façon très important. Cela est due principalement à leurs différences de leurs propriétés optiques, électriques et optoélectroniques intrinsèques et aussi par rapport au matériau pérovskite impliqué. (LEMERCIER, 2020)

En particulier, pour que le matériau d'interface performe, il est nécessaire qu'il soit le moins absorbant possible à la lumière et donc éviter la perte d'énergie photonique dans le système photovoltaïque et permettre à un grand nombre de photons d'atteindre la couche active qui est la couche pérovskite, Par conséquent ce paramètre influence l'amplitude du photo-courant généré par la cellule solaire (J_{sc}).

De plus de ce critère, il est préférable que les mobilités électroniques soient relativement élevées même si le matériau est très fin de l'ordre de $0.1\mu\text{m}$, pour diminuer les pertes résistives représentés par la résistance série et ainsi soutenir le transport des porteurs de charge (électrons -trous) qui passent à travers. Donc, un équilibre optimise dans le transport des trous (HTL) et

des électrons (ETL) est exigé pour qu'aucune des deux interfaces ne freine la collection des charges (Tress, et al., 2011) afin d'avoir un bon facteur de forme (FF).

Le choix du matériau d'interface repose aussi sur ses niveaux énergétiques qui sont impliqués directement dans le transport des charges vis-à-vis la couche active. Ces niveaux sont définis par la bande de valence (BV pour un matériau de type oxyde, HOMO pour le matériau organique) et la bande de conduction (BC pour un matériau de type oxyde, LUMO pour le matériau organique). Ces niveaux énergétiques sont rassemblés sous forme de diagrammes de bande, ainsi présenté sur la figure II.5. Donc, il est nécessaire de choisir un matériau avec possédant des niveaux d'énergie compatibles (alignés) à ceux de la pérovskite afin que les porteurs de charge puissent être transférés aisément de la couche pérovskite à la couche d'interface tout en bloquant les charges de type inverse et donc la sélectivité des charges ainsi que diminution des recombinaisons, octroyé de manière appropriée par la profondeur de ses niveaux d'énergie. L'écart entre deux bandes de valences ou deux bandes de conduction successives est préféré d'être moins de 0.2 eV. L'alignement énergétique affecte la tension en circuit ouvert (V_{oc}) du dispositif pérovskite.

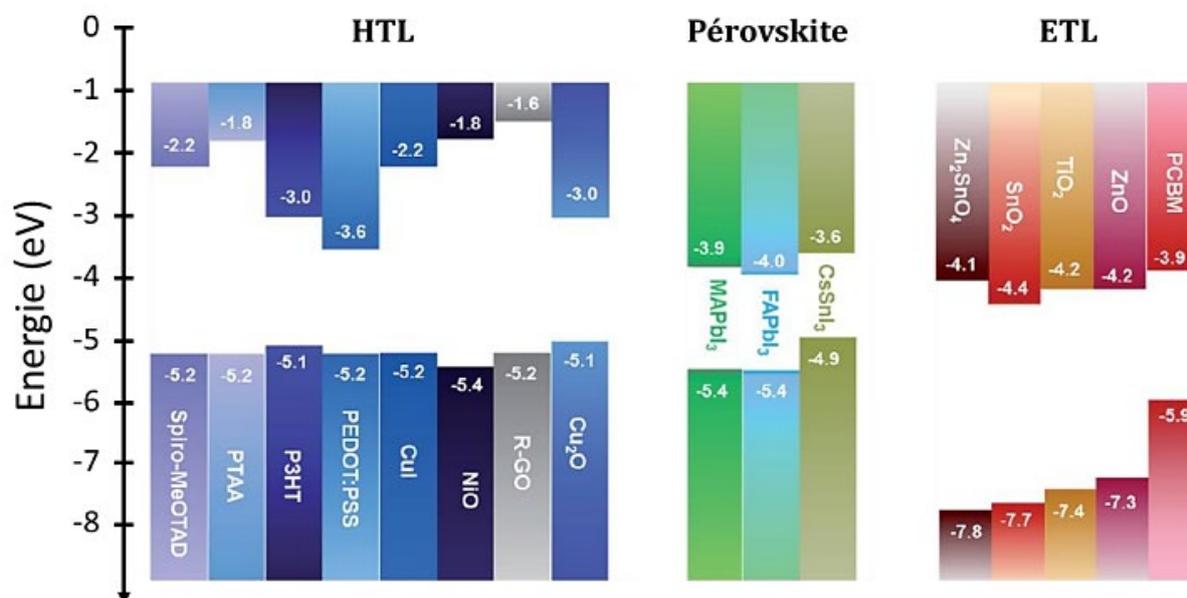


Figure II.5 : Diagrammes de bande de plusieurs HTL et ETL classiquement employés dans le cadre du PV pérovskite en comparaison avec quelques matériaux pérovskites (Zardetto, Williams, Perrotta, & al, 2017).

La tension en circuit ouvert est aussi affectée par les défauts ou pièges électroniques, spécialement aux interfaces avec la pérovskite, qui par conséquent a un impact sur l'efficacité

des cellules solaires. La densité des pièges peut être de plus au moins considérable selon le matériau utilisé à l'interface. Cela introduit un critère d'adaptation et de stabilité, entre le matériau d'interface et la pérovskite que les HTL et ETL idéales doivent respecter en minimisant la formation de ces types de piège.

Dans tous les matériaux d'interface, il y'a beaucoup de catégories ou ils sont regroupés. Bien qu'il existe pas mal de variantes et nuances à la même catégorie, on peut les distinguer comme suit : les oxydes métalliques, les matériaux organiques (petites molécules, molécules SAM et polymères) et les matériaux à base de carbones (principalement les fullerènes).

Les oxydes métalliques sont en générale les plus stables que les oxydes organiques, néanmoins ils sont parfois limités à des substrats solides influençant négativement les performances.

II.2.5.a. Couches de transport de trous (HTL) et interface HTL / pérovskite

Le matériau organique utilisé comme HTL habituellement dans le photovoltaïque de pérovskite *n-i-p* est le Spiro-OMeTAD, préféré pour ses intéressantes caractéristiques telles que, sa simplicité à élaborer et efficace en cellules PV. Mais, il a des propriétés négatives comme l'instabilité dans temps, ainsi qu'à sa porosité due à la lumière (Hawash, Ono, & Qi, 2018).

À l'opposé de l'organique, des matériaux inorganiques peuvent être employés comme HTL. Dans une variété des oxydes métalliques disponibles particulièrement à base de nickel et de cuivre), le NiO₂ est plus répondeur car il est le plus performant. Afin d'augmenter ses performances, des optimisations à travers des additifs peuvent être réalisées dans la couche de NiO tels que principalement le Li et le Mg

En effet, l'ingénierie des interfaces comprend l'optimisation des interfaces, dans ce cas, entre la couche de transport (HTL) et la couche pérovskite limiter les recombinaisons et donc avoir un gain en V_{oc} et FF, ainsi augmenter la sélectivité, le transfert, et la collecte des porteurs de charge qui se traduisent en gain en J_{sc} et FF. Ensuite, de nombreuses approches sont désignées et qui sont essentiellement des traitements en plasma d'oxygène effectués avant le dépôt de la couche pérovskite, c'est-à-dire dans la structure *p-i-n*. d'autres traitements de surface existe notamment appliqués sur la couche pérovskite directement une fois formée dans le cas de la structure de type *n-i-p*). En général, ce type de traitement aide à limiter la densité de pièges électroniques en passivant la surface pérovskite et améliorant donc la qualité électrique de l'interface (Lin, Wang, Jones, & al, 2019).

II.2.5.b. Couches de transport d'électrons (ETL) et interface pérovskite / ETL

Les oxydes métalliques sont employés comme des matériaux ETL les plus fréquents dans le photovoltaïque des pérovskites. Le TiO_2 a été utilisé en abondance car il fonctionne bien à l'intérieur du dispositif de pérovskite, en particulier sous forme mésoporeuse, et dispose des rendements record du monde dernièrement. La structure mésoporeuse offre une large surface de contact avec la pérovskite qui est bénéfique en séparation et extraction des charges. Mais ce matériau exige de hautes températures de fabrication, et donc devient coûteux ainsi que les températures élevées excluent les applications comme l'élaboration de cellules pérovskites p-i-n, cellules flexibles voir de encore d'une partie des cellules tandems telles que ceux monolithique avec cellule silicium hétérojonction. (LEMERCIER, 2020)

En plus, le TiO_2 cause l'hystérèse pratiquement important du fait que ses niveaux d'énergie apparaissent moins optimaux par rapport à ceux de pérovskite. Et encore, étant sensible aux UV, le TiO_2 peut fortement cause de l'instabilité a la pérovskite et par suite à la cellule solaire sous rayonnement (Song, et al., 2017).

Comparer au TiO_2 , l'oxyde SnO_2 est aussi connu en termes de sa transparence, sa stabilité intrinsèque (Wali, Iqbal, Pal, Lowe, & Jose, 2018), et ses excellentes propriétés électriques donc, il sert comme complément ou en substituant le TiO_2 . En fait, le SnO_2 se rivalise en termes d'efficacité vis-à-vis le TiO_2 en marquant des rendements plus de 20% dans de nombreuses recherches (Luan, et al., 2019). (LEMERCIER, 2020)

En effet, Le SnO_2 a plusieurs avantages telles que : il engendre moins les défauts à l'interface avec la pérovskite il possède des niveaux d'énergie compatibles, (Jiang, Zhang, & You, 2018), qui résulte des hystérèses moindres qu'avec le TiO_2 (Peng, et al., 2015). Ces derniers peuvent être plus réduites en amélioration des propriétés optoélectroniques et des performances du SnO_2 , via le dopage avec Ga^+ , Nb^+ , Sb^+ , ou en traitement sa surface par plasma d'oxygène. Encore, le SnO_2 s'élabore à des températures basses en-dessous de 200 °C, admettant la flexibilité de fabrication de cellules individuelle (Galagan, et al., 2018) ainsi que tandems de tout type. (Yang, et al., 2018)

Le matériau ZnO est également connu par ses propriétés optiques et électroniques qui ont été appréciées en électronique. Bien que ce matériau soit souvent employé pour fabriquer des cellules solaires pérovskites il entraîne des performances inférieures comparées au TiO_2 et au SnO_2 . La raison principale émerge du fait que le ZnO provoque de l'instabilité quand il est en contact avec la pérovskite (Spalla, et al., 2019). Les défauts de sa surface et son aptitude à réagir

avec la phase organique de la pérovskite (déprotonation par réaction acido-basique) entraînent une rapide dégradation des pérovskites en PbI_2 (Song, et al., 2016).

Cependant il est possible de diminuer son instabilité par recuit thermique de la couche pérovskite sur le ZnO ou en passivant ses défauts par dopage avec le Li^+ , Cs^+ , ou le Mg^+ comme titre d'exemple (An & Fassel).

L'Aluminium est un additif bénéfique au zinc offrant de meilleures conséquences à l'AZO, malgré que l'instabilité demeure non résolue, même si l'AZO a des excellentes propriétés optiques et électriques pratiquement supérieurs, à ceux des oxydes transparents conducteurs fréquents telles que l'Indium Tin Oxyde (ITO) et l'Indium Zinc Oxyde (IZO). De plus, en cas de ZnO comme base d'ETL, les efficacités en cellules pérovskites restent inférieures compare à ceux de TiO_2 et le SnO_2 . Néanmoins, une efficacité atteignant 19.9 % en dopant le ZnO avec du potassium (Azmi, et al., 2018), a été marquée montrant que ce matériau est potentiellement fort en cas de bonne exploration.

Le domaine photovoltaïque contient beaucoup d'autres oxydes métalliques comme l'oxyde de tungstène, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de niobium, ils restent encore limités en termes de performances et moins traités dans la littérature.

Quant aux matériaux organiques, plusieurs candidats ont été étudiés et les fullerènes (C_{60} et ses dérivés) sont largement employés dans le photovoltaïque organique, on les retrouve aussi dans les cellules solaires pérovskite. Leurs propriétés optoélectroniques leur confèrent d'excellentes propriétés en termes d'extraction des électrons de la couche pérovskite ainsi que pour transporter les électrons dus à leur bonne mobilité dans ces matériaux. Les fullerènes ont de plus le privilège de passiver les défauts de la couche pérovskite à base de PbI_3 , ainsi que de diffuser à l'intérieur de la pérovskite via les joints de grains, de sorte que la migration ionique des iodures notamment, qui s'effectue surtout à ce niveau, est fortement limitée. Ce fait atténue fortement le phénomène d'hystérèse des dispositifs, pour cela les fullerènes sont parfois également utilisés dans la structure n-i-p en revêtant l'ETL de type oxyde (LEMERCIER, 2020)

Néanmoins, à cause de la faible profondeur d'énergie d'HOMO, les matériaux fullerènes ont une faible sélectivité des charges car ils ne scellent pas assez les trous et de plus forment une interface non ohmique en cas de contact direct avec l'électrode métallique, et donc accentuent la recombinaison à ses interfaces (s'ils sont employés seuls). Pour cela, il est nécessaire d'ajouter une couche assure un rôle d'une barrière aux trous et d'interface ohmique entre la couche de fullerène et la couche métallique (Miao, Hu, & Liu, 2018).

II.3 Kësterite :

II.3.1 Matériau kësterite

Les kësterites sont des composés semi-conducteurs dont les éléments constitutants sont le cuivre, l'étain, le zinc et le sélénium avec une formule idéale de $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ et peut contenir des traces d'argent (Ag) et d'indium (In). Ce minéral a été décrit pour la première fois en 1948 comme Argent-Zinc Stannite puis nommé par la minéralogiste Orlova en 1956. Il est nommé après le gisement de Kester, situé dans la montagne Ynnakh, en Russie où il a été découvert.

La figure II.6 représente une photographie du minéral kësterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) prise à Fantiscritti, dans la carrière de Miseglia, bassin de Carrare, province de Massa-Carrara, en Toscane, en Italie.



Figure II.6 : Photographie du minéral kësterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (Kësterite)

Le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a été approuvé comme semi-conducteur qu'en 1967 et annoncé par Nitsche et al (Nitsche, Sargent, & Wild, 1967). Alors qu'il a été adopté par la photovoltaïque en 1996. Le kësterite CZTS est donc synthétisé par Katagiri et al (Katagiri, Sasaguchi, Hando, & al, 1997) ou des films de CZTS de type *p* sont fabriqués sur des substrats de Molybdène et verre, et une couche de CdS (semi-conducteur de type *n*) a été utilisée par suite, le AlZnO (AZO) a été ensuite employé afin de construire l'empilement de type AZO/CdS/*p*-CZTS/Mo/SLG.

L'aboutissement en conversion de puissance de cette première cellule a été de 0,66 % avec 0.4 V de V_{co} . Par la suite, l'efficacité de cette structure a été peu améliorée et a atteint en 1997 le 2.3 % avec un V_{co} légèrement différent de 0.47 V par Friedlmeier et al (Friedlmeier, Wieser,

Walter, & al, 1997). Ainsi ces premiers travaux ont imposé des défis à la recherche des méthodes efficaces afin de développer les propriétés des CZTS. Donc, les performances photovoltaïques des cellules solaires en CZTS continuent d'augmentation considérablement ces dernières années. La figure I.7 illustre l'évolution de l'efficacité des photovoltaïques à base de késterite au cours des 22 années de recherches.

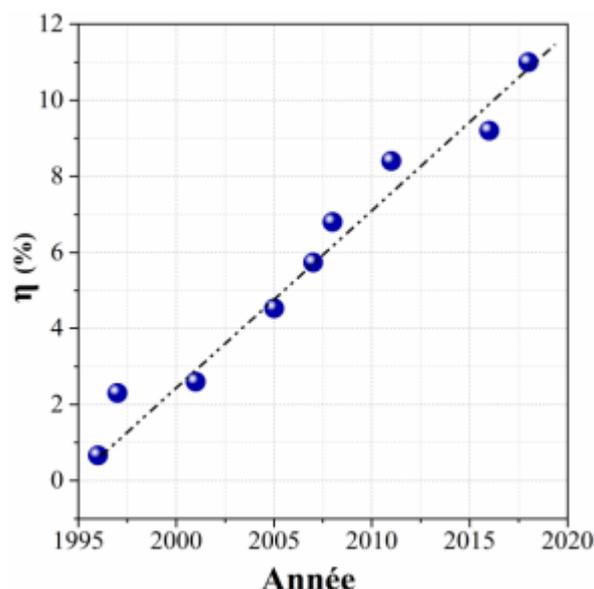


Figure II.7 : Évolution de l'efficacité maximale des cellules PVs à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ au cours de la période 1996-2018 (Oulad Elhmaidi, 2020)

II.3.2 La structure cristalline et son aspect

L'évolution photovoltaïques fonde sur des matériaux de mono vers matériau vers les alliages quaternaire est présenté sur la figure II.8. Le Silicium cristallin du type diamant consiste à l'engagement initial de la famille des alliages photovoltaïques. Les composés binaires sont issus de cette structure, d'une générale formule $\text{AIII}X\text{V}$ ou $\text{AII}X\text{VI}$, dont les cations sont symbolisés avec A et les anions avec X. Les II, III, V, VI représentent les colonnes du tableau périodique des éléments chimiques. Les alliages binaires répondus en photovoltaïque sont le Gallium Arséniure (GaAs) et Le tellure de cadmium (CdTe). Ces cristaux sont d'aspect structural de type sphalérite (notamment connu par Zinc Blende), qui appartient aux systèmes cristallins cubique (Charif, 2021)

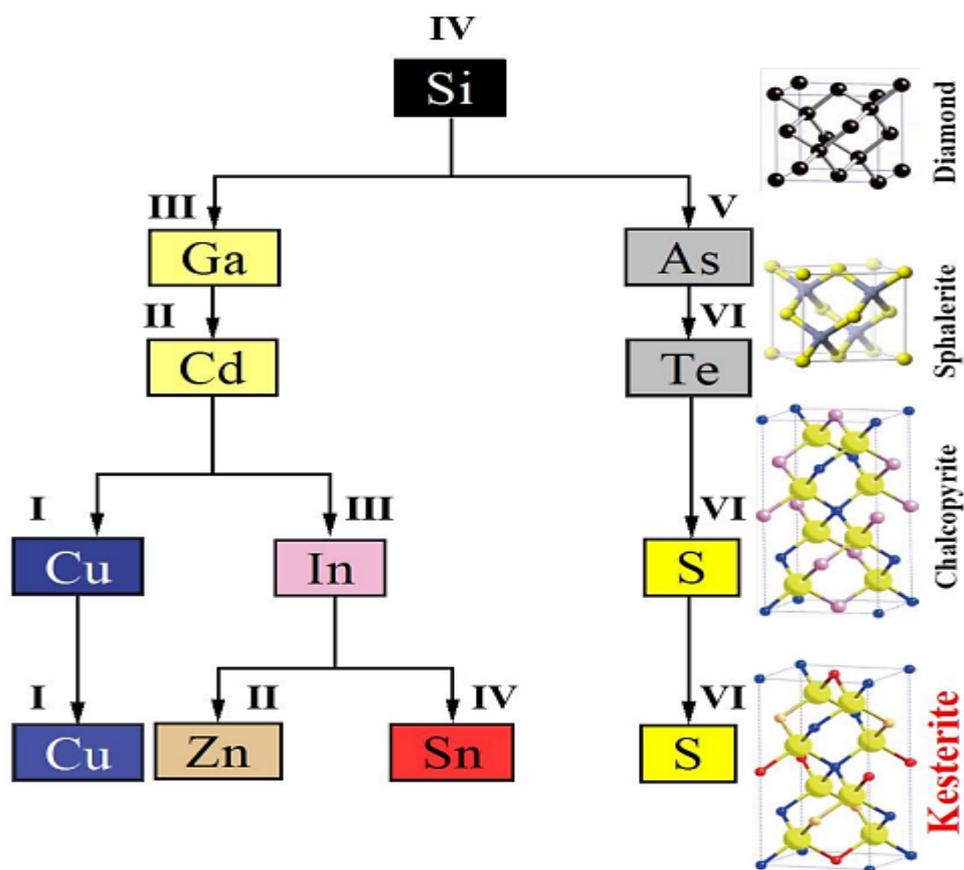


Figure II.8 : Schéma de l'évolution des alliages de type késterite : à partir du mono (Si) au binaires (GaAs, CdTe), ternaire (CIGS) et quaternaire (CZTS).

La structure de la sphalérite fait donc une source de la catégorie des alliages ternaires. Leur structure est formée par une paire de cations au degré d'oxydation (2^+) a été remplacée par un cation au degré d'oxydation (1^+) et un autre cation au degré d'oxydation (3^+). Dans les alliages ternaires, il existe deux espèces cationiques différentes A et B, impliquant une formule générale de ABX_2 . En photovoltaïque, le $CuInS_2$ (CIS) et le $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ (CIGS) sont les alliages ternaires les plus fréquents et leur cristallisation est de type chalcopyrite, appartenant au système cristallin tétragonal. D'où, vient le nom des cellules solaires chalcopyrite. Fait attirant, le Gallium (Ga) dans CIGS ne représente pas un troisième cation, mais plutôt une substitution partielle de l'Indium (In) et ainsi le CIGS est inclus à la famille des alliages ternaires.

II.3.3 Structure des kësterites et stannites

Les composés stannite et kësterite ont une géométrie de liaisons tétraédriques, impliquant le fait qu'ils sont semblables aux matériaux semi-conducteurs de la famille II-VI. Avec juste une seule différence entre les structures de la kësterite et de la stannite est qui réside dans l'arrangement des atomes de Cu et de Zn comme le présente la figure II.9 (A. Kistanov , V. Ustiuzhanina , & Zhuk , 2022)

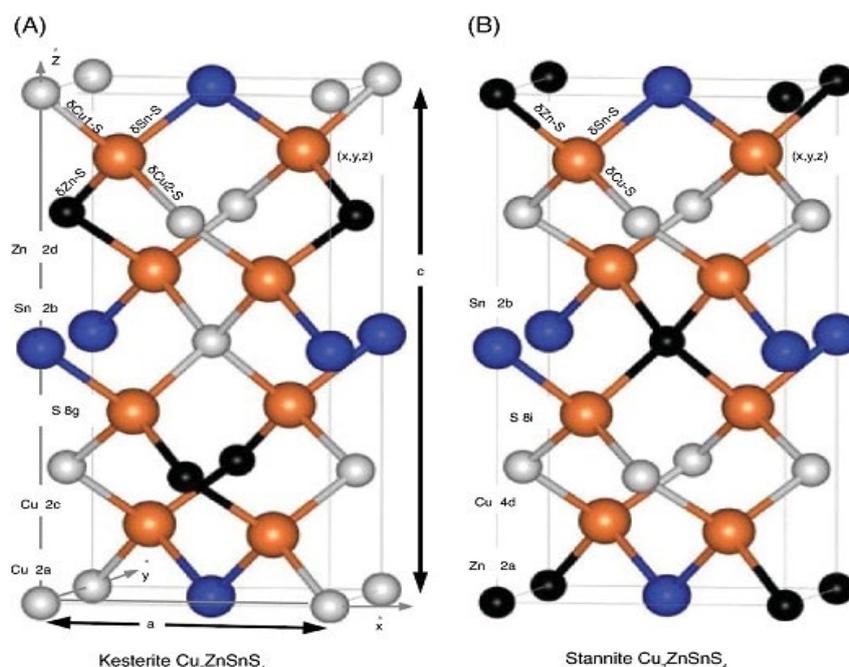


Figure II.9 : Structure cellulaire unitaire de la kësterite (A) et de la stannite (B).

Reproduit de, avec l'autorisation d'AIP Publishing.

La structure des kësterites est formée par l'alternance des couches CuSn, CuZn, CuSn et CuZn à $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$, dont le cuivre occupe les positions 2a (0, 0, 0) et 2c (0, 1/2, 1/4). Deux atomes de Zn se trouvent à la position 2d (0, 1/2, 3/4), tandis que deux atomes de Sn et huit atomes de S se trouvent aux positions 2b et 8g, respectivement. De leur côté, les stannites ont une structure consiste a une alternance de couches ZnSn et CuZn avec le cation Cu monovalent à la position 4d de (0,1/2,1/4) et le cation divalent situé à l'origine 2a (Zn) et 2b (Sn), l'anion S se trouve sur le plan miroir (110) à la position 8i ($x, y = x, z$).

Malgré le peu des études expérimentales menées sur la stabilité des phases kësterite et stannite, une phase kësterite est assez stable que celle stannite (Decock, Lauwaert, & Burgelman, 2010), et plus les deux phases peuvent facilement coexister dans des conditions d'équilibre de croissance. Cette conclusion est fortement appuyée par des études qui ont proposé que la différence d'énergie entre les phases kësterite et stannite est de $5e-6$ eV par atome (Shockley & Queisser, 1961). (LATROUS , 2022).

Les séquences d'empilement sur l'axe c des cations de ces deux structures sont différents et leurs énergies de formation diffèrent légèrement $\sim 3\text{meV}$ par atome, d'où il est possible que les deux types de structures coexistent dans un matériau. Bien que la structure kësterite ait l'énergie la plus faible, elle sera la plus stable (Lu, Zhuang, Peng, & Li, 2011).

Les atomes et leurs positions dans les deux structures, respectivement les kësterite et stannite sont exposés dans le tableau II.1 (LATROUS, 2022). Le soufre S occupe la moitié des sites tétraédriques. Leurs paramètres du maillage conventionnel sont $a = 5,44\text{\AA}$, $c = 10,88\text{\AA}$ pour la kësterite et $a = 5,44\text{\AA}$, $c = 10,75\text{\AA}$ pour la stannite.

| Kësterite (I-4) | | | Stannite (I-42m) | | |
|-----------------|-------|----------------|------------------|-------|----------------|
| Atomes | Sites | Positions | Atomes | Sites | Positions |
| Cu | 2a | (0, 0, 0) | Cu | 4d | (0, 0.5, 0.25) |
| Cu | 2c | (0, 0.5, 0.25) | Sn | 2b | (0.5, 0.5, 0) |
| Zn | 2d | (0.5, 0, 0.25) | Zn | 2a | (0, 0, 0) |
| Sn | 2b | (0.5, 0.5, 0) | S | 8i | (x, y, z) |
| S | 8g | (x, y, z) | | | |

Tableau II-1 : Positionnement de l'atome constituant le composé CZTS.

II.3.4 Structure de la cellule solaire en films minces à base de kësterite

Les différentes couches constituant la cellule solaire de type kësterite sont présentées sur la figure II.10 ainsi que leurs rôles. Les cellules solaires à base de kësterite ont une configuration substrat, cela signifie que le rayonnement solaire pénètre par le haut de la cellule contrairement aux cellules de configuration superstrat où le rayonnement s'introduit par le bas (Unold & Kaufmann, 2012).

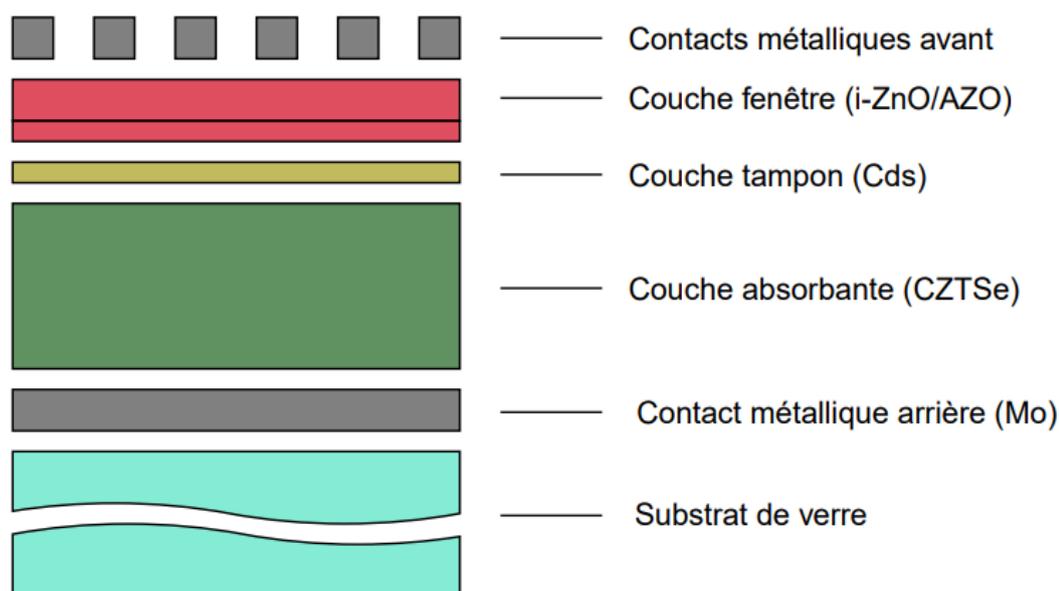


Figure II.10 : schéma représentatif des différentes couches d'une cellule solaire à film mince composée de késterite comme matériau absorbant.

La première couche est donc le substrat qui est régulièrement en verre en raison de son faible coût et de ses propriétés mécaniques adéquates. Le substrat peut également être composé de plastique pour certaines applications spécifiques telles que des panneaux solaires flexibles. La seconde couche sert de contact métallique. Elle est souvent composée de Molybdène comme contact arrière du fait de son coefficient de dilatation thermique proche de celui du verre et du film absorbeur et car il forme un contact ohmique avec la couche absorbante et donc présente une résistivité minimale.

Ensuite la couche absorbante est déposée et est un critère important afin d'optimiser les performances de la cellule (Kodigala, 2009). Elle est constituée d'un semi-conducteur de type p qui est la késterite. Dont l'épaisseur est de $1\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$, même plus dans les recherches récentes. Puis le semi-conducteur CdS de type n est déposée avec une fine couche tampon de 0.05 à $0.1\mu\text{m}$ (Unold & Kaufmann, 2012). Elle constitue avec la késterite la jonction $p-n$. Son indice de réfraction situé entre celui de la késterite et celui de l'oxyde de zinc composant la couche fenêtrée permettant de réduire les pertes optiques liées aux réflexions aux interfaces (Orgassa, 2002).

Enfin, les contacts métalliques avant sont déposés. Ils sont généralement de forme d'une grille d'aluminium, de nickel ou d'un alliage de ces deux derniers (Ratz, 2019). Enfin, une couche

antireflet peut être ajoutée afin de minimiser les réflexions en haut de la cellule et donc maximiser l'efficacité.

II.3.5 Propriétés électriques et défauts :

Ainsi vue dans la partie des pérovskites, les propriétés électriques des porteurs sont des paramètres fondamentaux dans le transport des porteurs de charges dans chaque dispositif opto-électronique (Smets, 2013).

- Le type de porteur (p ou n) dans les cellules solaires définit leurs architectures.
- La densité de porteurs majoritaires affecte la durée de vie de la recombinaison et la largeur de déplétion.
- La mobilité des porteurs, particulièrement celle minoritaires, influence la longueur de diffusion, qui affecte fortement la collecte du courant (Smets, 2013).

Les CZTS absorbeurs sont généralement du type p avec une concentration de porteurs comprise entre $1 \text{ e}16 \text{ cm}^{-3}$ et $1 \text{ e}17 \text{ cm}^{-3}$. Concernant leurs mobilités, il existe plusieurs rapports sur ce sujet, dont la majorité sont déterminés par la technique classique d'effet Hall (Ratz, 2019).

Les défauts du réseau sont considérablement importants comme des propriétés des matériaux essentiels pour applications dans les photovoltaïques. Ces défauts ont un impact direct sur la génération, la séparation et la recombinaison des paires électron-trou. Il existe trois types de défauts en se basant sur les recherches théoriques, ceux des lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S}), les défauts anti-sites (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu}) et les défauts interstitiels (Cu_i , Zn_i , Sn_i) (Radziemska, 2003). Certains défauts permettent le dopage de type p de CZTS comme : V_{Cu} , V_{Zn} , Cu_{Zn} , tandis que d'autres conduisent à un dopage de type n comme Zn_{Cu} , Sn_{Zn} , Cu_i . D'après la figure II. 11, tous les défauts de type p ont des énergies de formation inférieure à celle de tous les défauts de type n . D'où en résulte la tendance générale des absorbeurs CZTS à la conductivité de type p plutôt que de type n .

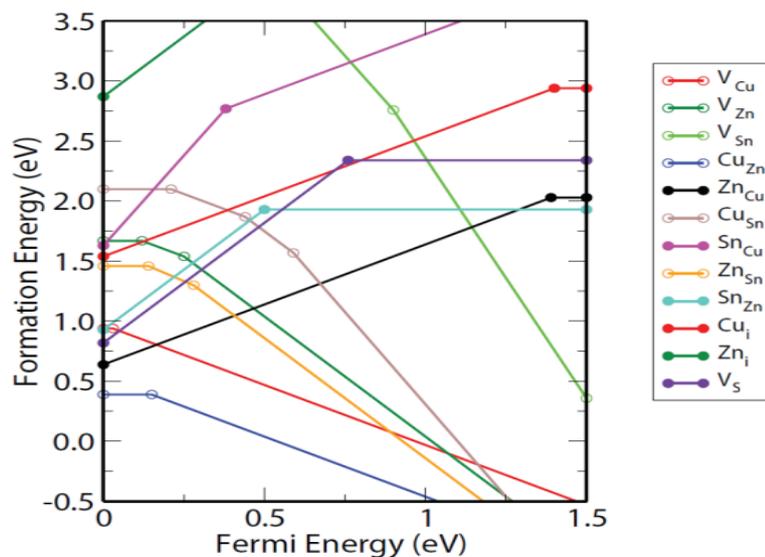


Figure II.11 : Le changement de l'énergie de formation des défauts dans CZTS en fonction de l'énergie de Fermi. Reproduit avec permission (*Radziemska, 2003*). Copyright 2013, Wiley-VCH

II.3.6 Aperçu des problèmes rencontrés dans les cellules solaires CZTS :

En effet, dans les cellules solaires à couches minces, les différents constituants influencent l'efficacité du dispositif final. Les problèmes essentiels rencontrés dans cette filière des cellules solaires, particulièrement ceux en rapport avec la couche absorbante et aux interfaces avant et arrière des dispositifs. Ces problèmes sont de potentiel que ceux traités dans la section des cellules solaires de pérovskites. Le schéma de la figure II.12 rassemble les différents problèmes à ce sujet. Les problèmes liés à l'absorbeur sont en première étape puis ceux d'interface avant au niveau de l'hétérojonction absorbeur-tampon, et enfin les problèmes d'interface arrière.

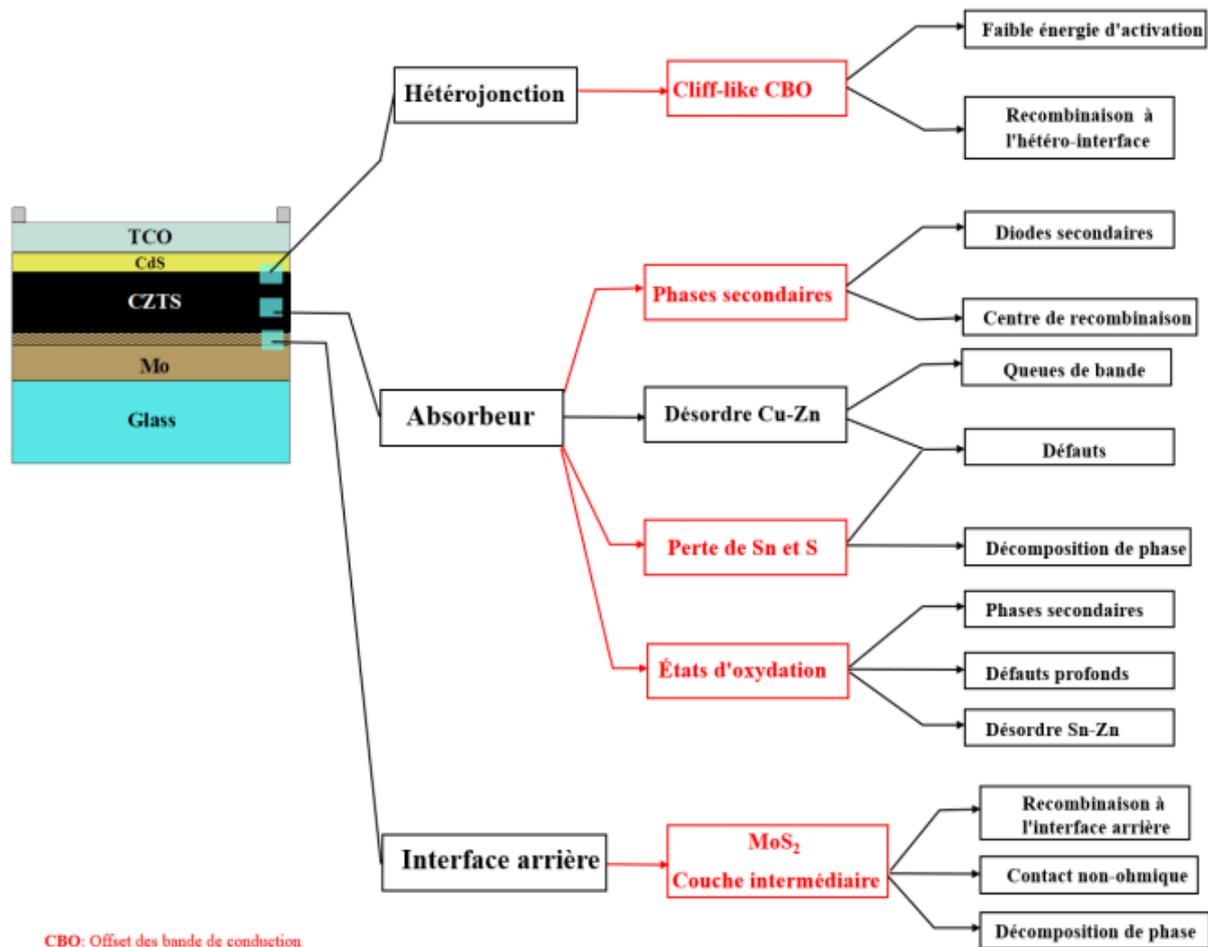


Figure II.12 : Les principaux problèmes limitant l'efficacité des cellules solaires CZTS

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction

Malgré les efforts considérables déployés pour améliorer le rendement des cellules solaires en tandem, celui-ci reste encore inférieur à celui des cellules solaires individuelles à base de pérovskite. Cependant, les études continuent à se concentrer pour le développement de ces dispositifs ainsi que les cellules solaires à pérovskite sans plomb. Dans ce contexte, l'utilisation de simulations pour les cellules solaires en tandem à base de pérovskite devient de plus en plus importante pour réduire le temps et les coûts de conception. Cette approche permet d'optimiser les performances des cellules individuelles, tant supérieure qu'inférieure, pour atteindre des niveaux de rendement plus élevés.

Silvaco Atlas (Atlas User Manual, 2019) est l'un des divers logiciels incorporant cet objectif et utilise pour réaliser le modèle ultrafin en fonction des données expérimentales et analyser le comportement des dispositifs optiques et électriques sous différentes contraintes. Cependant, Il doit inclure de nombreux processus physiques afin de calculer les caractéristiques requises. En utilisant le modèle de diffusion-dérive pour modéliser le transport des porteurs de charge dans le dispositif dans des conditions de lumière, de spectre d'onde et de polarisation. Donc, il s'agit d'un simulateur physique bidimensionnel où ça peut être inclus tous les phénomènes physiques possibles tels que l'impact de la taille des grains, le type et la densité des défauts, de différent spectre d'onde comme sources d'éclairage (irradiance), les configurations et les constituants des matériaux, ainsi que le taux de fraction dans tous les matériaux composites.

En effet, les cellules solaires à base de silicium atteignent des rendements de 15% et même plus, mais leur cher coût de production et leur poids élevé sont des entraves à leur utilisation à grande échelle. Le photovoltaïque organique ainsi que les kēsterites peuvent être des alternatives importantes pour résoudre considérablement ces défis, Néanmoins, les rendements actuels des cellules organiques sont encore faibles pour que cette filière soit considérée comme viable.

Afin d'augmenter le rendement, la création d'une structure multicouche planaire comprenant l'équivalent de deux cellules photovoltaïques de gaps différents accord l'obtention d'un spectre d'absorption photonique plus large. Habituellement, La cellule comprenant le matériau semi-conducteur à gap plus élevé est placée en première position vis-à-vis la lumière afin de réduire l'énergie perdue par les paires électron-trou lors de leur relaxation dans les niveaux d'énergie inférieurs.

Cette partie du travail se concentre sur l'analyse des résultats obtenus et la discussion des principales conclusions dans le contexte des cellules solaires en tandem à base de pérovskite/kësterite. D'abord, une cellule solaire supérieure (top) en pérovskite sera explorée en choisissant un matériau en pérovskite comme absorbeur. L'absorbeur est premièrement sans plomb à base l'Iodure d'Etain et de Formamidinium dopé par Bromure (Br-FASnI₃) puis avec plomb celui de l'Iodure de Plomb de Methylammonium (MAPbI₃). Par la suite, la cellule inférieure (Bottom) à base de kësterite (Cu₂ZnSnS₄), un matériau émergeant du principe technologique de Cuivre Indium Germanium Selenide (CIGS) est aussi étudié. La structure Tandem est ensuite réalisée en combinant les deux cellules. Un code Matlab sera nécessaire afin de visualiser les performances de la structure tandem

III.2 Modélisation de transport à travers l'hétérojonction

III.2.1 Le transport de porteurs

Le transport des porteurs à travers l'hétérojonction ETL/Pérovskite (ETL/Kësterite) est régi par la physique de l'émission thermoïonique, tandis que l'interface Pérovskite/HTL (Kësterite/HTL) suit un transport de dérive-diffusion. Les couches d'or (Au) et de SnO₂ ainsi que (Au) et le CdS produisent des contacts Schottky. Les deux principaux mécanismes de transport de dérive-diffusion obéissent aux équations suivantes :

En cas de dérive, le mouvement des charges est induit par un champ électrique externe qui contraint les porteurs de charge à se déplacer avec une certaine vitesse. Ce déplacement entraîne un courant appelé courant de dérive (d'entraînement), dont les formules sont les suivantes :

$$\begin{cases} J_{p,derive} = e\mu_p p E \\ J_{n,derive} = e\mu_n n E \end{cases} \quad \text{III.1}$$

μ_p et μ_n représentent respectivement les mobilités des trous et des électrons. E est le champ électrique. p et n correspondent aux densités des trous libres et des électrons libres, e représente la charge élémentaire. La densité totale de courant est obtenue en sommant les courants des électrons et des trous :

$$J_{derive} = e(n\mu_n + p\mu_p)E \quad \text{III.2}$$

La conductivité et son inverse, résistivité, sont des paramètres importants et sont évalués depuis les mobilités des porteurs ainsi que leurs concentrations :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)} \quad \text{III.3}$$

En cas de diffusion, le deuxième mécanisme de transport se manifeste en plus du courant de l'entraînement. Il est celui de diffusion des porteurs qui résulte du gradient de concentration. Selon la loi de Fick, le mouvement des porteurs d'une région fortement dopée vers une région faiblement dopée entraîne un courant de diffusion, qui peut être décrit par les équations suivantes :

$$\begin{cases} J_p = -eD_p \frac{dp}{dx} \\ J_n = eD_n \frac{dn}{dx} \end{cases} \quad \text{III.4}$$

D_p et D_n sont les constants de diffusion pour les trous et les électrons respectivement. Alors que la mobilité traduit le mouvement des porteurs sous l'action d'un champ électrique, le constant de diffusion quantifie la mesure dans laquelle les porteurs se diffusent. Ces constants sont liés par la relation d'Einstein :

$$D_{n,p} = \frac{KT}{q} \mu_{n,p}, \text{ avec } q \text{ la charge Coulombien.}$$

La densité totale de courant est la somme des courants de dérive et de diffusion. Par exemple, pour une couche fortement dopée de type n, le courant peut être exprimé comme suit :

$$J_p = q\mu_p p E + qD_p \frac{dp}{dx} \quad \text{III.5}$$

Sa variation dans la structure est :

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = G - \frac{1}{\tau_p} (n - n_0) \quad \text{III.6}$$

n_0 représente la concentration des porteurs minoritaires à l'équilibre. G est le taux de génération, et τ_p est la durée de vie des trous dans le niveau de piège. Les états de défauts présents dans différents matériaux ainsi que les effets de la recombinaison de surface sont considérés.

III.2.2 Recombinaison et génération

La génération des porteurs est un processus au cours duquel des électrons et des trous sont créés, tandis que la recombinaison est le processus inverse au cours duquel ces porteurs de charges sont annihilés. À l'équilibre thermique, les concentrations d'électrons et de trous ne dépendent pas du temps d'où les deux taux (génération et recombinaison) sont les mêmes.

III.2.2.a. Génération

Sous l'excitation externe du semi-conducteur, telle qu'un flux lumineux ou des champs électriques élevés (comme dans les régions de charge d'espace), cela conduit à la génération de paires électron-trou supplémentaires, appelées porteurs en excès.

III.2.2.b. Les Modèles physiques de recombinaison

Pour les mécanismes de recombinaison en volume, le modèle de recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) et le modèle Auger sont activés. Le modèle SRH est un processus de recombinaison assisté par pièges profonds causés par des impuretés et peut simuler le courant de fuite existant dû à la génération thermique L'expression de la recombinaison Shockley-Read-Hall peut être définie comme suit : (Boukourt N. , 2020) (Boukourt, et al., 2022) (Atlas User's Manual, 2020)

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_{ie}^2}{\tau_p \left[n + n_{ie} \exp\left(\frac{E_{TRAP}}{KT_L}\right) \right] + \tau_n \left[p + n_{ie} \exp\left(\frac{-E_{TRAP}}{KT_L}\right) \right]} \quad \text{III.7}$$

Où, τ_n et τ_p sont les durées de vie des électrons et des trous dans les niveaux de piège respectifs, E_{TRAP} est l'énergie du piège (0 eV, valeur par défaut). n_{ie} est la concentration intrinsèque effective, et T_L est la température du réseau.

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_n^i} + \frac{d_i}{A_i} s.n \\ \frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_p^i} + \frac{d_i}{A_i} s.p \end{cases} \quad \text{III.8}$$

Où τ_n^i et τ_p^i représentent les durées de vie globales des électrons et des trous au nœud i , respectivement. Les paramètres d_i et A_i correspondent à la longueur et à la surface de l'interface pour le nœud i . R_{SRH} augmente avec la vitesse de recombinaison surfacique incrémentale. Les valeurs $s.n$ et $s.p$ désignent respectivement les vitesses de recombinaison des électrons et des trous.

La faible efficacité de collecte des photo-porteurs est due à la recombinaison des porteurs, ce qui entraîne une diminution de la densité de courant de court-circuit. La densité de courant de saturation à l'obscurité (J_0) augmente également avec l'augmentation de la vitesse de recombinaison surfacique (SRV), entraînant ainsi une diminution de V_{oc} . Selon la formule suivante, l'efficacité diminue également avec l'augmentation de SRV.

$$J_0 \cong \frac{qn_i^2}{N_A} s.p \quad \text{III.9}$$

Pour une jonction pn sous illumination, les caractéristiques telles que la densité de courant à court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et l'efficacité (Eff) sont données comme suit :

$$\begin{cases} J_{sc} = J_0 \left[\exp\left(\frac{qv}{nKT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \\ V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln\left(1 + \frac{J_{ph}}{J_0}\right) \\ Eff = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{mp}V_{mp}}{P_{in}} = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_{in}} \end{cases} \quad \text{III.10}$$

Où J_{ph} est la densité de photo-courant, J_0 est la densité de courant de saturation, P_{max} est la puissance de sortie maximale et P_{in} est la puissance lumineuse incidente (un soleil : $P_{in} = 1000\text{W}/\text{m}^2$). (Boukourt N. , 2020) (Atlas User's Manual, 2020).

En cas de couches fortement dopées, la recombinaison Auger (AUGER) est également invoquée dans la simulation. La recombinaison Auger est nécessaire pour permettre l'échange entre les porteurs chargés dans les régions à haute densité de porteurs, où la durée de vie des porteurs est réduite en conséquence. (Boukourt N. , 2020) (Atlas User's Manual, 2020).

$$R_{Auger} = (c_n(T_L)N + c_p(T_L)P)(np - n_0p_0) \quad \text{III.11}$$

Où $c_n(T_L)$ et $c_p(T_L)$ sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous, respectivement.

Le modèle de réduction de la bande interdite de Schenk (BGN) est également pris en compte dans le programme de simulation. Le BGN réduit légèrement la tension en circuit ouvert de la cellule (Ghannam & Abdulraheem, 2017). En raison de la structure ultra-mince de la cellule, il est crucial de prendre en compte les propriétés optiques de toutes les couches afin d'obtenir des résultats réalistes, car les multiples réflexions et absorptions internes peuvent entraîner une perte de photons.

Activer le modèle OPTR permet de tenir en compte la recombinaison radiative bande-bande, qui est applicable uniquement aux matériaux à gap direct.

La recombinaison de Langevin est nécessaire dans les matériaux pérovskite (organiques) pour permettre l'échange entre les porteurs chargés et les excitons singlet et triplet, comme décrit par les équations suivantes :

$$\begin{cases} R_{L_{n,p}} = r_L(x, y, z)(np - NI_L^2) \\ r_L(x, y, z) = \frac{q(\mu_n(E) + \mu_p(E))}{\epsilon_r \epsilon_0} \end{cases} \quad \text{III.12}$$

Si le paramètre NI_L est vrai alors $NI_L=n_i$ et R_L est un modèle de génération-recombinaison, si le paramètre NI_L est faux alors $NI_L=0$, alors R_L est juste un modèle de recombinaison.

Pour activer les équations de taux d'excitons singlet et triplet, on spécifie Singlet et Triplet dans l'instruction Model dans Silvaco.

III.2.3 Mobilité et contacts

Pour les deux porteurs, à savoir les électrons et les trous, le modèle de mobilité dépendante de la concentration (ConMOB) permet de relier la mobilité à faible champ à 300 K à la concentration d'impuretés.

La jonction formée entre le semi-conducteur k esterite p -CZTS et le contact arrière utilis e dans cette étude est de type Schottky. Par conséquent, lorsqu'un contact est établi entre le métal et le matériel absorbant de type p -semi-conducteur, et en raison de la faible densité de charge du matériel absorbant, les trous sont retir es de la surface du matériel. Le déplacement des trous depuis la surface du matériel crée des lacunes pour les électrons, ce qui conduit à l'établissement de la région d'appauvrissement dans le semi-conducteur.

Lorsque le semi-conducteur est amalgam e avec le contact métallique, une jonction est formée entre les deux. Cette formation de jonction est de deux caractères et dépend du type bande interdite des semi-conducteurs ainsi que des paramètres de simulation, de l'affinité électronique et de la fonction de travail du métal, qui sont r epertori es dans le tableau III.1 et le tableau III.2.

- La jonction Schottky $\chi_{\text{absorbeur}} + E_g >$ fonction de travail du métal
- Jonction ohmique $\chi_{\text{absorbeur}} + E_g <$ fonction de travail du métal

Les matériaux utilisés pour la structure du tandem proposée sont regroupés avec leurs propriétés électroniques dans le tableau III.1. Les pièges présents dans ces matériaux ainsi qu'à l'interface sont pris en compte et répertoriés dans le tableau III.2.

| Matériau | MAPbI ₃ | SnO ₂ | TiO ₂ | C ₆₀ | Cu ₂ O | Spiro-OmedTad | CZTS | AlZnO | CdS | Br-FASnI ₃ |
|---|---|--|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------|--------------------------|--|
| Epaisseur(μm) | 0.65 | 0.105 | 0.105 | 0.105 | 0.05 | 0.05 | 2 | 0.3 | 0.05 | 0.65 |
| Eg (eV) | 1.65 | 3.60 | 3.50 | 1.70 | 2.10 | 2.90 | 1.50 | 3.37 | 2.48 | 1.63 |
| Affinité χ (eV) | 3.93 | 4.50 | 4.90 | 4.50 | 3.20 | 2.20 | 4.50 | 4.60 | 4.50 | 3.76 |
| μ _n (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) | 50 | 100 | 300 | 0.01 | 200 | 3 | 60 | 200 | 100 | 50 |
| μ _p (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) | 50 | 25 | 10 | 0.01 | 100 | 0.0021 | 20 | 50 | 25 | 25 |
| N _c (cm ⁻³) | 2.5e20 | 1.8e18 | 3.7e18 | 1.8e18 | 2.43e19 | 0.0026 | 2.2e18 | 2.2e18 | 2.2e18 | 1e18 |
| N _v (cm ⁻³) | 2.5e20 | 1.8e19 | 9.1e17 | 1.8e19 | 1.34e19 | 2.5e20 | 1.8e19 | 1.8e19 | 1.8e19 | 1e18 |
| ε _r | 6.5 | 9 | 9.5 | 9 | 7.6 | 2.5e20 | 10 | 9 | 10 | 8.2 |
| V _{nsat} (cm/s) | 1e7 | 1e7 | 2.6e7 | 1e7 | 5e-9 | | 1e7 | 2.63e7 | 2.63e7 | 0.72 |
| τ _{n0} (ns) | | 1 | 1 | 1 | | | 5e-9 | | 1e-7 | |
| V _{psat} (cm/s) | 1e7 | 1e7 | 3.5e7 | 1e7 | 5e-9 | | 1e7 | 1.3e7 | 1.3e7 | 0.72 |
| τ _{p0} (ns) | | 1 | 1 | 1 | | | 5e-9 | | 1e-7 | |
| Références | (Qirong, et al., 2022) (Chen, et al., 2019) | (Chen, et al., 2019) (Singh, Agarwal, & Agarwal, 2020) | (Singh, Agarwal, & Agarwal, 2020) | (Qirong, et al., 2022) | (Singh, Agarwal, & Agarwal, 2020) | (Abdelaziz, Zekry, Shaker, & Abouelatta, 2020) | (Rana, Islam, & Julkarnain, 2021) | (Boukott N., 2020) | (Za' abar, et al., 2021) | (Lee S. , et al., 2017), (Abdelaziz, Zekry, Shaker, & Abouelatta, 2020), (Herrera & Pal, 2022) |

Tableau III-1: Paramètres de base et propriétés électroniques des matériaux inclus dans l'étude de la cellule solaire supérieure en pérovskite et de la cellule solaire inférieure en késterite.

| Propriétés des pièges | MAPbI ₃ | Br-FASnI ₃ | Cu ₂ O | SnO ₂ |
|---|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Type de piège | Accepteur | Neutre, accepteur | Donneur | Accepteur |
| L'énergie (eV) | 0.62, 0.76 | 0.65, 0.7 | 0.45 | 0.6 |
| Densité (cm ⁻³) | 5e14, 9.5e14 | | 5e14 | 3.6e13 |
| Section transversale de capture d'électrons σ_n (cm ²) | 5.2e-14, 2.5e-14 | (2, 4.54) e-14 | 1e-14 | 5.4e-11 |
| Section transversale de capture des trous σ_p (cm ²) | 5.2e-15, 2.5e-15 | (2,4.54) e -14 | 1e-15 | 5.4e-13 |
| Références | (Heo, Seo, Lee, & al, 2017) | (Herrera & Pal, 2022) | (Singh, Agarwal, & Agarwal, 2020) | (Singh, Agarwal, & Agarwal, 2020) |

Tableau III-2: Paramètres de pièges de chaque matériau et ceux de l'interface.

III.3 La cellule solaire supérieur (pérovskite)

III.3.1 L'Iodure d'Étain et de Formamidinium dopé par Bromure (Br- FASnI₃)

Avec l'intérêt croissant pour les matériaux à base d'halogénure de plomb, le développement de ces cellules solaires (PSC) a connu une accélération rapide, atteignant un rendement de conversion électrique (PCE) de 22.1% (Lee S. , et al., 2017). Néanmoins, la problématique de la toxicité du plomb demeure non résolue et limite la commercialisation pratique des PSC à base de plomb. À cet égard, de nombreux chercheurs ont suggéré l'utilisation de métaux alternatifs moins toxiques tels que Sn, Bi, Ge et Sb (Ogomi, et al., 2014) (arikesh, et al., 2016). Malgré les efforts considérables déployés au cours des dernières années pour développer des PSC efficaces sans plomb, seul le Sn peut être considéré comme un candidat prometteur en raison de ses performances de dispositif ainsi que de ses propriétés optiques et électriques (Noel, et al., 2014) (Ogomi, et al., 2014) (Stoumpos, 2013) Cependant, l'instabilité de Sn²⁺ lors de l'exposition à l'air, qui entraîne un dopage indésirable de type *p* dans la couche pérovskite, reste un sujet de préoccupation.

Dernièrement, les pérovskites d'Iodure d'Étain et de Formamidinium (CH(NH₂)₂SnI₃, FASnI₃) ont été intensivement explorées dans les PSC sans Plomb, en raison de leur meilleure stabilité et de leur énergie de formation plus élevée des lacunes de Sn que MASnI₃ (Wang F. M., 2016) (Shi, et al., 2017). Ces pérovskites ont atteint un PCE de 7.14 % (KE, et al., 2017) ou 9% (Shao, et al., 2018) en utilisant une structure de dispositif normale ou inversée (*n-i-p* ou *p-i-n*),

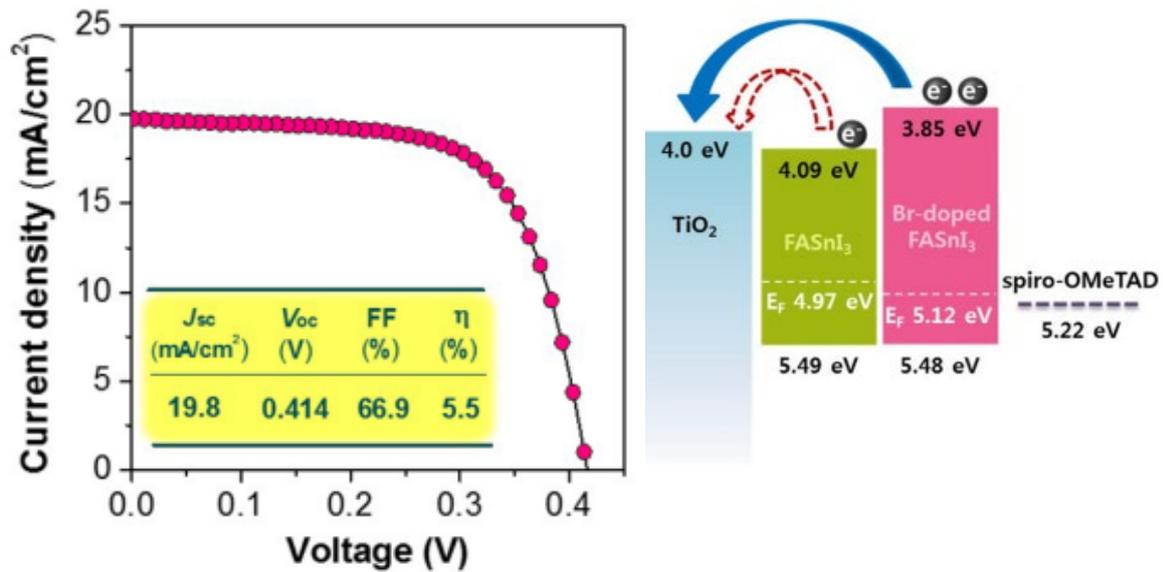
respectivement. De plus, la stabilité à long terme (plus de 100 jours) du dispositif à base de FASnI_3 contre l'exposition à l'air grâce à une simple encapsulation est encourageante. Cette amélioration de performance et de stabilité est fournie par l'additif bénéfique de SnF_2 qui a été adopté comme agent réducteur.

Dans le cas de MA (ou FA) $\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$, la gestion chimique avec des ions Br a non seulement modifié la structure cristalline de tétragonale à cubique en remplaçant directement Iodine I par Br dans le réseau, mais a également contrôlé leurs bandes interdites en fonction de la quantité de substitution de Br (Noh, 2013) (Eperon, 2014). De plus, une composition spécifique des pérovskites aux halogénures mixtes a entraîné une amélioration de la stabilité contre l'humidité comme un effet inattendu (Noh, 2013). Cette approche aux PSC à base de FASnI_3 a été étendue pour une plus grande efficacité et une meilleure stabilité (Lee S. , et al., 2017), ou l'introduction de Br dans le réseau de FASnI_3 avait un rôle impressionnant en changeant non seulement la structure cristalline mais en améliorant d'autres paramètres intrinsèques du matériau.

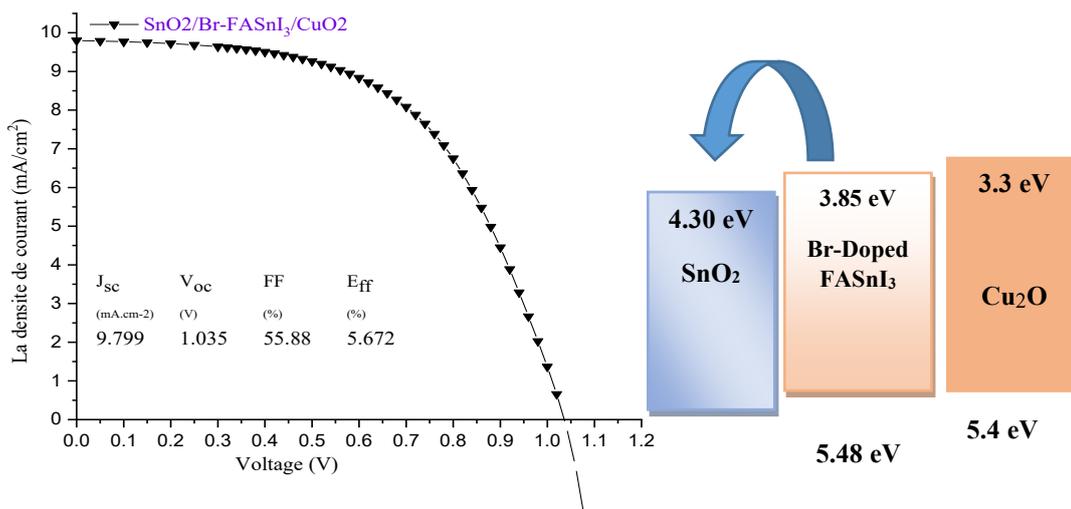
Pour un matériau FASnI_3 de 25 % en Br, la réduction la plus importante de la densité des porteurs implique une réduction significative du dopage p indésirable causé par l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} . La densité de porteurs ainsi réduite de $6.76 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à trois fois moins ($7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) diminue également le courant de fuite de la cellule (Lee S. , et al., 2017). Par conséquent, l'introduction de Br dans la position de l'halogénure limite considérablement la formation de lacunes de Sn dans la couche absorbante lors de la fabrication, et diminue la densité de porteurs du matériau de pérovskite et, à son tour, le courant d'obscurité du PSC, ce qui est étroitement lié à l'amélioration du FF des PCS.

De plus le temps de vie de Br- FASnI_3 est $\tau_{\text{avg}} = 0.72 \text{ ns}$ qui est moins court que celui de FASnI_3 (1.02 ns). Le largeur de gap est aussi influencé par ce dopant de 1.4 eV pour une teneur 0 à 1.63eV pour 25% de Br et 1.7 pour 33%. Le dopage de Br a aussi amélioré l'affinité de pérovskite FASnI_3 en augmentant le niveau de l'anergie de conduction E_C comme indique sur le tableau III.1 et sur la figure III.1.a

En prenant ce travail comme référence pour la première étape de cette étude, la structure considérée est organique/inorganique cellule solaire ($n-i-p$) $\text{SnO}_2/\text{Br- FASnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$. Le matériau semiconducteur SnO_2 est aussi dopé par Sb pour avoir une meilleure conversion de l'énergie. La caractéristique courant-tension de cette PSC est représenté sur la figure III.1, graphe b ainsi qu'un schéma de la structure.



a



b

Figure III.1 : Comparaison des performances de PSC à base de FASnI₃ : a\ résultats expérimentaux (Lee S. , et al., 2017) et b\ résultat de simulation physique de la structure par Silvaco.

Depuis la figure III.1.b, Malgré la différence de courant J_{sc} et de tension V_{oc} , l'efficacité est pratiquement la même par rapport à celle de Lee (Lee S. , et al., 2017) présentée sur la figure III.1.a. Cela indique implicitement que la simulation bidimensionnelle sous Atlas est quasi proche des résultats expérimentaux.

Bien que les dispositifs planaires à base de formamidinium (FA) soient meilleurs que ceux à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) /Spiro-OMeTAD en raison d'une meilleure stabilité thermique de FA (il est prévu qu'un dispositif planaire FAPbI₃/PTAA peut avoir une durée de vie de plus de 3 ans à température ambiante si une baisse de 50 % de la puissance de sortie peut être tolérée (Kim, et al., 2017)). Les cellules solaires à base de MAPbI₃ permettent d'aboutir des rendements plus importants, ce qui a attiré grandement l'intérêt du secteur industriel.

III.3.2 Le Iodure de Plomb de Methylammonium (MAPbI₃)

Dans la structure de la cellule, chaque couche influence directement les caractéristiques de sortie. Dans ce but, explorer leurs rôles est une étape nécessaire pour une meilleure optimisation.

III.3.2.a. L'effet du type de matériau de la couche ETL

En effet, malgré les excellentes propriétés du matériau TiO₂ telle que sa faible résistance, sa grande stabilité chimique et thermique, sa haute transmittance optique, ainsi qu'il est de type *n* et son gap d'environ 3.3 eV, encore en tant qu'un semi-conducteur non toxique, dans ce cas d'étude, le matériau SnO₂ utilisé comme couche de transport des électrons (ETL) présente de meilleures performances par rapport à celles du TiO₂ et C₆₀ comme illustré sur la figure III. 2 et le tableau III.3.

Vue que le SnO₂ non dopé est un matériau semi-conducteur de type *n* à large bande interdite et à haute transmittance, et dont les propriétés électriques dépendent de manière critique de ses défauts intrinsèques (interstitiels (S_{in}) ou lacunes O (V_O)) (Mrabet, Boukhachem, Amlouk, & Manoubi, 2016). Toutefois, pour les cellules solaires, il faut maximiser la conductivité sans altérer la transmission, tout en diminuant les pertes d'énergie. Pour cet objectif, on a choisi SnO₂ dopé par Sb⁵⁺ (Bai, et al., 2016) (Chen, et al., 2019).

Dans les dispositifs PSC, le dopage du SnO₂ peut améliorer la conductivité, induire un décalage vers le haut du niveau de Fermi de SnO₂, ce qui a facilité l'injection et le transfert d'électrons de la bande de conduction du matériau pérovskite vers le SnO₂ (ETL), entraînant une réduction de recombinaison de la charge et donc amélioration de Eff (PCE) de ces dispositifs, comme ça peut être observé sur la figure III.2.a et les résultats regroupés dans le tableau III.3. La figure schématique III.2.b reflète les niveaux de bandes de conduction des matériaux (TiO₂, SnO₂, C₆₀) vis-à-vis celle de pérovskite.

a

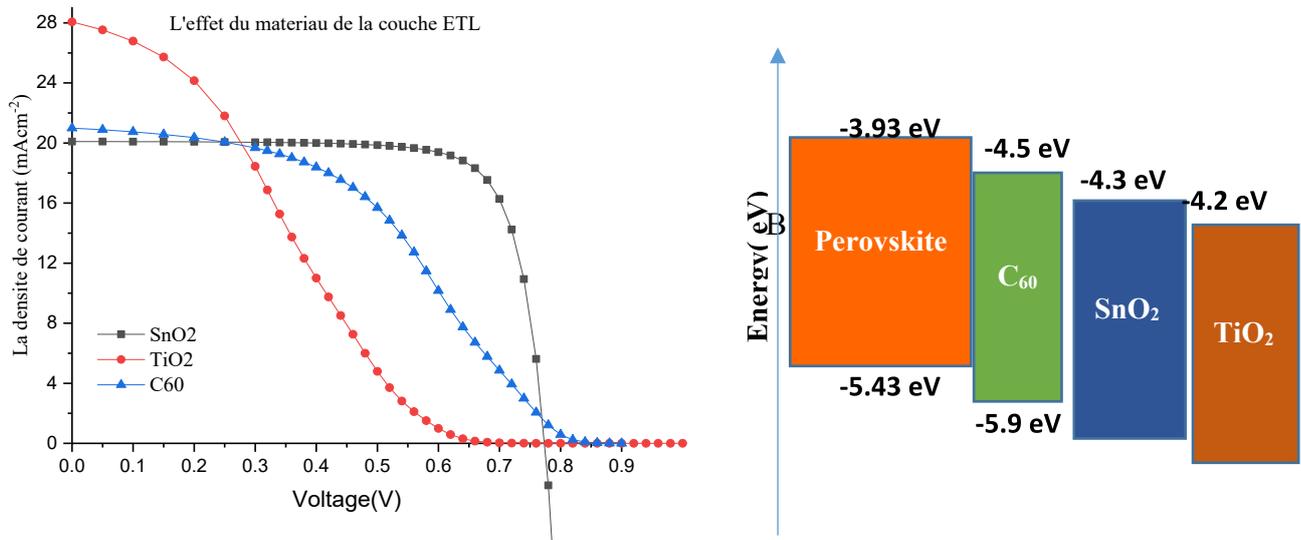


Figure III.2: l'effet de type de matériau de la couche ETL sur les performances de la cellule solaire pérovskite a épaisseur 0.35µm et Cu₂O comme couche HTL

| Paramètres de sortie | J _{sc} (mAcm ⁻²) | V _{oc} (V) | FF (%) | E _{ff} (%) |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------|--------|---------------------|
| SnO ₂ | 20.10 | 0.773 | 77.81 | 12.09 |
| TiO ₂ | 28.06 | 0.859V | 22.94 | 5.53 |
| C ₆₀ | 20.99 | 0.90 | 41.68 | 7.87 |

Tableau III-3: l'effet de type de matériau de la couche ETL sur les performances de la cellule solaire pérovskite a épaisseur 0.35µm et Cu₂O comme couche HTL.

Le matériau C₆₀ organique, peut avoir un impact extraordinaire sur les performances des cellules solaires planaires à base de pérovskite. Il a des niveaux d'énergie LUMO élevés et réglables, qui correspondent bien à la bande d'énergie de la pérovskite et peuvent être préparés dans des solvants et ne réagit pas avec la pérovskite. Il améliore l'extraction de la charge électrique, ce qui augmente l'efficacité et la stabilité au même temps (Qirong, et al., 2022)

Malgré les impressionnantes propriétés optoélectroniques de TiO₂ et de C₆₀, Néanmoins, leurs largeurs de gap sont inférieures à celui de SnO₂ dope par le Sb, et donc leurs valeurs de rendement de conversion est considérablement inférieures à celle de SnO₂ comme le montre le tableau III.3. Les valeurs maximales de courant et tension (I_m et V_m) de C₆₀ sont très faibles comparées à ceux des deux autres HTLs, Le TiO₂ marque un meilleur I_m mais revanche son V_m

est il plus faible. Il est possible d'observer directement ces constatations d'après la surface limitée par I_m et V_m .

III.3.2.b. L'effet de l'épaisseur de la couche absorbante

Les défis principaux dans la fabrication des cellules solaires sont de concevoir ceux de très efficaces et rentables en utilisant une couche absorbante très fin. Étant donné que l'épaisseur de l'absorbant a un impact significatif sur l'exaction photogénérées et l'extraction des porteurs de charge, c'est une option importante pour la structuration des cellules solaires (Rahman M., 2021) Pour étudier l'effet de la couche absorbante sur les paramètres de performance du dispositif (J_{SC} , V_{oc} , FF et E_{ff}), l'épaisseur de la couche absorbante a été modifiée de 0,35 à 1.0 μm et illustrée à la figure III.3.

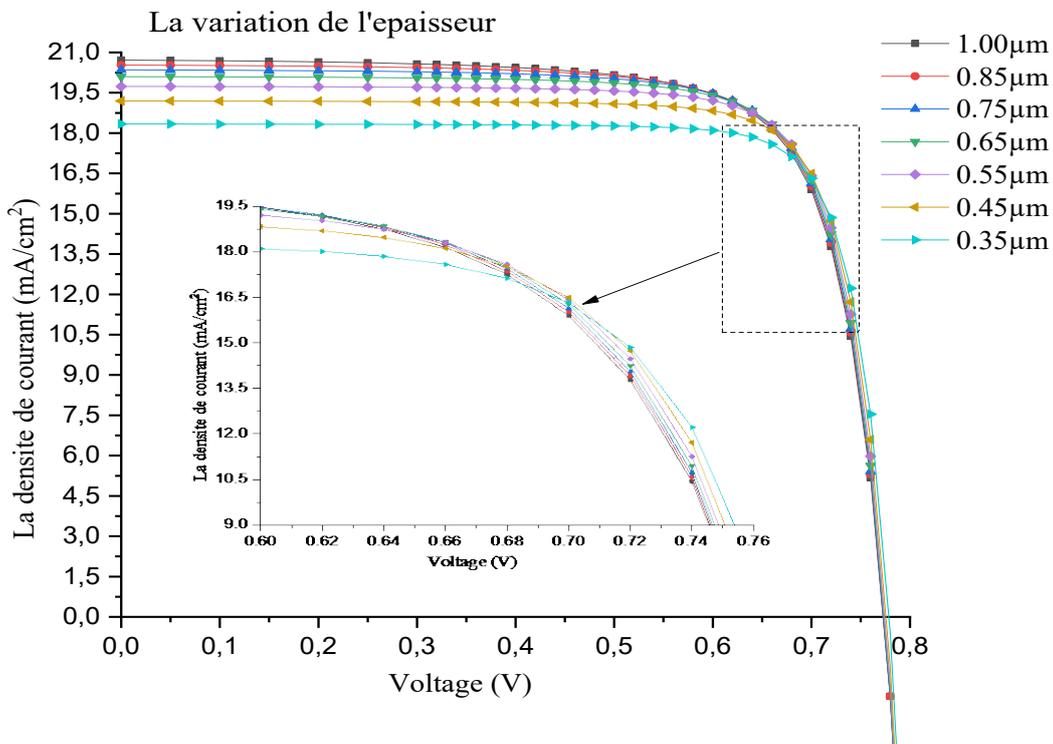


Figure III.3: Impact de l'épaisseur de la couche absorbante (MAPbI_3) sur la caractéristique I-V de la cellule solaire ($\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$)

Ces courbes ont révélé que le J_{SC} augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Pérovskite, mais la tendance de V_{oc} est plutôt de diminuer mais très lentement. En revanche, le FF diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Comme le E_{ff} est proportionnel à $J_{SC} \times V_{oc}$, il suit presque la tendance de J_{SC} avec l'épaisseur ainsi illustre sur le tableau III.4.

| Epaisseur de l'absorbant MAPbI ₃ (μm) | 1.0 | 0.85 | 0.75 | 0.65 | 0.55 | 0.45 | 0.35 |
|--|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| J _{SC} (mA/cm ²) | 20.71 | 20.53 | 20.350 | 20.09 | 19.73 | 19.19 | 18.33 |
| V _{oc} (V) | 0.772 | 0.772 | 0.772 | 0.773 | 0.773 | 0.775 | 0.778 |
| FF (%) | 74.93 | 75.84 | 76.71 | 77.81 | 79.10 | 80.29 | 81.56 |
| E _{ff} (%) | 11.99 | 12.03 | 12.06 | 12.09 | 12.07 | 11.95 | 11.64 |

Tableau III-4 : l'effet de l'épaisseur de la couche absorbante (MAPbI₃) sur la caractéristique I-V de la cellule solaire (SnO₂/MAPbI₃/Cu₂O).

Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante, le nombre de photons absorbés augmente et, par conséquent, davantage de paires électron-trou sont générées. De plus, la réponse spectrale de la couche absorbante augmente avec l'augmentation de l'épaisseur (Bouarissa, Gueddin, Bouarissa, & Maghraoui-Meherezi, 2021). Ainsi, le J_{SC} et enfin le E_{ff} amélioré pour un absorbant plus épais.

D'autre part, la couche d'appauvrissement (ZEC) devient très proche du contact arrière quand l'épaisseur de l'absorbant est réduite, et plus d'électrons y sont collectés et recombinaison. Comme un résultat, moins d'électrons participant au processus de génération, résultant dans un facteur de forme et une efficacité de conversion de puissance inférieure. (Rana, Islam, & Julkarnain, 2021).

En outre, si l'épaisseur de l'absorbant est si grande. La distance parcourue par les électrons photogénérées afin d'atteindre les couches sélectives de transport à électrons est si grande que les électrons peuvent être perdus par recombinaison et donc une diminution de V_{oc} et par conséquent le FF et E_{ff}. Donc, comme ça peut être observé depuis le tableau III.4 que l'épaisseur souhaitable pour des meilleures caractéristiques, est optimisée à 0.65 μm.

Pour mieux explorer la cellule solaire pérovskite sous étude, la couche HTL est aussi investie afin d'avoir des performances supérieures.

III.3.2.c. L'effet du type de matériau de la couche (HTL)

Le type de matériau de la couche HTL sélective des trous, qui bloque les électrons, a un impact remarquable sur les performances des cellules photovoltaïques à base de pérovskite. Ces performances sont fortement liées aux propriétés intrinsèques des matériaux optoélectroniques,

telles que l'affinité, le gap, la permittivité, etc..., ainsi qu'à leurs réactions à la lumière (Absorption, transmission et réfraction) signalées dans les simulations à travers les fichiers de réfraction et d'extinction *.nk.

En fait, le Spiro-OMeTAD (un matériau organique) est généralement utilisé comme HTL dans les PSC à haute efficacité. Cependant, l'utilisation du Spiro-OMeTAD impose des débats en termes de coût, d'efficacité, de durabilité et de corrosion lorsqu'il est exposé à l'air ou à l'humidité. Comme pristine Spiro-OMeTAD a une faible conductivité électrique ce qui nécessite souvent des additifs pour augmenter sa conductivité et la densité des porteurs accepteurs (Herrera & Pal, 2022). Néanmoins, ces additifs attaquent la pérovskite et réduit sa stabilité. Pour surmonter ces problèmes, des matériaux inorganiques (exp : Cu_2O) sont avantageux en raison de leur synthèse facile, stabilité élevée, faible coût et propriétés électrique adéquate.

Pour progresser les matériaux HTL, les matériaux inorganiques de type *p* ont été excessivement explorés, de plus, pour leurs grand mobilité des porteurs. L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est naturellement de type de conductivité-*p*, il a une importante mobilité de $200 \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$ et une grande longueur de diffusion des porteurs allant jusqu'à plusieurs micromètres qui lui rend adaptative pour la structure *p-i-n*.

Ainsi utilisé comme HTL dans la cellule photovoltaïque, ce matériau présente de meilleures performances que celui à base de Spiro-OMeTAD comme le présente la figure III.4 et aussi le tableau III.5.

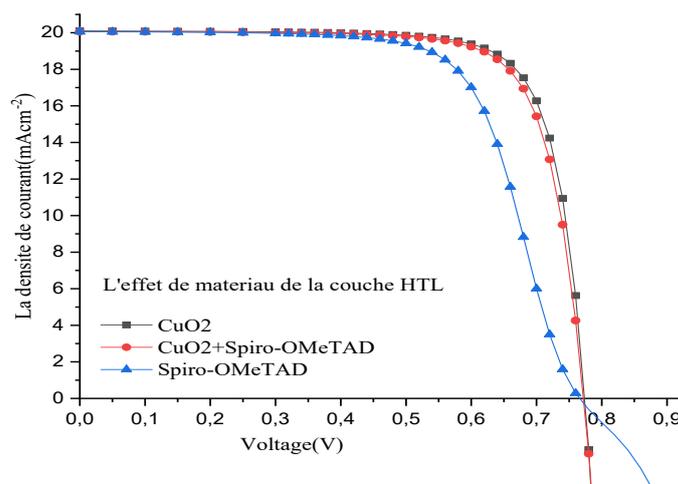


Figure III.4: L'effet de type de matériau de la couche HTL sur la caractéristique I-V de la cellule solaire ($\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{HTL}$).

| Les matériaux HTL | Spiro-OMeTad | Cu ₂ O | Spiro-OMeTad +Cu ₂ O |
|---------------------------------------|--------------|-------------------|---------------------------------|
| J _{sc} (mAcm ⁻²) | 20.05 | 20.10 | 20.06 |
| V _{oc} (V) | 0.766 | 0.773 | 0.771 |
| FF (%) | 67.60 | 77.81 | 76.67 |
| E _{ff} (%) | 10.39 | 12.09 | 11.87 |

Tableau III-5: les performances de la cellule solaire (SnO₂/MAPbI₃/HTL) en fonction du type de matériau de la couche HTL.

Comparé Spiro-OMeTad a Cu₂O du point de vue propriétés électroniques, la mobilité de Spiro-OMeTad est la seule à être si faible (appart la stabilité thermique), autrement les propriétés de Spiro-OMeTad reste attirantes

III.3.2.d. L'effet du type de spectre et la vitesse de recombinaison surfacique

Puisque la vitesse de recombinaison surfacique est généralement un paramètre d'un grand intérêt dans la modélisation physique, afin de traduire les phénomènes réels dans le dispositif. En introduisant les vitesses de recombinaison surfacique aux niveaux des deux extrémités de structure (y = 0 et y = y max (l'épaisseur totale de la cellule)), S.n=1e7 et S.p=1e7, l'efficacité ainsi que le facteur de forme de la cellule pérovskite a amélioré considérablement à cause de l'amélioration de V_{oc} comme le prouve la relation III.10 et traduit par la figure III.5 et le tableau III.6.

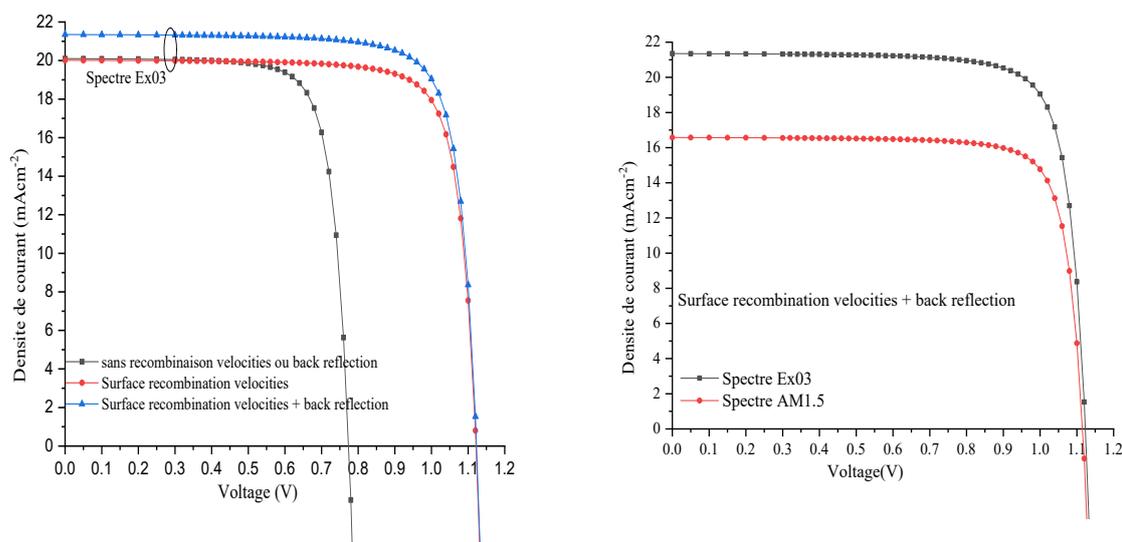


Figure III.5 : L'effet du type de spectre d'irradiation, d'inclusion de la vitesse de recombinaison surfacique sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire pérovskite. A gauche du au spectre de l'exemple 03 Silvaco-Solar et à droite comparaison des caractéristiques J-V due au spectre AM1.5 et spectre exemple -03 dans les mêmes conditions.

| Performances | Sans (Sn&S.P)&Back réflexion | Spectre Silvaco-Solar Exp03 (Sn&S.P) | Spectre Silvaco-Solar Exp03 (Sn&S.P)&Back réflexion | Spectre AM1.5 (Sn&S.P)&Back réflexion |
|---------------------|------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------------|
| $J_{sc}(mAcm^{-2})$ | 20.10 | 20.013 | 21.35 | 16.75 |
| V_{oc} (V) | 0.773 | 1.12 | 1.12 | 1.11 |
| FF(%) | 77.81 | 79.95 | 80.45 | 80.63 |
| E_{ff} (%) | 12.09 | 13.88 | 13.08 | 14.89 |

Tableau III-6 : Le type de spectre d'irradiation (intensité) et l'inclusion de la vitesse de recombinaison surfacique sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire pérovskite $SnO_2/MAPbI_3/Cu_2O$.

Le spectre d'irradiation dans les figures de III-1 à III-4, était celui de l'exemple 03 de la section solaires (Atlas User Manual, 2019). La figure III-5 montre que V_{oc} a remarquablement augmenté à cause de la prise en compte des vitesses de recombinaison surfacique aux interfaces de la cellule solaire. Par suite le facteur de forme ainsi que l'efficacité sont aussi améliorés. L'influence du spectre irradiant la cellule est aussi observer sur la figure III.5.

Ainsi représenter par la figure III.6, on peut voir que malgré l'intensité du spectre 03 qui est plus forte que celle de AM1.5 dans la bande d'onde (0.1-0.8 μm), le rendement est plus important dans le cas de AM1.5. Cela, peut être attribue au fait que l'énergie de rayonnement ne nécessite pas d'être aussi fort pour une meilleure récolte de électrons. Mais plutôt une énergie suffisante pour que les électrons peuvent êtres extraits de la bande valence vers celle de conduction sans y être forcer de subir le phénomène thermique. Quand l'instruction back.refl est activée, ça aide à améliorer l'efficacité de la collecte. Pour définir le nombre de réflexions résolues, le paramètre REFLECTS est égal au nombre (2). En générale, BACK.REFL doit être utilisé si la structure simulée est équivalente à la géométrie complète.

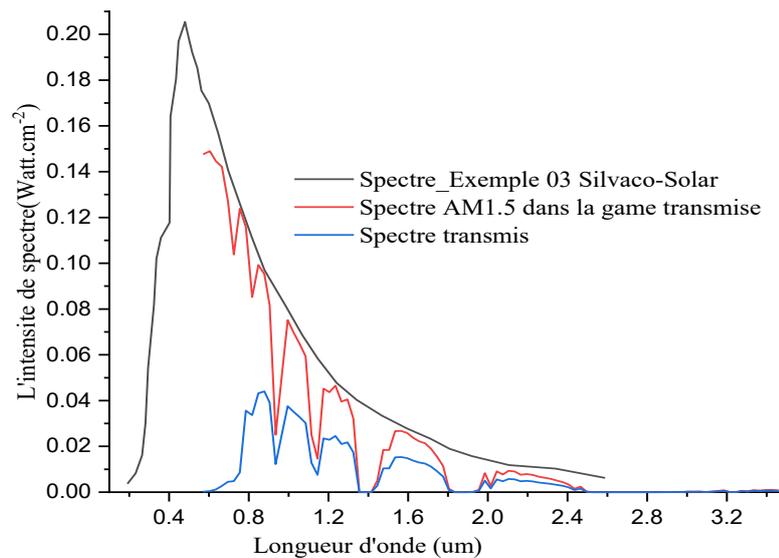


Figure III.6 : Le spectre AM1.5 et Spectre d'exemple 03 de Silvaco Atlas utilise pour rayonnement de la cellule solaire a $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$

Comme la cellule pérovskite dans ce cas de travail est destinée pour une construction d'un tandem, son absorption et sa transmission du spectre nécessite d'être explore de plus, et pour cela, on a changé l'épaisseur de la couche ETL (SnO_2) afin de récolter le mieux les électrons photogénérées. La figure suivante III.7 montre à quel point ce paramètre affecte les performances du dispositif.

Premièrement quand SnO_2 était de $0.105 \mu\text{m}$ et l'épaisseur de l'absorbeur (MAPbI_3) était de $0.65 \mu\text{m}$, sous le rayonnement AM1.5, $J_{sc}= 16.75 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc}=1.11 \text{ V}$, $FF=80.63 \%$ et $E_{ff}=14.89 \%$. Alors en réduisant l'épaisseur de la couche ETL, les performances ainsi montré sur la figure III.7 a et le tableau III.7 exprime l'impact de ce paramètre sur la valeur de la densité de courant J_{sc} et qui par suite affecte le facteur de forme ainsi que l'efficacité.

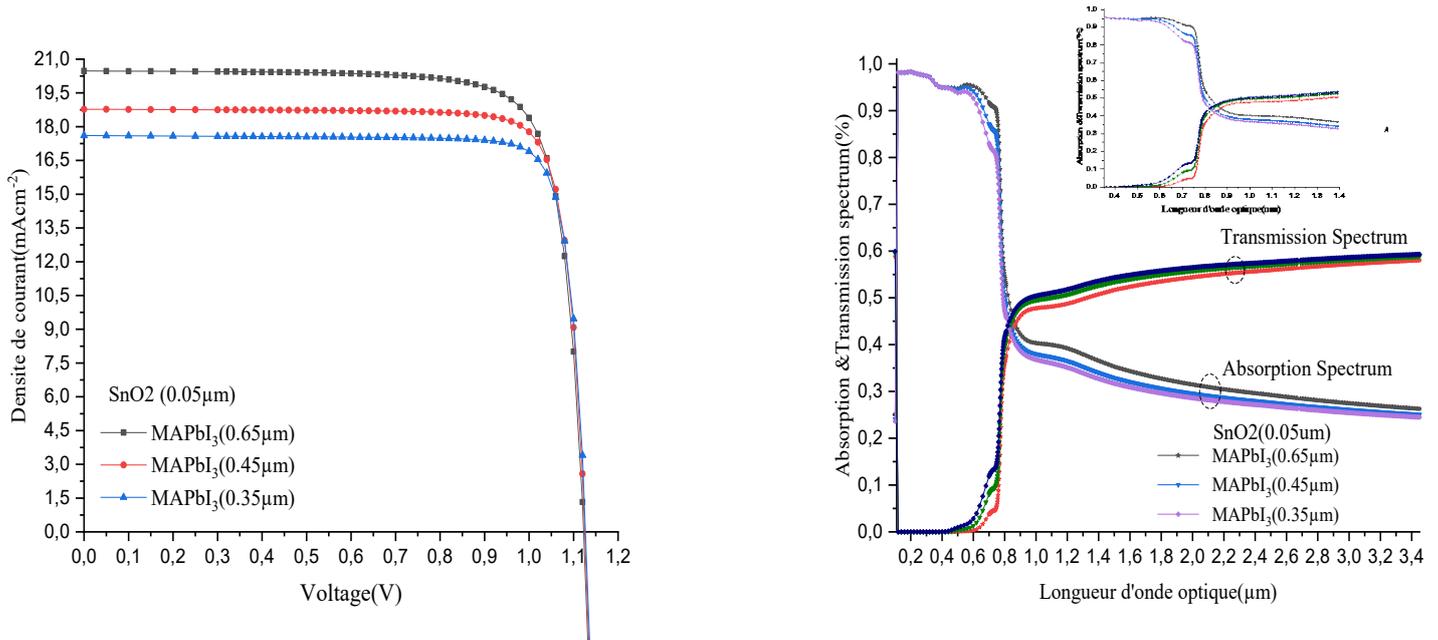


Figure III.7 : a/ L'influence de l'épaisseur de la couche ETL et celle de l'Absorbeur sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire pérovskite. b/ L'absorption et la transmission du pérovskite a différents épaisseurs.

| Performances sous AM1.5 | SnO ₂ (0.05 μm)/MAPbI ₃ (0.65 μm) | SnO ₂ (0.05 μm)/MAPbI ₃ (0.45 μm) | SnO ₂ (0.05 μm)/MAPbI ₃ (0.35 μm) |
|--|---|---|---|
| J _{sc} (mAcm^{-2}) | 20.47 | 18.77 | 17.60 |
| V _{oc} (V) | 1.122 | 1.124 | 1.126 |
| FF (%) | 80.84 | 84.15 | 85.19 |
| E _{ff} (%) | 18.49 | 17.76 | 16.89 |

Tableau III-7 : Le type de spectre d'irradiation (intensité) et l'inclusion de la vitesse de recombinaison surfacique sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire pérovskite.

L'effet de l'épaisseur de l'absorbeur a été réexaminé, dans ce cas et comme il est montré sur la dernière figure, l'épaisseur 0.65 μm est toujours la meilleure option offrant plus de possibilité à la génération des paires électrons-trous sans être altéré par la zone d'appauvrissement. La figure III.7 b représente le taux d'absorption et transmission de l'absorbant pour chaque épaisseur. Cette dernière illustre bien que le matériau MAPbI₃ absorbe pratiquement la majorité du spectre ayant une énergie supérieure ou égale à 1.54 eV (longueur d'onde de 0.8 μm) tel que soit son épaisseur. L'efficacité est remarquablement amplifiée due à la réduction de l'épaisseur d'ETL indiquant une bonne collection des électrons photogénérés directement à une distance près de l'absorbeur

III.4 La cellule solaire inférieur K esterite

Parmi les cellules solaires à base des k esterites, celle de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) occupe un intérêt considérable dans le domaine de la fabrication photovoltaïque en raison de ses propriétés électroniques et optiques captivantes, telle que son gap direct (1.4 -1.5 eV), son coefficient d'absorption élevé ($\alpha > 1\text{e}4 \text{ cm}^{-1}$) et d'autres propriétés déjà mentionnent dans le chapitre II.

C'est un bon candidat pour l'avenir du système énergétique mondial durable, permettant une production d'électricité rentable et écologique en raison de sa disponibilité et de l'absence d'éléments toxiques tels que le Cd, qui est très coûteux en plus (Mahajan, et al., 2018). La première cellule solaire CZTS a été signal e en 1997 avec un rendement de conversion de puissance (PCE) de 0.6 % (Katagiri, et al., 1997). En 2009, la fabrication des cellules CZTS a atteint un rendement de conversion de 6.7 % (Katagiri, et al., 2009). Puis, le record de l'efficacité continue à augmenter, mais lentement, avec un rapport d'efficacité de 10 % (Sun, et al., 2019). D'autre part, il convient de noter que les modèles théoriques prévoient des efficacités de conversion bien supérieure que celles expérimentale r alis es, avec une efficacité de conversion théorique de 23.72 % (Khattak Y. H., et al., 2018).

Pour cela, on est intéressé dans cette partie de travail à optimiser les caractéristiques de sortie de la cellule solaire à base de ces K esterites (CZTS) par le logiciel Silvaco (Atlas) et en se basant sur la modélisation physique bidimensionnelle. Les matériaux utilisés dans cette partie sont regroupés dans le tableau III.8

III.4.1 L'effet du type de matériau de substrat

Afin de propulser l'efficacité des cellules K esterite plus près de la limite théorique de Shockley-Quiesser d'ordre de 28%, plusieurs éléments et type de couches doivent être optimisés. Dans une structure de cellule solaire CZTS typique, le molybdène (Mo) est couramment utilisé comme matériau pour le contact arrière en raison .de son inertie chimique, de sa faible résistivité électrique et de sa grande stabilité à température  lev e.

| Matériaux & propriétés | <i>n</i> -FTO | <i>p</i> -MoSe ₂ | <i>p</i> -WSe ₂ | <i>p</i> -Cu ₂ ZnSnSe ₄ | <i>p</i> -Cu ₂ ZnGeS ₄ | ZnS |
|------------------------|--|-----------------------------|--------------------------------------|---|---|---|
| Épaisseur (μm) | 1 | 1 | 1 | Varie | Varie | 0.05 |
| E _g (eV) | 3.88 | 1.5 | 1.65 | 1.4 | 2.1 | 3.7 |
| Affinite χ | 4.74 | 3.9 | 3.7 | 4.1 | 3.5 | 4.5 |
| μ _n | 100 | 25 | 100 | 100 | 60 | 100 |
| μ _p | 25 | 100 | 500 | 12.5 | 20 | 25 |
| N _c | 1.8e18 | 2.2e18 | 3.8e18 | 2.2e18 | 2.2e18 | 2.2e18 |
| N _v | 1.8e19 | 1.8e19 | 1.6e19 | 1.8e19 | 1.8e19 | 1.8e19 |
| ε _r | 9 | 7.29 | 13.80 | 9 | 10 | 9 |
| V _{nsat} | 1e7 | 1e7 | 1.7e7 | 1e7 | 1e7 | 1e7 |
| V _{psa} | 1e7 | 1e7 | 1.4e7 | 1e7 | 1e7 | 1e7 |
| Dopage | 1e20 | 1e19 | 1e19 | 1e19 | 8.15e17 | Varie |
| Références | (Toura, Khattak, Baig, Soucase, & Touhami, 2019) | (Za' abar, et al., 2021) | (Abir, Joy, Mondal, & Hossain, 2022) | (Khattak Y., et al., 2018) | (Herrera & Pal, 2022) & (Saini, et al., 2022) | (B, B, & G, 2022), (ElAnzeery, El Daif, Buffiere, Oueslati, & al, 2015) |

Tableau III-8 : Les propriétés intrinsèques et les paramètres des matériaux utilisés pour l'optimisation de la cellule Késterite (Cellule inférieure).

Pour commencer, la structure AlZnO/CdS/CZTS/Mo a été explorée sous différents spectres d'irradiation. Ensuite, le matériau de substrat a été changé de Mo à celui du SnO₂ dopé au fluor (FTO). Les comportements opto-électroniques de ces deux cellules sont représentés sur la figure III.8 et regroupés dans le tableau III.8.

Malgré que le matériau FTO est de type *n* (1e20 cm⁻³), il est aussi utilisé comme un bon substrat pour les cellules solaires à base de késterite (Toura, Khattak, Baig, Soucase, & Touhami, 2019). En tant qu'électrode arrière du côté *p*-CZTS, ce matériau transparent peut aussi être bénéfique pour une bonne récolte des électrons. Cependant, selon la figure III.8, le Mo présente des performances plus intéressantes que celles obtenues avec le FTO.

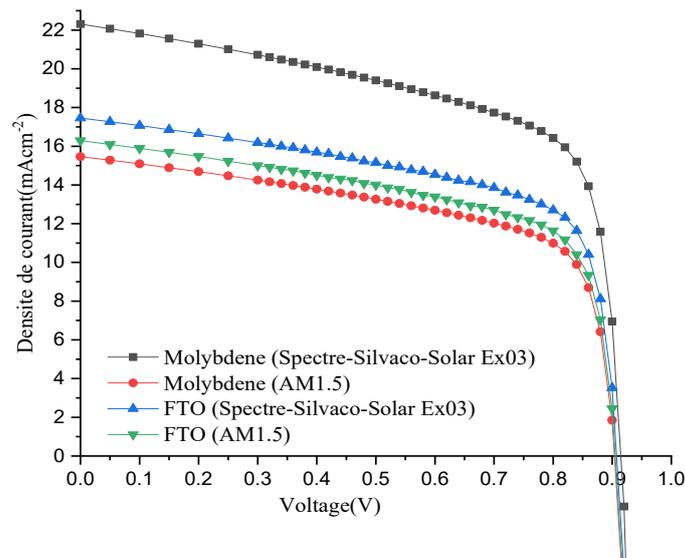


Figure III.8 : L’influence du type de rayonnement sur les performances des cellule solaire AlZnO/CdS/CZTS/Mo et $\text{AlZnO/CdS/CZTS/FTO}$.

| Le rayonnement | AM1.5 | | Spectre de l'exemple 03 (10%) | |
|----------------------------|-------|-------|-------------------------------|--------------|
| | FTO | Mo | FTO | Mo |
| $J_{sc}(\text{mAcm}^{-2})$ | 16.28 | 15.46 | 17.45 | 22.30 |
| $V_{oc}(\text{V})$ | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.91 |
| FF (%) | 63.16 | 62.99 | 64.17 | 64.41 |
| $E_{ff}(\%)$ | 9.30 | 8.80 | 10.16 | 13.14 |

Tableau III-9 : L’influence du type de rayonnement sur les performances de la cellule solaire $\text{AlZnO/CdS/CZTS/Molybdène}$ et $\text{AlZnO/CdS/CZTS/FTO}$

Un rayonnement plus intense peut bien être investis du fait que l’épaisseur de l’absorbant dans ce cas est assez grande, ce qui crée une meilleure surface pour la distribution de l’intensité du rayonnement et éviter tout effet thermique (chaleur) qui pouvant être engendré lors de l’excédent des porteurs photogénérées. Donc l’amélioration de la densité de courant a induit une augmentation du facteur de forme et de l’efficacité.

Pour améliorer le rendement de conversion électrique E_{ff} , un moyen assez connue est l’insertion d’un matériau de type p élevé à la surface arrière de la couche absorbante (EL OTMANI, EL MANOUNI, & AL MAGGOUSSI, 2021), formant ainsi un champ de surface arrière (BSF). En effet, il a été rapporté que les cellules solaires sans couche BSF ont produit des performances inférieures à celles des dispositifs solaires avec contact BSF en raison de la perte de porteurs photogénérées par le processus de recombinaison (Huang, Yin, Qi, & Gong, 2014).

L'application d'une couche de BSF peut améliorer la collecte des porteurs par un champ de dérive supplémentaire induit par les électrons, ce qui renforce la densité de courant en inhibant la recombinaison du côté du contact arrière. De plus, le matériau de la couche BSF ne doit pas avoir un grand décalage de réseau par rapport à la couche absorbante et une structure de bande d'énergie capable de transférer les photoporteurs à l'électrode.

Le substrat en Mo est généralement employé pour les cellules solaires à base de Kësterite, cependant, récemment, les études se concentrent sur l'employant de nouveaux matériaux tels que les dérivés de Molybdène (MoSe_2 , MoS_2) ou le WSe_2 .

Malgré la présence d'une couche MoS_2 de type p entre l'absorbant comportant du Sélénium et le substrat (Mo) est évidente due aux réactions chimiques lors de haute température de croissance, les propriétés de ce matériau, telles que sa structure, son épaisseur et son comportements électriques, sont alambiquées (Za'abar, et al., 2021). La couche MoSe_2 est supposée être rentable ; mais, une épaisseur excessive réduit les caractéristiques électriques de la cellule en raison de sa résistivité élevée (MoSe_2).

Le diséléniure de tungstène (WSe_2), un semi-conducteur du groupe VI ayant une constante de réseau de 0.61 nm, qui est proche de celle de la kësterite CZTS (0.5 nm), a d'autres propriétés très intéressantes comme son indice de réfraction de 5.5 à une longueur d'onde de 0.5 μm et une permittivité diélectrique de 13.8 aux fréquences micro-ondes. Par conséquent, il convient de l'utiliser avec CZTS en tant que couche BSF ou substrat.

Dans le but d'explorer ces matériaux vis-à-vis le Mo, le tableau III.8 rassemble les paramètres ainsi que les propriétés des matériaux impliqués dans la cellule photovoltaïque à base

Les matériaux MoSe_2 et WSe_2 sont testés comparés au molybdène autant que substrat de la cellule AlZnO/CdS/CZTS . Ainsi le montre la figure III.9, et la reproduction de ces données est sur le tableau III.10, d'où le type de substrat affecte fortement les performances de dispositif.

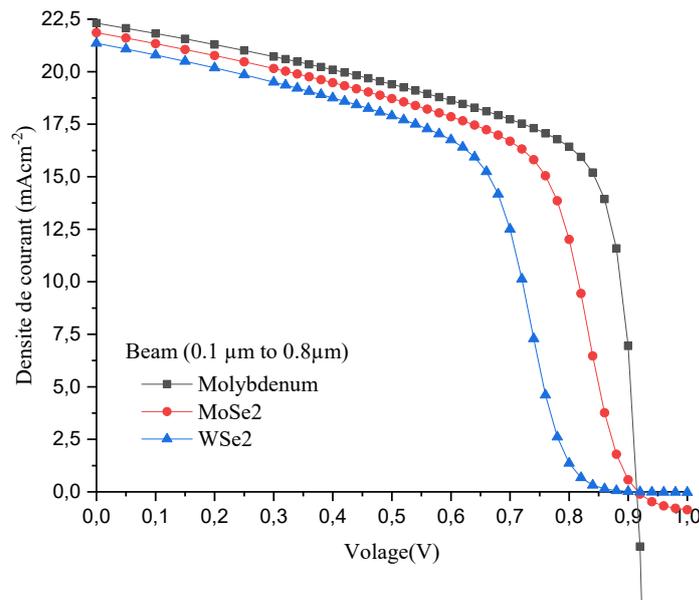


Figure III.9 : L’effet du matériau de substrat sur les performances de la cellule solaire AlZnO/CdS/CZTS/substrat.

| Substrat | $J_{sc}(mAcm^{-2})$ | $V_{oc}(V)$ | FF (%) | $E_{ff}(\%)$ |
|-------------------|---------------------|-------------|--------|--------------|
| Mo | 22.30 | 0.914 | 64.41 | 13.14 |
| MoSe ₂ | 21.85 | 0.916 | 58.63 | 11.74 |
| WSe ₂ | 21.35 | 0.916 | 52.08 | 10.19 |

Tableau III-10 : L’effet du matériau de substrat sur les performances de la cellule solaire AlZnO/CdS/CZTS/substrat.

Comme observer de ces derniers résultats le Mo offre toujours les meilleures caractéristiques car il représente une bonne électrode pour cette filière des semiconducteurs. Donc ce qui est vrai pour la filière des composants CIGS, n’est pas nécessairement juste pour les kèsterite selon les résultats obtenus.

III.4.2 L’effet de l’épaisseur de la couche surface arrière

Les matériaux de la même famille des kèsterites peuvent assister la couche absorbante de la cellule solaire à base de Kèsterite (Cu_2ZnSnS_4). La couche CZTSe avec une densité de dopage accepteur supérieure à $1e19cm^{-3}$ a été insérée entre le CZTS et le métal de contact arrière (Mo) et utilisé comme couche BSF.

La figure III.10 montre les courbes J-V de cellules solaires CZTS optimisées avec et sans couche BSF. Les paramètres de performance des cellules solaires avec et sans couche BSF sont résumés dans le tableau III.11.

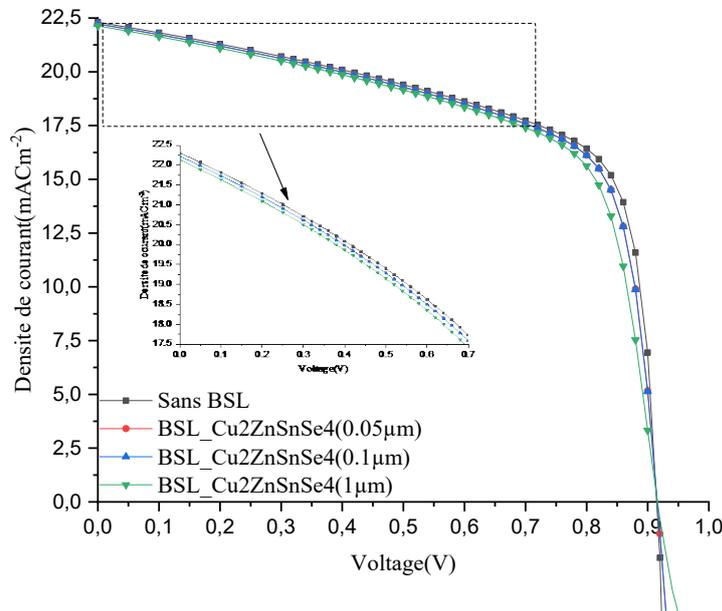


Figure III.10 : L’effet de variation l’épaisseur de la couche surface arrière CZTSe sur les performances de la cellule solaire Al-ZnO/Cds/Cu₂ZnSnS₄.

| La couche surface arrière | Sans BSF | CZTS/CZTSe (0.05µm) | CZTS/CZTSe (0.1µm) | CZTS/CZTSe (1µm) |
|---------------------------------------|--------------|---------------------|--------------------|------------------|
| J _{sc} (mAcm ⁻²) | 22.30 | 22.22 | 22.22 | 22.13 |
| V _{oc} (V) | 0.914 | 0.915 | 0.915 | 0.916 |
| FF (%) | 64.41 | 63.44 | 63.43 | 62.30 |
| E _{ff} (%) | 13.14 | 12.90 | 12.90 | 12.63 |

Tableau III-11 : Rassemblement des résultats de variation de l’épaisseur de la couche surface arrière sur les performances de la cellule solaire Al-ZnO/Cds/Cu₂ZnSnS₄.

D'après la figure III.10 et le tableau III.11, il est clair que l'ajout de la couche BSF diminue les performances de sortie de la cellule. L’Eff diminue avec une réduction de densité de courant collecté par l’électrode de sortie, du J_{sc} de 22.30 à 22.13 mAcm⁻² et du FF de 64.41 à 62.30 %. Malgré que ce fût supposé le contraire du point de vue que le potentiel intégré dû à la jonction p⁻p⁺, et l'amélioration des porteurs photo générée ou le potentiel intégré agit comme une barrière d'énergie à la surface arrière et éloigne les porteurs minoritaires et réduire la vitesse de recombinaison surfacique. En réfléchissant les porteurs minoritaires, la couche CZTSe BSF augmente ainsi le courant de court-circuit (J_{sc}) tout en diminuant le courant d'obscurité (Biplab,

et al., 2020). Dans ce cas de travail, incorporant la couche BSF dans les cellules solaires, le BSF et la couche absorbante agissent toutes les deux comme absorbeur qui est traduit par l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante et donc après une épaisseur de $2.05 \mu\text{m}$ les caractéristiques de sortie de dispositif ne s'améliore plus. Le V_{oc} a légèrement augmenté mais sans un effet remarquable sur le Facteur de forme et le rendement.

Pour le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, un réussi semi-conducteur de type p de la filière des k esterite peut offrir une meilleure stabilité à l'humidité pour le dispositif et répond à plusieurs critères supplémentaires, notamment, une faible affinité électronique, une mobilité efficace des trous, une longue durée de diffusion et une longue durée de vie des porteurs. Prendre en compte de telles exigences, le CZTS inorganique peut jouer un bon rôle en tant que couche p^+ BSF ou un HTL alternatif dans les cellules solaires pérovskite. De plus, les niveaux électroniques et leurs énergies associ es peuvent être ajust es par réglage de la bande interdite en substitution partielle de Sn par Ge. Selon la littérature, l'incorporation contr l e de Ge dans le CZTS entraîne une gradation de la bande interdite dans la plage de 1.5 à 2.20 eV CZTS en ajustant simplement les rapports $[\text{Ge}]/[\text{Sn} + \text{Ge}]$ dans les nanoparticules CZTGS (Herrera & Pal, 2022)

L'ajout de la couche $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ en tant que BSF, donne les mêmes constatations que dans le cas de Cu_2ZnSe_4 , comme les montres la figure III.11 et le tableau III.12. Malgré la différence de l'énergie de gap entre le CZGS et celui de CZTS, ils ont le même niveau E_v et donc les trous ne subissent pas un changement de champ important.

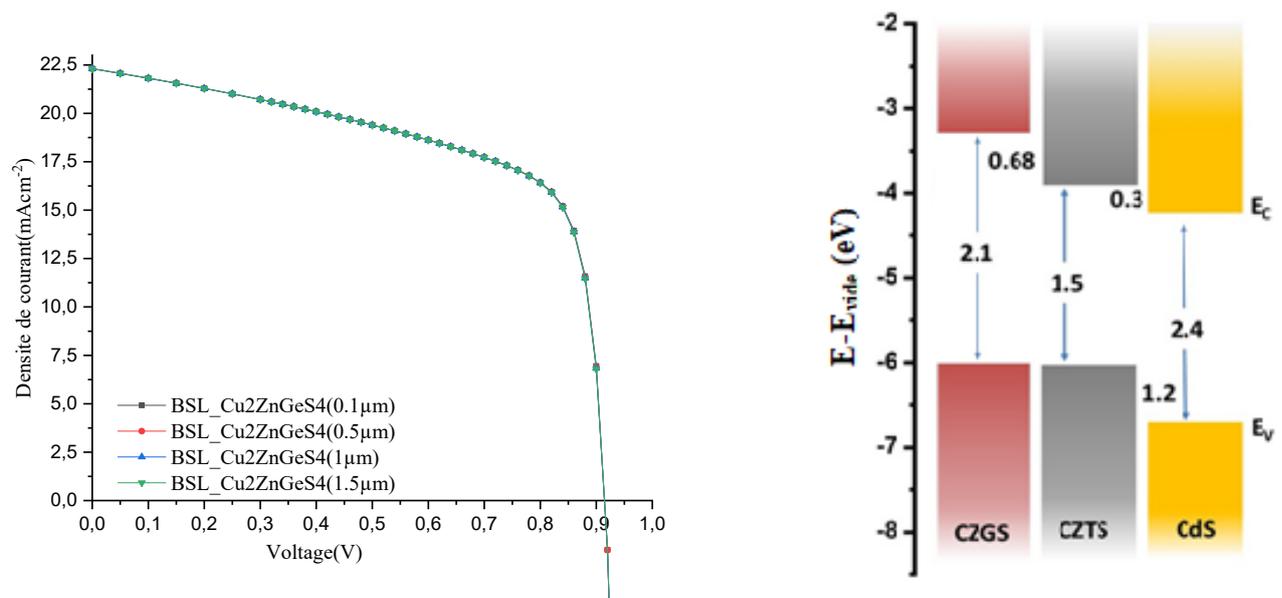


Figure III.11 : L'effet de variation l'épaisseur de la couche surface arrière CZGeS sur les performances de la cellule solaire Al-ZnO/Cds/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

| La couche surface arrière | $J_{sc}(\text{mAcm}^{-2})$ | $V_{oc}(\text{V})$ | FF (%) | $E_{ff}(\%)$ |
|---------------------------------|----------------------------|--------------------|--------|--------------|
| Sans BSL | 22.30 | 0.914 | 64.41 | 13.14 |
| CZTS/CZGeS (0.1 μm) | 22.30 | 0.914 | 64.41 | 13.14 |
| CZTS/CZGeS (0.5 μm) | 22.30 | 0.914 | 64.41 | 13.14 |
| CZTS/CZGeS (1 μm) | 22.30 | 0.914 | 64.37 | 13.13 |
| CZTS/CZGeS (1.5 μm) | 22.13 | 0.914 | 64.33 | 13.12 |

Tableau III-12 : L'effet de variation l'épaisseur de la couche surface arrière CZGeS sur les performances de la cellule solaire Al-ZnO/Cds/Cu₂ZnSnS₄.

III.4.3 L'effet du type de matériau de la couche ETL

À ce jour, le CdS est couramment utilisé comme couche tampon (buffer) dans les cellules solaires à base de k esterite. En plus d'être toxique, dangereux et non idéal pour un traitement respectueux de l'environnement, le CdS introduit une absorption de lumière indésirable et présente un alignement de bande non optimal avec le CZTS, ce qui entraîne un déficit de tension en circuit ouvert (V_{oc}). Pour réduire la recombinaison des porteurs de charge et augmenter la densité de courant (J_{sc}) et le V_{oc} , le partenaire de type n optimal pour la k esterite devrait avoir une bande interdite plus large que le CdS. L'utilisation d'un matériau alternatif au CdS, tel que ZnSnO et TiO₂ améliorerait donc le transport de charge et rendrait les dispositifs sans cadmium (Gobbo, Di Palma, Trifiletti, & al, 2023). Le sulfure de zinc (ZnS), est un bon matériau pour remplacer le sulfure de cadmium (CdS) en tant que couche tampon dans les cellules solaires à base de CZTS, est un matériau à large bande interdite direct avec une largeur d'environ 3.8 eV et non toxique.

Cet effet a été exploré comme le représente la figure III.12 et le traduit l'amélioration des performances rassemblés dans le tableau III.13.

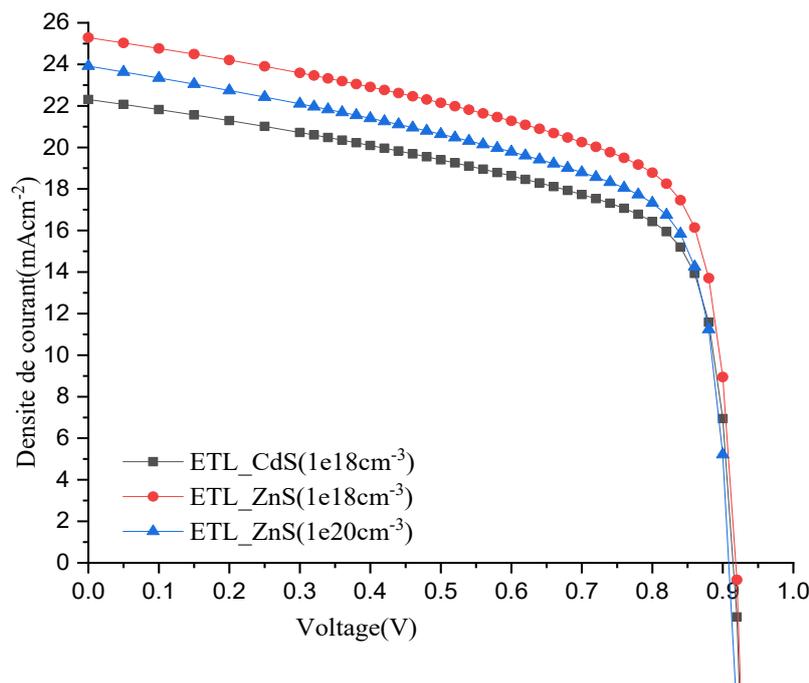


Figure III.12 : Le type de matériau de la couche ETL sur les performances de la cellule solaire Al-ZnO/ETL/Cu₂ZnSnS₄/Mo

| Type de la couche ETL et son dopage | J _{sc} (mAcm ⁻²) | V _{oc} (V) | FF (%) | E _{ff} (%) |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|--------|---------------------|
| CdS (1e18cm ⁻³) | 22.30 | 0.914 | 64.41 | 13.14 |
| ZnS (1e18cm ⁻³) | 25.28 | 0.918 | 64.70 | 15.02 |
| ZnS (1e20cm ⁻³) | 23.91 | 0.908 | 63.79 | 13.85 |

Tableau III-13: L'influence de type de matériau de la couche ETL sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire Al-ZnO/ETL/Cu₂ZnSnS₄/Mo.

On peut bien observer que le cas de ZnS comme couche ETL a la même épaisseur 0.05μm donne de meilleure conversion quand cet ETL est dope par 1e18 cm⁻³. L'épaisseur de la couche tampon de ZnS doit être maintenue autour de 0.05μm pour réduire la perte d'absorption dans cette couche.

Ainsi peut être observé sur la figure III.12 que le V_{oc} ne change pas considérablement avec l'augmentation de la concentration en porteurs de ZnS compare au courant J_{sc} qui augmente remarquablement améliorant par suite FF et l'efficacité de ces cellules solaires. C'est une raison justifiable de réduire les grandes valeurs de concentration des porteurs qui peuvent diffuser dans l'absorbant. Ainsi, afin d'obtenir un meilleur rendement sur la cellule solaire, il est nécessaire de contrôler ou de limiter la concentration de dopage dans la couche absorbante.

III.4.4 L'effet de l'épaisseur de la couche fenêtre

Afin de récolter le mieux un courant photo-généré, on a changé le type de la couche fenêtre de n-AlZnO à n-ZnO en gardant la même concentration de dopage.

Le ZnO a été l'un des premiers oxydes métalliques utilisés dans les cellules solaires. En effet, le ZnO est connu par sa conductivité relativement élevée ainsi que sa mobilité électronique, de sa stabilité contre la photo-corrosion et de sa disponibilité à faible coût. Une façon d'améliorer le transport des électrons, et donc l'efficacité de la cellule, consiste à ajouter des dopants au semiconducteur ZnO. Les dopants rempliront les trous de la cellule, augmentant ainsi la recombinaison injectée d'électrons dans le semi-conducteur. Le dopage peut également affecter de manière significative la morphologie du ZnO et est généralement utilisé pour augmenter les charges libres et donc la conductivité dans les cellules solaires. (Wibowo, et al., 2020)

Par conséquent le ZnO dopé en Aluminium a des excellentes performances de transmission optique, grande concentration des porteurs et haute mobilité électronique que le ZnO. De plus de ces caractéristiques, il a une bande de conduction plus élevée. (Wibowo, et al., 2020)

La figure III.13 et le tableau III.14 manifestent bien ces qualités de le ZnO dopé en Aluminium (AlZnO ou AZO). Quand la couche fenêtre (0.1 μm) est de type AlZnO, la densité de courant est de 25.54 mAcm^{-2} qui en résulte une efficacité de 15.19 % compare à celle du matériau ZnO avec une densité de 25.19 mAcm^{-2} ($E_{\text{ff}}=15.02\%$). Alors qu'en augmentant l'épaisseur a plutôt l'effet d'atténuer les performances de la cellule comme il peut être observé depuis le tableau III.14.

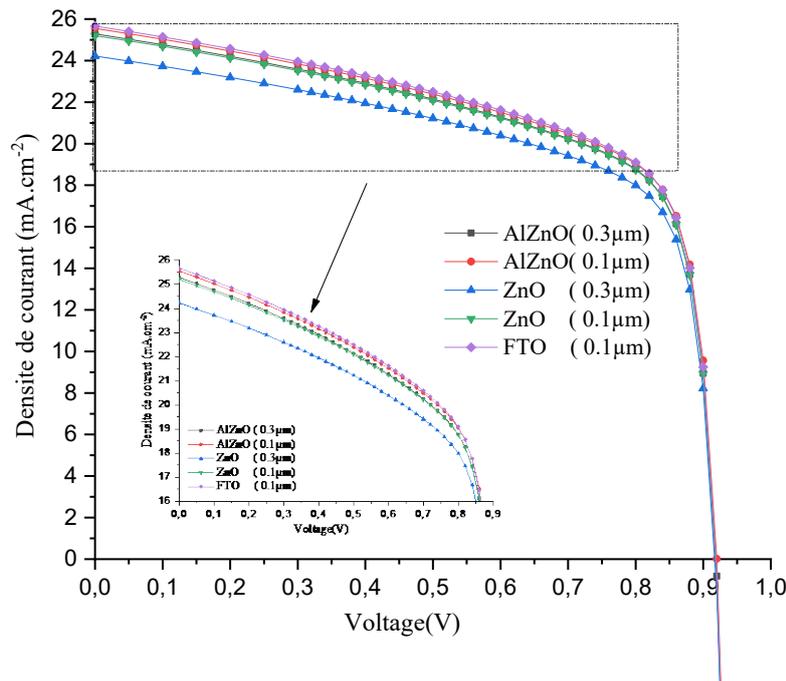


Figure III.13 : L’influence de la couche fenêtre (type et épaisseur) sur les performances de la cellule k esterite fenêtre/ZnS/Cu₂ZnSnS₄/Mo.

| La couche fenêtre et son épaisseur | J _{sc} (mAcm ⁻²) | V _{oc} (V) | FF (%) | Eff (%) |
|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|--------|---------|
| AlZnO (0.3μm) | 25.28 | 0.918 | 64.70 | 15.02 |
| AlZnO (0.1μm) | 25.54 | 0.920 | 64.82 | 15.23 |
| ZnO (0.3μm) | 24.21 | 0.916 | 64.82 | 14.39 |
| ZnO (0.1μm) | 25.19 | 0.918 | 64.80 | 14.99 |
| FTO (0.1μm) | 25.66 | 0.918 | 64.78 | 15.27 |

Tableau III-14 : L’influence de la couche fenêtre (type et épaisseur) sur les performances de la cellule k esterite fenêtre/ZnS/Cu₂ZnSnS₄/Mo.

III.5 La structure tandem

La structure de la cellule solaire de pérovskite (MAPbI₃) avec les meilleurs paramètres obtenus dans ce travail (Cathode (Au)-SnO₂ (0.05μm) /MAPbI₃ (0.65μm) /Cu₂O (0.05μm) -Anode (Or : Au)) est prise comme cellule supérieur. La cellule inférieure est celle de k esterite (Cathode (Au) -AlZnO (0.1μm) / ZnS (0.05 μm) / Cu₂ZnSnS₄ (2.0 μm)/Mo -Anode (Argent Ag)).

Le tandem est donc une construction d’empilement des cellules solaires utilisant une des combinaisons possibles. Soit monolithique, ou mécaniquement superpose où les connexions des électrodes ouvre d’autres types par exemple si on les connecte en série à travers une

électrode entre les deux cellules de tandem et qui isolant électriquement mais transparent a la lumière

Puisque dans la filière des tandems à quatre terminaux qui est adopte dans cette partie de travail, les cellules supérieur et inférieur sont connectées en séries et donc la cellule k esterite, reçoit seulement l'énergie du spectre transmis par celle de pérovskite. Dans ce cas la cellule inférieure fournit moins de courant qu'en cellule individuelle (SA), le spectre considéré pour frapper (hitting) la cellule k esterite est de 7/100 du spectre de l'exemple 03 de Silvaco Solar. Pour représente les performances du tandem fonde sur ces deux cellules, on a utilisé un code MATLAB et obtenue les résultats figurant sur la figure III.14.

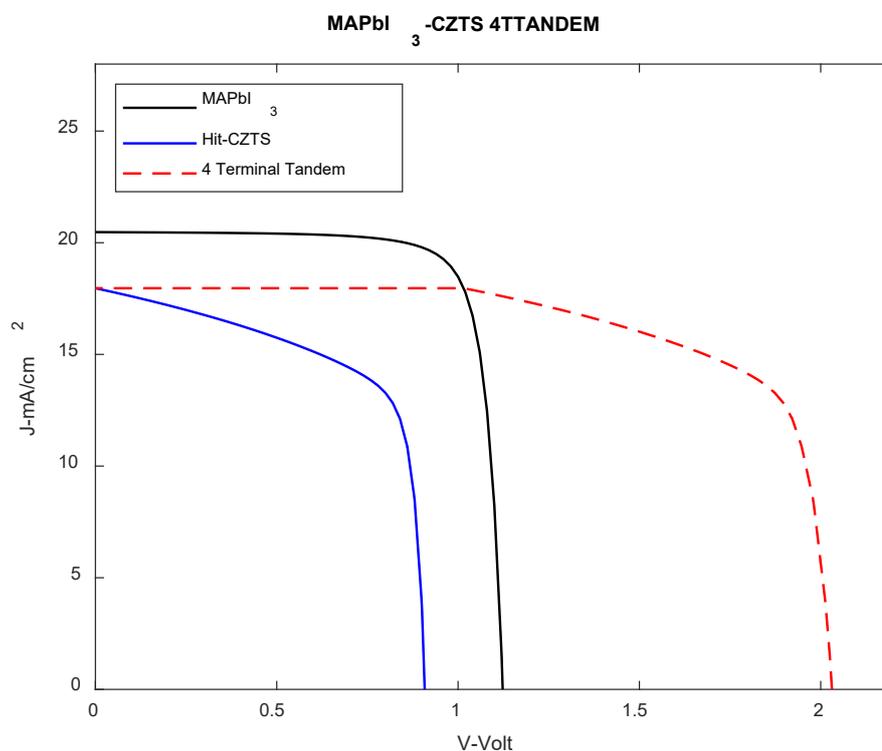


Figure III.14 : Les caractéristiques courant tension des deux cellules supérieure et inférieure ainsi que leur Tandem à quatre terminaux

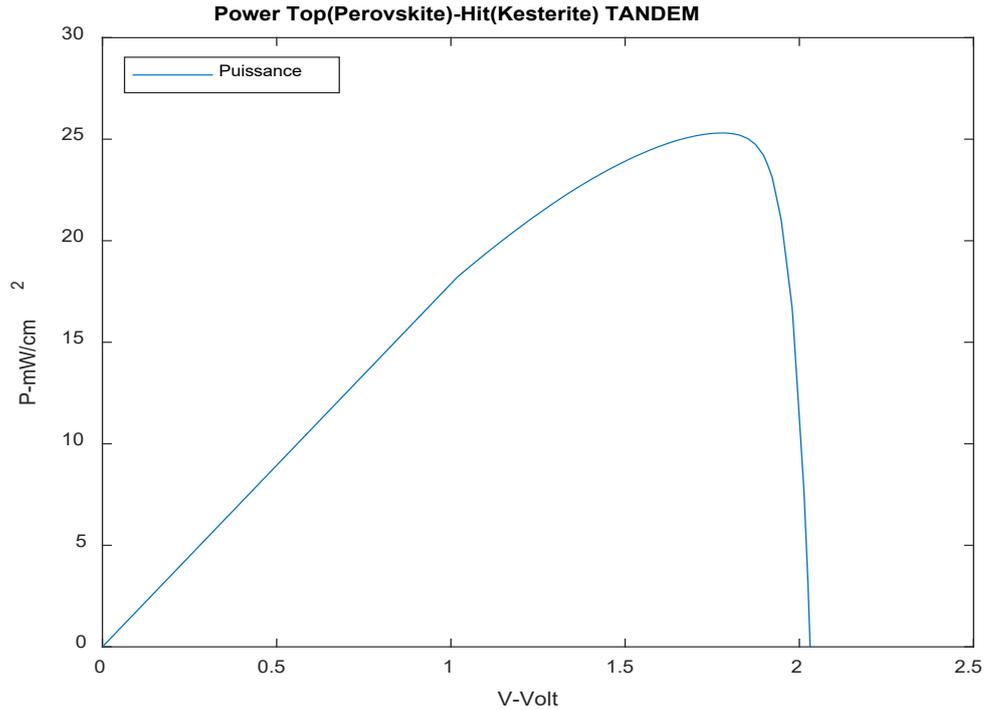


Figure III.15 : La puissance de tandem (MAPbI₃_ Cu₂ZnSnS₄)

L’efficacité du tandem à quatre terminaux (4TT) peut être exprimée par la somme d’efficacité des deux cellules constituant le dispositif. La formule III. 13 exprime l’efficacité finale ainsi le gain obtenu par cette combinaison en équation III.14. (Kothandaraman , 2018)

$$\begin{cases} E_{ff(4T)}(\%) = E_{ff(supérieure)}(\%) + E_{ff(inférieure)}(\%) \\ E_{ff(4T)}(\%) = (V_{OC} \times FF)_{sup} \cdot J_{SC_{sup}} + (V_{OC} \times FF)_{inf} \cdot J_{SC_{inf}} \end{cases} \quad \text{III.13}$$

$$E_{ff(gain)}(\%) = E_{ff(4T)}(\%) - E_{SA(4T)}(\%) \quad \text{III.14}$$

Où le $E_{ff(SA)}$ est l’efficacité de la cellule individuelle autonome (Stand Alone).

Et

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{III.15}$$

| Cellules et performances | J _{SC} (mAcm ⁻²) | V _{oc} (V) | Eff (%) |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---------|
| Cellule solaire supérieur (SA) | 20.47 | 1.12 | 18.49 |
| Cellule solaire inférieur (SA) | 17.9634 | 0.90 | 15.16 |
| Tandem a 4 terminaux | 17.9634 | 2.02 | 33.65 |

Tableau III-15 : Assemblage des performances de tandem ainsi ses cellules constituant modélisé.

En cas de 50% de spectre solaire frappant le k esterite la cellule inférieur produit seulement 8.15 mAcm⁻² avec V_{oc} de 0.886 V, FF de 63.85 % et E_{ff} de 9.22 % donc moins d'efficacité ce qui implique que pour un bon rendement de tandem en k esterite comme cellule inférieur, il faut que ce dernier soit un bon absorbeur pour les énergies supérieur à 1.4 eV qui correspond à des longueurs d'ondes inférieurs à 0.8 μm .

Conclusion Générale

De nos jours, le problème d'assurer de nouvelles sources d'énergies écologiques et durables s'impose d'une manière importante due à la grande demande (tant économique que populaire) et la diminution des réserves de pétrole. Les cellules solaires, surtout celles à base de pérovskite et de Kësterite, présentent une solution viable à ces défis.

Actuellement, les pérovskites à base de plomb montrent des efficacités importantes, mais soulèvent également des préoccupations en raison de l'instabilité et de la toxicité du plomb. Les pérovskites aux halogénures ont démontré des performances prometteuses dans la technologie des cellules solaires. En particulier, Ceux utilisant une couche de transport électronique (ETL) en SnO_2 a connu des avancées significatives, avec des rendements dépassant 21.6%.

D'autre part, la kësterite présente des propriétés encourageantes pour remplacer la couche absorbante des cellules solaires à couches fins. Elles sont aussi très attrayantes au fait de leurs grande efficacité. Néanmoins, ces couches à base des alliages génèrent une formation importante de défauts qui limite les performances de la cellule, ce qui ralentie leurs progrès.

Et puisque le tandem est supposé comme configuration progressant les performances, l'objectif de ce travail est de réaliser un tandem fonde sur deux cellules, une à base de pérovskite et l'autre à base de kësterite, en utilisant une modélisation bidimensionnelle avec Silvaco (Atlas).

En entamant cette étude par exploration les caractéristiques de la cellule solaire $\text{SnO}_2/\text{FASnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ afin de valider la méthode de modélisation ainsi que l'outil de simulation. Les résultats obtenus étaient acceptables comparés à ceux trouvés expérimentalement, où l'efficacité simulée ($\text{Eff}_{\text{simulé}}=5.67\%$) était pratiquement égale à l'efficacité expérimentale ($\text{Eff}_{\text{experimentale}}=5.5\%$). Malgré que le courant J_{sc} est 9.7mAcm^{-2} et le V_{oc} 1.03V étaient très différent et cela est due au fait que les matériaux de ETL et HTL sont différents

Ensuite, l'investigation de la cellule photovoltaïque avec MAPbI_3 a été adopte. L'étude a abordé les paramètres essentiels afin d'augmenter le rendement de dispositif. L'impact du type de matériau de la couche ETL a été examiné entre le SnO_2 , le TiO_2 et le C_{60} . Le SnO_2 a montré des caractéristiques plus convenables par rapport au TiO_2 et au C_{60} .

Conclusion Générale

Bien que les propriétés physiques du TiO_2 et du C_{60} soient équilibrées avec celles de SnO_2 sinon meilleures, leurs largeurs de gap sont inférieures à celle de SnO_2 dope Sb, ce qui a permis d'avoir un rendement plus intéressant (12.09%) pratiquement le double (5.53 %) pour TiO_2 et (7.87 %) pour le C_{60} . Donc, le SnO_2 dopé au Sb a été retenu comme couche ETL pour la suite de la recherche.

L'épaisseur de la couche absorbante est aussi un facteur essentiel à examiner, et sa variation a été étudiée, allant de 0.35 à 1 μm . L'augmentation de l'épaisseur était bénéfique jusqu'à 0.65 μm due à l'amélioration du nombre des électrons photogénérées, en évitant l'approchement de la zone de déplétion avec le contacte arrière qui peut collecter les électrons directement après avoir être généré. Mais en revanche, cette épaisseur doit être contrôlée sinon le chemin parcouru par les électrons devient très long au point de disparation due à la recombinaison.

Comme un autre paramètre de contrôle, le type de matériau de la couche HTL est aussi vue dans ce manuscrit. Le Spiro-OMeTAD, un matériau organique typiquement utilisé en tant que HTL pour les cellules solaires à base de pérovskite, présente des propriétés intéressantes, mais sa stabilité à la température est limitée, ce qui nécessite l'exploration de matériaux alternatifs compétitifs. D'où le Cu_2O a été introduit en tant que HTL et a prouvé une efficacité supérieure due à sa grande mobilité électronique, atteignant de 12.09%.

Durant la première étape de modélisation, l'insertion des vitesses de recombinaison surfaciques ainsi que la réflexion arrière n'étaient pas considérées. Une fois pris en compte les performances de la cellule à base de pérovskite ont été impersonnellement amplifiées à cause de l'amélioration de V_{oc} (de 0.77 à 1.11). L'intensité de rayonnement a aussi un effet important d'où le spectre AM1.5 a montré des performances plus intéressantes ou l'efficacité a atteint 14.89 % que celui du spectre de l'exemple 03 de Silvaco-Solar.

Puisque la pérovskite est destinée comme cellule supérieur de tandem, une exploitation excessive est requise. Pour cela, l'épaisseur de la couche ETL est réduite de 1.05 à 0.05 μm ce qui a permis à achever un rendement de 18.49%.

La cellule inférieur pour le tandem a été étudié en prenant différents paramètres comme facteurs de contrôle. Pour commencer, le matériau de substrat de molybdène a été comparé à plusieurs matériaux tels que le FTO, le MoSe_2 et le WSe_2 et à chaque fois, il montre sa supériorité de qualification comme substrat (arrière électrode) aux cellules solaires de k esterite. Sachant que la

Conclusion Générale

nécessite à cette étude était destiné à utiliser ces matériaux pour récolter plus de photons via le processus d'Albedo alors que le molybdène empêche la transmission arrière du spectre vers l'absorbeur (kësterite).

L'effet de champ de surface arrière introduit par l'insertion de la couche arrière de CZTSe et puis CZGS a, au contraire, montré un effet négligeable ou négatif bien qu'il a donné une tension de sortie légèrement élevée.

La cellule solaire kësterite est également contrôlée par l'action de la couche ETL en vue que le changement de matériau CdS vers ZnS a grandement changé les performances surtout si son dopage est $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ou l'efficacité a varié de 13.14 % pour le CdS à 15.02% pour ZnS.

L'épaisseur et le type de la couche fenêtre ont aussi un effet sur l'efficacité de dispositif. Le AlZnO influence positivement le rendement particulièrement quand son épaisseur et proportionnellement fin de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$ aboutissant à une efficacité de 15.19 % mais le FTO donne des résultats légèrement meilleurs qui ont conduit à une efficacité de 15.27 % avec le courant J_{sc} de 25.66 mAcm^{-2} et le V_{oc} 0.91 V

Finalement, le tandem est fondé sur les cellules solaires optimisées avec les meilleures caractéristiques de sortie et donc une efficacité atteinte est de 33.65% avec un V_{oc} de 2.02 V et J_{sc} de 17.96 mAcm^{-2} . Comme le kësterite a des caractéristiques relativement faibles sous le rayonnement solaire AM1.5, il peut être mieux exploité en haut comme cellule solaire supérieure car il absorbe mieux dans la gamme de haute énergie.

Perspectives

- Dans cette étude, le pérovskite FASnI_3 dopé par Br était pris comme absorbeur entre le SnO_2 et le Cu_2O nécessite plus d'investigation comme le fait de changer les matériaux des électrodes HTL et ETL. De plus que son épaisseur et d'autres paramètres comme le dopage qui influence ses propriétés intrinsèques et donc meilleures performances. Cela réclame plus de données et donc plus de possibilités à augmenter ses qualités.
- Les kësterites peuvent être utilisés comme cellules inférieures avec les cellules solaires FASnI_3 puisqu'ils sont déjà considérés dans ces filières comme matériau de l'HTL.

Conclusion Générale

- Les substrats des cellules k esterites en WSe₂ et MoSe₂ ou autres matériaux proches ou compatibles aux k esterite peuvent contribuer à ameliorer les performances du tandem est cela en exploitant le spectre incident de l'arrière (Albedo) dans le cas FTO/ZnS/CZTS/ Substrat.

Références

- A. Kistanov , A., V. Ustiuzhanina , S., & Zhuk , S. (2022). Sulfide and Selenide Based Materials for Emerging Applications. (G. Dalapati, T. Shun Wong, S. Kundu, A. Chakraborty, & S. Zhuk, Eds.) doi:<https://doi.org/10.1016/C2021-0-00159-0>
- EL OTMANI, R., EL MANOUNI, A., & AL MAGGOUSSI, A. (2021, january 15). Numerical Simulation of CZTSe Based Solar Cells Using Different Back Surface Field Layers: Improvement and Comparison. *ELECTRONIC MATERIALS*, 50(4). doi:10.1007/s11664-020-08712-8
- Frohna, K., Deshpande, T., Harter, J., Peng, W., Barker, B. A., Neaton, J. B., . . . Bernardi, M. (2018, avr). Inversion symmetry and bulk Rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals. *Nature Communications*, 9(1829), 1-9. doi:10.1038/s41467-018-04212-w
- Huang, T. J., Yin, X., Qi, G., & Gong, H. (2014, July 16). CZTS-based materials and interfaces and their effects on the performance of thin film solar cells. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 8(9), 735-762. doi:10.1002/pssr.201409219
- Jäger, K., Korte, L., Rech, B., & Albrecht, S. (2017, juin). Numerical optical optimization of monolithic planar perovskite-silicon tandem solar cells with regular and inverted device architectures. *Optics Express*, 25(12), A473. doi: 10.1364/OE.25.00A473
- Jiang, Q., Zhang, X., & You, J. (2018, août). SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells. *Small*, 14(31), 1801154 (1-14). doi: 10.1002/smll.201801154
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009, mai). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17), 6050-6051. doi:10.1038/srep00591
- Kovalenko, M. V., Protesescu, L., & Bodnarchuk, M. I. (2017, nov). Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, 358(6364), 745-750. doi:10.1126/science.aam7093
- Lee, S., Shin, S., Im, J., Ahn, T., Noh, J., Jeon, N., . . . Seo, J. (2017, November 17). Reducing Carrier Density in Formamidinium Tin Perovskites and Its Beneficial Effects on Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.*, 46–53. doi:10.1021/acsenerylett.7b00976
- Mahajan, S., Stathatos, E., Huse, N., Birajdar , R., Kalarakis, A., & Sharma, R. (2018, January 1). Low cost nanostructure kesterite CZTS thin films for solar cells application. *Materials Letters*, 210, 92-96. doi:10.1016/j.matlet.2017.09.001

Références

- Miao, J., Hu, & Liu, M. (2018, janv). A non-fullerene small molecule processed with green solvent as an electron transporting material for high efficiency p-i-n perovskite solar cells. *Organic Electronics*, 200-205. doi:10.1016/j.orgel.2017.10.028
- Mrabet, C., Boukhachem, A., Amlouk, M., & Manoubi, T. (2016, May 5). Improvement of the optoelectronic properties of tin oxide transparent conductive thin films through lanthanum doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 666, 392-405. doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.104
- Peng, J., Wu, Y., Ye, W., Jacobs, D. A., Shen, H., Fu, X., . . . Wu, N. (2015). Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering. *Energy & Environmental Science*, 10(8). doi:10.1039/10.1039/C7EE01096F
- Richter, A., Glunz, S. W., Werner, F., Schmidt, J., & Cuevas, A. (2012, oct). Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 86(16), 165202.
- Tress, W., Petrich, A., Hummert, M., Hein, M., Leo, K., & Riede, M. (2011, févr). Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 98(6), 063301. doi:10.1063/1.3553764
- Wehrenfennig, C., Eperon, G. E., Johnston, M. B., Snaith, H. J., & Herz, L. M. (2014, mars). High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Advanced Materials*, 26(10), 1584-1589. doi: 10.1002/adma.201305172
- Abdelaziz, S., Zekry, A., Shaker, A., & Abouelatta, M. (2020, February 4). Investigating the performance of formamidinium tin-based perovskite solar cell by SCAPS device simulation. *Optical Materials*. doi:10.1016/j.optmat.2020.109738
- Abir, A. T., Joy, A., Mondal, B. K., & Hossain, J. (2022, December 12). Numerical prediction on the photovoltaic performance of CZTS-based thin film solar cell. *Nano Select wiley*, 112–122. doi:10.1002/nano.202200228
- Abu-Khader, M. M. (2009, mars). Recent advances in nuclear power. *Progress in Nuclear Energy*, 51(2), 225-235. doi:10.1016/j.pnucene.2008.05.001
- An, Q., & Fassel, P. (n.d.). High performance planar perovskite solar cells by ZnO electron transport layer engineering.
- Anaya, M., Lozano, G., Calvo, M. E., & Miguez, H. (2017, déc). ABX₃ Perovskites for Tandem Solar Cells. *Joule*, 1(4), 769-793. doi:10.1016/j.joule.2017.09.017
- arikesh, P. C., Mulmudi, H. K., Ghosh, B., Goh, T. W., Teng, Y. T., Thirumal, K., . . . al., e. (2016). Rb as an alternative cation for templating inorganic lead-free perovskites for solution processed photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 28(20), 7496-7504.
- Atlas User Manual*. (2019). Santa Clara, CA 95054: Silvaco.
- Atlas User's Manual*. (2020). Santa clara: Silvaco, Inc.

Références

- Azmi, R., Hwang, S., Yin, W., Kim, T. W., Ahn, T. K., & Jang, S. Y. (2018, juin). High Efficiency Low-Temperature Processed Perovskite Solar Cells Integrated with Alkali Metal Doped ZnO Electron Transport Layers. *ACS Energy Lett*, 3(6), 1241-1246. doi:10.1021/acsenergylett.8b00493
- B, Y., B, T., & B, F. (2022, August 5). Modeling and simulation of CZTS based solar cells with ZnS buffer layer and ZnO:F as a window layer using SCAPS-1D. *Chalcogenide Letters*, 19(8), 503-511. doi:10.15251/CL.2022.198.503
- B, Y., B, T., & G, F. (2022, August). Modeling and simulation of CZTS based solar cells with ZnS buffer layer and ZnO:F as a window layer using SCAPS-1D. *Chalcogenide Letters*, 19(8), 503 - 511. doi: 10.15251/CL.2022.198.503
- Bai, Y., Fang, Y., Deng, Y., Wang, Q., Zhao, J., Zheng, X., . . . Huang, J. (2016, August 26). Low Temperature Solution-Processed Sb:SnO₂ Nanocrystals for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, 9(18), 2686-2691. doi:10.1002/cssc.201600944
- Bai, Y., Meng, X., & Yang, S. (2018, févr). Interface Engineering for Highly Efficient and Stable Planar p-i-n Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 8(5), 1701883. doi:10.1002/aenm.201701883
- Best Research-Cell Efficiency Chart*. (2020, aout 3). Retrieved from NREL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf>
- Best Research-Cell Efficiency Chart*. (2023, mai 4). Retrieved from NREL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf>
- Bihlmayer, G., Rader, O., & Winkler, R. (2015, mai). Focus on the Rashba effect. *New J. Phys*, 17(5), 050202. doi:10.1088/1367-2630/17/5/050202
- Biplab, S. I., Ali, M. H., Moon, M. M., Pervez, M. F., Rahman, M. F., & Hossain , J. (2020). Performance enhancement of CIGS-based solar cells by incorporating an ultrathin BaSi₂ BSF layer. *Journal of Computational Electronics*, 19, 342–352. doi:10.1007/s10825-019-01433-0
- Borghesi, A., Pivac, B., Sassella, A., & Stella, A. (1995, May). Oxygen precipitation in silicon. *J. Appl.Phys*, 77(9), 4169–4244.
- Bouarissa, A., Gueddim, A., Bouarissa, N., & Maghraoui-Meherezi, H. (2021, January). Modeling of ZnO/MoS₂/CZTS photovoltaic solar cell through window, buffer and absorber layers optimization. *Materials Science and Engineering: B*, 263, 114816. doi:10.1016/j.mseb.2020.114816
- BOUCLÉ, J., & TENAILLEAU, C. (2019). *Pérovskites Halogénées pour l'électronique*. (U. D'ANGERS, Ed.) Angers, Chimie Inorganique, France.
- Boukourt, N. (2020, January). Numerical optimization of 0.5- μ m-thick Cu (In_{1-x}Gax) Se₂ solar cell. *Optik*, 200. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163409>

Références

- Boukourt, N. E., Patané, S., AlAmri, A. M., AlAjmi, D., Bulayyan, K., & AlMutairi, N. (2022, July 18). Numerical Investigation of Perovskite and u-CIGS Based Tandem Solar Cells Using Silvaco TCAD Simulation. *Silicon*, 15, 293–303. doi:10.1007/s12633-022-01960-9
- Bruhat, E. (2019). *Développement de cellules photovoltaïques silicium à homojonction industrialisables à contacts passivés*. (L. N. (INSA), Ed.) Lyon, Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser, FRANCE.
- Buin, A., Pietsch, P., Xu, J., Voznyy, O., Ip, A. H., Comin, R., & Sargent, E. H. (2014). Materials Processing Routes to Trap-Free Halide Perovskites. *Nano Lett*, 14(11), 6281-6286. doi:10.1021/nl502612m
- Centre for Energy Economics Research and Policy. (2020). Retrieved from BP Statistical review of world energy.
- Charif, T. (2021). *Développement de matériaux absorbants de type kesterite (Cu₂ZnSnS₄) pour application dans les cellules solaires*. Oran, Technologie des Matériaux, algérie .
- Chen, Y., Meng, Q., Zhang, L., Han, C., Gao, H., Zhang, Y., & Yan, H. (2019, august). SnO₂-based electron transporting layer materials for perovskite solar cells: A review of recent progress. *Journal of Energy Chemistry*, 35, 144-167. doi:10.1016/j.jechem.2018.11.011.
- Decock, K., Lauwaert, J., & Burgelman, M. (2010). Characterization of graded CIGS solar cells in Proceedings of Inorganic and Nanostructured Photovoltaics. *Elsevier Science Bv: Amsterdam*, 49-54.
- Dilmi, M. (2016). *ÉTUDE DES PERFORMANCES DE LA CELLULE InGaP/GaAs/Ge PAR SIMULATION*. M'SILA, ÉLECTRONIQUE, Algérie : UNIVERSITE MOHAMMED BOUDHIAF DE M'SILA.
- Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L., & Huang, J. (2015, févr). Electron-hole diffusion lengths > 175 nm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals. *science*, 347(6225), 967-970. doi:10.1126/science.aaa5760
- E.Bruhat. (2019). *Développement de cellules photovoltaïques silicium à homojonction industrialisables à contacts passivés*. (u. d. hall, Éd.) Lyon, Energie électrique, france.
- ElAnzeery, H., El Daif, O., Buffiere, M., Oueslati, S., & al, e. (2015, April 21). Refractive index extraction and thickness optimization of Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells. *physica status solidi a* .
- Eperon, G. E. (2014). Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(3), 982-988.
- F. ISE. (2020, juin). *Photovoltaics Report*. Retrieved from Photovoltaics Report .
- Friedlmeier, H. W., Wieser, T. M., Walter, N., & al, e. (1997). Heterojunctions based on Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ thin films. *Proc. 14th Eur. Photovolt. Sol. Energy*, (pp. 1242–1245).

Références

- Galagan, Y., Di Giacomo, F., Gorter, H., Kirchner, G., de Vries, I., Andriessen, R., & Groen, P. (2018, nov). Roll-to-Roll Slot Die Coated Perovskite for Efficient Flexible Solar Cells. *Adv. Energy Mater*, 8(32), 1801935. doi: 10.1002/aenm.201801935
- Ghannam, M., & Abdulraheem, Y. (2017, november). Fundamental constraints imposed by energy barriers on the fill factor and on the efficiency of silicon heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 171, 228-238. doi:https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.042
- Gobbo, C., Di Palma, V., Trifiletti, V., & al, e. (2023). Effect of the ZnSnO/AZO Interface on the Charge Extraction in Cd-Free Kesterite Solar Cells. *energies*. doi:10.3390/en16104137
- Guerrero, A., Bou, A., Matt, G., & al, e. (2016, juill). Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater*, 6(13), 1600330. doi: 10.1002/aenm.201600330
- Gustav, R. (1839). De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur, scripsit. *Ann. Phys*, 48, 558.
- Hall, R. N. (1952, Jul.). Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev*, 87(2), 387–387.
- Hawash, Z., Ono, L. K., & Qi, Y. (2018, janv). Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, 5, 1700623 (1-22). doi: 10.1002/admi.201700623
- Heo, S., Seo, G., Lee, Y., & al, e. (2017). Deep level trapped defect analysis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy. *Energy & Environmental Science*.
- Herrera, M., & Pal, M. (2022, march 28). Path toward the Performance Upgrade of Lead-Free Perovskite Solar Cells Using Cu₂ZnSn_{1-x}GexS₄ as a Hole Transport Layer: A Theoretical Simulation Approach. *The Journal of Physical Chemistry*, 5847-5862. doi:10.1021/acs.jpcc.2c01445
- Herz, L. M. (2017, juill). Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits. *ACS Energy Letters*, 2(7), 1539-1548. doi:10.1021/acseenergylett.7b00276.
- Heschung, M. (2007). *Guide de réhabilitation des moulins hydrauliques en vue de la production*. Louvain-la-Neuve: Université de Bretagne-Sud.
- Hieslmair, H., & Appel, J. (2016). Effects of injection-level dependent bulk lifetime on cell properties. in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, (pp. 2434–2439).
- Hu, Z., Xiang, H., Schoenauer Sebag, M., & al, e. (2018). Compact layer free mixed-cation lead mixed-halide perovskite solar cells. *Chem. Commun*, 54(21), 2623-2626. doi: 10.1039/C7CC06183H

Références

- Hudedmani, M. G., Soppimath, V. M., & Jambotkar, C. K. (2017). A Study of Materials for Solar PV Technology and Challenges. *Eur. J. Appl. Eng. Sci. Res.*, 1(5), 1–13.
- International Energy Agency*. (2019, sept). Retrieved from Key World Energy Statistics 2019.
- International Monetary fund*. (2020). Retrieved from International Monetary fund: https://www.imf.org/external/datamapper/NGDP_RPCH@WEO/OEMDC/ADVEC/WEO_WORLD
- Jeng, J. Y., Chiang, . Y., Lee, M. H., & al, e. (2013, juill). CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Adv. Mater*, 25(27), 3727-3732. doi:10.1002/adma.201301327
- Kanemitsu, Y. (2017). Luminescence spectroscopy of lead-halide perovskites: materials properties and application as photovoltaic devices. *J. Mater. Chem. C*, 5(14), 3427-3437. doi:10.1039/C7TC00669A
- Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., & Takeuchi, A. (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* 517, 2455–2460. doi:10.1016/j.tsf.2008.11.002
- Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., & al, e. (1997). Preparation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 49, 407–414.
- Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J., & Yokota, T. (1997). Preparation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 407–414. doi:10.1016/S0927-0248(97)00119-0
- KE, W., STOUMPOS, C. C., ZHU , M., MAO, L., SPANOPOULOS , I., LIU , J., . . . KANATZIDIS, M. G. (2017, Aug 30). Enhanced photovoltaic performance and stability with a new type of hollow 3D perovskite {en}FASnI₃. *SCIENCE ADVANCES*, 3. doi:10.1126/sciadv.1701293
- Kerr, M. J., Campbell, P., & Cuevas, A. (2002). Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells. in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (pp. 438–441).
- Kesterite*. (n.d.). Retrieved from mindat.org: <https://www.mindat.org/loc-4360.html>
- Khattak, Y. H., Baig, F., Toura, H., Ullah, S., Marí, B., Beg, S., & Ullah, H. (2018, March 23). Effect of CZTSe BSF and minority carrier life time on the efficiency enhancement of CZTS kesterite solar cell. *Current Applied Physics*, 18, 633-641. doi:10.1016/j.cap.2018.03.013
- Khattak, Y. H., Baig, F., Ullah, S., Marí, B., Beg, S., & Ullah, H. (2018). Enhancement of the conversion efficiency of thin film kesterite solar cell. *J.Renewable Sustainable nergy* 10. doi:10.1063/1.5023478

Références

- Kim, J., Park, N., Yun, J. S., Huang, S., Green, M. A., & Ho-Baillie, A. W. (2017, april). An effective method of predicting perovskite solar cell lifetime—Case study on planar CH₃NH₃PbI₃ and HC(NH₂)₂PbI₃ perovskite solar cells and hole transfer materials of spiro-OMeTAD and PTAA. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 162, 41-46. doi:10.1016/j.solmat.2016.12.043
- Kirchartz, T., & Rau, U. (2017, mars). Decreasing Radiative Recombination Coefficients via an Indirect Band Gap in Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett*, 8(6), 1265-1271. doi:10.1021/acs.jpcllett.7b00236
- Kitazawa, N., Watanabe, Y., & Nakamura, Y. (2002). Optical properties of CH₃NH₃PbX₃ (X = halogen) and their mixed-halide crystals. *Journal of Materials Science*, 14(15), 3585-3587. doi: 10.1039/b403482a
- Kodigala, S. (2009). Cu(InGa)Se₂ based thin film solar cells. *London : Academic*.
- Kothandaraman, R. (2018). *Development of four-terminal devices utilising thin-film solar cells*. Sustainable Energy Technology.
- Larsson, F., Nilsson, N. S., Keller, J., & al, e. (2017). Record 1.0 V open-circuit voltage in wide band gap chalcopyrite solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 25(9), 755–763. doi:10.1002/pip.2914
- LATROUS, A. (2022). *Contribution à l'étude des cellules photovoltaïques en couches minces à base de matériaux CZTS*. batna, Electronique, algerie : Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd.
- Lee, S. J., Shin, S. S., Kim, Y. C., Kim, D., Ahn, T. K., Noh, J. H., . . . Seok, S. I. (2016). Fabrication of efficient formamidinium tin iodide perovskite solar cells through SnF₂–pyrazine complex. *Journal of the American Chemical Society*, 138(12), 3974-3977.
- LEMERCIER, T. (2020). *Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type P-I-N dans la perspective d'une application tandem*. (U. S. Blanc, Ed.) Chambéry, Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, France.
- LEMERCIER, T. (2020). *Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type P-I-N dans la perspective d'une application tandem*. (U. S. BLANC, Ed.) Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, France.
- LEMERCIER, T. (2020). *Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type P-I-N dans la perspective d'une application tandem*. (U. S. Blanc, Ed.) Chambéry, Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, France.
- Lin, L., Wang, J. T., Jones, T. W., & al, e. (2019). Bulk recrystallization for efficient mixed-cation mixed-halide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 7(44), 25511-25520. doi: 10.1039/C9TA08351K
- Lu, X. T., Zhuang, Z., Peng, Q., & Li, Y. (2011). Wurtzite Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: a novel quaternary semiconductor. *Chemical Communications*, 47(11), 3141-3143.

Références

- Luan, Y., Yi, X., Mao, P., Wei, Y., Zhuang, J., Chen, N., . . . Wang, J. (2019, juin). High-Performance Planar Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis Using 2,2,2-Trifluoroethanol-Incorporated SnO₂. *iScience*, *16*, 433-441. doi: 10.1016/j.isci.2019.06.004
- Mambrini, T. (2015). *Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies*. Paris.
- McGehee, C. D. (2015). High-efficiency tandem perovskite solar cells. *40*, 681-686. doi:10.1557/mrs.2015.167
- Miyata, A., Mitiglu, A., Plochocka, P., Portugall, O., Wang, J. T., Stranks, S. D., . . . Nicholas, R. J. (2015, juill). Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, *11*(7), 582-587. doi:10.1038/nphys3357
- Moser, E. (2017, janv). Slow recombination unveiled. *Nature Materials*, *16*(1), 4-6. doi: 10.1038/nmat4796
- Nations Unies*. (2015). Retrieved from Convention-cadre sur les changements climatiques - Accord de Paris.
- Nelson, J. (2003). *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press.
- Nelson., J. (2003). *The Physics of Solar Cells*. (I. C. Press, Ed.) Londres, Angleterre.
- Nitsche, R., Sargent, D. F., & Wild, P. (1967). Crystal growth of quaternary 122464 chalcogenides by iodine vapor transport. *J. Cryst. Growth*. *1*, 52–53.
- Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A.-A., . . . al., e. (2014). Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science*, *7*(9), 3061-3068.
- Noh, J. H. (2013). Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters*, *13*(4), 1764-1769.
- Ogomi, Y., Morita, A., Tsukamoto, S., Saitho, T., Fujikawa, N., Shen, Q., . . . al., e. (2014). CH₃NH₃Sn_xPb_(1-x)I₃ Perovskite solar cells covering up to 1060 nm. *The journal of physical chemistry letters*, *5*(6), 1004-1011.
- Orgassa, K. (2002). Role of the CdS buffer layer as an active optical element in cu(in,ga)se₂ thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, *10*(7), 457–463.
- Oulad Elhmaidi, Z. (2020). *Élaboration de couches minces de Cu₂ZnSnS₄ par ablation laser pulsée et leur intégration en cellules solaires à haut rendement de photoconversion*. Québec, canada: Université du Québec.
- P. Tockhorn, P. W.-C. (2020). *Three-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Top and Interdigitated Rear Contacts* (Vol. 3). doi:10.1021/acsaem.9b01800.

Références

- Perez, M., & Perez, R. (2015, nov). Update 2015 - A Fundamental Look at Supply Side Energy Reserves for. *IEA-SHCP-Newsletter*, 62, 4.
- Pockett, A., & Carnie, M. J. (2017, juill). Ionic Influences on Recombination in Perovskite Solar Cells. *Energy Lett*, 2(7), 1683-1689. doi:10.1021/acseenergylett.7b00490
- Polman, A., & Atwater, H. A. (2012, mars). Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics. *Nature Mater*, 11(3), 174-177. doi: 10.1038/nmat3263
- Qirong, Z., Bao, Z., Yongmao, H., Liang, L., Zhuoqi, D., Zaixin, X., & Xiaobo, Y. (2022, march 11). A study on numerical simulation optimization of perovskite solar cell based on CuI and C60. *Materials Research Express*, 9(3). doi:10.1088/2053-1591/ac5a34
- R. Pascoe, A., Yang, M., Kopidakis, N., Zhu*, K., O. Reese, M., Rumbles, G., . . . Bing Cheng, Y. (2016, april 1). Planar versus mesoscopic perovskite microstructures: The influence of CH₃NH₃PbI₃ morphology on charge transport and recombination dynamics. *Nano Energy*, 22, 439-452.
- Radziemska, E. (2003, jan). Thermal performance of si and GaAs based solar cells and modules : a review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 407–424.
- Rahman, M. A. (2021, February). Enhancing the photovoltaic performance of Cd-free Cu₂ZnSnS₄ heterojunction solar cells using SnS HTL and TiO₂ ETL. *Solar Energy*, 215, 64-76. doi:10.1016/j.solener.2020.12.020
- Rahman, M. Z. (2012). Modeling Minority Carrier's Recombination Lifetime of p-Si Solar Cell. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2(1), 117–122.
- Rana, M., Islam, M., & Julkarnain, M. (2021, august 24). Enhancement in efficiency of CZTS solar cell by using CZTSe BSF layer. *Solar Energy*, 272–287. doi:10.1016/j.solener.2021.08.035
- Ratz, T. (2019, sep). Physical routes for the synthesis of kesterite. *Journal of Physics : Energy*, 1, 042003.
- Rein, S. (2005). Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications. *Berlin Heidelberg: Springer-Verlag*.
- REN21. (2020). *Renewables 2020 Global Status Report*. Paris: REN21 Secretariat.
- Rivalland, A. (2020). *Elaboration et caractérisation de cellules solaires photovoltaïques tandem CuGaSe₂ / silicium cristallin : vers une approche monolithique à deux terminaux*. NANTES, physique, france.
- Saini, N., Martin, N. M., Larsen, J. K., Hultqvist, A., Törndahl, T., & Platzer-Björkman, C. (2022). Record 1.1 V Open-Circuit Voltage for Cu₂ZnGeS₄-Based Thin-Film Solar Cells Using Atomic Layer Deposition Zn_{1-x}Sn_xO_y Buffer Layers. *RESEARCH ARTICLE*, 6, 2100837. doi: 10.1002/solr.202100837

Références

- Shao, S., Liu, J., Portale, G., Fang, H.-H., Blake, G. R., ten Brink, G. H., . . . Loi, M. A. (2018). Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 8(4), 1702019. doi:10.1002/aenm.201702019
- Sherkar, T. S., Momblona, C., Gil-Escrig, L., Ávila, J., Sessolo, M., Bolink, H. J., & Koster, L. J. (2017, mai). Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions. *ACS Energy Lett*, 2(5), 1214-1222. doi:10.1021/acsenergylett.7b00236
- Shi, T., Zhang, H.-S., Meng, W., Teng, Q., Liu, M., Yang, X., . . . Zhao, Y.-J. (2017). Effects of organic cations on the defect physics of tin halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(29), 15124-15129.
- Shlenskaya, N., Belich, A., & al, e. (2018). Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells. *J. Mater. Chem*, 1780-1786. doi: 10.1039/C7TA10217H
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510-519.
- Shockley, W., & Queisser, H. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *App.Phy*, 32(03), 510-519. doi:10.1063/1.1736034
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32, 510–519. doi:10.1063/1.1736034
- Shockley, W., & Read, W. T. (1952, sep). Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev*, 87(5).
- Singh, N., Agarwal, A., & Agarwal, M. (2020, August 12). Numerical simulation of highly efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell. *Solar Energy*, 399–410. doi:10.1016/j.solener.2020.08.003
- Smets, A. (2013). Working principle of a semiconductor based solar cell. *University Lecture*.
- Snaith, H. J. (2018, mai). Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nature Materials*, 17(5), 372-376. doi:10.1038/s41563-018-0071-z
- SolarPower Europe . (2020). *Global Market Outlook For Solar Power/2020-2024*.
- Song, J., Zheng, E., Liu, L., Wang, X., Chen, G., Tian, W., & Miyasaka, T. (2016, sep). Magnesium-doped Zinc Oxide as Electron Selective Contact Layers for Efficient Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, 9(18), 2640-2647. doi:10.1002/cssc.201600860
- Song, S., Kang, G., Pyeon, L., Lim, C., Lee, G. -Y., Park, T., & Choi, J. (2017, déc). Systematically Optimized Bilayered Electron Transport Layer for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells ($\eta = 21.1\%$). *ACS Energy Lett*, 2(12), 2667-2673. doi:10.1021/acsenergylett.7b00888
- Spalla, M., Planes, E., Perrin, L., Matheron, M., Berson, S., & Flandin, L. (2019, oct). Alternative Electron Transport Layer Based on Al-Doped ZnO and SnO₂ for Perovskite Solar Cells:

Références

- Impact on Microstructure and Stability. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2(10), 7183-7195. doi:10.1021/acsaem.9b01160
- Steirer, K. X., Schulz, P., Teeter, G., Stevanovic, V., Yang, M., Zhu, K., & Berry, J. J. (2016, août). Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite. *ACS Energy Letters*, 1(2), 360-366. doi: 10.1021/acsenerylett.6b00196
- Stoumpos, C. C. (2013). Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic chemistry*, 52(15), 9019-9038.
- Sun, K., Yan, C., Huang, J., Liu, F., Li, J., Sun, H., . . . Hao, X. (2019). Beyond 10% efficiency Cu₂ZnSnS₄ solar cells enabled by modifying the heterojunction interface chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 27289–27296. doi:10.1039/C9TA09576D
- T. Todorov, O. G. (2016). *A road towards 25% efficiency and beyond: perovskite tandem solar cells* (Vol. 1). Molecular Systems Design & Engineering. doi:10.1039/C6ME00041J
- Tans , P., & Keeling, R. (2020, août 5). *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. Retrieved from Global Monitoring Laboratory: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- Tockhorn, P., Wagner, P., Kegelmann, L., Stang, J. -C., Mews, M., Albrecht, S., & Korte, L. (2020, févr). Three-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Top and Interdigitated Rear Contacts. *ACS Appl. Energy Mater*, 3(2), 1381-1392. doi:10.1021/acsaem.9b01800
- Todorov, T., Gunawan, O., & Guha, S. (2016). A road towards 25% efficiency and beyond: perovskite tandem solar cells. *Molecular Systems Design & Engineering*, 1(4), 370-376. doi:10.1039/C6ME00041J
- Toura, H., Khattak, Y. H., Baig, F., Soucase, B. M., & Touhami, M. E. (2019). Back contact effect on electrodeposited CZTS kesterite thin films experimental and numerical investigation. *Solar Energy*.
- Tsai, H., Asadpour, R., Blancon, J., & al, e. (2018, avr). Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells. *Science*, 360, 67-70. doi: 10.1126/science.aap8671
- United Nations. (2019). Retrieved from World Population Prospects 2019: Data Booklet.
- Unold, T., & Kaufmann, C. (2012). Chalcopyrite thin-film materials and solar cells. *in Comprehensive Renewable Energy*, 399–422.
- Wali, Q., Iqbal, Y., Pal, B., Lowe, A., & Jose, R. (2018, juin). Tin oxide as an emerging electron transport medium in perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 179, 102-117. doi:10.1016/j.solmat.2018.02.007
- Wang, F. M. (2016). Organic Cation-Dependent Degradation Mechanism of Organotin Halide Perovskites. *Advanced Functional Materials*, 26(20), 3417–3423.

Références

- Wang, T., Daiber, B., Frost, J. M., Mann, S. A., Garnett, E. C., Walsh, A., & Ehrler, B. (2017). Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite. *Energy & Environmental Science*, *10*(2), 509-515. doi:10.1039/C6EE03474H
- White, T. P., Lal, N., & Catchpole, K. (2014). Tandem Solar Cells Based on High-Efficiency c-Si Bottom Cells: Top cell requirements for > 30 % Efficiency. *IEEE J. Photovoltaics*, *4*(1), 208-214.
- Wibowo, A., Marsudi, M. A., Amal, M. I., Ananda, M. B., Stephanie, R., Ardy, H., & Diguna, L. J. (2020). ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications. *RSC advances*, *10*(70), 42838-42859. doi:10.1039/D0RA07689A
- Xiao, Z., Yuan, Y., Wang, Q., Shao, Y., Bai, Y., Deng, Y., . . . Huang, J. (2016, mars). Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells. *Materials Science and Engineering : R: Reports*, *101*, 1-38. doi:10.1016/j.mser.2015.12.002
- Yang, M., Kim, D. H., Yu, Y., Li, Z., Reid, O. G., Song, Z., & Zhao, D. (2018, mars). Effect of non-stoichiometric solution chemistry on improving the performance of wide-bandgap perovskite solar cells. *Materials Today Energy*, *7*, 232-238. doi:10.1016/j.mtener.2017.10.001
- Yang, Y., Yan, Y., Yang, M., Choi, S., Zhu, K., Luther, J. M., & Beard, M. C. (2015, juill). Low surface recombination velocity in solution-grown CH₃NH₃PbBr₃ perovskite single crystal. *Nature Communications*, *6* (7961), 1-6. doi:10.1038/ncomms8961
- Za'abar, F., Yusoff, Y., Mohamed, H., Abdullah, S. Z., Amin, N., Chelvanathan, P., . . . al., e. (2021, August 3). A Numerical Investigation on the Combined Effects of MoSe₂ Interface Layer and Graded Bandgap Absorber in CIGS Thin Film Solar Cells. *Coatings*. doi:10.3390/coatings11080930
- Zardetto, V., Williams, B. L., Perrotta, A., & al, e. (2017). Atomic layer deposition for perovskite solar cells: research status, opportunities and challenges. *Sustainable Energy & Fuels*, *1*, 30-55. doi:10.1039/C6SE00076B
- Zheng, X., Hou, Y., Bao, C., & al, e. (2020, févr). Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells. *Nat Energy*, *5*(2), 131-140. doi:10.1038/s41560-019-0538-4