

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université SAAD DAHLAB de BLIDA

Faculté de Technologie

Département d'Électronique



Mémoire de Master

Mention Électronique

Spécialité Micro-électroniques.

**SIMULATION ET OPTIMISATION D'UNE
CELLULE SOLAIRE A BASE DE
MATÉRIAUX PÉROVSKITE HYBRIDE
($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$)**

Présenté par :

BENSALAH Mohamed Nour El Islam

Devant le jury composé de :

Encadreur : Pr. AISSAT Abdelkader

Co-Encadreur : Dr. BOUBAKEUR Manel

2021/2022

Remerciement

Louange à notre Seigneur "Allah" qui nous a dotés de la merveilleuse faculté de raisonnement. Louange à notre Créateur qui nous a incités à acquérir le savoir. C'est à lui que nous adressons toute notre gratitude en premier lieu. Je tiens à remercier mon promoteur, Mr *Aissat Abdelkader*, professeur au département d'Electronique de l'Université de Saad DAHLEB Blida 1, qui m'a chaleureusement accueilli dans son laboratoire, et a accepté de diriger ce mémoire, et qui était toujours disponible, dont les encouragements et les conseils judicieux m'ont été de très grande utilité. Je tiens a remercié vivement Mme *Boubakeur Manel* (docteur), pour son aide, son soutien et de sa sympathie. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le président du jury, Mr *Said Nacer*, professeur au département d'Electronique de l'Université de Saad DAHLEB Blida 1, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je remercie chaleureusement mes chers parents, frères, surs et amis pour leurs soutiens et encouragement sans oublier tous ceux qui, de près ou de loin, auraient contribué au bon déroulement de ce mémoire. Finalement, j'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler ou que j'ai eu l'honneur de côtoyer avant et pendant la préparation de ce mémoire et à tous mes professeurs de l'Université de Saad DAHLEB Blida 1.

Table des matières

1 Généralités sur le photovoltaïque et présentation des cellules solaires à base de pérovskites mixte.	4
1.1 Le gisement solaire	4
1.1.1 Historique du photovoltaïque	5
1.1.2 Principe de la conversion photovoltaïque	6
1.2 Cellules photovoltaïques	6
1.2.1 Définition d'une cellule photovoltaïque	6
1.2.2 Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques	6
1.2.3 Les paramètres de la cellule solaire	7
1.2.4 De la cellule au module :	10
1.2.5 Les filières photovoltaïques :	10
1.3 Les cellules solaires à base de matériaux pérovskites	14
1.3.1 Propriétés structurales des pérovskites :	14
1.3.2 Propriétés optoélectroniques :	16
1.3.3 Architecture des cellules Pérovskites	17
1.3.4 Principe de fonctionnement des cellules solaires pérovskites	19
1.3.5 Extraction de charges	20
1.3.6 Matériaux de transport dans une cellule solaire à base de pérovskites	21
2 Simulation et optimisation des cellules solaires à base de matériaux pérovskites	23
2.1 Logiciels de simulation les plus utilisés	23
2.1.1 Logiciel SCAPS	24
2.2 Optimisation de la cellule pérovskite à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	24
2.2.1 Présentation de la cellule solaire à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	24
2.2.2 Structure de la cellule	24
2.2.3 Optimisation de la cellule pérovskite à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ avec une augmentation de concentration de chlore (Cl)	25
2.2.4 Optimisation de la cellule pérovskite à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ avec une augmentation de concentration de chlore (Cl) :	26
2.2.5 L'influence d'épaisseur de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	29
2.2.6 L'influence de la température de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$:	33

Table des figures

1.1	Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03)[1].	5
1.2	Génération de paire électron-trou. EC est l'énergie du bas de la bande de conduction et EV, l'énergie du haut de la bande valence.	7
1.3	Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque. R_S est la résistance série du circuit. R_P est la résistance parallèle du circuit (shunt).[2]	8
1.4	Caractéristiques courant-tension de la cellule solaire [3].	9
1.5	Évolution en laboratoire du rendement des cellules photovoltaïques [3].	11
1.6	Cellule solaire organique [4].	13
1.7	Cellule solaire à base de pérovskite [5].	14
1.8	Structure d'un cristal de pérovskite générique ABX3 [6].	15
1.9	classification du système de pérovskite [7].	15
1.10	Représentations schématiques des structures cristallines, (a) de la pérovskite halogénée inorganique CsPbBr ₃ (b), de la pérovskite halogénée hybride MAPbBr ₃	16
1.11	Courbe d'absorption des matériaux.	16
1.12	Les quatre architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à pérovskite, (a) méso poreux, (b) couche de recouvrement, (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire [8].	18
1.13	Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.	19
1.14	Diagramme d'alignement des bandes de l'ETL et de l'HTL utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite [9]	20
2.1	Architecture d'une cellule solaire en pérovskite CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x [10]	25
2.2	La variation de paramètres de mailles en fonction de la concentration [11].	27
2.3	La variation de permittivité en fonction de la concentration [11].	27
2.4	La variation de l'énergie de liaison en fonction de la concentration [11].	28
2.5	La variation de module de bulk en fonction de la concentration [11].	28
2.6	La variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration [11].	29
2.7	La variation du rendement quantique externe en fonction de lambda pour différents épaisseurs(μm) et $E_g=1.55$ eV.	29
2.8	La variation de la densité J en fonction de V pour plusieurs énergies de gap (eV).	30

2.9	La variation de la puissance en fonction de V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante.	30
2.10	La variation de courant de court-circuit Jcc et la tension de circuit ouvert V _{co} en fonction de l'épaisseur de la couche CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	31
2.11	La variation de La capacité pour différentes épaisseurs de la couche CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x T=300K	31
2.12	La variation de La facteur de forme FF et eta % pour différentes épaisseurs de la couche CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x T=300K	32
2.13	Les résultats de différents épaisseurs	33
2.14	Les résultats de différents épaisseurs	33

Liste des tableaux

1.1	Propriétés physiques des matériaux les plus communs pour le photovoltaïque [12]	18
2.1	paramètres des couches utilisés pour simulation des cellules solaires pérovskites [10].	26
2.2	Propriétés physiques des matériaux les plus communs pour le photovoltaïque [26]	32

Liste des abréviations

PCE	Power Conversion Efficiency
AM	Masse D'Air
$F(\lambda)$	l'irradiation spectrale
K	Constante de Boltzmann
R_s	Résistance en série
E_g	La bande interdite
I_{cc}	Courant de court circuit
V_{co}	La tension de circuit ouvert
P_{max}	La puissance maximale
E_F	Le niveau de Fermi
J_n	Densité de courant des électrons
J_p	Densité de courant des trous
N_A	La concentration des accepteurs
N_d	La concentration des donneurs
N_t	La concentration des défauts
η	Le rendement
FF	Le facteur de forme
n, p	Les densités des porteurs
α	Le coefficient d'absorption
E	Le champ électrique
μ_p, μ_n	Mobilités des électrons et des trous
λ	La longueur d'onde
h	Constante de Planck
C	La vitesse de la lumière dans le vide
ETL	La couche de transport
HTL	La couche de transport de trou
CdTe	Tellure de cadmium
FTO	l'oxyde d'étain dopé au fluor
TiO₂	Le dioxyde de titane

INTRODUCTION GÉNÉRALE

LE Le soleil est une source d'énergie presque illimitée et à l'origine d'un grand nombre d'effets biologiques qui participent directement ou indirectement à la vie des animaux et des plantes : il fournit de la chaleur, permet la photosynthèse, la vision, régule les rythmes biologiques, etc.

L'ingéniosité de l'énergie photovoltaïque telle que nous l'entendons ici est la conversion directe de la lumière du soleil en électricité. Nous comprenons les implications de cette approche lorsque nous savons que l'approvisionnement total en énergie solaire sur Terre est des milliers de fois supérieure à notre consommation énergétique globale. Une énergie renouvelable qui respecte notre environnement en réduisant les émissions de gaz à effet de serre.

Les prix continuent de baisser en raison de l'augmentation de la production due à la forte stimulation du marché par les compagnies d'électricité pour acheter du courant et augmentent chaque année à l'échelle mondiale. Peu de secteurs de l'économie peuvent afficher de tels résultats, et de nombreuses cellules photovoltaïques ont vu le jour pour tirer le meilleur parti de la lumière du soleil grâce à des panneaux solaires. Pour générer de l'électricité, ces cellules solaires sont constituées d'un matériau semi-conducteur qui convertit l'énergie du rayonnement solaire en électricité.

Le silicium, les terres rares ou les plastiques sont utilisés, mais chaque technologie présente des avantages et des inconvénients dans ce domaine prometteur.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ devient un bon collecteur de lumière grâce à ses caractéristiques remarquables telles que bande interdite idéale, absorption large spectre, bon mécanisme de transporteur, facilité de fabrication sur le substrat souple et la bande accordable espace et longue longueur de diffusion. Caractéristiques précitées de pérovskite au plomb-halogénure sont encourageants utiliser dans la fabrication de la cellule solaire pérovskite et devenir un bon matériau concurrentiel au silicium traditionnel matériau. Au début, le PCE maximum de ces cellules solaires à base de pérovskite à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ représentent 3,8%.

En temps voulu, par les nouvelles méthodes de fabrication et la sélection appropriée de l'architecture le PCE de pérovskite cellule solaire a atteint 22,7%. Plomb méthyle ammonium les matériaux de pérovskite aux halogénures sont abondants sur la terre et ce sont des solutions traitables menant à la rentable technique de fabrication. Une compréhension claire de la relation sous-jacente entre les caractéristiques matérielles et la une architecture de périphérique est nécessaire pour améliorer les performances de l'appareil [13].

Afin d'améliorer les performances d'une cellule solaire photovoltaïque, il est nécessaire de l'optimiser par simulation. L'optimisation par simulation, vu qu'elle suive un modèle

mathématique du système réel, elle a l'avantage d'être facile, ne coûtant pas chère et nous pouvons prédire les paramètres optimaux qui contribuent à la fabrication d'une cellule ayant les meilleures performances.

L'objectif de ce présent mémoire est de faire une modélisation des paramètres optoélectroniques et l'effet des épaisseurs, température sur les caractéristiques électriques d'une cellule solaire à base de Pérovskite en vue d'optimiser par simulation en utilisant le logiciel SCAPS 1D. pour simuler les caractéristiques physiques (densité de courant de court-circuit, tension de circuit ouvert Voc, Facteur de forme FF, Le rendement de conversion la cellule solaire étudiée (μ)).

Ce mémoire est organisé comme suit :

Le premier chapitre présente des généralités et équations fondamentales sur le photovoltaïque et présentation des cellules solaires à base de pérovskites hybrides. Dans le deuxième chapitre nous présentons discutons les résultats obtenus. Ce travail se termine par une conclusion générale des résultats obtenus au cours de simulation et perspectives.

Chapitre 1

Généralités sur le photovoltaïque et présentation des cellules solaires à base de pérovskites mixte.

Introduction

Actuellement, le solaire photovoltaïque et le solaire thermique sont les formes d'énergie solaire les plus couramment utilisées. L'énergie photovoltaïque est la ressource renouvelable la plus importante. Le chapitre comprend une introduction générale à la conversion des cellules solaires en mettant l'accent sur les principes de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite et les matériaux de composition ainsi que ses caractéristiques physiques et architecturales.

1.1 Le gisement solaire

Le soleil est une étoile d'un rayon de 696 000 kilomètres et d'une masse de $1,99 \times 10^{32}$ kilogrammes. Il a une température interne de 15 millions de kelvins, ce qui signifie qu'il transforme 700 millions de tonnes d'hydrogène en fusion atomique chaque seconde. Cela rend le soleil équivalent à 386 milliards de milliards de mégawatts, soit 2×10^{30} mégawatts. De plus, l'énergie solaire ne connaît aucun dépôt ni difficulté d'accès aux zones de la planète. Par rapport à la quantité d'énergie que la Terre absorbe quotidiennement, 5,5 kilowattheures par mètre carré correspondent à ce qui est reçu à l'extérieur de l'atmosphère. L'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique est émise par certains objets et est ensuite absorbée par la terre. La vapeur d'eau et la couche d'ozone absorbent le rayonnement solaire le plus visible et infrarouge, tandis que le rayonnement ultraviolet est absorbé par la couche d'ozone. De plus, le rayonnement solaire traversant l'atmosphère est altéré et atténué. Considérons les rayons lumineux traversant l'atmosphère. L'épaisseur de l'atmosphère détermine l'homogénéité de la lumière solaire à la surface de la Terre. Par conséquent, nous devons en tenir compte lors du calcul du rayonnement solaire au sol. C'est pourquoi nous utilisons le nombre de masse x pour la masse atmosphérique ou AM_x .

L'expression de ce coefficient est :

$$x = \frac{1}{\sin(\theta)} \quad (1.1)$$

Dans une seule atmosphère de pression, l'angle θ représente l'élévation du soleil au-dessus de l'horizon. Lorsque l'altitude du soleil atteint 90 degrés, les conditions sont mesurées comme AM1. Ceci est illustré à la figure 1.1

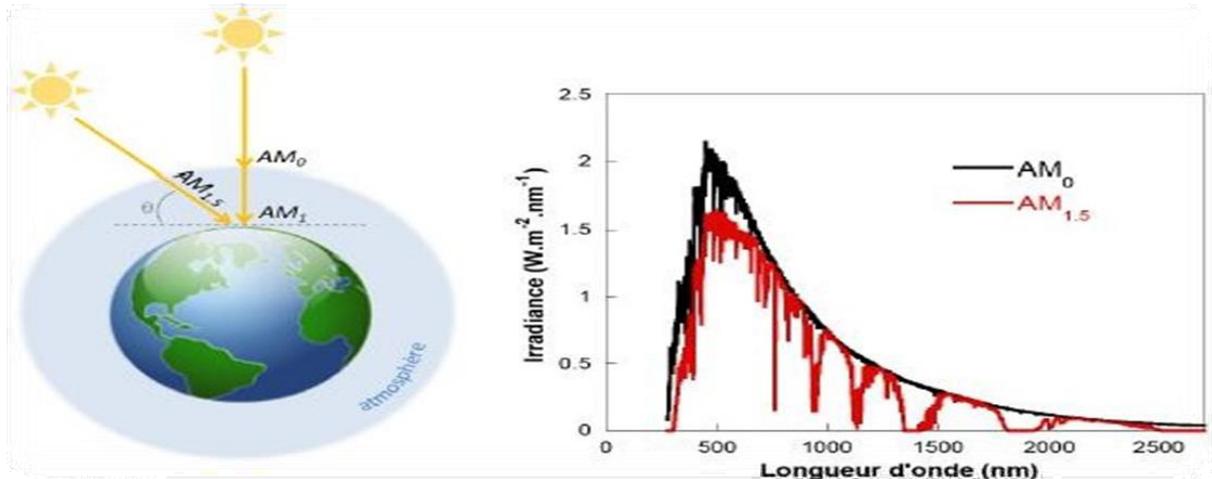


Figure 1.1 – Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03)[1].

Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM2. Hors atmosphère à haute altitude, on définit les conditions AM0. En réalité, le nombre d'air masse recouvre deux aspects. D'une part, il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire (1353 W.N2 pour AM0, 833 W.N2 pour AM1,5) ; d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standards de qualification des cellules correspondent à un spectre AM1,5, une puissance incidente de 1000 W. N2 et une température de 25°C et c'est pour de telles conditions que doivent être fournies les performances et spécifications dun dispositif photovoltaïque donné. Ce spectre (Figure 1.1) a été homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03).

1.1.1 Historique du photovoltaïque

L'histoire du PV débute en 1839 lorsque le physicien français "Antoine César Becquerel" découvre le principe photovoltaïque (C'est son petit-fils, "Antoine Henri Becquerel" qui découvrira la radioactivité). L'effet photovoltaïque en tant que tel a été découvert en 1887 par le physicien "Allemand Heinrich Rudolf Hertz". C'est "Albert Einstein" qui est le premier a pu expliquer le principe photovoltaïque avec le prix Nobel de physique en 1921. En 1955, des chercheurs américains (Chapin, Fuller, Pearson et Prince) travaillant pour les laboratoires Bell Téléphone (devenus aujourd'hui Alcatel- Lucent Bell Labos) développent une cellule photovoltaïque à haut rendement de 6%. Les Américains lancent en 1959 le satellite Van Guard qui est alimenté par des piles photovoltaïques ayant un rendement de

9% [3]. La première maison avec une installation photovoltaïque voit le jour en 1973 à l'université de Delaware aux Etats-Unis d'Amérique. C'est en 1983 que la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt 4000 kilomètres en Australie. Aujourd'hui, Dans le monde des semi-conducteurs, Des rendements de conversion de l'ordre de 20% ont été atteints par de telle cellule au spectre AM1.5 [13].

1.1.2 Principe de la conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable, à lieu lorsqu'un photon de lumière d'énergie suffisante heurte un atome sur la partie négative de la cellule, le photon va exciter un électron et l'arracher de sa structure moléculaire, créant ainsi un électron libre sur cette partie, cet électron participe à la conduction électrique. Mais seulement les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite vont créer une paire électron trou.

1.2 Cellules photovoltaïques

1.2.1 Définition d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant optoélectronique qui transforme le photon reçu en une tension électrique continue, et cela se fait à partir d'un processus nommé l'effet photo-électrique. Elle est généralement faite de matériaux semi-conducteurs. Ces cellules réunies forment le module ou le panneau photovoltaïque.

1.2.2 Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Le principe est basé sur l'interaction de la lumière et de la matière dans les semi-conducteurs. En effet, lorsqu'un matériau semi-conducteur est exposé à la lumière, des photons d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite sont absorbés, créant ainsi des paires électron-trou par le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Si ces paires électron-trou ne sont pas séparées, leur recombinaison se produit très rapidement en libérant un phonon (selon l'énergie absorbée) et un photon.

Le rôle principal d'une cellule photovoltaïque est de réduire ces recombinaisons et donc de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau. Ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel, donnant lieu à un photo courant. L'une des solutions couramment utilisées, pour extraire sélectivement les électrons et les trous est de créer un champ électrique permanent dans le matériau au moyen d'une jonction entre une couche de semi-conducteur dopée P et une autre couche dopée N (jonction PN). La mise en contact d'un semi-conducteur dopé P et d'un semi-conducteur dopé N fait apparaître un phénomène de diffusion dans la jonction. Les électrons majoritaires dans la couche N diffusent vers le côté P et les trous majoritaires dans la couche P diffusent vers le côté N. A la jonction, les porteurs de charge (électrons et trous) se recombinent créant une zone

dépourvue de porteurs mobiles, appelée zone de charge d'espace (ZCE). Il apparaît alors une différence de potentiel et donc un champ électrique orienté de la région N vers P.

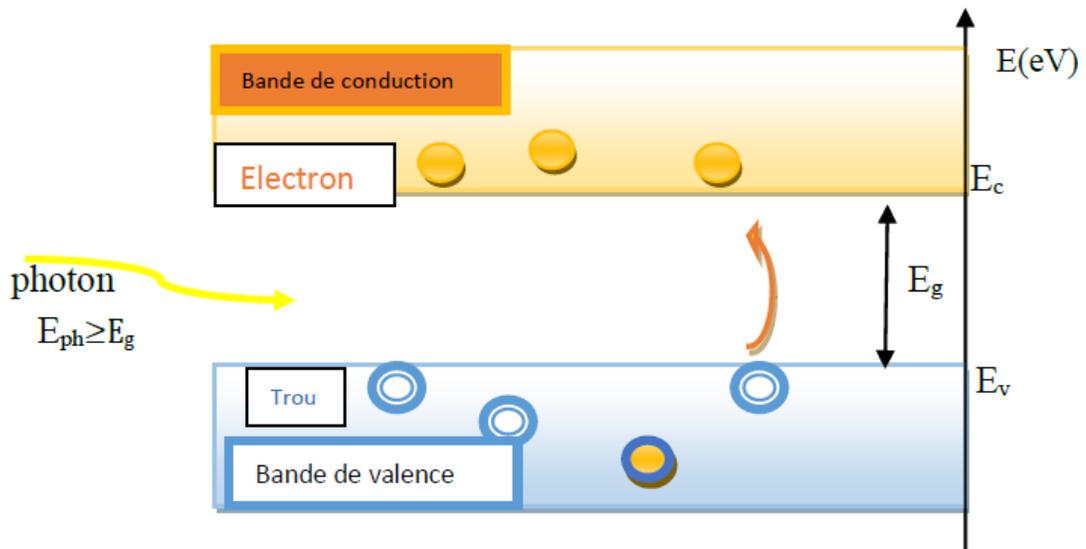


Figure 1.2 – Génération de paire électron-trou. E_c est l'énergie du bas de la bande de conduction et E_v , l'énergie du haut de la bande de valence.

Lorsqu'on éclaire la jonction, les photons d'énergie ($h\nu$) égale ou supérieure à l'énergie de la bande d'énergie interdite (E_g) du matériau sont absorbés. Des paires électron-trou sont ensuite créées par le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le champ électrique interne créé dans la ZCE va séparer spatialement les porteurs photo générés : les électrons sont dirigés vers la couche N et les trous vers la couche P. Créant ainsi un courant électrique continu entre les électrodes métalliques déposées de part et d'autre de la structure.

1.2.3 Les paramètres de la cellule solaire

Dans le cas simple d'une cellule idéale à jonction PN soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant, sa caractéristique est comparable à celle d'une cellule photovoltaïque en silicium. Dans les faits, il existe plusieurs facteurs de perte de la conversion photovoltaïque au sein d'une cellule solaire. Ces pertes sont généralement dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée pour la réalisation de la cellule. On peut entre autres citer les pertes par effet Joule dues à la résistivité des différents contacts et celles des couches. Cette résistivité est modélisée par une résistance série (R_S). Cette dernière doit être idéalement la plus faible possible afin de limiter son influence sur les performances de la cellule solaire (dans le cas idéal, R_S est approché à 0). La présence de tout courant de fuite causé par les recombinaisons et les défauts dans la structure est traduite par une résistance parallèle ou shunt (R_{Sh}). Celle-ci doit être idéalement la plus élevée possible (dans le cas idéal, $R_{Sh} = \infty$). Enfin les recombinaisons des porteurs dans la zone de charges espace sont traduites par un coefficient d'idéalité (n) supérieur à l'unité. En tenant compte de tous ces paramètres, on obtient alors le circuit électrique de la figure

1.3.

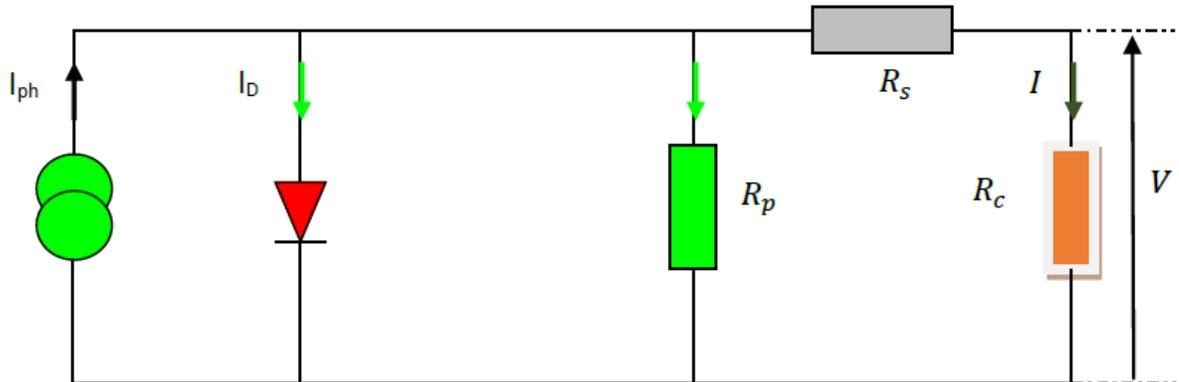


Figure 1.3 – Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque. R_s est la résistance série du circuit. R_p est la résistance parallèle du circuit (shunt).[2]

D'autres facteurs peuvent également engendrer des pertes non négligeables du rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque. Citons par exemple :

- **L'absorption partielle des photons incidents** : les photons incidents d'énergie inférieure au gap du semi-conducteur ($h < E_g$) ne peuvent générer de paires électron-trou et sont donc perdus.
- **Les pertes par thermalisation** : un photon incident d'énergie supérieure au gap ($h > E_g$) ne génère qu'une seule paire électron-trou ; l'excès d'énergie est transféré sous forme de chaleur dans le matériau.
- **Les pertes dues à la réflexion des rayonnements lumineux incidents à la surface** : seule une partie du rayonnement solaire est absorbée, l'autre partie étant réfléchi. Les pertes dues à la couverture partielle de la surface de la cellule par les contacts métalliques de la face avant.

D'après la figure 1.3, Le courant I issu de la cellule peut être exprimé en fonction de la tension appliquée V , de manière générale, avec l'expression suivante [2] :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \times \exp \frac{q(\nu + R_{sl})}{nKbT} - \frac{\nu + R_{sl}}{R_{sh}} \quad (1.2)$$

Où I_0 est le courant de saturation, K est le constante de Boltzmann, T représente la température de la cellule et q est la charge électronique élémentaire. Les grandeurs physiques importantes de la cellule solaire découlent de sa caractéristique courant-tension, $I(V)$, représentée sur la figure 1.4 sont définies par :

- **Courant de court-circuit I_{cc}** : le courant de court-circuit est la valeur maximale du courant lorsque sa tension est égale à zéro ($V=0$). Il augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend de : la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température.
- **Tension à circuit-ouvert V_{co}** : la tension à circuit-ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend du type de la cellule solaire, des

matériaux de la couche active et de léclairement de la cellule. La tension de circuit ouvert est donnée par :

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (1.3)$$

K : la constante de Boltzmann.

T : la température absolue du corps.

q : charge de lélectron.

I_{ph} : photo-courant.

I_s : courant de saturation de la diode.

- **Puissance maximale P_m** : le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc dobtenir la puissance maximale :

$$P_m = V_m I_m \quad (1.4)$$

- **Facteur de forme FF** : il détermine la qualité électrique de la cellule, il est déterminé par léquation suivante :

$$FF = \frac{P_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (1.5)$$

- **Le rendement μ** :

$$\mu = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{co} \cdot I_{cc}}{P_{in}} \quad (1.6)$$

- **Le rendement quantique externe** :

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_{ph}(\lambda)} = \frac{J_{sc} \cdot hc}{q \cdot P_i \cdot \lambda} \quad (1.7)$$

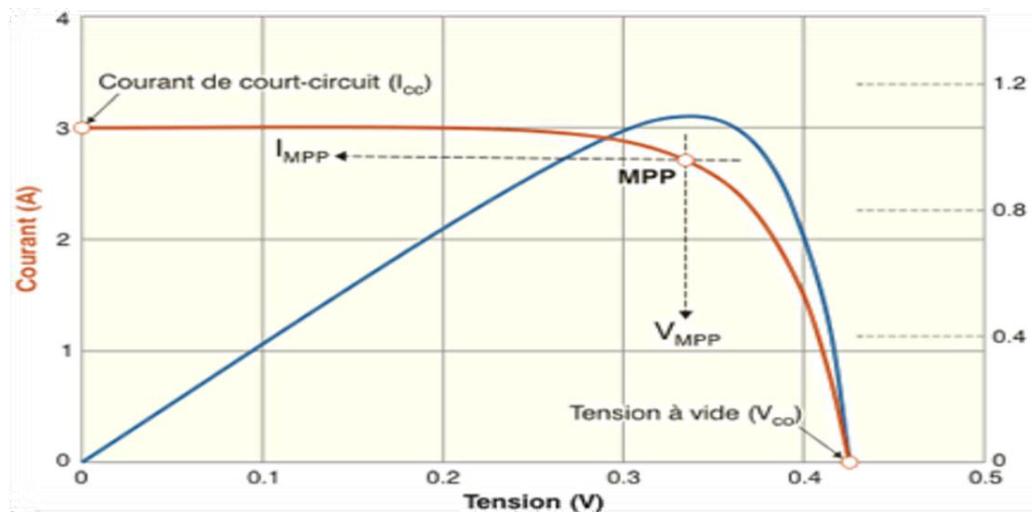


Figure 1.4 – Caractéristiques courant-tension de la cellule solaire [3].

1.2.4 De la cellule au module :

Une seule cellule photovoltaïque (PV) constituerait un générateur électrique de très faible puissance pour, par exemple une application domestique. Afin d'augmenter la tension et/ou le courant, un grand nombre de cellules sont connectées en série et/ou en parallèle, encapsulées entre deux feuilles de résine et recouvertes d'un verre et d'un film étanche, pour former les modules photovoltaïques. Ces modules, ou panneaux solaires, sont ensuite assemblés pour constituer des systèmes photovoltaïques, qu'il s'agisse de grandes fermes solaires ou de petites installations. Dans un montage en série, les cellules sont traversées par le même courant. La tension totale du module correspond à la somme des tensions délivrées par chacune des cellules. Dans un montage en parallèle, le courant total correspond à la somme des courants générés par chacune des cellules. La tension reste la même pour toutes les cellules.

La caractéristique courant-tension d'un panneau solaire est semblable à la courbe courant-tension d'une cellule de base. Par conséquent, tout ce qui est valable pour une cellule solaire reste aussi valable pour un panneau solaire. On prendra juste le soin de ne connecter en série que des cellules identiques ayant la même densité de courant et de ne connecter en parallèle que des cellules ayant la même tension. En effet, un branchement de cellules non identiques peut gravement détériorer les performances de l'ensemble.

1.2.5 Les filières photovoltaïques :

Différentes technologies sont aujourd'hui utilisées dans la filière photovoltaïque. La figure 1.5 extraite de [3] présente les évolutions des rendements des différentes filières. Nous pouvons observer qu'à ce jour, les plus hauts rendements sont obtenus avec les cellules III-V multi jonction sous concentration, tandis que les plus faibles rendements sont obtenus avec les cellules solaires organiques.

Les filières à base de silicium cristallin :

Le silicium est actuellement, et de loin, le matériau le plus utilisé pour la fabrication des cellules solaires. Près de 93 % de la production mondiale des panneaux solaires est à base de silicium. Le silicium présente principalement deux avantages :

- Son abondance. Il est le deuxième élément le plus abondant sur notre planète après l'oxygène, autant dire qu'il est quasiment inépuisable.
- Technologie mature. Les technologies mises en oeuvre sont en effet, depuis plusieurs dizaines d'années déjà, bien maîtrisées.

On distingue donc trois familles dans la filière silicium : les cellules monocristallines, les cellules multicristallines, et les cellules amorphes.

- a. Les cellules au silicium monocristallin :** Le silicium monocristallin (mono-Si), est un matériau composé d'un seul cristal parfaitement homogène. Les cellules solaires issues de ce silicium ont une couleur caractéristique qui est généralement gris-noir métallique.

Les avantages de cette technologie sont : une production des panneaux solaires

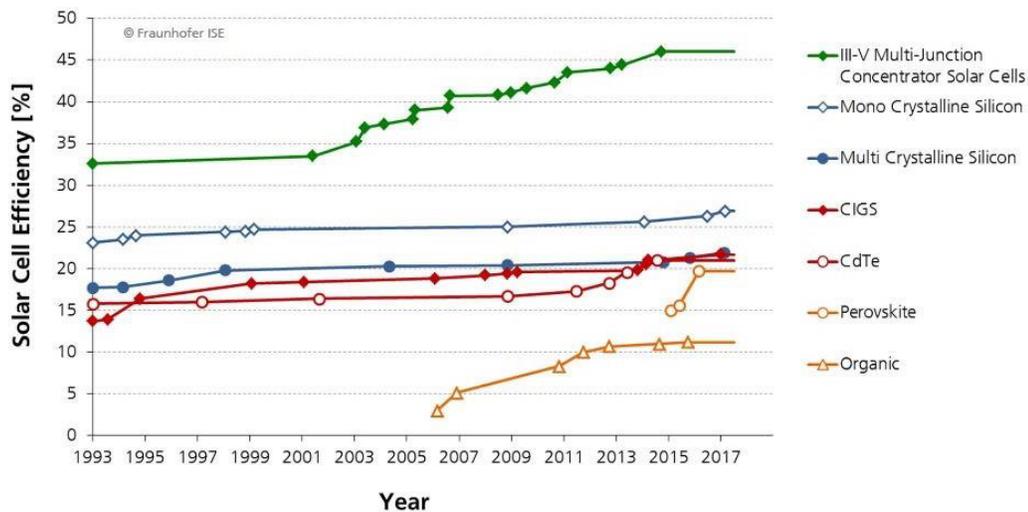


Figure 1.5 – Évolution en laboratoire du rendement des cellules photovoltaïques [3].

presque optimale. Les cellules monocristallines offrent les meilleurs rendements (16 à 25%) [2]. Les panneaux solaires à base de silicium monocristallin présentent une bonne durée de vie (30 ans [2]).

Les inconvénients sont : un coût de production élevé, les panneaux sont donc chers à la vente, un rendement plus faible sous un faible éclaircissement et une baisse du rendement quand la température augmente ; par conséquent une production faible dans les régions chaudes.

- b. Les cellules au silicium multicristallin :** Contrairement au silicium monocristallin, le silicium multicristallin (mc-Si) est composé de plusieurs domaines cristallins de tailles variées et orientés de manière aléatoire dans le matériau. Les cellules solaires multicristallines ont donc un aspect non uniforme et sont de couleur bleue. Cette technologie a comme avantages : un coût de production moins élevé que pour les cellules monocristallines. Les panneaux ont également une bonne durée de vie. Le rendement est correct, même par temps nuageux. Son principal inconvénient est justement son rendement de conversion qui est légèrement inférieur à celui des cellules au mono-Si. Il est compris entre 14 et 21% [14].
- c. Les cellules au silicium amorphe :** Les cellules solaires au silicium amorphe (a-Si) sont obtenues à partir d'un dépôt de silicium. Ce dernier peut être déposé sur différents substrats comme du plastique, du verre ou encore sur du métal. Les cellules solaires présentent une couleur grise. Elles ont comme avantage un procédé de fabrication moins coûteux car il est réalisé à basse température et utilise moins de matériau que le silicium cristallin. En effet le a-Si possède un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé que le silicium cristallin. C'est ce qui permet d'avoir des cellules avec des couches de l'ordre du micron d'épaisseur et qui permet de réduire significativement les coûts de production [15]. C'est une technologie très utilisée pour alimenter des petits objets du quotidien comme des calculatrices ou des montres

solaires.

Elles ont aussi l'avantage de fonctionner à faible luminosité et peuvent donc produire du courant même à l'intérieur d'une habitation. Elles présentent comme inconvénient un rendement de conversion faible (environ 13%) par rapport aux autres technologies et une faible durée de vie des panneaux solaires.

Les couches minces

Comme son nom l'indique, cette filière se base sur l'utilisation des couches minces dont les épaisseurs sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Cela est permis par une absorption bien plus importante dans ces matériaux si on les compare au silicium. Cette diminution des épaisseurs présente plusieurs avantages. Elle permet, tout d'abord, de réduire considérablement la quantité de matières premières utilisées, et aussi d'ouvrir de nouvelles applications. On peut classer cette filière en trois catégories : les couches minces inorganiques, les couches minces organiques et les couches minces à base de matériaux III-V.

- a. **Les couches minces inorganiques** : Les principaux matériaux utilisés pour cette catégorie de couches minces sont : le tellure de cadmium (CdTe), le CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) et le silicium amorphe (a-Si). Ces cellules en couches minces représentaient, en 2016, environ 5% de la production photovoltaïque [3]. Les cellules à base de CdTe sont en plein développement et elles occupent, depuis 2009, une part importante du marché des cellules en couches minces avec des rendements qui atteignent les 21% pour une cellule et 18,6% pour un module photovoltaïque [1]. Les inconvénients majeurs de cette technologie sont la toxicité du cadmium et la rareté du tellure. Les cellules à base de CIGS sont généralement sous forme d'une hétéro-jonction de type CIGS(p)/CdS(n)/ZnO(n) dans les dispositifs à plus haut rendement. Les rendements records obtenus avec cette technologie sont de l'ordre de 21% pour une cellule, 17,5% pour un module et environ 13,5% pour les modules industriels [1]. Les cellules à base de Si ont comme avantages de fonctionner avec un éclairage faible, comme à l'intérieur d'une maison mais affichent un rendement assez faible par rapport aux autres. Les rendements records obtenus sont : 13,6% pour une cellule et 10,5% pour un module [1]. L'un des principaux avantages de ces cellules en couches minces est l'utilisation de substrats légers et flexibles. Cela ouvre de nouvelles applications, notamment dans le domaine de l'habitat, comme par exemple le placement de cellules photovoltaïques sur de grandes toiles à coller sur les murs ou les toitures, pour générer de l'électricité.
- b. **Les couches minces organiques** : Les cellules photovoltaïques organiques sont constituées d'une ou plusieurs couches minces de semi-conducteurs organiques. Ces cellules sont encore au stade du laboratoire et présentent déjà de nombreux avantages notoire : une réduction drastique des coûts de fabrication, un faible impact environnemental et une grande flexibilité d'utilisation. Leur développement à grande échelle est aujourd'hui freiné par la faible durée de vie des cellules et les faibles rendements qui les rendent difficilement compétitives avec les autres technologies. Les rendements maximaux actuels sont de l'ordre de 11% pour une cellule et environ

9% pour les modules [1]. Les applications visées sont principalement des usages couvrant de grandes surfaces sur substrats flexibles et également des usages comme l'électronique grand public, le transport, les panneaux publicitaires et dans le bâtiment. Un autre domaine de recherche sur le solaire, plus récent, concerne les cellules photovoltaïques à base de pérovskites. Il s'agit d'un type de cellule photovoltaïque qui comprend un élément chimique ayant une structure de pérovskite, le plus souvent un hybride organique-inorganique de plomb ou un halogénure d'étain, dans sa couche active. C'est une nouvelle technologie pleine de promesses, mais elle se heurte également à des verrous très importants, comme leur mauvaise résistance à l'eau. Actuellement le rendement record obtenu en laboratoire est de 19,7% [16].

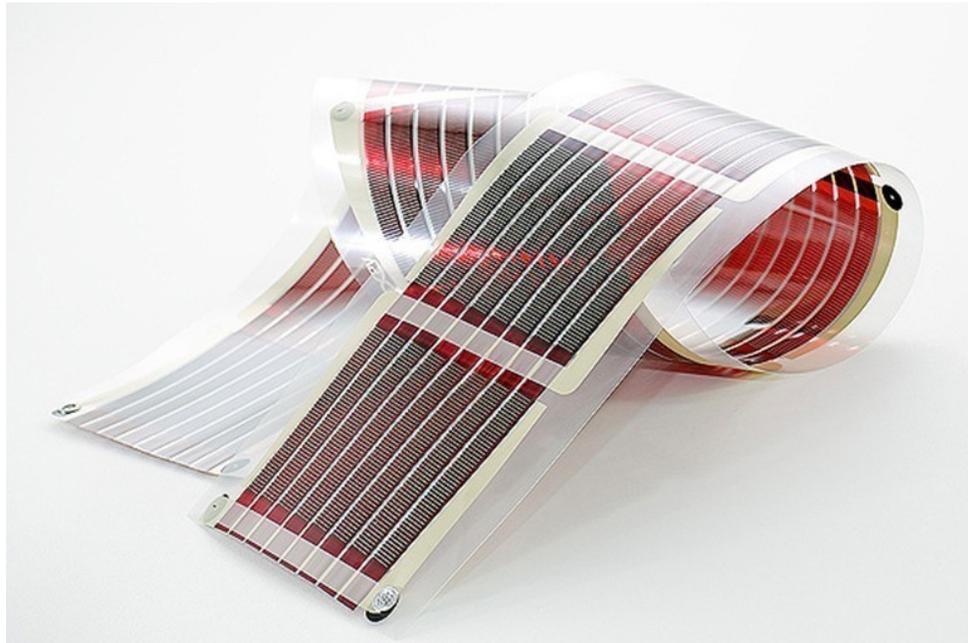


Figure 1.6 – Cellule solaire organique [4].

- c. **Les couches minces à base de matériaux III-V :** À côté de toutes ces filières, on trouve aussi celle des matériaux III-V, très performante. Les semi-conducteurs III-V sont des matériaux composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique de Mendeleïev, tels que l'arséniure de gallium, arséniure d'indium, nitrure de gallium, antimoniure de gallium ou des alliages ternaires tels que $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$. Ils présentent généralement une haute mobilité électronique et une bande interdite directe. Après le Silicium, ce sont les deuxièmes matériaux Semiconducteurs les plus utilisés dans l'industrie des semiconducteurs. Les cellules solaires III-V sont essentiellement utilisées pour les systèmes multi jonction dans le but d'augmenter le rendement de la cellule solaire, en superposition de multiples cellules ayant des bandes d'énergie interdites différentes permettant ainsi une absorption plus large du spectre solaire. En effet, comme la composition de l'alliage III-V détermine son énergie de bande interdite, on peut donc plus facilement concevoir une cellule multi jonction avec différentes bandes interdites. La première

jonction doit avoir une largeur de bande interdite pour absorber les photons les plus énergiques (UV) et rester transparente aux autres. La seconde jonction est adaptée pour les photons moins énergiques et ainsi de suite. C'est une technologie, à l'origine, utilisée pour des applications spatiales avant le développement aujourd'hui, des modules photovoltaïques pour les applications terrestres.

1.3 Les cellules solaires à base de matériaux pérovskites

Dans le but de développer des systèmes photovoltaïques économiques alternatifs aux cellules solaires en silicium, les cellules solaires à base de pérovskite ont suscité ces dernières années un intérêt considérable. Dans ces cellules solaires la couche de collecte de lumière est un matériau pérovskite présentant des propriétés optoélectroniques remarquables. Aujourd'hui l'efficacité de ces cellules solaires a atteint des niveaux élevés, dépassant les efficacités de nombreuses cellules photovoltaïques commerciales, telles que les cellules solaires à silicium organique et amorphe. Ce chapitre, est consacré aux cellules solaires pérovskites, nous présenterons d'abord les propriétés matérielles, structurelles et optoélectroniques de la couche absorbante puis nous expliquerons le principe de fonctionnement de ces cellules. Enfin, nous allons présenter les différents matériaux de transport et leurs propriétés et leurs rôles dans l'extraction des charges.

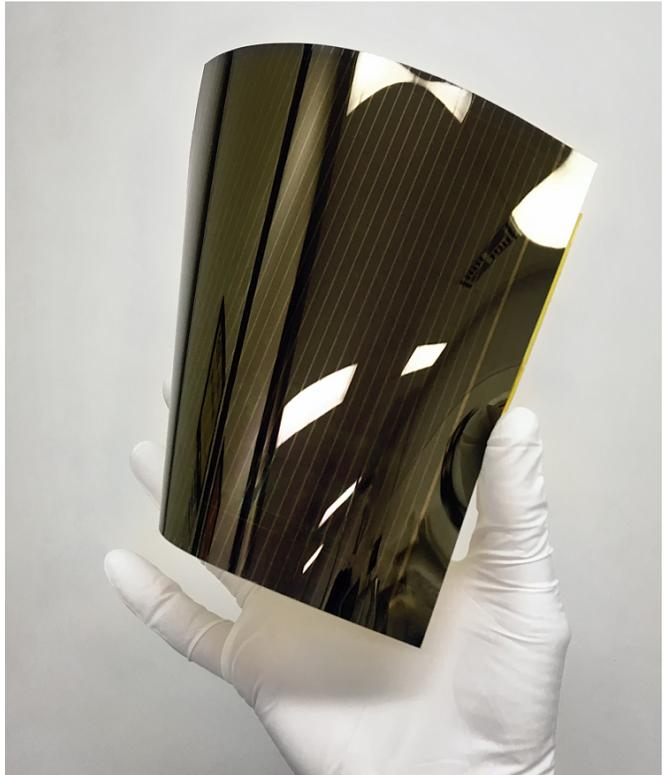


Figure 1.7 – Cellule solaire à base de pérovskite [5].

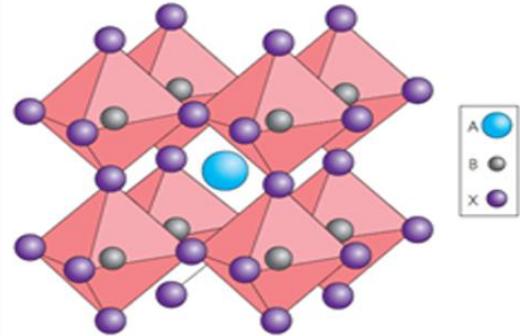
1.3.1 Propriétés structurales des pérovskites :

Le terme « pérovskite » désigne à l'origine le minéral naturel CaTiO_3 (titanate de calcium) qui a été découvert pour la première fois en 1839 par le minéralogiste russe L.A. Perovski. Aujourd'hui la pérovskite est devenue le nom générique des cristaux ABX_3 possédant la même structure mère. La formule ABX_3 fait référence à des structures tridimensionnelles (3D) de symétrie cubique figure 1.9. Dans cette structure cristalline, le cation « A » occupe les huit sommets d'un cube entouré par douze anions « X », alors que le cation « B » se trouve au centre d'un octaèdre formé par six anions X situés aux centres

des faces du cube [6]. Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Les statistiques ont montré que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites.

Les pérovskites sont divisées en deux groupes : les pérovskites sous forme d'oxydes qui sont inorganiques et les pérovskites halogénées qui peuvent être inorganiques ou inorganiques-organiques (hybrides) [7].

Dans le cas des oxydes, X représente un atome d'oxygène O, B est un cation métallique tétravalent tels que Ti^{4+} , Si^{4+} et Sn^{4+} , et A représente un cation divalent tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}



Dans le cas des pérovskites halogénées, X est un atome d'halogène tel que Cl^- , Br^- ou I^- , B représente un métal ionique divalent tel que Pb^{2+} , Sn^{2+} ou Ge^{2+} [17]. L'élément A peut représenter un métal alcalin monovalent tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+ dans le cas d'une pérovskite halogénée inorganique. L'élément A peut-être aussi une petite molécule organique telles que le Methylammonium ($CH_3NH_3I^+ = MA$) ou le Formamidinium ($HC[NH_2]^{2+} = FA$) (cas des matériaux hybrides) [18], [19].

Figure 1.8 – Structure d'un cristal de pérovskite générique ABX_3 [6].

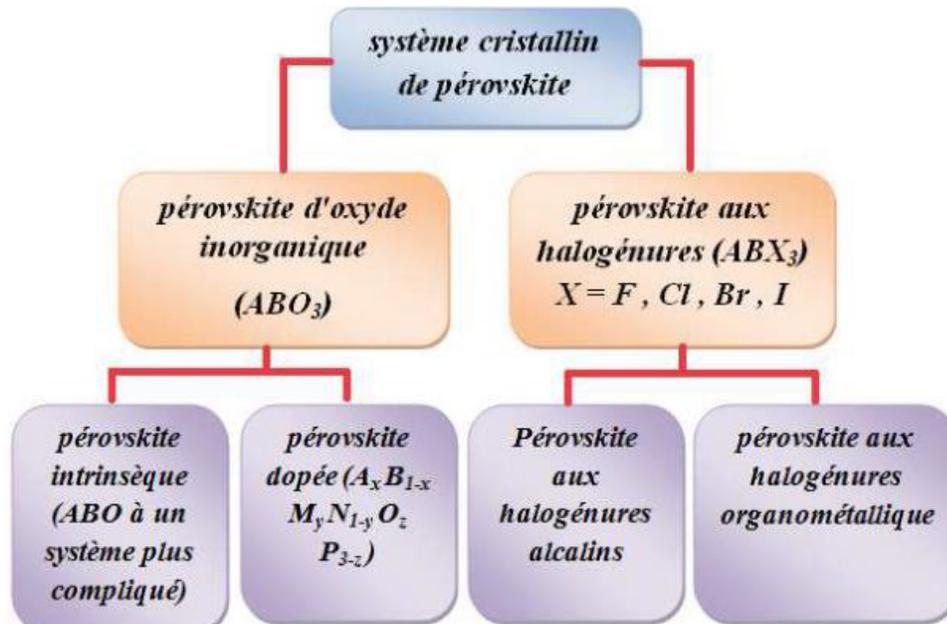


Figure 1.9 – classification du système de pérovskite [7].

Les pérovskites hybrides halogénées sont celles qui attirent la plus grande attention dans le domaine du photovoltaïque depuis quelques années étant donné les hautes performances qu'elles ont permis d'atteindre

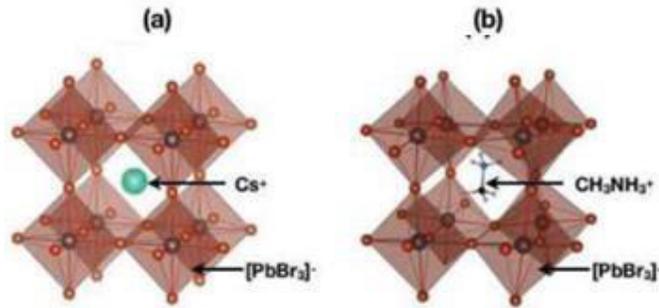


Figure 1.10 – Représentations schématiques des structures cristallines, (a) de la pérovskite halogénée inorganique CsPbBr_3 (b), de la pérovskite halogénée hybride MAPbBr_3 .

1.3.2 Propriétés optoélectroniques :

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABX_3 depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modification des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes A et B [19].

Propriétés optiques

Le pérovskite est un matériau à bande interdite directe et par conséquent, il a une force d'absorption optique élevée et une plage plus large pour absorber suffisamment d'énergie solaire pour atteindre une valeur élevée d'efficacité de conversion de puissance [20]. De la figure 1.11 on peut voir qu'à la longueur d'onde visible le coefficient d'absorption de la pérovskite est plus élevé. De sorte que la pérovskite peut absorber plus de photons. Cette grande absorption, comparée à celle du silicium cristallin permet de réduire l'épaisseur de la couche pérovskite à environ 500 nm pour une absorption quasi complète [21]. Les porteurs de charges photo générés sont alors plus facilement collectés du fait de la plus faible distance à parcourir.

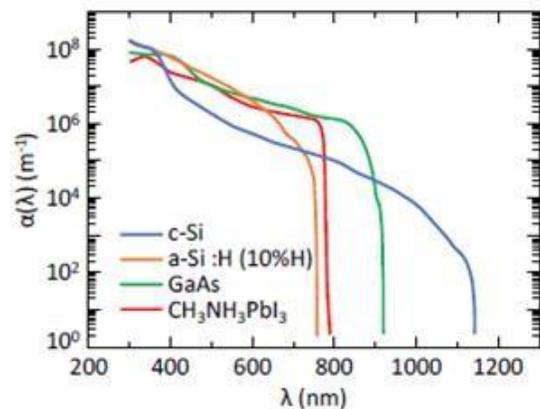


Figure 1.11 – Courbe d'absorption des matériaux.

Propriétés électroniques

Comme pour les propriétés optiques, il est possible de modifier les propriétés électriques de la pérovskite en changeant sa composition. Concernant la longueur de diffusion, on la définit comme étant la relation entre le coefficient de diffusion D et le temps de vie des

porteurs τ (équation 1.8) :

$$LD = \sqrt{D\tau} \quad (1.8)$$

longueur de diffusion des électrons et des trous est une caractéristique importante dans le domaine du photovoltaïque puisqu'elle va entrer en jeu dans le choix de l'épaisseur de la couche active. Dans le cas du silicium, la longueur de diffusion est de quelques centaines de micromètres [22]. Pour la pérovskite, les longueurs de diffusion des porteurs sont très inférieures à celles du silicium. Des longueurs de diffusion de l'ordre de 100 nm pour les trous et les électrons ont été mesurées par photoluminescence sur une couche de MAPI d'épaisseur 180 nm, mais jusqu'à 1 μ m pour des couches minces de $\text{MAPI}_{3-x}\text{Cl}_x$ d'épaisseur 270 nm [19]. Il est donc préférable d'avoir des couches de pérovskite de l'ordre de la centaine de nanomètre pour optimiser les propriétés électriques. Expérimentalement, la mobilité des électrons varie autour de $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [23], [24]. Celle des trous se situe aux alentours de $8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [23], [24]. Ces valeurs de mobilités se situent dans le haut de la gamme des matériaux organiques qui oscillent entre 10^{-4} et $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [25], [26]. Cela s'explique par le fait que les porteurs libres ont de faibles masses effectives ($m_e = 0,23m_0$ et $m_h = 0,29m_0$) [27].

De plus, les excitons générés après photo-excitation se dissocient en porteurs libres en seulement 2 pièces grâce à leurs faibles énergies de liaison (aux alentours de 16 meV) [28]. Toutefois, les valeurs de mobilités de la pérovskite restent très éloignées de celles du silicium ($1,43 \cdot 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les électrons et $4,27 \cdot 10^2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) pour les trous [12], [29]. Par ailleurs, comme les valeurs de mobilités des électrons et des trous sont proches, les pérovskites peuvent être utilisées comme transporteurs de trous ou délectrons. Ce caractère ambipolaire leur donne un avantage dans le domaine du solaire puisqu'avec ces valeurs de mobilités assez élevées, il est possible de réaliser des cellules de structure planaire. Pour les matériaux pérovskite les porteurs ont relativement une bonne mobilité et longueur de diffusion par rapport aux semi-conducteurs organiques ce qui permet une meilleure récupération des charges. Le Tableau 1.1 compare les différentes propriétés optiques et électriques pertinentes pour la conversion photovoltaïque des matériaux les plus communément utilisés.

1.3.3 Architecture des cellules Pérovskites

Il existe quatre architectures principales utilisées dans la conception et la fabrication de cellules solaires à base de pérovskite avec des performances différentes. Ces architectures sont appelées mésoporeux, couche de recouvrement, n-i-p planaire et p-i-n planaire. Pour la modélisation et la simulation numérique, il sera préférable d'utiliser la configuration d'une cellule solaire à couche mince type p-i-n ou n-i-p planaire à hétérojonction [8].

La Figure 1.12(a) présente une structure mésoporeuse, dans cette architecture une couche compacte de transport d'électrons (ETL) généralement du TiO_2 est déposée sur un substrat de verre et sur l'électrode transparente. Cette structure mésoscopique poreuse est ensuite remplie de la couche active de pérovskite sur laquelle repose la couche de transport de trous solides (HTL), et un contact arrière opaque (généralement de l'or (Au)). Dans

	Gap (eV)	Plage de variation de coefficient d'absorption entre 200 et 700 nm(cm^{-1})	Mobilité des porteur ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Longueur de diffusion μm
MAPI	1.57	10^4 - $5 \cdot 10^5$	10	0.1
Pérovskite	Ajustable	10^4 - 10^6	Jusqu'à 2000	Jusqu'à 1000
Si	1.1	10^3 - $2 \cdot 10^6$	1430(électrons)-427(trous)	1 à 20(trous)-30 à 300(électrons)
CIGS	1.1	10^4 - $6 \cdot 10^5$	< 10	1.5
GaAs	1.4	10^4 - $2 \cdot 10^6$	> 10^3	30 à 50(trous)-10(électrons)
CdTe	1.5	10^4 - 10^6	10	1.75
Organique	1.4-3.0	10^4 - 10^5	10^{-4} à 10	0.01

Tableau 1.1 – Propriétés physiques des matériaux les plus communs pour le photovoltaïque [12]

cette configuration, la pérovskite n'a pas besoin de l'interface ETL/ pérovskite pour séparer les excitons photo-générés en charges libres. Le matériau à base de pérovskite est donc capable de transporter efficacement les charges ambipolaires. Pour l'architecture mésoporeuse à couche de recouvrement, l'épaisseur de la structure mésoscopique est réduite de manière significative et une couche de recouvrement (capping-layer) de pérovskite pure est créée sur le dessus Figure 1.12(b).

En excluant complètement la structure mésoporeuse, une structure n-i-p planaire se forme sans nécessité d'étape de frittage à haute température (Figure 1.12(c)). L'architecture p-i-n planaire est réalisée en déposant la couche HTL sur le substrat en verre transparent recouvert par l'électrode. Ensuite, la couche de pérovskite est déposée, suivie du dépôt de l'ETL et d'un contact arrière opaque (de l'aluminium (Al) ou de l'argent (Ag)) (Figure 1.12(d)).

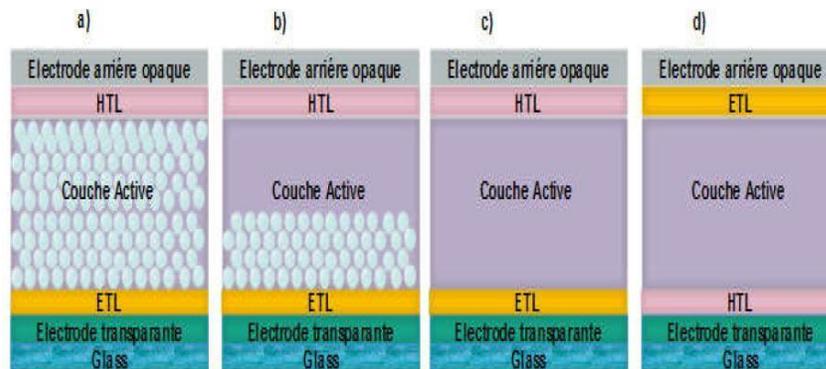


Figure 1.12 – Les quatre architectures les plus utilisées dans les cellules solaires à pérovskite, (a) mésoporeuse, (b) couche de recouvrement, (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire [8].

1.3.4 Principe de fonctionnement des cellules solaires pérovskites

Dans une cellule pérovskite la couche active est prise en sandwich entre une couche de type p, également appelée HTM (Hole Transport Material), et une couche de type n appelée ETL (Electron Transport Layer), créant ainsi une configuration p-i-n. Le succès de la pérovskite en tant qu'absorbeur solaire dépend en grande partie de la longue longueur de diffusion des charges et des mobilités élevées des porteurs dans le milieu. Le principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite repose sur l'absorption de photons par la couche active de pérovskite.

L'absorbeur de pérovskite a une faible énergie de liaison à l'exciton qui indique la génération de porteurs de charge libre lors de l'absorption de photons et se produit en quelques pico secondes. Ces porteurs de charge libres générés sont ensuite transportés vers les Contacts d'interface. Pendant le processus de transfert (figure 1.13), le processus souhaité (flèche marron) se déroule en trois étapes :

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

Toutefois un grand nombre de processus indésirables peuvent survenir (flèche verte). Ces processus consistent en :

- Une recombinaison des espèces photo-générées.
- Un transfert de charge arrière aux interfaces de HTL et TiO_2 avec de la pérovskite.
- Un contact direct entre HTL et TiO_2 .

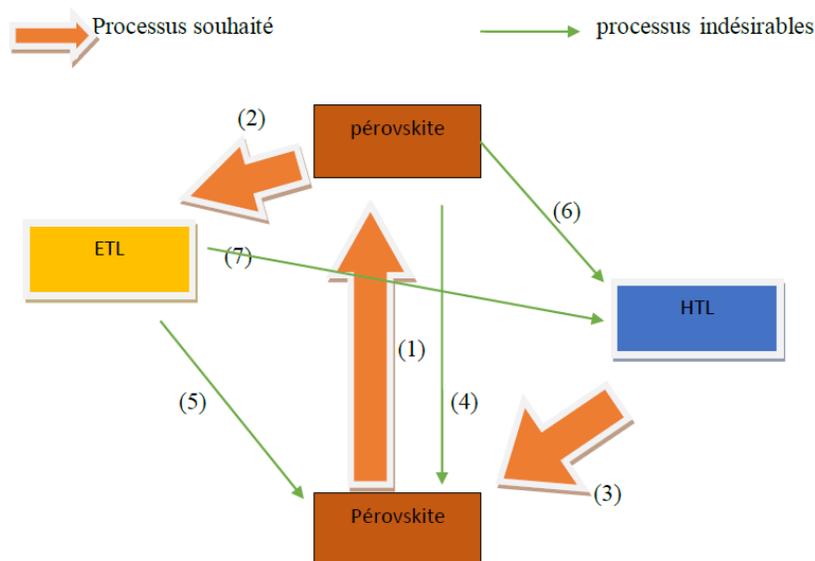


Figure 1.13 – Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.

1.3.5 Extraction de charges

Pour extraire efficacement les charges des cellules solaires à base de pérovskite, il est nécessaire de sélectionner les bandes des couches de transport d'électrons ETL et de trous HTL avec des alignements de bande de conduction et de valence favorables avec ceux de la couche de pérovskite. Les couches de transport d'électrons et de trous (également appelées couches "bloquantes" ou "sélectives de charge") sont des parties vitales dans la cellule, leur rôle principal est d'éviter que les mauvaises charges ne soient collectées au niveau des électrodes, tout en laissant passer les bonnes. Ceci est réalisé par la sélection de matériaux avec des niveaux d'énergie appropriés par rapport à ceux de la pérovskite. Un bon matériau HTL doit avoir sa bande de conduction ou son orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) bien au-dessus de celle de la pérovskite. Dans le même temps, sa bande de valence ou son orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) doit être juste légèrement au-dessus de la bande de valence de la pérovskite. Le contraire est requis pour les matériaux ETL comme illustré à la Figure 1.12. Le manque de cette sélectivité de charge est très nuisible à la cellule. Si, par exemple, un électron atteint le contact métallique, il se recombine non radiatif avec l'un des nombreux trous présents au contact. Ce processus entraîne une perte de charges photo générées et par conséquent, il est hautement indésirable.

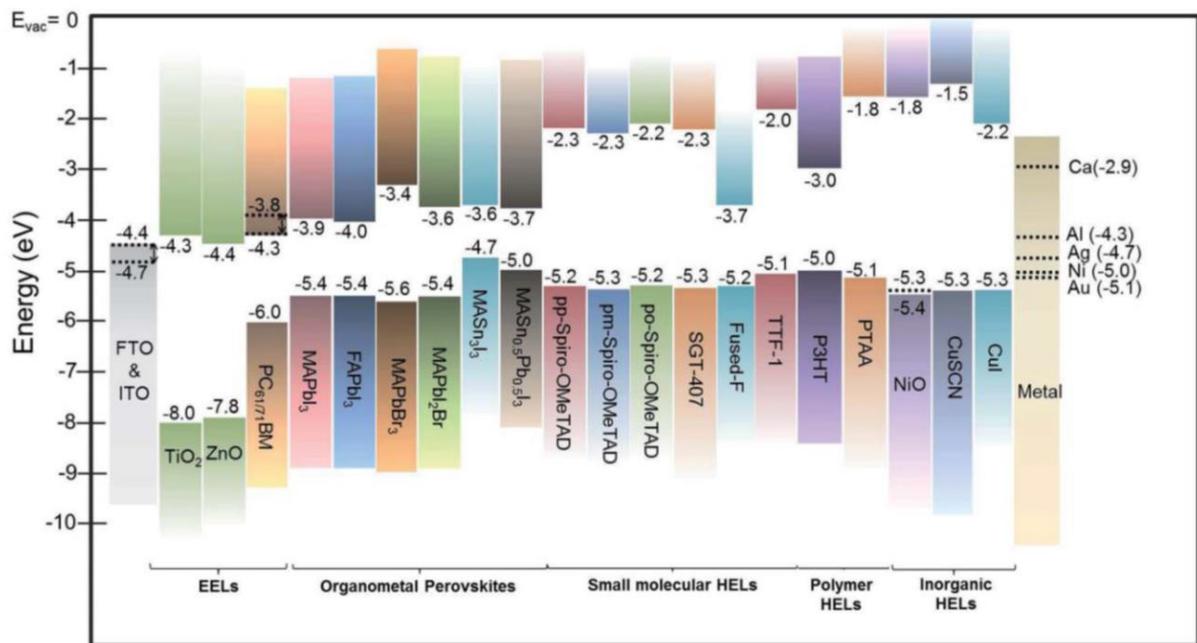


Figure 1.14 – Diagramme d'alignement des bandes de l'ETL et de l'HTL utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite [9]

1.3.6 Matériaux de transport dans une cellule solaire a base de pérovskites

Matériaux de transport délectrons

Pour qu'un matériau soit utilisé comme couche de transport d'électrons dans les cellules solaires à pérovskite, il doit avoir une mobilité délectrons élevée et une largeur de bande interdite plus élevée [30]. Cest pour ça les matériaux organiques-inorganiques sont largement utilisés dans les cellules solaires à pérovskite comme matériaux de transport d'électrons. Avec une mobilité électronique élevée, ils peuvent effectuer efficacement la transmission d'électrons. On utilise souvent TiO_2 , PCBM et ZnO .

Matériaux de transport de trous

L'utilisation d'un matériau de transport de trous (HTM) dans les cellules solaires à pérovskite est indispensable [31]. Cette couche présente une barrière énergétique physique entre l'anode et la couche de pérovskite qui bloque le transfert d'électrons à l'anode [32], elle permet aussi daméliorer lefficacité du transfert de trous [33] et [34]. De plus la présence d'une couche de HTM a montré une amélioration de la couverture de surface par rapport à celle d'une couche de pérovskite seule [35].

Pour une extraction efficace des trous à l'interface pérovskite-HTM, la couche HTM doit avoir :

- Une mobilité élevée des trous pour réduire les pertes pendant le transport des trous vers le contact collecteur de trous.
- Un potentiel d'ionisation compatible avec celui de la pérovskite (c'est-à-dire le maximum de bande orbitale (HOMO) doit être légèrement au-dessus de la bande de valence de la couche pérovskite afin de minimiser les pertes par injection.
- Une stabilité thermique élevée et une forte résistance face aux facteurs de dégradation externes tels que l'humidité et l'oxygène pour un fonctionnement PV durable à long terme.

On utilise souvent Iodure de cuivre CuI , thiocyanate de cuivre CuSCN comme des extracteurs de trous qui est plus stable que Spiro-OMetad le plus intéressant malgré de plus les dispositifs seront sensibles à la température et à lenseillement.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons pu expliquer les phénomènes de développement de l'énergie photovoltaïque, et l'importance quelle aura dans le monde de demain. L'ensemble des différentes technologies permettant de produire de l'électricité d'origine photovoltaïque a été exposé. Ensuite, on a présenté les cellules solaires à base de pérovskites ces derniers possèdent des propriétés optiques et électroniques remarquables. L'examen des propriétés optoélectroniques des pérovskites nous amène à conclure que c'est un matériau bien adapté pour les applications photovoltaïques car il est doté d'une bonne absorption optique, ainsi

que d'un gap ajustable. La grande mobilité des charges permet aussi l'utilisation de couches relativement épaisses, de quelques centaines de nanomètres, qui présentent une bonne absorption de la lumière solaire.

Chapitre 2

Simulation et optimisation des cellules solaires à base de matériaux pérovskites

Introduction

Dans notre travail, on s'intéresse à l'étude de la cellule solaire à base de matériaux pérovskite hybride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Le but visé est de faire maximiser le rendement de la cellule proposée, on révèle les graphes des paramètres optoélectroniques et on calcul à chaque fois les caractéristiques de densités du courant-tension (J-V). A partir des caractéristiques (J-V) fournies par SCAPS-1D, on peut déterminer les valeurs optimales des paramètres photovoltaïques tels que : la densité de courant de court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit-ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) et le rendement (ν). Enfin, le logiciel SCAPS-1D donne comme résultats supplémentaires le rendement quantique externe (EQE), la densité de courant électrique $I(V)$, la puissance de tension $P(V)$ et les bands d'énergie. Notre travail prévoit d'étudier l'influence de plusieurs paramètres dans la couche de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sans Chlore (Cl) et avec Chlore (Cl).

2.1 Logiciels de simulation les plus utilisés

La simulation numérique est une technique permettant d'étudier et d'analyser le comportement d'un dispositif réel. Au fil des années, La simulation s'est révélé un outil fiable et indispensable pour étudier et comprendre les propriétés des cellules solaires, telles que les propriétés optiques, électriques et mécaniques. Elle contribue également à réduire les coûts de traitement et le temps consacré à la fabrication des cellules solaires en fournissant des informations utiles sur la manière de faire varier les paramètres de production pour améliorer les performances des cellules solaires .

Durant ces dernières années de nombreux simulateurs solaires ont été développés dans le but de modéliser et de simuler les cellules solaires. On peut citer comme logiciels des simulations les plus utilisée : AMPS, WXAMPS, PC1D, AFORS-HET, ASA, SILVACO,

SCAPS

2.1.1 Logiciel SCAPS

SCAPS « Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension » est un logiciel de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé à l'Université de Gent en Belgique pour simuler les caractéristiques électriques des dispositifs photoniques tels que les cellules solaires à couches minces.

En premier temps, SCAPS a été développé pour modéliser des systèmes photovoltaïques comprenant des semi-conducteurs tels que CuInSe_2 et CdTe . Par la suite, ce logiciel a été élargi pour d'autres cellules telles que les cellules cristallines à base de Si et GaAs et les cellules amorphes. Ce logiciel permet de simuler des cellules solaires constituées au maximum de sept couches ayant chacune des propriétés différentes tel que le profil de dopage, l'épaisseur, la distribution énergétique des niveaux donneurs ou accepteurs, l'absorption optique etc. Il calcule aussi, les bandes d'énergies, les concentrations, les courants, les caractéristiques I-V, les caractéristiques alternatives et la réponse spectrale (QE). Depuis la version 2.8, SCAPS a été adapté également pour les cellules solaires graduées.

Le logiciel est organisé en plusieurs panneaux dans lesquels l'utilisateur peut définir les paramètres ou dans lesquels les résultats sont calculés. SCAPS analyse la physique du modèle en tenant compte des profils de recombinaison, de la distribution du champ électrique, des mécanismes de transports des porteurs et des densités de courant individuelles.

2.2 Optimisation de la cellule pérovskite à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

2.2.1 Présentation de la cellule solaire à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Notre travail consiste à simuler une cellule solaire pérovskite à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Nous allons optimiser ses paramètres électriques et géométriques afin de concevoir une cellule ayant un rendement électrique optimal. La structure étudiée est une structure planaire n-i-p où la couche absorbante $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ est insérée entre une couche ETM de type n constituée par l'oxyde conducteur transparent FTO et une couche HTM de type p. Dans une cellule solaire pérovskite, la couche HTM joue un rôle important dans l'amélioration des performances, elle permet de faciliter le transport des trous de la couche pérovskite au contact arrière. Pour déterminer le matériau HTM qui offre les meilleures performances de la cellule, on a choisi Spiro-OMeTAD. Un contact arrière opaque (généralement de l'or (Au)).

2.2.2 Structure de la cellule

La figure 2.1 présente la structure de la cellule solaire choisie et le tableau 2.1 suivant décrit les paramètres de ces matériaux.

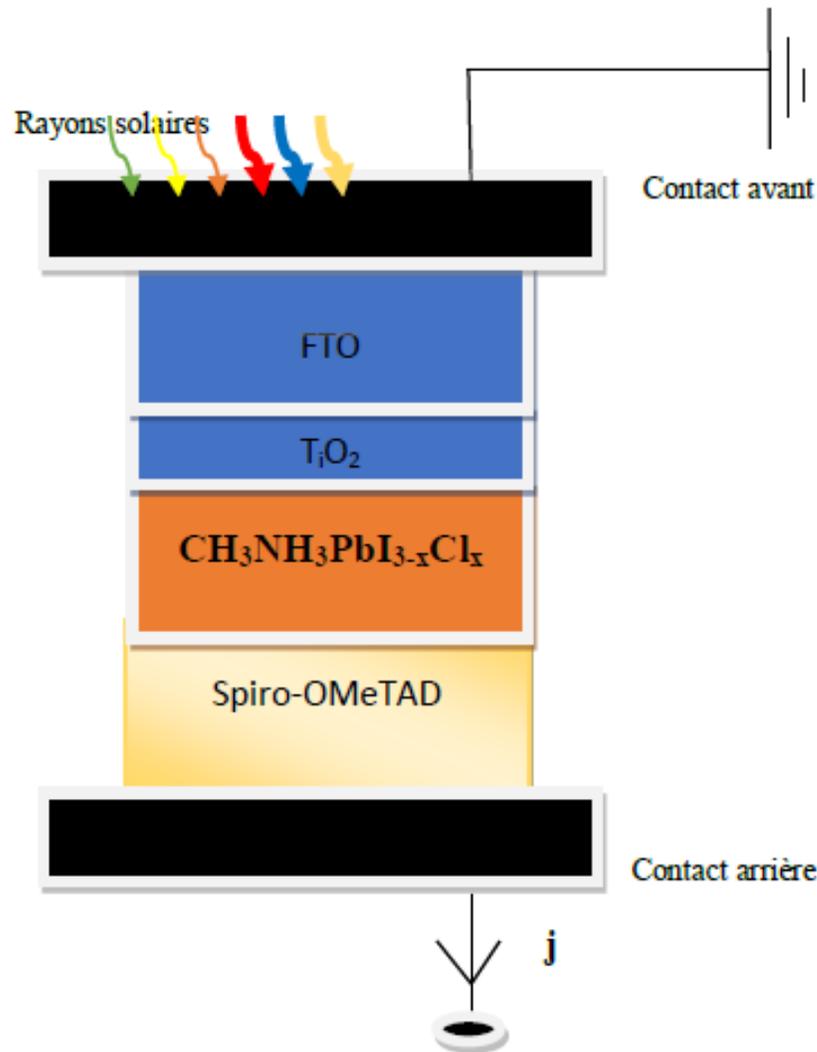


Figure 2.1 – Architecture d'une cellule solaire en pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [10]

2.2.3 Optimisation de la cellule pérovskite à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ avec une augmentation de concentration de chlore (Cl)

La variation de la concentration du chlore dans la couche absorbante est liée aux paramètres structurels par des fonctions bien étudiés comme suit [11] :

Grâce à des calculs *ab initio* utilisant la fonctionnelle vdW-D2 et la méthode VCA efficace, les effets de l'addition de Cl sur les propriétés structurelles Électroniques, optiques et la stabilité du matériau des pérovskites mixtes iodure-chlorure $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ ont été systématiquement étudiés. Avec l'augmentation de la teneur en Cl, le réseau cristallin pseudo-cubique se contracte, ce qui entraîne une diminution des paramètres de et l'augmentation du module de bulk apparent , ce qui indique l'amélioration de la stabilité chimique. Les calculs de structure électronique montrent l'augmentation des bandes interdites et l'augmentation presque linéaire des masses effectives des porteurs. En résol-

Parameter	FTO	TiO ₂	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	SpiroOMeTAD
Band gap, E_g (eV)	3.6	3.26	1.55	3.0
Thickness, t (μm)	0.2	0.05	0.6 (varied)	0.35
Electron affinity, χ_e (eV)	4	4.26	3.9	2.45
Relative dielectric permittivity, ϵ_r	9	10	30	3
NC effective density (cm^{-3})	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
ND effective density (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Electron thermal velocity (cm/s)	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7
Hole thermal velocity (cm/s)	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7
Electron mobility, μ_n (cm^2/Vs)	20	20	20	2.0×10^{-4}
Hole mobility, μ_p (cm^2/Vs)	10	10	2	2.0×10^{-4}
Carrier density of the donor, ND (cm^{-3})	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7	—

Tableau 2.1 – paramètres des couches utilisés pour simulation des cellules solaires pérovskites [10].

vant l'équation de Bethe-Salpeter avec effet de champ local et en utilisant le modèle de Mott-Wannier, nous avons trouvé que les constantes diélectriques statiques diminuent linéairement, tandis que les énergies de liaison des excitons augmentent quadratiquement avec le minimum de 0,054 eV à $x=0,071$. De plus, cette teneur en Cl de 7% est cohérente avec le point d'inflexion auquel la réaction de décomposition passe d'exothermique à endothermique, ce qui indique que les meilleures performances peuvent être réalisées à l'addition de Cl de 7% à MAPbI_3 . Ce travail fournit la preuve qu'une petite addition de Cl à MAPbI_3 améliore la stabilité ainsi que l'efficacité du PSC et révèle ainsi de nouvelles perspectives pour la conception de PSC stables et à haut rendement[11].

2.2.4 Optimisation de la cellule pérovskite à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ avec une augmentation de concentration de chlore (Cl) :

La variation de la concentration du chlore dans la couche absorbante est liée aux paramètres structuraux par des fonctions bien étudiés comme suit [11] :

Les paramètres de mailles

Le graphe ci-dessous montre la diminution de paramètres de mailles suivant l'augmentation de la teneur de chlore par l'équation linéaire :

$$a(x) = 6.31 - 0.716x(\text{Å}) \quad (2.1)$$

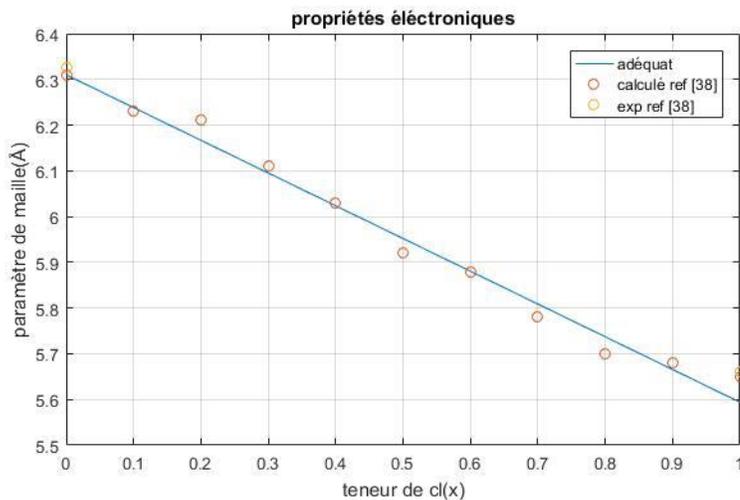


Figure 2.2 – La variation de paramètres de mailles en fonction de la concentration [11].

la permittivité

Le graphe ci-dessous montre la diminution de la permittivité suivant l'augmentation de la teneur de chlore par l'équation linéaire :

$$\epsilon_s(x) = 5.698 - 2.593x \quad (2.2)$$

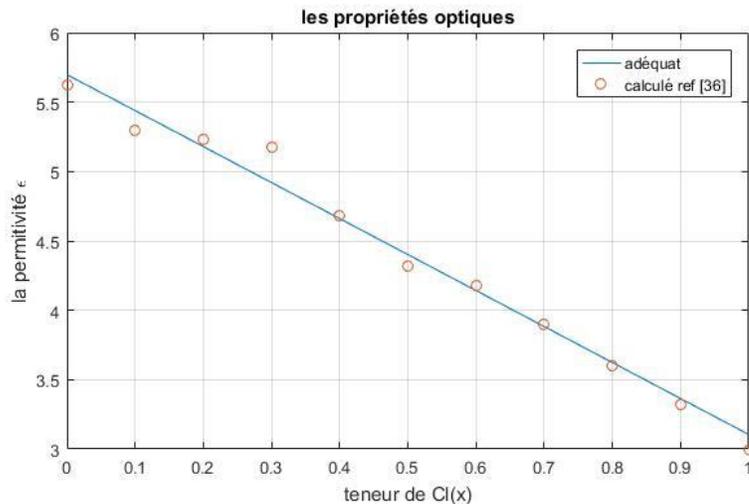


Figure 2.3 – La variation de permittivité en fonction de la concentration [11].

Énergie de reliure exciton

Le graphe ci-dessous montre l'augmentation de l'énergie de liaisons entre les électrons et les trous suivant l'augmentation de la teneur de chlore par l'équation :

$$Eb(x) = 0.055 - 0.036x + 0.253x^2 (eV) \quad (2.3)$$

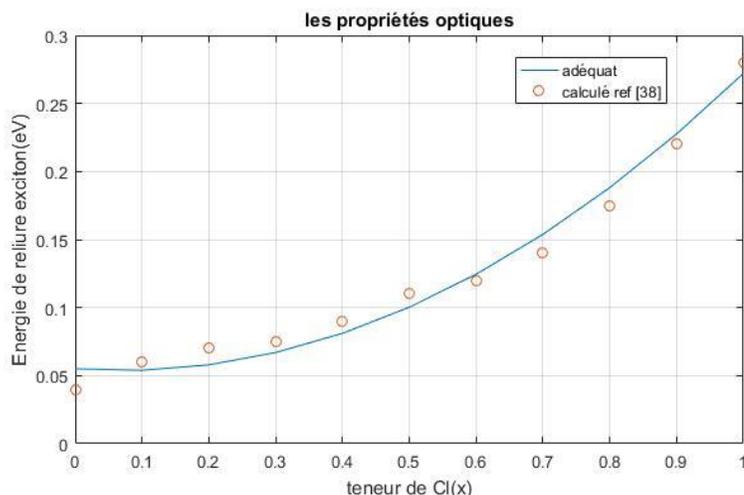


Figure 2.4 – La variation de l'énergie de liaison en fonction de la concentration [11].

Module de bulk

Le graphe ci-dessous montre l'augmentation de module de bulk proportionnellement suivant l'augmentation de la teneur de chlore par l'équation linéaire :

$$B(x) = 10.627 + 5.492x (GPa) \quad (2.4)$$

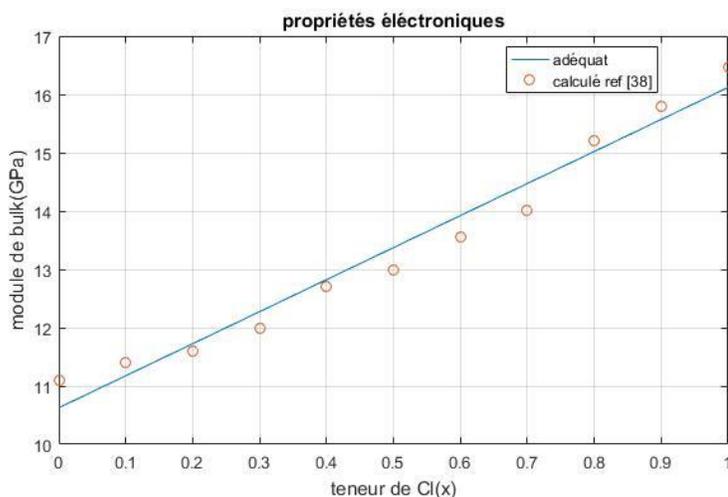


Figure 2.5 – La variation de module de bulk en fonction de la concentration [11].

Énergie de gap

Le graphe ci-dessous montre l'augmentation de l'énergie de bandes interdites suivant l'augmentation de la teneur de chlore par l'équation quadratique :

$$E_g = 1.521 + 0.269x + 0.873x^2 \quad (2.5)$$

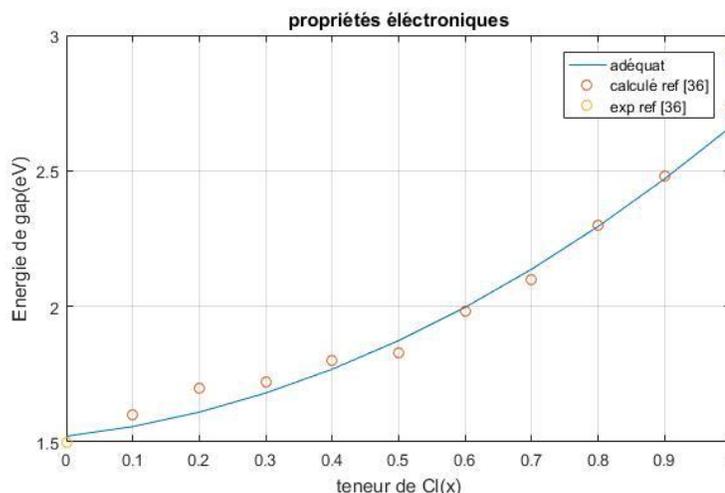


Figure 2.6 – La variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration [11].

2.2.5 L'influence d'épaisseur de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Le graphe ci-dessous montre la variation de rendement extérieur suivant la longueur d'onde en différentes épaisseurs de la couche absorbante, ce qui montre que cet paramètre de sortie performe a chaque augmentation au niveau de l'épaisseur (μm).

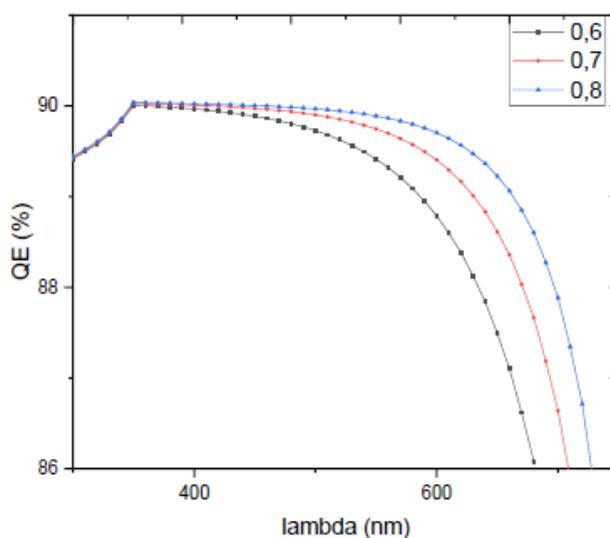


Figure 2.7 – La variation du rendement quantique externe en fonction de lambda pour différents épaisseurs (μm) et $E_g=1.55$ eV.

On constate que l'amplitude de l'efficacité quantique externe (EQE) augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante.

En traçant le graphe de paramètres de sorties $J(V)$ par l'augmentation l'énergie de bandes interdites de 1.4eV jusqu'à 1.9eV (ou la concentration de la couche absorbante), on aura une perte dans la densité de courant de 8 (mA/cm²) et une augmentation de 0.47V à la tension de sortie, ce qui est montré dans la figure 2.8.

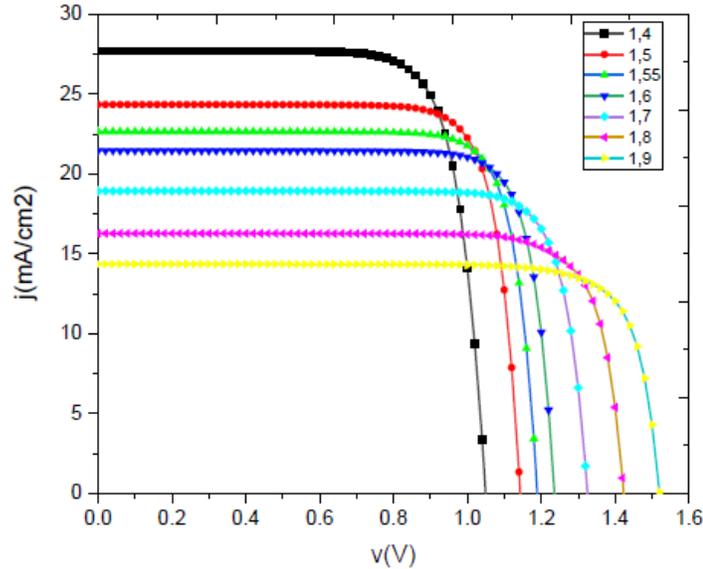


Figure 2.8 – La variation de la densité J en fonction de V pour plusieurs énergies de gap (eV).

La figure 2.9 montre la variation de la puissance par rapport à la tension de sortie en variant l'épaisseur de la couche absorbante, la puissance diminue à chaque fois que l'épaisseur augmente.

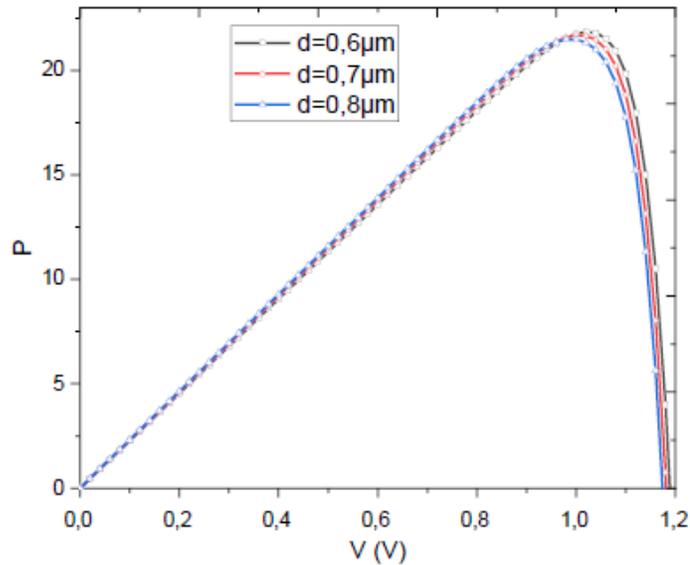


Figure 2.9 – La variation de la puissance en fonction de V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante.

En même temps que l'épaisseur augmente on remarque une diminution dans la tension de circuit ouvert et une augmentation de la densité de courant de court circuit. Ce qui est montré dans le graphe de la figure 2.10

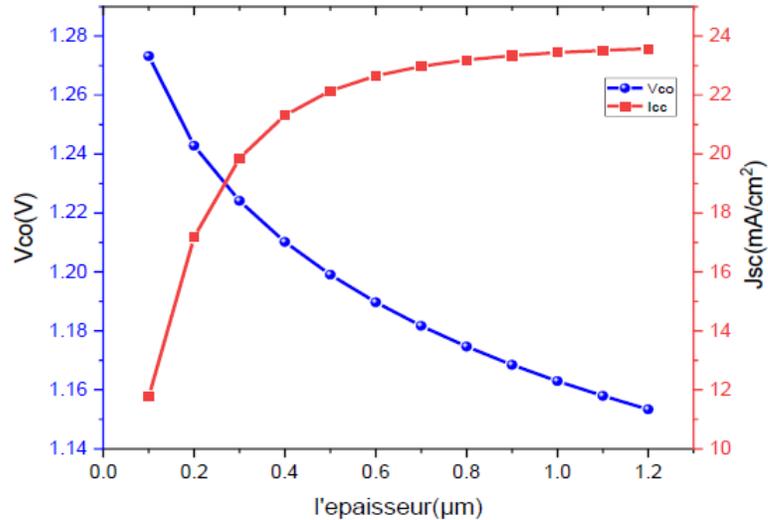


Figure 2.10 – La variation de courant de court-circuit J_{cc} et la tension de circuit ouvert V_{co} en fonction de l'épaisseur de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Par augmentation de l'épaisseur on a une diminution jusqu'à 0 de la capacité (figure 2.11).

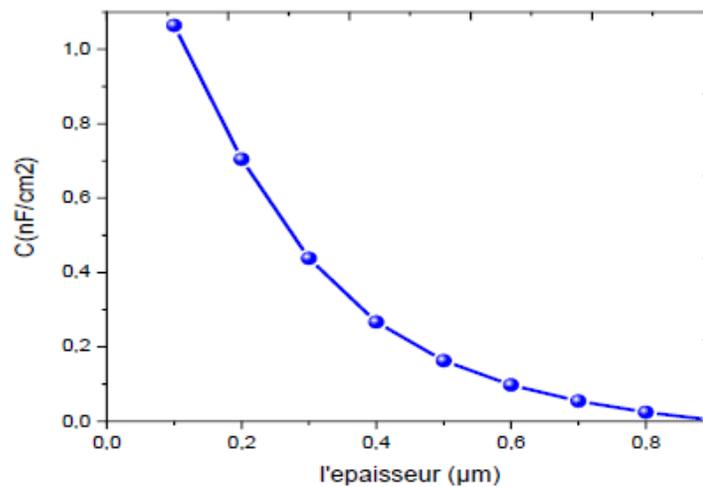


Figure 2.11 – La variation de La capacité pour différentes épaisseurs de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ $T=300\text{K}$

l'effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur le rendement et facteur de forme est très important car en augmentant l'épaisseur de $0.1 \mu\text{m}$ jusqu'à $0.5 \mu\text{m}$, on remarque une augmentation très intéressante au rendement jusqu'au saturation, puis il commence à diminuer. Le facteur de forme diminue linéairement par augmentation de l'épaisseur. (figure 2.12)

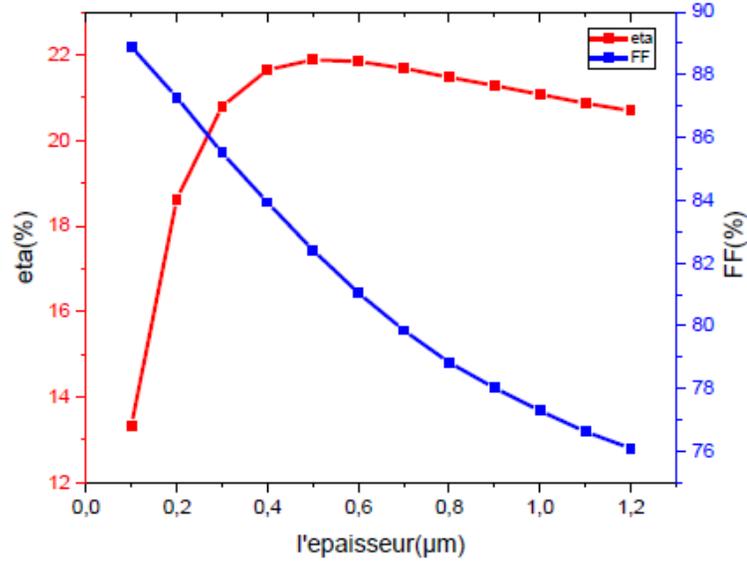


Figure 2.12 – La variation de La facteur de forme FF et eta % pour différentes épaisseurs de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ T=300K

Pour une énergie de gap $E_g=1.55\text{eV}$ et $T=300\text{K}$ on a les résultats suivants pour unesimulation a différents épaisseurs :

Un résultat optimal est obtenu dans lépaisseur $0.5 \mu\text{m}$.

Épaisseurs (μm)	$V_{\text{co}}(\text{V})$	$J_{\text{sc}} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF%	ETA%
0,1	1,2732	11,776	88,88	13,33
0,2	1,2428	17,1735	87,28	18,63
0,3	1,2241	19,862	85,51	20,79
0,4	1,2101	21,3095	83,93	21,65
0,5	1,1991	22,142	82,41	21,88
0,6	1,1898	22,6494	81,05	21,84
0,7	1,1817	22,9736	79,86	21,68
0,8	1,1747	23,189	78,83	21,47
0,9	1,1685	23,337	78,02	21,28
1	1,163	23,4412	77,3	21,07
1,1	1,158	23,516	76,63	20,87
1,2	1,1534	23,57	76,1	20,69

Tableau 2.2 – Propriétés physiques des matériaux les plus communs pour le photovoltaïque [26]

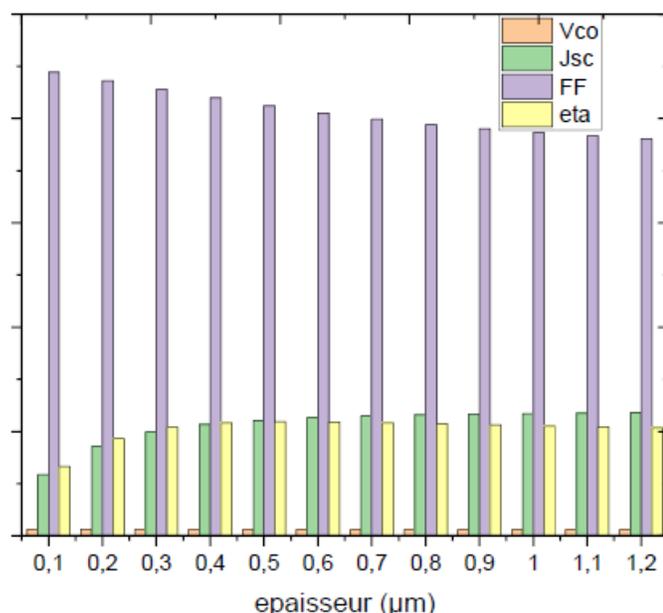


Figure 2.13 – Les résultats de différents épaisseurs

D'après ce tableau 2.2 et la figure 2.13, on peut avoir un meilleur résultat pour épaisseur $d=0.5\mu\text{m}$; $T=300\text{K}$; $E_g=1.55\text{eV}$ $V_{oc}=1.1991\text{V}$; $J_{sc}=22.142\text{ mA/cm}^2$; $FF=82.41\%$; $\eta=21.88\%$.

2.2.6 L'influence de la température de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$:

La température ne faut pas qu'elle dépasse 350K car elle influent négativement sur le rendement de la cellule mais cette dernière n'est pas importante dans la variation de courant de court circuit.(figure 2.14).

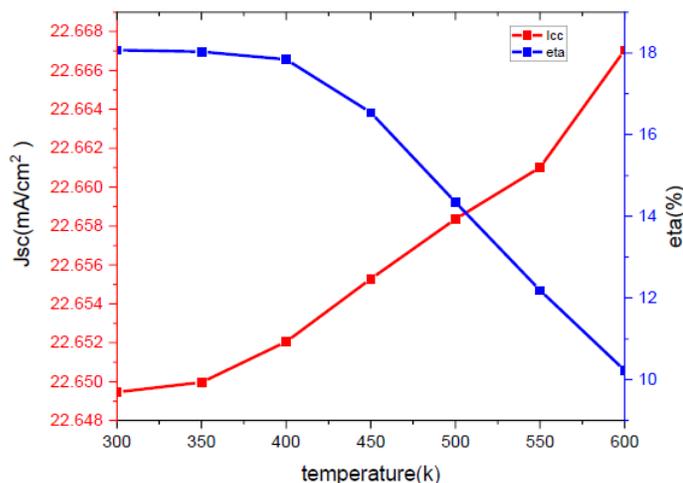


Figure 2.14 – Les résultats de différents épaisseurs

Conclusion

Dans ce chapitre, les performances optimales de la cellule solaire à base de pérovskite mixte ont été déterminées par des simulations à l'aide du logiciel Scaps. Les résultats de simulation ont clairement montré que les épaisseurs des couches absorbantes de la cellule et les paramètres de (épaisseur, température et la concentration de dopage) jouent un rôle très important dans les performances de la cellule solaire. Les résultats de simulation prévoient un rendement de conversion optimal de l'ordre de 21.88%.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la modélisation des performances des cellules solaires à base de pérovskite. Ces études ont été réalisées dans des simulations à l'aide du logiciel SCAPS-1D. Pour ce faire, afin de faciliter le processus de simulation, nous avons d'abord présenté les différentes techniques de cellules PV, leurs principes de fonctionnement et leur structure. Ensuite, les caractéristiques structurelles, optiques et électriques des cellules de pérovskite, ainsi que leurs principes de fonctionnement sont présentées.

Ensuite, nous avons étudié les performances des cellules pérovskites en fonction de l'épaisseur de couche des cellules pérovskites et nous avons fait des simulations, analyse et exploitation de la structures de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ dans le but d'étudier et d'optimiser les propriétés électriques de cellules solaires en matériau pérovskite. Les résultats de simulation sont clairement basés sur les changements d'épaisseur et d'énergie de gap de la couche absorbante de la cellule pérovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$). Dans ce cas, cette optimisation affecte la forme de la cellule. Lors de la simulation d'une cellule solaire en pérovskite, de bons résultats ont été obtenus à ($T = 300 \text{ K}$, $E_g = 1,55 \text{ eV}$ et $d = 0.5 \text{ m}$). $V_{oc} = 1,1991 \text{ (V)}$; $J_{sc} = 22,142 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$; $FF = 82.41 \text{ (\%)}$; $\eta = 21,88 \text{ (\%)}$. D'après ces résultats et le journal *Journal of Power Sources* on conclut qu'une petite addition du Chlore (Cl) à MAPbI_3 améliore la stabilité du matériau ainsi que les propriétés de récupération de la lumière et de conduction des porteurs des pérovskites, Cependant, le mécanisme d'amélioration des performances de la pérovskite par l'ajoute de Chlore (Cl) n'est toujours pas clair, par contre l'épaisseur de la couche absorbante gère le rendement de la cellule.

Bibliographie

- [1] Anne Labouret and Michel Villoz. *Energie solaire photovoltaïque*, volume 3. Dunod Paris, 2006.
- [2] Martin A Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, and Wilhelm Warta. Dunlop. *Solar cell efficiency tables (version 47)*. *Prog. Photovolt. Res. Appl*, 24 :3–11, 2016.
- [3]
- [4]
- [5] 2015.
- [6] Zouhair El Jouad. *Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques*. PhD thesis, Angers, 2016.
- [7] Dongqin Bi, Chenyi Yi, Jingshan Luo, Jean-David Décoppet, Fei Zhang, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Xiong Li, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nature Energy*, 1(10) :1–5, 2016.
- [8] Michael M Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N Murakami, and Henry J Snaith. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107) :643–647, 2012.
- [9] Chu-Chen Chueh, Chang-Zhi Li, and Alex K-Y Jen. Recent progress and perspective in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 8(4) :1160–1189, 2015.
- [10] Wycliffe Isoe, Maxwell Mageto, Christopher Maghanga, Maurice Mwamburi, Victor Odari, and Celine Awino. Thickness dependence of window layer on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ perovskite solar cell. *International Journal of Photoenergy*, 2020 :1–7, 2020.
- [11] Un-Gi Jong, Chol-Jun Yu, Yong-Man Jang, Gum-Chol Ri, Song-Nam Hong, and Yong-Hyon Pae. Revealing the stability and efficiency enhancement in mixed halide perovskites $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ with ab initio calculations. *Journal of Power Sources*, 350 :65–72, 2017.
- [12]
- [13] Martin Tiano. Une cellule solaire à pérovskite plus stable.
- [14] Marina BUDASSI. Les différents types de cellules photovoltaïques, 2015.
- [15] William Shockley and Hans J Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3) :510–519, 1961.

- [16] Woon Seok Yang, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, and Sang Il Seok. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240) :1234–1237, 2015.
- [17] Mehran Habibi, Fatemeh Zabihi, Mohammad Reza Ahmadian-Yazdi, and Morteza Eslamian. Progress in emerging solution-processed thin film solar cells–part ii : Perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62 :1012–1031, 2016.
- [18] Jeong-Hyeok Im, Jaehoon Chung, Seung-Joo Kim, and Nam-Gyu Park. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2h perovskite-type novel sensitizer (ch 3 ch 2 nh 3) pbi 3. *Nanoscale research letters*, 7 :1–7, 2012.
- [19] L Jastrzebski, W Henley, D Schielein, and J Lagowski. Improvement of diffusion length in polycrystalline photovoltaic silicon by phosphorus and chlorine gettering. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(11) :3869, 1995.
- [20] Jin-Wook Lee, Dong-Jin Seol, An-Na Cho, and Nam-Gyu Park. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of hc (nh₂)₂pbi₃. *Advanced Materials*, 26(29) :4991–4998, 2014.
- [21] Valerio Sarritzu, Nicola Sestu, Daniela Marongiu, Xueqing Chang, Qingqian Wang, Sofia Masi, Silvia Colella, Aurora Rizzo, Agnieszka Gocalinska, Emanuele Pelucchi, et al. Direct or indirect bandgap in hybrid lead halide perovskites? *Advanced Optical Materials*, 6(10) :1701254, 2018.
- [22] Hsin-Sheng Duan, Huanping Zhou, Qi Chen, Pengyu Sun, Song Luo, Tze-Bin Song, Brion Bob, and Yang Yang. The identification and characterization of defect states in hybrid organic–inorganic perovskite photovoltaics. *Physical chemistry chemical physics*, 17(1) :112–116, 2015.
- [23] Samuel D Stranks, Giles E Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo JP Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J Snaith. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156) :341–344, 2013.
- [24] Christian Wehrenfennig, Giles E Eperon, Michael B Johnston, Henry J Snaith, and Laura M Herz. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Advanced materials*, 26(10) :1584–1589, 2014.
- [25] Carlito S Ponseca Jr, Tom J Savenije, Mohamed Abdellah, Kaibo Zheng, Arkady Yartsev, Tobjorn Pascher, Tobias Harlang, Pavel Chabera, Tonu Pullerits, Andrey Stepanov, et al. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized : ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14) :5189–5192, 2014.
- [26] Antoine Mirloup. *Ingénierie moléculaire de nouveaux composants photoactifs pour le photovoltaïque organique*. PhD thesis, Strasbourg, 2015.
- [27] Hiba Diab. *Propriétés optiques des pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque*. PhD thesis, Université Paris Saclay (COMUE), 2017.

- [28] Giacomo Giorgi, Jun-Ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, and Koichi Yamashita. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite : a density functional analysis. *The journal of physical chemistry letters*, 4(24) :4213–4216, 2013.
- [29] Takashi Minemoto and Masashi Murata. Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells. *Journal of applied physics*, 116(5) :054505, 2014.
- [30] Tapas Chakrabarti, Malay Saha, Ambar Khanda, and Subir Kumar Sarkar. Modeling of lead-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ -based perovskite solar cell using ZnO as ETL. In *Advances in Communication, Devices and Networking : Proceedings of ICCDN 2017*, pages 125–131. Springer, 2018.
- [31] Laura Calió, Samrana Kazim, Michael Grätzel, and Shahzada Ahmad. Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(47) :14522–14545, 2016.
- [32] Wolfgang Tress, Nevena Marinova, Olle Inganäs, Mohammad K Nazeeruddin, Shaik M Zakeeruddin, and Michael Graetzel. Predicting the open-circuit voltage of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells using electroluminescence and photovoltaic quantum efficiency spectra : the role of radiative and non-radiative recombination. *Advanced Energy Materials*, 5(3) :1400812, 2015.
- [33] Lifeng Zhu, Junyan Xiao, Jiangjian Shi, Junjie Wang, Songtao Lv, Yuzhuan Xu, Yanhong Luo, Yin Xiao, Shirong Wang, Qingbo Meng, et al. Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with 2TPA-N-DP hole-transporting layers. *Nano Research*, 8 :1116–1127, 2015.
- [34] Zinab H Bakr, Qamar Wali, Azhar Fakharuddin, Lukas Schmidt-Mende, Thomas M Brown, and Rajan Jose. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. *Nano energy*, 34 :271–305, 2017.
- [35] Yang Zhang, Wenqiang Liu, Furui Tan, and Yuzong Gu. The essential role of the poly(3-hexylthiophene) hole transport layer in perovskite solar cells. *Journal of Power Sources*, 274 :1224–1230, 2015.