

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT ELECTRONIQUE

N° :



FILIÈRE : ELECTRONIQUE  
OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par :BOUMAMI Yakoub et KHELIFA Elmoataz billeh

THÈME

**Simulation et optimisation des cellules  
solaires hybrides  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$  par  
le logiciel SCAPS**

Soutenu devant le jury composé de :

Dr Moufdi HADJAB	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Président
Pr Idris BOUCHAMA	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Pr Noubel GUERMAT	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# *Remerciement*

*Nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne  
la patience et le courage durant ces  
longues années d'étude.*

*Nous tiens à remercier grandement nos Encadreur*

***Dr: BOUCHAMA IDRIS***

*pour sa grande disponibilité et ses précieux conseils.*

*Nous remerciant également tous les enseignants du  
département d'électronique d'université de M'sila  
plus spécialement les membres de jury de notre travail.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous  
nos amis et collègues qui nous ont toujours  
soutenue et encouragée au cours de  
la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tous.*

# *Dédicace*

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur

amour, leur

Tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long

de mes études,

A mes chers frères, pour leur appui et leur

encouragement.

BOUMAMI Yakoub  
KHELIFA Elmoataz billeh

# Liste des figures

## Chapitre I

Fig. I. 1 premiers satellites avec panneaux solaires.....	3
Fig. I. 2 Les panneaux solaires photovoltaïques .....	4
Fig. I. 3 Spectre d'émission solaire. ....	5
Fig. I. 4 Photo d'un substrat de silicium poly cristallin (échelle : 10×10 cm <sup>2</sup> ). ....	6
Fig. I. 5 Cellule photovoltaïque à base de silicium monocristallin.....	7
Fig. I. 6 Schéma d'une structure tandem. ....	9
Fig. I. 7 Principe de la cellule à hétéro-jonctions.....	10
Fig. I. 8 Schéma de principe d'un concentrateur photovoltaïque.....	10
Fig. I. 9 Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque. ....	11
Fig. I. 10 schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque. ....	13
Fig. I. 11 Chargeur solaire portatif (à gauche) et cellules solaires transparentes développées par la société Konarka Technologies.....	15

## Chapitre II

Fig. II. 1 Classification périodique des éléments constituant la famille I-III-VI <sub>2</sub> .....	20
Fig. II. 2 Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du CdTe .....	20
Fig. II. 3 Représentation des coefficients d'absorptions de quelques matériaux en.....	22
Fig. II. 4 Représentation des indices de réfraction (réelle et imaginaire) en fonction de.....	23
Fig. II. 5 Largeur de bande interdite et paramètre de maille a de certaines chalcopyrites.....	23
Fig. II. 6 Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ . ....	24
Fig. II. 7 Représentations schématiques des structures cristallines du composé CaTiO <sub>3</sub> (a), de la pérovskite halogénée CsPbBr <sub>3</sub> (b), de la pérovskite hybride halogénée MAPbBr <sub>3</sub> .....	25
Fig. II. 8 représentation de la structure pérovskite ABO <sub>3</sub> . ....	26
Fig. II. 9 Représentation générale des pérovskites simples ABX <sub>3</sub> . ....	26
Fig. II. 10 Description schématique de la structure cristalline ABX <sub>3</sub> . ....	27
Fig. II. 11 Structure cubique de la pérovskite MAPbI <sub>3</sub> .....	28
Fig. II. 12 classification du système de pérovskite.....	29
Fig. II. 13 Maille de la Pérovskite simple ABO <sub>3</sub> .....	30
Fig. II. 14 Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents Matériaux de cellules solaires. ....	34

## Chapitre III

Fig. III. 1 Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal. ....	37
Fig. III. 2 Définir le problème. ....	38
Fig. III. 3 Points de fonctionnement (point de travail).....	39
Fig. III. 4 Panneau des bandes d'énergie. ....	40
Fig. III. 5 Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et sous éclairnement.....	41
Fig. III. 6 Définition de la structure d'une cellule solaire.....	42
Fig. III. 7 Panneau des propriétés des contacts. ....	42
Fig. III. 8 Propriétés de la couche ajoutée.....	43
Fig. III. 9 Définition des types des défauts et de recombinaison présents.....	44

## Chapitre IV

<b>Fig. IV. 1</b> Structure des deux cellules solaires substrates à base de CIGS et de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> , (a) ZnO/CdS/CGIS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> , et (b) ZnO/CdS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /CIGS.....	47
<b>Fig. IV. 2</b> Diagramme des bandes de la cellule solaire ZnO/CdS/CIGS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> à l'équilibre thermodynamique. ....	50
<b>Fig. IV. 3</b> Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de CIGS. ....	51
<b>Fig. IV. 4</b> Dépendance de l'énergie de gap $E_g(\text{CIGS})$ en fonction de la concentration du Gallium x. ....	52
<b>Fig. IV. 5</b> Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'énergie de gap de l'absorbeur CIGS.....	53
<b>Fig. IV. 6</b> Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la concentration des accepteurs de l'absorbeur CIGS. ....	54
<b>Fig. IV. 7</b> Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la concentration du défaut de la couche absorbante NT (CIGS).....	55

# Liste des Tableaux

## Chapitre II

<b>Tableaux. II. 1 Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....</b>	<b>31</b>
<b>Tableaux. II. 2 Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite Leurs rayons ioniques. Spin state (HS: high spin; LS: low spin).....</b>	<b>31</b>

## Chapitre IV

<b>Tableaux. IV. 1 Propriétés générales des contacts de dispositif.....</b>	<b>48</b>
<b>Tableaux. IV. 2 Propriétés des différentes couches et les défauts des couches prisent en considération dans la simulation.....</b>	<b>48</b>
<b>Tableaux. IV. 3 Paramètres photovoltaïque des deux structures simulées.....</b>	<b>49</b>
<b>Tableaux. IV. 4 Variation de l'énergie du gap suivant la concentration de x.....</b>	<b>52</b>

# Liste des matières

Remerciement	_____	
Dédicace	_____	
Introduction Générale	_____	1
<b>Chapitre I Généralités sur les cellules solaires</b>		
I.1. Introduction	_____	2
I.2. Historique	_____	2
I.3. L'énergie solaire	_____	4
I.3.1. La ressource solaire	_____	4
I.3.2. Spectre solaire	_____	4
I.4. Types de cellules photovoltaïques	_____	6
I.4.1. Cellules cristallines	_____	6
a. Cellules en silicium poly cristallin	_____	6
b. Cellules en silicium monocristallin	_____	6
I.4.2. Cellules à base de couches minces	_____	7
a. Cellules en silicium amorphe	_____	7
b. Cellules CIGS	_____	7
c. Cellules CdTe	_____	8
I.4.3. Cellules à haut rendement	_____	8
a. Cellules tandem	_____	8
b. Cellules multi-jonctions	_____	9
I.4.4. Cellules organique	_____	10
I.4.5. Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC)	_____	11
I.5. Caractéristique courant-tension I(V) d'une cellule solaire	_____	11
I.5.1. Courant de court-circuit $J_{cc}$	_____	12
I.5.2. Tension à circuit ouvert $V_{co}$	_____	12
I.5.3. Facteur de forme FF	_____	12
I.5.4. Rendement de conversion en puissance $\eta$	_____	12
I.6. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	_____	13
I.7. Différentes filières des cellules solaires	_____	13
I.7.1. Filières de Silicium	_____	13
I.7.2. Filières CIS et CdTe (les chalcogénures)	_____	14
I.7.3. Cellules III-V multi jonctions	_____	14
I.7.4. Cellules solaires hybrides à colorants (ou cellules de Grätzel)	_____	15
I.7.5. Filière organique	_____	15
I.8. Conclusion	_____	16

## Chapitre II Propriétés des matériaux pérovskite et Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

<b>II.1. Introduction</b>	<b>18</b>
<b>II.2. Matériaux Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub></b>	<b>19</b>
<b>II.2.1. Propriétés fondamentales de CIGS</b>	<b>19</b>
II.2.1.1 Structure cristallographique du composé CIGS	20
<b>II.2.3. Propriétés optiques</b>	<b>21</b>
II.2.3.1. Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )	21
II.2.3.2. Constante optique (indice de réfraction)	22
II.2.3.3. Largeur de la bande interdite (GAP)	23
<b>II.3. Matériaux Pérovskites</b>	<b>24</b>
<b>II.3.1. La structure pérovskite ABO<sub>3</sub></b>	<b>25</b>
<b>II.3.2. La structure pérovskite ABX<sub>3</sub></b>	<b>26</b>
<b>II.3.3. Critère de stabilité de la structure pérovskite</b>	<b>29</b>
II.3.3.1. Facteur de Goldschmidt	29
II.3.3.2. Rapport VA/VB	31
II.3.3.4. L'ionicité des liaisons anions-cations	32
<b>II.4. Propriétés des matériaux pérovskites</b>	<b>32</b>
<b>II.4.1. Propriétés électriques</b>	<b>32</b>
<b>II.4.2. Propriétés optiques</b>	<b>33</b>
<b>II.5. Conclusion</b>	<b>34</b>

## Chapitre III Présentation du logiciel de simulation SCAPS

<b>III.1. Introduction</b>	<b>36</b>
<b>III.2 Notions de base :</b>	<b>37</b>
<b>III.2.1 Lancer SCAPS</b>	<b>38</b>
<b>III.2.2 Définir le problème</b>	<b>38</b>
<b>III.2.3 Définir le point de fonctionnement</b>	<b>38</b>
<b>III.2.4 Sélection des caractéristiques à simuler</b>	<b>39</b>
<b>III.2.5 Lancer le calcul</b>	<b>39</b>
<b>III.2.6 Afficher les courbes simulées</b>	<b>39</b>
<b>III.2.7 Afficher les courbes I-V</b>	<b>40</b>
<b>III.3 Définition d'une cellule solaire</b>	<b>41</b>
<b>III.3.1 Edition de la structure d'une cellule solaire</b>	<b>41</b>
<b>III.3.2. Propriétés des contacts</b>	<b>42</b>
<b>III.3.3 Définition des couches</b>	<b>43</b>
<b>III.4. Conclusion</b>	<b>44</b>

## Chapitre IV

## Résultats et discussion

IV.1. Introduction	46
IV.2. Description des structures étudiées	46
II.3. Différents paramètres des cellules étudiées	48
a) Propriétés des contacts	48
b) Propriétés des différentes couches et leurs défauts (Gaussien)	48
IV.4. Détermination de la structure optimale	49
IV.5. Diagramme de bandes de la structure optimale	49
IV.6. Effets des propriétés géométriques de l'absorbeur CIGS	50
IV.7. Influence de la bande gap de l'absorbeur CIGS	51
VI.8. Influence de la concentration des accepteurs $N_A$ (CIGS)	53
VI.9. Effet des défauts $N_T$ sur les performance de la structure	54
IV.9. Conclusion	55

Conclusion générale	57
---------------------	----

REFERANCE BIBLIOGRAPHIQUE	60
---------------------------	----

Résume	.
--------	---

# **Introduction Générale**

Au cours des dernières années, les dispositifs d'énergie solaire offrent une solution pratique et durable au défi de l'augmentation de la demande énergétique mondiale. En tant que référence dans les cellules solaires, le modèle Shockley-Queisser (S-Q) décrit que 33,7% est le rendement de conversion de l'énergie solaire pour une jonction unique avec une bande interdite adéquate autour de 1,34 eV [1]. Par conséquent, de nombreuses investigations visent à approcher la limite supérieure et différents matériaux ont été étudiés tels que: CdTe (22,1%), GaAs (29,1%), CZTSSe (12,6%) et CIGS (22,9%) [2]. Cependant, certains de ces matériaux sont rares ou toxiques, ce qui limite la production à grande échelle de dispositifs photovoltaïques.

Depuis le premier rapport sur la cellule solaire pérovskite (PSC) [3] ont attiré l'attention de la communauté scientifique, les pérovskites tri-halogénures organométalliques hybrides (MAPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br ou I) sont récemment apparues comme un candidat prometteur pour l'application photovoltaïque. Cela est dû à leurs excellentes propriétés photoélectriques et à leur traitement de solution facile, comme une bande interdite directe de 1,55 eV, un coefficient d'absorption supérieur à 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, une faible énergie de liaison d'environ 0,03 eV et une différence incroyablement faible entre la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) et son potentiel de bande interdite [4,5,6]. Dans une étude théorique, Pandey et *al.* ont trouvé une efficacité de 27,6% [7]. Ces dernières années, différentes configurations de cellules solaires pérovskites ont été étudiées [8]. Les cellules solaires à base de pérovskite aux halogénures de plomb organiques ont atteint un rendement de conversion de puissance certifié (PCE) de 23,7% [9]. Ceci est le résultat d'efforts intensifs pour optimiser la structure du dispositif, les couches interfaciales et la structure et la composition du film mince de pérovskite [5,10]. La compréhension du mécanisme de fonctionnement de la cellule solaire à pérovskite est essentielle et nécessaire pour promouvoir davantage l'efficacité des cellules solaires.

La simulation d'appareils est un outil puissant pour comprendre la physique des appareils et la conception optimale pour l'amélioration de l'efficacité. En particulier, Solar Cell Capacitance Simulator 1-dimensionnel (SCAPS 1-D) est un programme de simulation qui calcule les bandes d'énergie, les concentrations et les courants, les caractéristiques J-V et la réponse spectrale entre autres paramètres de l'appareil en résolvant les trois équations de base des semi-conducteurs (les équations de continuité pour trou et électron et équation de Poisson) sous la contrainte des conditions aux limites. Le programme a été largement appliqué à la modélisation de cellules solaires à semi-conducteurs inorganiques, telles que les cellules

solaires en silicium, CIGS et CdTe, et les résultats de simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [11, 12, 13,14].

Dans ce travail, Deux structures des cellules solaires pérovskite/CIGS et CIGS/pérovskite ont été étudiées. Une étude théorique approfondie ont été réalisée à l'aide de SCAPS afin de trouver des valeurs optimisées de la structure ZnO/CdS/CIGS/ pérovskite. On va varier les paramètres physiques de l'absorbeur CIGS qui améliorent les rendements futurs de la structure.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres répartis comme suit :

Dans le premier chapitre, on présente des généralités sur l'effet photovoltaïque, la génération des paires électrons-trous et la recombinaison dans les cellules solaires et différentes structures des cellules solaires.

Le deuxième chapitre aborde les propriétés physiques des deux matériaux à base des composés Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> et pérovskite.

Le troisième chapitre présente une description du logiciel de simulation numérique SCAPS-1D et son utilisation pour la simulation des cellules solaires.

Dans le dernier chapitre, nous présentons la discussion des résultats obtenues de la simulation de notre cellule solaire a hétérojonction ZnO/CdS/ODC/CIGS/pérovskite. Les caractéristiques obtenues sont étudiées et analysées sous la variation des plusieurs paramètres physiques de l'absorbeur CIGS.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les cellules solaires**

## I.1. Introduction

Les cellules solaires ont pour rôle de convertir directement le rayonnement lumineux en électricité. On peut décomposer ce phénomène en trois catégories: l'absorption de la lumière dans le matériau, le transfert d'énergie des photons aux charges électriques et la collecte des charges.

Dans ce chapitre, on va faire une présentation des cellules et l'énergie solaire. Nous montreront aussi au cours de ce chapitre leurs principe de fonctionnement, effet photovoltaïque ainsi les différentes filières photovoltaïques.

La méthode recommandée pour introduire une cellule solaire est d'utiliser l'interface graphique du programme. De cette façon on peut introduire interactivement tous les paramètres qui seront contrôlés par SCAPS de manière à ne pas obtenir des valeurs impossibles ou incohérentes.

## I.2. Historique

Considéré dans l'Antiquité comme un dieu, le soleil est aujourd'hui réduit au statut D'énergie, une énergie qu'il nous faut apprendre à capter, transformer, à stocker...

La conversion de la lumière en électricité, appelé effet photovoltaïque, a été Découverte en 1839 par un physicien français, Alexandre Edmond Becquerel (en irradiant une électrode en argent dans un électrolyte, il obtint une tension électrique).

En 1875, le physicien Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.

La première cellule solaire fonctionnelle fut construite en 1883 par Charles Fritts. Mais le rendement de sa cellule, étant très faible, empêcha à l'époque son utilisation.

Seulement, le phénomène est encore considéré comme anecdotique jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale.

Les premières vraies cellules sont apparues en 1930 avec les cellules à oxyde cuivreux puis au sélénium.

Les recherches après la guerre ont permis d'améliorer leurs performances et leur taille et ce n'est qu'en 1954 que trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque au silicium dans les laboratoires de la compagnie Bell téléphone.

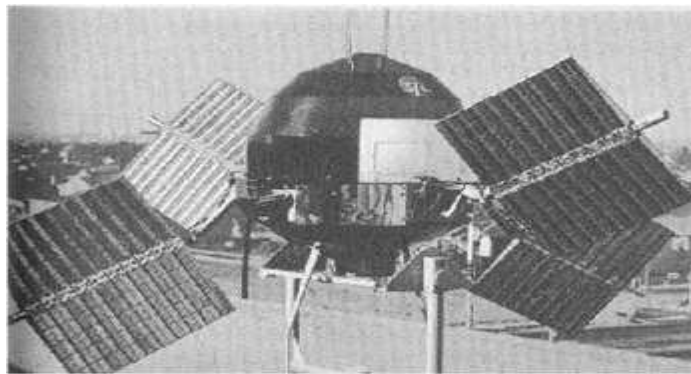
On entrevoit alors la possibilité de fournir de l'électricité grâce à ces cellules.

Au même moment, l'industrie spatiale naissante, cherche de nouvelles solutions (autre que le procédé nucléaire) pour alimenter ses satellites.

Le premier satellite scientifique Américain l'Explorer-6 lancé en août 1959 il est équipé de panneaux solaires, il a une masse de 40 Kg et dispose d'une caméra sommaire pour voir la terre.

En 1958, les premiers satellites avec des panneaux solaires sont envoyés dans l'espace et au même moment une cellule avec un rendement de 9% est mise au point. Mais il faudra attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industries investissent dans la technologie photovoltaïque. En effet des efforts ont été faits pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres.

Et en 1973, la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.



**Fig. I. 1 premiers satellites avec panneaux solaires [1]**

Ainsi au cours des années 80, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts. La croissance de l'industrie fut spectaculaire, et notamment à travers de nombreux produits de faible puissance fonctionnant grâce à l'énergie solaire, tel que : montres, calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et réfrigérateurs solaires.

En 1983 la première voiture, alimentée par énergie photovoltaïque, parcourt une distance de 4000 km en Australie.

En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001. Bien que le prix se soit peu stabilisé, la quantité de modules photovoltaïques expédiés chaque année ne cesse d'augmenter [1].



**Fig. I. 2 Les panneaux solaires photovoltaïques [2].**

### **I.3. L'énergie solaire**

#### **I.3.1. La ressource solaire**

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variant de 0.22 à 10 microns. L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement comme suit:

- 9% dans la bande d'ultraviolets (< 0.4  $\mu\text{m}$ ).
- 47% dans la bande visible (0.4 à 0.8  $\mu\text{m}$ ).
- 44% dans la bande des infrarouges (> 0.8  $\mu\text{m}$ ).

L'atmosphère terrestre reçoit ce rayonnement à une puissance moyenne de 1.37 kilowatt au mètre carré ( $\text{kW}/\text{m}^2$ ) à plus ou moins 3% selon que la terre s'éloigne ou se rapproche du soleil dans sa rotation autour de celui-ci. L'atmosphère en absorbe toute fois une partie de sorte que la quantité d'énergie atteignant la surface terrestre dépasse rarement ( $1.2 \text{ kW}/\text{m}^2$ ).

La rotation et l'inclinaison de la terre ne font également que l'énergie disponible en un point donné varie selon la latitude, l'heure et la saison. L'utilisation du rayonnement solaire comme source d'énergie pose donc un problème bien particulier. En effet, le rayonnement solaire n'est pas toujours disponible; on ne peut ni l'emmagasiner ni le transporter.

Le concepteur d'un système qui emploie le rayonnement solaire comme source d'énergie doit donc déterminer la quantité d'énergie solaire disponible à l'endroit visé et au moment où cette énergie est disponible [2].

#### **I.3.2. Spectre solaire**

Le soleil se comporte comme un corps noir dont la surface est à la température d'environ 5800 K. A la traversée de l'atmosphère, la lumière est absorbée et dispersée en particulier par les composants atmosphériques importants tels que le  $\text{CO}_2$  et la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), de sorte que le spectre atteignant la surface de la terre soit atténué et changé dans la forme. Une mesure pour le spectre solaire est l'air Mass (noté AM). Elle est définie comme suit :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (I-1)$$

Où  $\theta$  est l'angle entre le soleil et le zénith. Le spectre standard pour la latitude tempérée est AM1.5 qui correspond à l'angle de 48 du vertical [3]. AM 1.5G donne une irradiante de 970  $\text{W/m}^2$ , mais a été arrondi à 1  $\text{kW/m}^2$ .

L'intensité  $I_D$  reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule empirique suivante :

$$I_D = 1.33(07^{AM})^{0.678} \quad (I-2)$$

Avec  $I_D$  en  $\text{kW/m}^2$

Il est clair, d'après ce qui précède, que la partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la terre concerne le domaine du visible et de proche infrarouge. Les irradiantes définies par le nombre AM ne tiennent toutefois pas compte de la variété des conditions climatiques et de l'altitude du lieu.

La terre présente ainsi de grandes disparités dans la répartition de la puissance solaire: les ensoleillements moyens sur l'année peuvent atteindre 7  $\text{kW/m}^2/\text{jour}$  dans le nord de l'Australie et au Botswana. En Europe occidentale, la puissance se situe autour de 3  $\text{kW/m}^2/\text{jour}$  pour les pays comme l'Espagne, à moins de 1  $\text{kW/m}^2/\text{jour}$  pour le sud de la Suède. La France est soumise à une moyenne annuelle comprise entre 1.5 et 3.1  $\text{kW/m}^2/\text{jour}$  selon les régions [3].

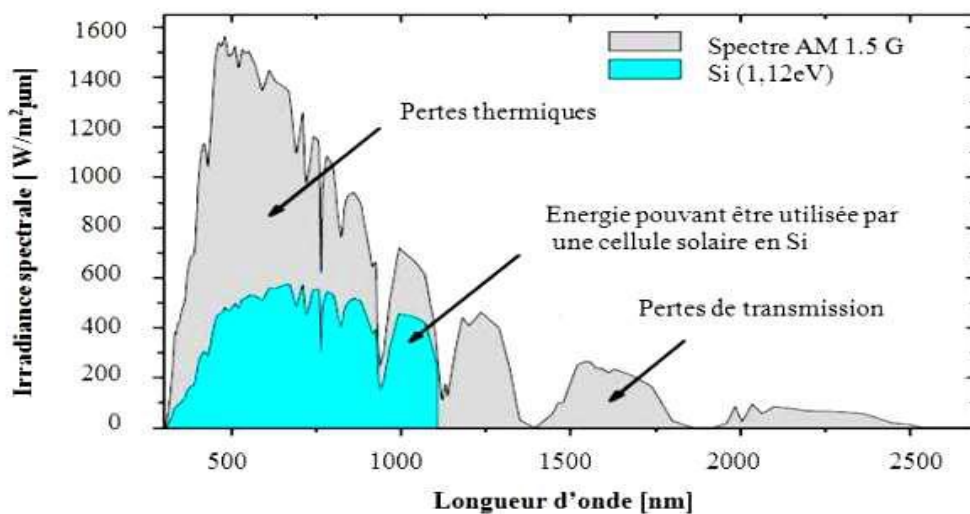


Fig. I. 3 Spectre d'émission solaire [2].

## I.4. Types de cellules photovoltaïques

### I.4.1. Cellules cristallines

Ces cellules, généralement en silicium, ne comprennent qu'une seule jonction p-n. On distingue deux types de cellules cristallines:

#### a. Cellules en silicium poly cristallin

Les techniques de production du silicium poly cristallin sont beaucoup plus simples que celles du silicium monocristallin, et donc bien moins chères à mettre en œuvre.

Néanmoins, la qualité de ce matériau est moins bonne à cause de la présence de joints de grains qui introduisent des zones fortement recombinantes et un taux assez élevé des impuretés métalliques et autres.

Ces joints sont constitués par les surfaces adjacentes des grains d'orientations cristallographiques différentes et contiennent beaucoup de liaisons pendantes.

Ils ont pour effet de réduire la durée de vie globale des porteurs.

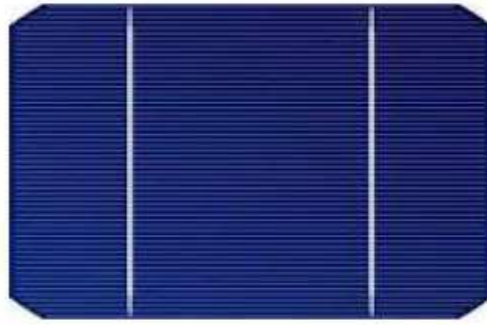
En outre, ces joints de gains bloquent le flux de porteurs et ils constituent une voie éventuelle d'un courant de fuite à travers la jonction. Ce genre de cellule est également bleu, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux [6].



**Fig. I. 4** Photo d'un substrat de silicium poly cristallin (échelle : 10×10 cm<sup>2</sup>) [7].

#### b. Cellules en silicium monocristallin

Les cellules au silicium monocristallin offrent le meilleur rendement parmi les panneaux solaires disponibles dans le marché : entre 13 à 15%. Il faudra donc moins de cellules pour atteindre la puissance désirée, mais comme le silicium monocristallin est aussi le plus cher, son seul avantage est finalement d'utiliser une surface réduite : il faut environ 7 m<sup>2</sup> pour obtenir 1 kilo-Watt-crête (kWc).



**Fig. I. 5** Cellule photovoltaïque à base de silicium monocristallin [7].

#### **I.4.2. Cellules à base de couches minces**

##### **a. Cellules en silicium amorphe**

Ses atomes sont donc agencés sans réelle organisation, ce qui leur permet de mieux capter la lumière (par rapport au silicium cristallin).

Problème : les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement est faible.

La désorganisation atomique a d'autres conséquences. Les électrons de valence des atomes de Si ne forment pas toujours des liaisons covalentes au sein du semi-conducteur. Il apparaît alors des liaisons pendantes qui peuvent dénaturer les propriétés électroniques du matériau. Pour limiter ce phénomène, les couches de silicium sont régulièrement passivées avec de l'hydrogène ( $\alpha$ -Si:H). Des atomes d'hydrogène établissent des liaisons avec les électrons restés libres, et réduisent ainsi le nombre de liaisons pendantes [8].

##### **b. Cellules CIGS**

Les cellules CIGS renferment un absorbeur composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur étant dopée p, elle doit être recouverte d'un matériau de type n, par exemple du sulfure de cadmium (CdS). Tiens donc, du cadmium qui pose un problème à l'environnement à cause de la toxicité de Cd, mais il est le plus utilisé avec des épaisseurs de l'ordre de 0.04 à 0.07  $\mu\text{m}$ . Puisqu'il y a deux semi-conducteurs différents, les cellules CIGS sont donc à base des hétérojonctions. Comme son homologue au silicium amorphe, la cellule CIGS résiste mieux à l'échauffement que les cellules au silicium cristallin, mais moins bien que les cellules au CdTe. En plus, elle capte un peu mieux la lumière en début et en fin de journée (quelques pour cent) [8].

### c. Cellules CdTe

Le faible rendement des cellules à base de silicium amorphe ont motivé les scientifiques à chercher des alternatives. Le matériau le plus prometteur est le tellure de cadmium (CdTe) qui offre la possibilité de produire des modules à des coûts plus faibles avec un rendement de 10%, et un avantage qui réside dans la forte absorption du tellure de cadmium. Cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie [8].

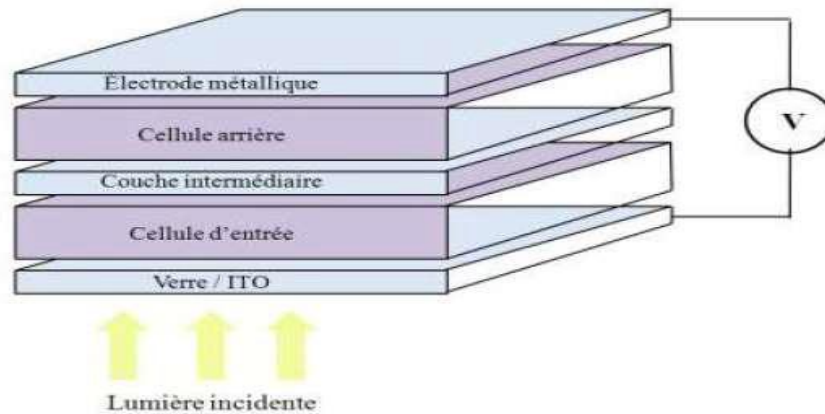
### I.4.3. Cellules à haut rendement

#### a. Cellules tandem

Les cellules tandem sont obtenues à partir de deux cellules simples empilées l'une sur l'autre, par exemple, une couche mince de silicium amorphe empilée sur une couche silicium cristallin. Ce tandem est censée optimiser le rendement comparé à celui produit par des cellules simples seules et ce qu'elles que soient leur caractéristiques, amorphes, cristallines ou microcristallines.

Il s'agit de l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges. La tension de circuit-ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des deux cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court-circuit est le plus faible des deux cellules. Cette structure offre l'avantage de pouvoir utiliser deux matériaux dont les bandes interdites (Spectres d'absorption) différentes. Ce dispositif est capable d'absorber la somme des deux spectres d'absorption. Les couches actives peuvent être composées de mélanges polymère/fullerène ou de petites molécules. On peut par ailleurs utiliser différents types de matériaux dans les deux couches, ce qui donne une grande latitude quant à la fabrication de la cellule.

La première des cellules tandem était par exemple composée d'une couche de petites molécules évaporées pour la première cellule et d'une couche polymère déposée par voie humide pour la seconde. Des cellules tandem utilisant différents matériaux ont été testées, qui atteignent des rendements de l'ordre de 6.7% grâce à l'utilisation d'une couche de recombinaison en TiOx et de deux polymères dont les bandes interdites sont différentes [9].



**Fig. I. 6 Schéma d'une structure tandem [4].**

Ce type de cellules a commencé à être industrialisé en 2007 au Japon. En Suisse l'entreprise Orlikon considère qu'en 2020, le marché des panneaux à cellules tandem sera de 30 % de la totalité du marché photovoltaïque et elle en a débuté également la commercialisation en 2007 [10].

#### **b. Cellules multi-jonctions**

Les cellules multi-jonctions sont constituées à partir de différentes couches minces, ce qui optimise le travail d'absorption de la lumière solaire, et ce qui atteint un meilleur rendement de conversion. Ce type de cellules n'est pas vendu à des fins commerciales et reste utilisée dans le domaine spatial. Et pour cause, les techniques d'exploitation sont très complexes. On parle de jet moléculaire ou d'épitaxie. Le fonctionnement de ces cellules réside sur le même principe que celui des cellules Tandem.

Les cellules multi-jonctions sont composées d'un grand nombre de semi-conducteurs (GaAs, Ge, GaInP2...) possédant chacun un spectre limité. En choisissant des matériaux dont les longueurs d'onde limitées sont les plus proches possibles les unes aux autres, l'ensemble des cellules absorbe un spectre, le plus complet possible donnant à l'ensemble un rendement très élevé pouvant atteindre 50%. Le gros défaut de ces cellules est leur coût de fabrication, car aucune production industrielle n'a encore pu être mise en place. Ces cellules limitent les pertes d'énergie car il suffit d'utiliser des systèmes à plusieurs niveaux, en empilant des jonctions possédant des gaps décroissants, (Figure I.9). Ainsi il est possible d'exploiter le spectre solaire dans sa quasi-totalité avec des rendements de conversion très importants [11].

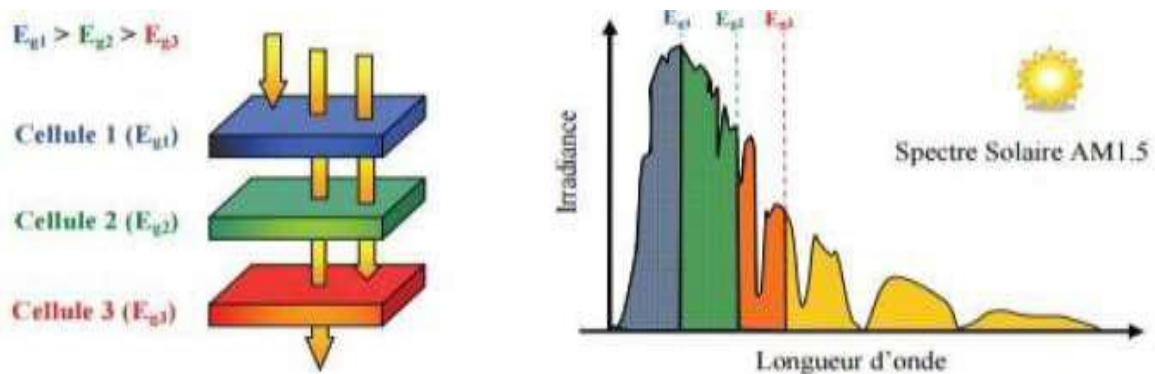


Fig. I. 7 Principe de la cellule à hétéro-jonctions [12].

En utilisant des concentrateurs solaires, certains pensent pouvoir baisser les prix (moins de surface de cellule utilisée) et prendre une place dans le marché conventionnel terrestre. Ainsi, si on compare le meilleur rendement sans concentrateur d'une triple jonction GaInP/GaAs/Ge atteignant les 32%, cette même cellule arriverait à 40.7% avec concentrateur. On peut même envisager des rendements encore plus importants avec des cellules complexes de 4 à 6 jonctions [11].

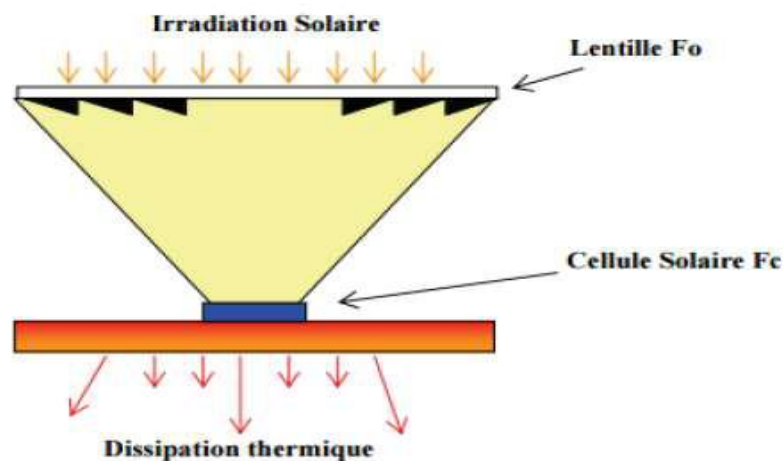


Fig. I. 8 Schéma de principe d'un concentrateur photovoltaïque [12].

#### I.4.4. Cellules organique

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable. L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent beaucoup d'avantages: la possibilité d'être déposée en grande surface, la facilité de la

fabrication et de la manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles, et grâce à des coûts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes. Elles possèdent en revanche à l'heure actuelle des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles [13].

#### I.4.5. Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC)

Inspiré par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel a développé au début des années 90 des cellules solaires composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique. Le meilleur rendement certifié est de 10,4% pour une cellule de 1 cm<sup>2</sup>, réalisé par la société Sharp [14].

### I.5. Caractéristique courant-tension I(V) d'une cellule solaire

La Figure I-15 représente les caractéristiques courant-tension I(V) mesurées dans le noir et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque organique. Le tracé de ces courbes permet de dresser les paramètres physiques caractéristiques du composant. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ), la tension à circuit ouvert ( $V_{co}$ ) et le facteur de forme (FF) du composant [5].

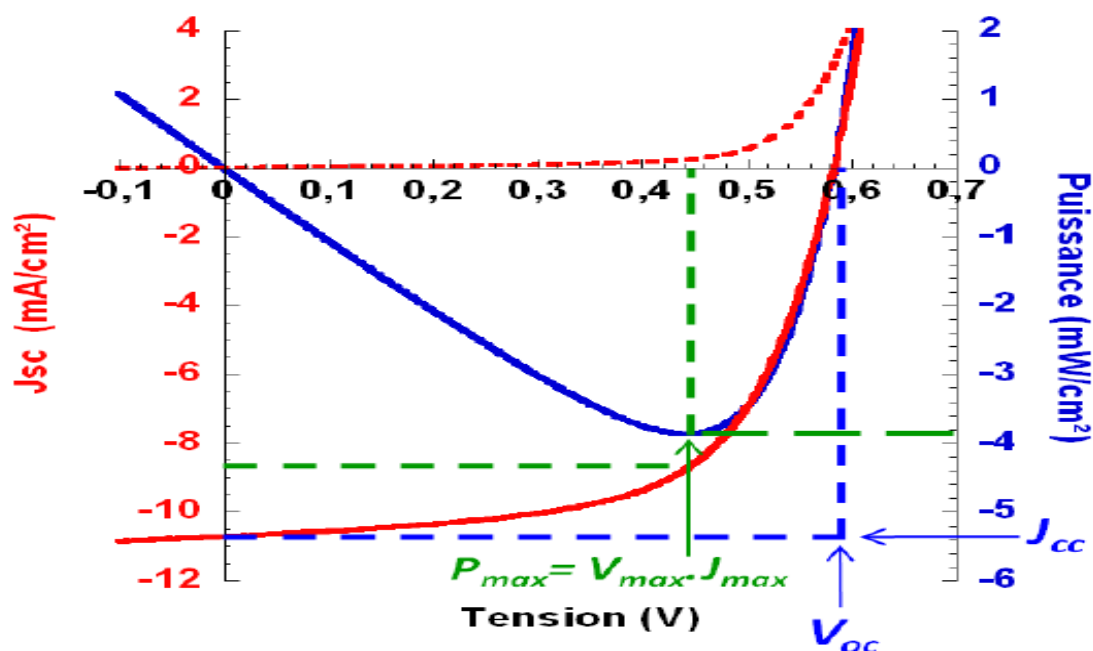


Fig. I. 9 Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.

### I.5.1. Courant de court-circuit $J_{cc}$

Il s'agit du courant obtenu avec une différence de potentiels nulle aux bornes de la cellule ( $V = 0$  V). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît avec l'intensité d'illumination et dépend de la surface de la cellule, du spectre d'excitation, de la mobilité des porteurs et de la température [5].

### I.5.2. Tension à circuit ouvert $V_{co}$

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Dans le cas de cellules solaires organiques, la  $V_{co}$  est majoritairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et le niveau de la LUMO du matériau accepteur [5]. L'équipe de Brabec [63-64] a établie la relation entre  $V_{co}$  et le niveau HOMO de polymère (thiophène, fluorène, phénylène vinylène..). Les auteurs ont trouvé une relation linéaire entre  $V_{co}$  et le potentiel d'oxydation du polymère (HOMO). La différence entre LUMO du PCBM et la valeur la plus petite de l'HOMO de polymère représente l'énergie perdue pendant la photo-génération de charge

$$V_{co} = |E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{PCBM}| - 0.3V \quad (I-4)$$

### I.5.3. Facteur de forme $FF$

Le facteur de forme  $FF$  est un indicateur de la qualité de la diode et résulte des résistances séries et parallèles. Il est déterminé par l'équation suivante

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc}V_{co}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{cc}V_{co}} \quad (I-5)$$

Où  $I_{max}$  et  $V_{max}$  représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance ( $P_{max}$ ) de la cellule (Figure I-13). Plus la valeur de  $FF$  est grande, plus la caractéristique  $I(V)$  ressemble à celle d'une source idéale de courant  $I_{cc}$  tant que  $V < V_{co}$  et à une source idéale de tension pour  $I > I_{cc}$  [5].

### I.5.4. Rendement de conversion en puissance $\eta$

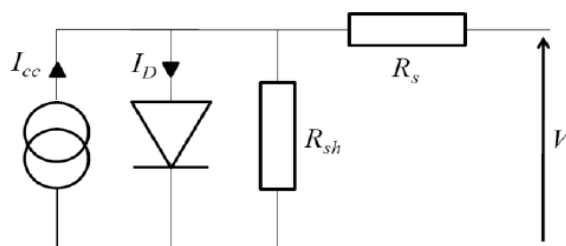
Le rendement de conversion photovoltaïque en puissance  $\eta$  des cellules photovoltaïques se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente,  $P_{in}$  [5].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{in}} \quad (I-6)$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'illumination standard la plus communément utilisée correspond au standard AM1.5G [5].

## I.6. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction PN soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent Figure I-14 est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant [5].



**Fig. I. 10 schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.**

$R_s$  est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe  $I(V)$  au point  $V_{co}$  représente l'inverse de la résistance série ( $1/R_s$ ).  $R_{sh}$  est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe  $I(V)$  au point  $I_{cc}$  représente l'inverse de la résistance shunt ( $1/R_{sh}$ ). En général, la valeur de  $R_{sh}$  est plus grande que celle de  $R_s$  d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer  $R_s$  et augmenter  $R_{sh}$  (Le cas idéal est représenté par  $R_{sh}$  égale à l'infini et  $R_s$  égale à zéro).

## I.7. Différentes filières des cellules solaires

### I.7.1. Filières de Silicium

Les cellules au silicium (Si) sont à la base actuellement de près de 98% de la production photovoltaïque. Les cellules peuvent être faites à partir de plaquette de silicium cristallisé (c-Si) dans deux catégories distinctes : le silicium monocristallin et le silicium poly cristallin, dont le gap est de 1,1 eV. Le silicium monocristallin est plus cher que le poly cristallin mais permet de rendements plus élevés, avec près de 25 % contre 20,4 % [16] de rendements record sur les cellules en laboratoire. Ces deux filières dominant actuellement largement le marché (91%). Afin de réduire les coûts de production importante liée entre autre aux pertes de matière lors de la découpe des plaquettes, se développent des technologies qui utilisent directement le tirage de rubans de Si à partir de bains fondus. Ces nouvelles techniques sont encore cependant très en

retrait par rapport aux technologies classiques à l'heure actuelle (2,9%). L'évolution de cette filière est donc spectaculaire et associe une croissance industrielle à une innovation permanente en matière de méthodes de fabrication afin d'augmenter les rendements et diminuer les coûts. Une autre forme structurale du silicium peut exister, le silicium amorphe, noté a-Si, qui possède un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé dans le visible (d'un facteur d'environ 100) que le silicium cristallin, du fait de processus d'absorption des photons plus efficaces, dits directs. Cela permet envisager la fabrication de cellules à l'aide de couche mince, de l'ordre du micron d'épaisseur, qui permet de réduire significativement les coûts de production. Malgré des rendements des modules plus faibles que le silicium cristallin 9,5 % [16] cette filière tend à se développer dans un contexte de forte demande, et se positionne après les filières au silicium mono et poly cristallin (4%). L'intérêt majeure des modules à base d'a-Si est de fonctionner sous de faibles éclaircements, ainsi ces dispositifs sont intégrés dans les applications « en intérieur » (*in-door*) par exemple, où les autres cellules sont incultivables. La découverte récente d'autres formes structurales de silicium entre l'amorphe et le cristallin (polymorphe, micro et nanocristallin) et susceptibles d'améliorer les rendements des modules autour de 10,1 % [16] constitue une nouvelle base de développement d'une nouvelle filière couche mince appelé « Silicium on glass » [5].

### **I.7.2. Filières CIS et CdTe (les chalcogénures)**

Les recherches se sont aussi portées vers d'autres matériaux que les siliciums, mieux adaptés à une utilisation en couches minces tout en délivrant de hauts rendements. Deux filières se sont imposées progressivement, l'une base de tellure de cadmium (CdTe), et l'autre sur les alliages Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (Cuivre indium/gallium sélénium noté CIGS) appelée filière CIS. Des rendements records de 16,7 % pour CdTe et de près de 19,4 % [16] pour CIS ont été obtenus. Ces matériaux sont dotés d'une absorbance optique plus élevée que celle du Silicium cristallin, ce qui permet leur utilisation sous une faible épaisseur (de 1 à 2  $\mu\text{m}$ ) [5].

### **I.7.3. Cellules III-V multi jonctions**

Des améliorations peuvent être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. Il s'agit d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queisser [17]. Ainsi, la filière des dispositifs multi-jonctions, dite de « troisième génération » permet d'accéder aux rendements records dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, mais se cantonne encore principalement aux applications spatiales. Cette technologie repose sur l'utilisation de plusieurs cellules de bandes interdites différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire.

Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie.

Des chercheurs de l'institut Fraunhofer des systèmes énergétique solaires (*ISE*) ont réussi pour la première fois à transformer la lumière du soleil en électricité avec un rendement de 41,1 %. La nouvelle cellule photovoltaïque à multijonction de 5mm<sup>2</sup> de surface et constitué de trois semi-conducteur de type III-V (GaInP/GaInAs/Ge) est en mesure de convertir en électricité 41,1 % d'une lumière concentrée 454 fois [18].

#### **I.7.4. Cellules solaires hybrides à colorants (ou cellules de Grätzel)**

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) a développé au début des années 90 des cellules solaires qui se composent d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique. Le meilleur rendement certifié reporté est de 10,4 % pour une cellule de 1 cm<sup>2</sup> réalisée par la société Sharp [16].

#### **I.7.5. Filière organique**

Les matériaux organiques semi-conducteurs ont été utilisés dans le domaine de l'optoélectronique et celui de l'éclairage à l'aide des diodes électroluminescentes organiques [19-20], et dans le développement de transistors pour des circuits électroniques organiques [21,22-23], le domaine du photovoltaïque n'est pas en reste [19,24-15].

Les cellules solaires organiques présentent des avantages énormes sur « leur grandes sœurs »-les cellules en silicium ou multi-jonction semi-conductrice. Cette nouvelle technologie permet la production des cellules solaires organiques légères, fines, flexibles, sur de grandes surfaces, pour des coûts de productions très bas grâce aux techniques d'impression grande-surface bien connues.



**Fig. I. 11 Chargeur solaire portatif (à gauche) et cellules solaires transparentes développées par la société Konarka Technologies [25]**

La société Konarak Technologies basée dans le Massachusetts, leader industriel de cette technologie, espère rendre l'utilisation de l'énergie solaire plus accessible et plus simple d'emploi grâce par exemple à son nouveau chargeur solaire portatif [25] (Figure I-16). Pliable en forme de rouleau, le produit n'en est encore qu'au stade de la pré-production. Par ailleurs, Konarak a annoncé la mise au point de cellules solaires transparentes, ce qui rendrait le solaire intégré aux bâtiments plus attrayant aux yeux du grand public. Konarak estime que ces cellules solaires souples pourront servir à d'autres applications comme par exemples servir à alimenter en énergies les tentes des militaires, les appareils mobiles, ainsi que divers capteurs. Cependant, ces matériaux flexibles ont deux points faibles : la durée de vie et le rendement. Ils ne devraient pas durer aussi longtemps que les modules photovoltaïques traditionnels (inorganiques) qui possèdent une longévité souvent supérieure à 20 ans. Par ailleurs, Konarak a déclaré qu'ils avaient obtenu un rendement de 6%, contre 15% à 20% pour les cellules solaires en silicium. De tels rendements sont obtenus en laboratoire, on peut donc en déduire que les produits dévoilés ici doivent avoir rendement nettement inférieur. Néanmoins ces premiers produits montrent l'intérêt de la technologie photovoltaïque à base de polymères et la nécessité d'augmenter les efforts de recherche dans ce domaine.

## **I.8. Conclusion**

Ce chapitre avait pour but de présenter des généralités sur l'énergie solaire et les cellules photovoltaïques. Nous avons vu les différentes filières technologiques des cellules, nous avons décrit aussi la structure et les caractéristiques des cellules photovoltaïques et les différentes paramètres des cellules solaires sous éclairage.

Dans le chapitre qui suit, on présente les propriétés physiques des deux matériaux inorganiques à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  et les matériaux organiques à base de Pérovskites.

# **Chapitre II**

## **Propriétés des matériaux pérovskite et $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$**

## II.1. Introduction

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de CuInSe<sub>2</sub> a été établie avant les années 1980 tandis que les propriétés électriques, optiques et structurales de chalcopyrites ternaires semi-conducteurs Cu(Al,Ga,In)(S,Se,Te)<sub>2</sub>, ont été examinées dans les années 1960 et les années es 1970. En 1974, Wagner a produit la première photopile à grand rendement (12,5 %) avec un dispositif CuInSe<sub>2</sub>/CdS où le CdS (type n) était évaporé sur un cristal de CuInSe<sub>2</sub> de type p. Par la suite, un regain d'intérêt pour ces matériaux a eu lieu lors de la réalisation d'une cellule en couches minces avec un rendement de 9,4 %. En employant des alliages à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> et de Cu In(S,Se)<sub>2</sub> des couches de bandes interdites plus larges ont été réalisées avec des tensions de circuit ouvert plus important. Par la suite, des couches à gradient de composition ont été réalisées permettant d'obtenir des valeurs de V<sub>oc</sub> importantes tout en conservant des valeurs de J<sub>sc</sub> identiques.

Les valeurs des bandes interdites et les structures cristallographiques de ces composés ternaires et de leurs alliages ont aussi été examinées par calcul théoriques dans les années 1980. Ces études ont montré qu'un alliage continu semblable à ceux obtenus dans les composés III-V pouvait être obtenu. L'examen de la physique des défauts dans ces matériaux est toujours en cours.

Une compréhension du fonctionnement de base de la jonction p-n dans ces dispositifs photovoltaïques a commencé à être établie dans les années 1980. L'analyse a montré que le haut rendement obtenu dans ces photopiles s'était contrôlé par la recombinaison de la lumière dans le matériau actif absorbant, c'est-à-dire le CuInSe<sub>2</sub> ou ses alliages. Ceci vient du fait que le type de porteurs s'inverse dans ce matériau près de la jonction (probablement grâce à la diffusion du cadmium du CdS), ce qui élimine la recombinaison d'interface comme mécanisme de perte. La recombinaison est alors contrôlée par des états dans la bande interdite de cette région.

La perte de porteurs minoritaires aux joints de grains dans la couche absorbante est aussi réduite du fait que les joints de grains sont plus fortement dopés que les grains. Le sodium est lui aussi un élément important dans la réalisation de cellules à fort rendement. Il provient soit directement du substrat de verre sodé soit d'une source extérieure, et permet une croissance et une texturation plus importante des grains, ainsi qu'une plus grande conductivité.

Dans le secteur industriel, un certain nombre de sociétés commencent le développement commercial de modules photovoltaïque à base de CuInGaSe<sub>2</sub>.

Parmi celles-ci, Siemens Solar Inc. (SSI), maintenant Shell Solar, est la plus avancée avec actuellement plusieurs modules de 12 V commercialisés (de 5 à 40 W). Les rendements moyens des modules sont de l'ordre de 9% avec une valeur maximale de 12%. On peut aussi citer la société Würth Solar GmbH, qui développe des modules déposés sur verre avec des rendements de l'ordre de 12% et 11% pour ceux sans cadmium. La société GSE (Global Solar Energy) développe pour sa part des modules flexibles en employant du polyamide ou de l'acier inoxydable comme substrat. Des rendements de l'ordre de 10% ont été obtenus sur des modules de faibles tailles. La société Energy Photovoltaics Inc. (EPV) développe une technologie basée sur la déposition par voie physique de CuInGaSe<sub>2</sub> et projette de construire des sites industriels avec 1 MW de capacité au New Jersey, 10 MW en Allemagne et 5 MW en Californie. International Solar Electric Technology (ISET) et Unisun pour leur part développent des procédés ne nécessitant pas de pompes à vides. Leurs technologies se basent sur la pulvérisation chimique et l'impression de poudres de précurseurs sur des substrats recouverts de molybdène. Les rendements sont de l'ordre de 11%.

## **II.2. Matériaux Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>**

### **II .2.1. Propriétés fondamentales de CIGS**

Le rendement d'une cellule solaire à base de CIGS est fortement dépendant des propriétés du matériau absorbeur. Comme dans le cas d'autres semi-conducteurs, la structure cristalline du CIGS ainsi que sa composition peuvent fortement influencer sur ses propriétés optiques et électroniques. La bonne compréhension de la structure de ce matériau est donc nécessaire dans le but d'optimiser un dispositif à base de CIGS. Le CIGS est un semi-conducteur composé de quatre matériaux semi-conducteurs (quaternaire), di-sélénure de cuivre, d'indium et de gallium.

Les principaux avantages de ce matériau consistent en une très bonne stabilité et des caractéristiques optoélectroniques performantes, notamment un fort coefficient d'absorption optique ( $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Quelques micromètres d'épaisseur suffisent à absorber la partie utile du spectre solaire. Ce qui se répercute de manière significative sur le coût de fabrication.

Les composés CIGS, possèdent de bonnes propriétés telles qu'un coefficient d'absorption très élevé ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) et une bande interdite qui varie dans une gamme de 1 eV à 1.6 eV, ce qui rend les cellules solaires à base de ces composés très utilisées dans le domaine photovoltaïque [01].

II.2.1.1 Structure cristallographique du composé CIGS

Le matériau à base du CIGS est le CIS (CuInSe<sub>2</sub>). C'est un semi-conducteur I-III-VI<sub>2</sub> (Figure I.1) qui possède une structure cristalline chalcopyrite. Cette structure tétragonale peut être décrite comme un empilement de deux structures zinc-blende dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe III (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et II (In) (cations). Le ratio des paramètres de maille  $c/a$  est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se. Dans le cas du CIGS, les sites des atomes du groupe III sont donc occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition de l'alliage. En d'autres termes, le CIGS est une solution solide de CuInSe<sub>2</sub> et de CuGaSe<sub>2</sub>. La figure I-2 présente les différences de structure cristalline entre deux matériaux semi-conducteurs utilisés dans le photovoltaïque: le CdTe et le CIGS [02].

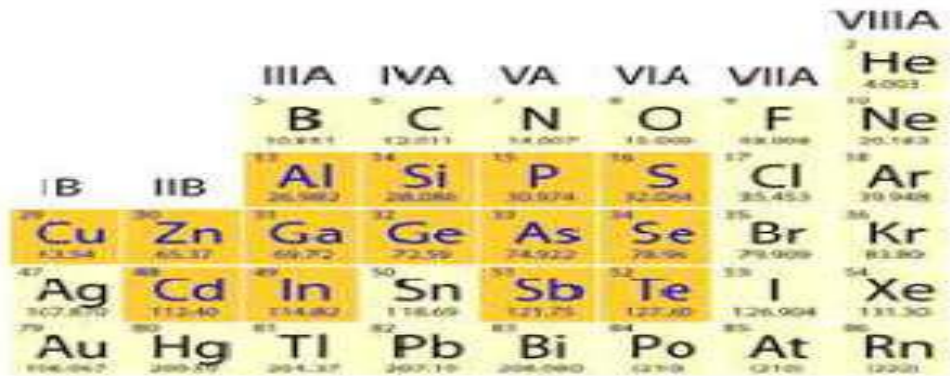


Fig. II. 1 Classification périodique des éléments constituant la famille I-III-VI<sub>2</sub>

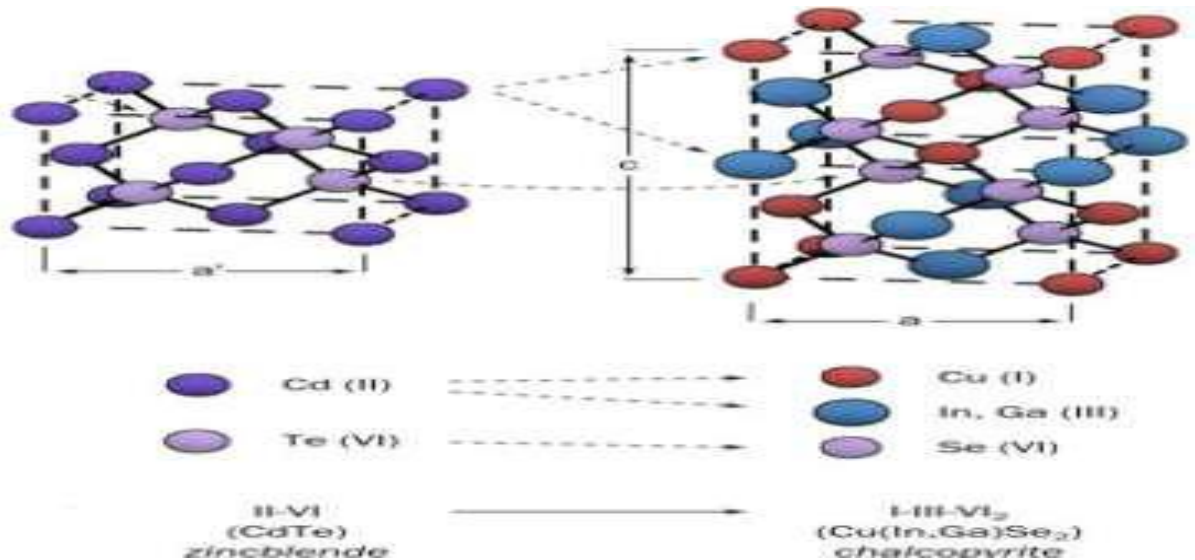


Fig. II. 2 Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du CdTe

Et du CIGS Structure chalcopyrite d'après [03].

### II.2.3. Propriétés optiques

#### II.2.3.1. Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie  $E$  absorbé par le matériau induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie  $E$  est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. Le coefficient d'absorption  $\alpha(E)$  est défini par [03]:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{II} - 1)$$

Où  $I(x)$ : est l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction  $x$ .

$I_0$ : l'intensité lumineuse incidente.

Une absorption maximale de la lumière sur tout le spectre solaire est l'une des propriétés les plus importantes qui doit posséder un absorbeur pour les cellules solaires. Le CIGS à un coefficient d'absorption très élevé ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce coefficient d'absorption se calcule à partir de l'équation:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left[ \left( \frac{(1-R^2)}{2T^2} \right) + \left( \frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{II} - 2)$$

Où  $d$ : est l'épaisseur de la couche.

$T$ : la transmission de l'échantillon.

$R$ : la réflectivité de l'échantillon.

Dans les semi-conducteurs, l'absorption fait intervenir en plus des états délocalisés (bande de valence et de conduction), les états localisés des queues de bandes et de la bande interdite. Les spectres d'absorption présentent alors, en fonction de l'énergie, trois régions

\* Une queue à faible absorption à basse énergie. Une absorption résiduelle généralement associée à la présence de défauts localisés (impuretés, ...);

\* Une queue exponentielle à moyenne énergie. Une absorption qui aurait pour origine des transitions qui impliquent les queues de bandes. Elle varie selon une loi exponentielle:

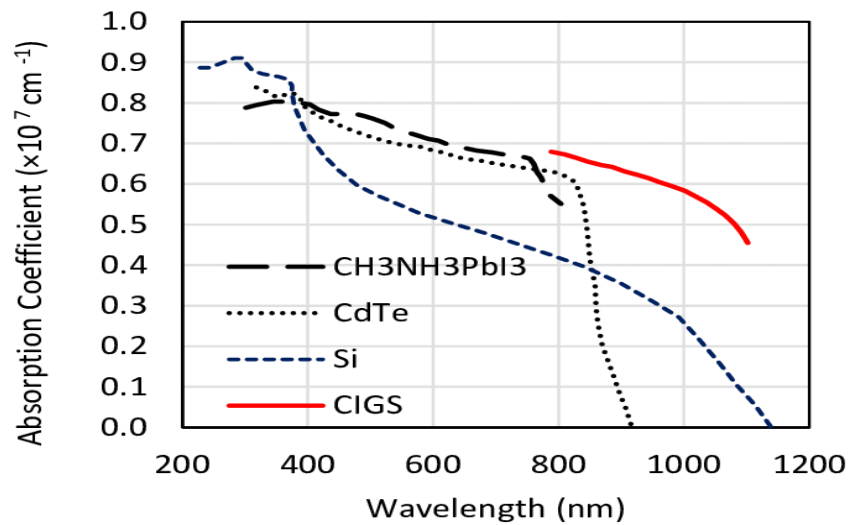
$$\alpha = c \exp \beta(h\nu) \quad (\text{II} - 3)$$

\* Une composante de forte absorption à haute énergie. Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du gap et aux énergies des photons incidents selon la relation:

$$\alpha = \frac{A}{hv} (hv - E_g)^\beta \quad (\text{II} - 4)$$

Où  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite,  $A$  est une constante,  $h$  la constante de Planck et  $\beta=1/2, 3/2$  et  $2$ , respectivement pour une transition directe permise, une transition directe interdite et une transition indirecte permise. Dans le cas du CIGS,  $\beta = 1/2$ .

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  pour le CuInSe<sub>2</sub> est très grand. Il est supérieur à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $E_g = 1.04 \text{ eV}$  et des énergies de photons plus élevées [04].



**Fig. II. 3 Représentation des coefficients d'absorptions de quelques matériaux en Fonction de longueur d'onde [04].**

### II.2.3.2. Constante optique (indice de réfraction)

Les Courbes de la Figure II.4 représentent l'indice de réfraction complexe,  $\eta = n + ik$  ( $n$ : indice réel). Pour des échantillons  $x = 0$  et  $0.2$  ( $x$  étant la concentration en Ga dans le CIGS). L'indice de réfraction complexe ( $k$ ) peut être utilisé pour calculer d'autres Paramètres optiques comme le coefficient d'absorption.

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (\text{II} - 5)$$

Avec :

$k$ : Indice imaginaire.

$\lambda$ : Longueur d'onde du photon.

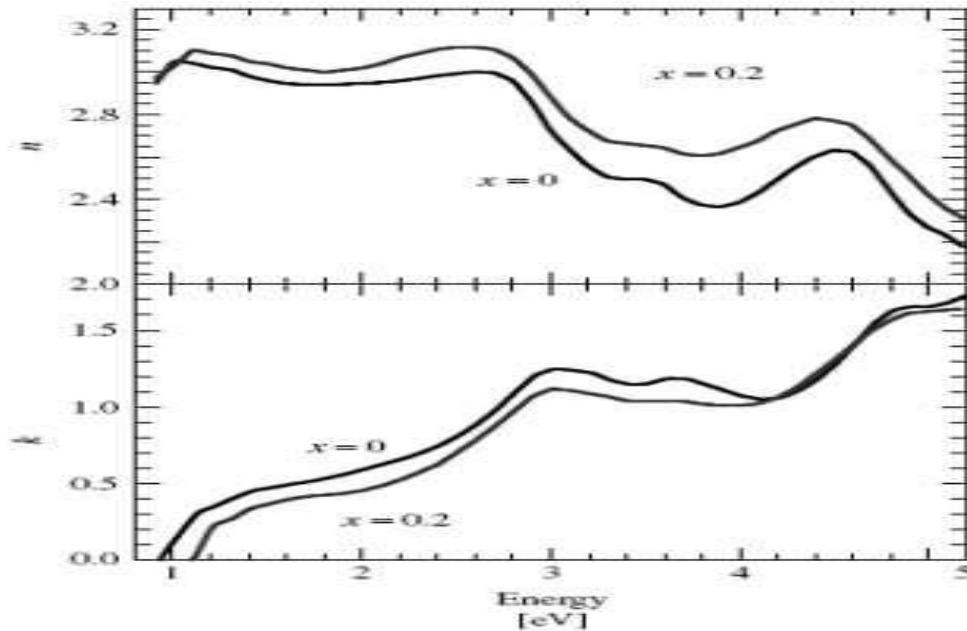


Fig. II. 4 Représentation des indices de réfraction (réelle et imaginaire) en fonction de l'énergie pour le CIGS, avec  $x = 0$  et  $x = 0.2$  [05].

### II.2.3.3. Largeur de la bande interdite (GAP)

Tous ces composés ont une bande d'énergie directe qui occupe une importance dans les matériaux photovoltaïques en couches minces comme des absorbeurs. La Figure (II.5) montre la valeur de la bande interdite en fonction de la valeur du paramètre de maille  $a$  de quelques chalcopyrites.

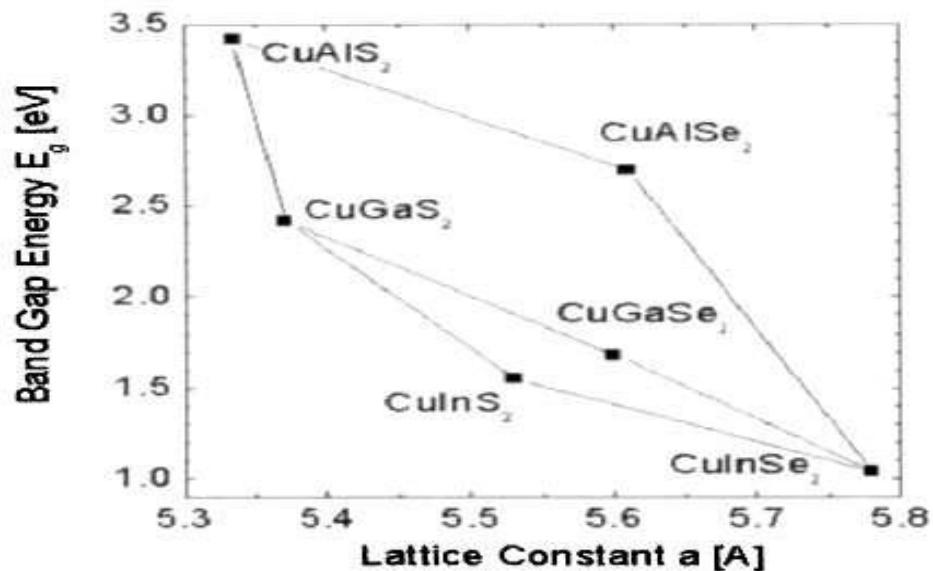
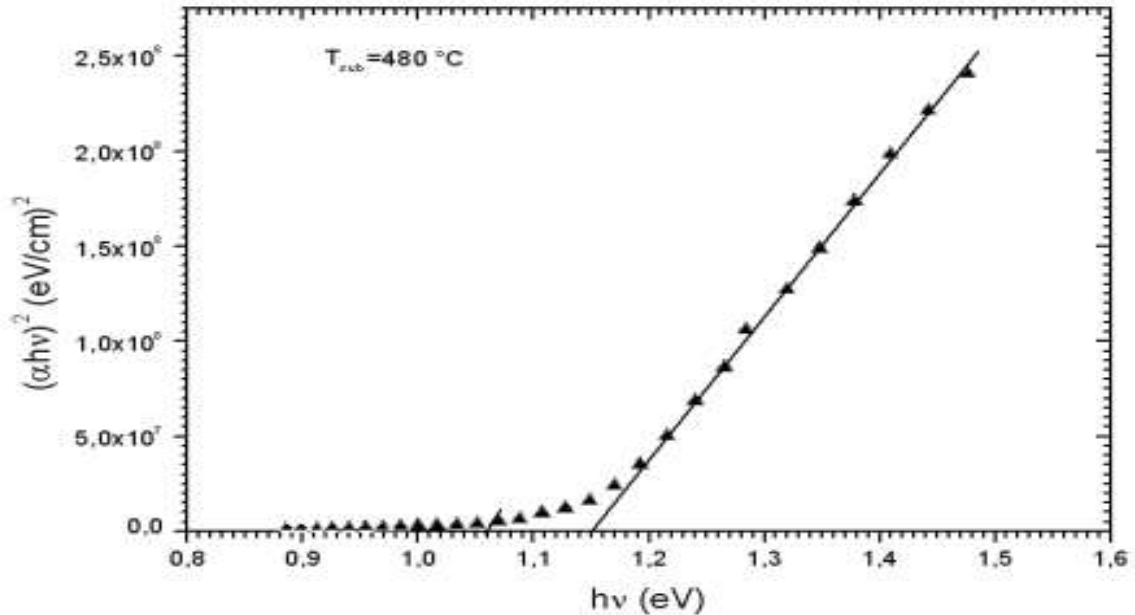


Fig. II. 5 Largeur de bande interdite et paramètre de maille  $a$  de certaines chalcopyrites [05].

La valeur de  $E_g$  peut être déterminée à partir de la courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ .

L'extrapolation linéaire à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  de cette courbe permet de déterminer le gap optique  $E_g$ .



**Fig. II. 6** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  [06].

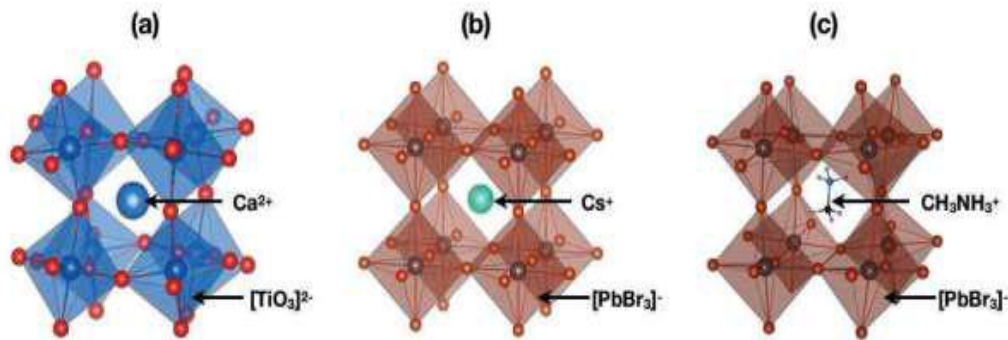
La figure II.6 représente le spectre d'absorption de la couche CIGS pour  $x = 0.3$  à la température ambiante. Il est décrit par une dépendance linéaire de 2 en fonction de  $(\alpha h\nu)$  l'énergie des photons qui est indicatif de la largeur de la bande directe dans le CIS. La largeur de la bande interdite a été estimée par l'intersection de la droite d'extrapolation avec l'axe des énergies, soit:  $E_g = 1.15$  eV [06].

### II.3. Matériaux Pérovskites

La pérovskite a une place privilégiée en chimie du solide, tant par l'éventail de ces applications techniques que par son intérêt fondamental, dont le nom dérive d'un minéral Naturel: le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ), mais elle est également devenue le nom générique des cristaux  $\text{ABO}_3$  possédant la même structure mère. Ce minéral fut découvert pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose, et nommé pérovskite en l'honneur du minéralogiste Russe Lev Alekseievitch Perovski (1792-1856). Les formules générales  $\text{ABO}_3$  et  $\text{ABX}_3$  font références à des structures tridimensionnelles (voir Figure II.7), où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> ou un halogène : F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). L'intérêt porté aux oxydes de structure

pérovskite  $\text{ABO}_3$ , 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 modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi métal lité, semi-conductivité, conductivité ioniques, métal-licité et supraconductivité) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B) [07].



**Fig. II. 7 Représentations schématiques des structures cristallines du composé  $\text{CaTiO}_3$ (a), de la pérovskite halogénée  $\text{CsPbBr}_3$  (b), de la pérovskite hybride halogénée  $\text{MAPbBr}_3$**

**(c). Le cation sur le site A se trouve dans la cavité formé par les octaèdres [07].**

### II.3.1. La structure pérovskite $\text{ABO}_3$

Les matériaux pérovskite-oxydes  $\text{ABO}_3$  [08] ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure (selon le besoin) (Figure II.8). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. A ce moment-là, différentes propriétés peuvent être discutées, à titre d'exemple on retrouve:

- \* La ferroélectricité ( $\text{BaTiO}_3$ ).
- \* L'anti ferroélectricité ( $\text{PbZrO}_3$ ).
- \*Le magnétisme ( $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaSrMnO}_3$ ).
- \* Le ferromagnétisme ( $\text{YTiO}_3$ ).
- \* L'antiferromagnétisme ( $\text{LaTiO}_3$ ).

\* La supraconductivité (SrTiO<sub>3</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)

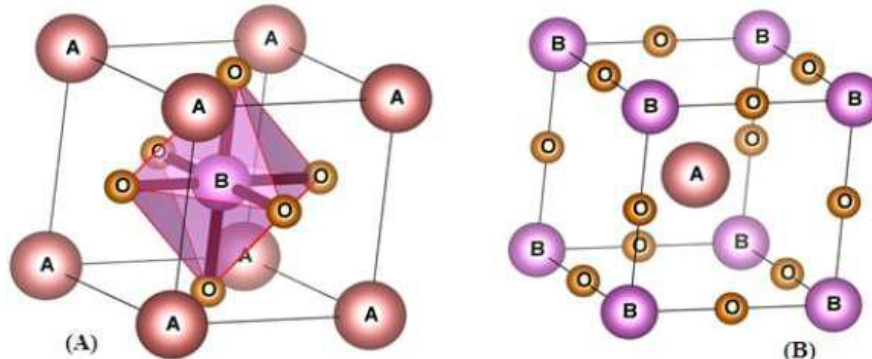


Fig. II. 8 représentation de la structure pérovskite ABO<sub>3</sub> [08].

### II.3.2. La structure pérovskite ABX<sub>3</sub>

Cette structure idéale correspondant à la formule ABX<sub>3</sub> qui est formée d'un empilement de cubes construits avec 3 types d'atomes A, B et X (Figure II.9) où :

- \* A est typiquement un alcalino-terreux ou cation de terre rare.
- \* B typiquement un cation de métal de transition.
- \* X un anion qui peut être oxyde ou fluorure, et dans d'autres cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure.

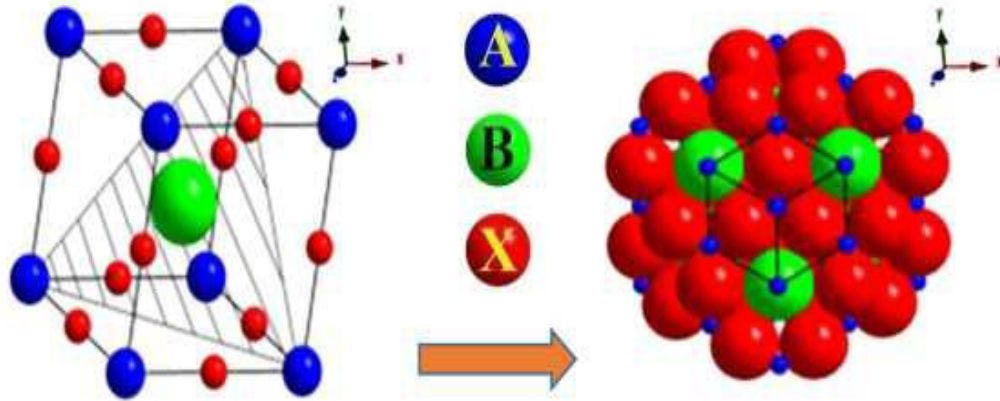
**La formule générale des pérovskites simple ABX<sub>3</sub>**

**Tableau périodique des éléments chimiques**

The periodic table shows various groups and elements. A red box highlights the transition metals (groups 3-10) and the chalcogens (groups 16-17). The highlighted elements include Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, and Og.

Fig. II. 9 Représentation générale des pérovskites simples ABX<sub>3</sub> [09].

La figure II.10 décrit schématiquement la structure cristalline ABX<sub>3</sub>. Elle montre clairement que les cations B sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions X des couches adjacentes.



**Fig. II. 10 Description schématique de la structure cristalline ABX<sub>3</sub> [10].**

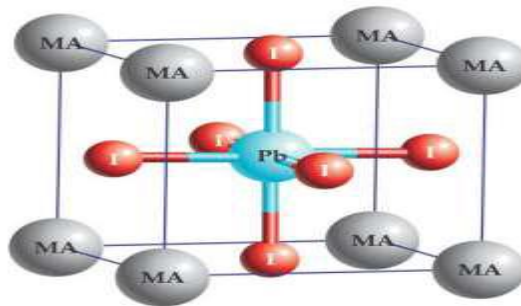
L'anion peut être l'un des ions O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>, d'où les oxydes sont les plus Abondants. Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition d'abondance. Les statistiques ont montré que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites [09,10]. On distingue généralement quatre types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

- ✚ Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaLiF<sub>3</sub>, AgZnF<sub>3</sub>, NaVF<sub>3</sub>, NaCoF<sub>3</sub>, PbHfO<sub>3</sub>, ...);
- ✚ Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes (PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>, ...);
- ✚ Les superstructures dont les deux sites A et B sont simultanément occupés par différents types de cations (PbLa) (ZrTi) OLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2.8</sub>;
- ✚ Les doubles pérovskites, dénommées parce que le volume de la maille est le double de celui de la pérovskite (Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

D'autre part, si la diversité des structures caractérisées est révélatrice d'une chimie très riche, c'est tout particulièrement grâce au cation occupant le site A. Sa nature chimique conduit à d'autres types de pérovskites. Ainsi, lorsque le cation inorganique sur le site A est remplacé par un cation organique, nous avons affaire à une pérovskite halogénée hybride. Le terme

«hybride» reflète le fait de trouver à la fois une partie organique (cation du site A) et une partie inorganique (octaèdres MX<sub>6</sub>) au sein d'une même structure.

De nombreux cations organiques existent, le méthylammonium (MA = CH<sub>3</sub> NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) demeure le plus répandu parmi les pérovskites halogénées hybrides. Avec ce dernier cation, nous pouvons obtenir des structures 3D, comme par exemple MAPbI<sub>3</sub> (voir la figure II.11) ou MAPbBr<sub>3</sub> [11].



**Fig. II. 11 Structure cubique de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> [11].**

Alors ils existent deux types de pérovskite:

- ✚ Oxyde inorganique pérovskite;
- ✚ Pérovskite aux halogénures.

Nous souhaitons utiliser l'halogénure organique de métal Pérovskite. Dans le cas des cellules solaires en pérovskite, les dispositifs les plus efficaces jusqu'à présent ont été fabriqués avec la combinaison de matériaux suivante sous la forme habituelle de pérovskite

ABX<sub>3</sub>:

- \* A : Un cation organique – le méthylammonium (MA=CH<sub>3</sub> NH<sub>3</sub><sup>+</sup>);
- \* B : Un gros cation inorganique - généralement du plomb (II) (Pb<sup>+2</sup>);
- \* X<sub>3</sub> : Un anion halogène légèrement plus petit - généralement du chlorure (Cl<sup>-</sup>) ou de l'iode (I<sup>-</sup>).

La figure II.12 représente le diagramme de la classification du système de pérovskite.

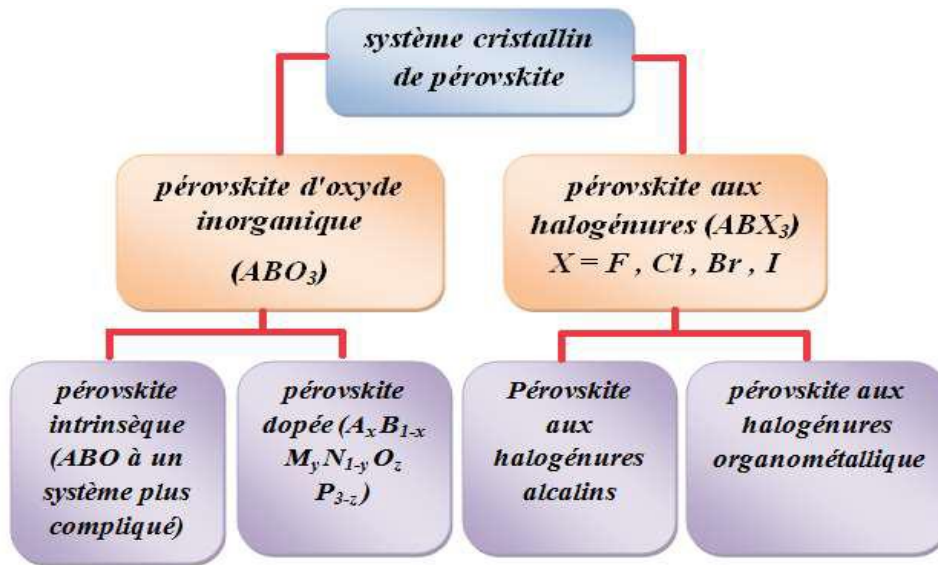


Fig. II. 12 classification du système de pérovskite.

### II.3.3. Critère de stabilité de la structure pérovskite

#### II.3.3.1. Facteur de Goldschmidt

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses combinaisons sont possibles en ce qui concerne la nature des cations A et B conduisant à différents états de valence pour ces cations. Par exemple: I-V pour KNbO<sub>3</sub>, II-IV pour CaFeO<sub>3</sub> ou encore III-III pour LaCoO<sub>3</sub>. Mais, ce ne sont pas toutes les combinaisons qui sont favorables à la structure pérovskite. En effet, un critère dimensionnel a été introduit par V.M. Goldschmidt [12], appelés facteur de Goldschmidt ou facteur de tolérance (t), afin de déterminer si une combinaison est stable ou non. Alors ce facteur est un indicateur de la stabilité et de la distorsion de la structure et il est défini de la manière suivante:

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-o}}{\sqrt{2} * d_{B-o}} \quad (\text{II} - 6)$$

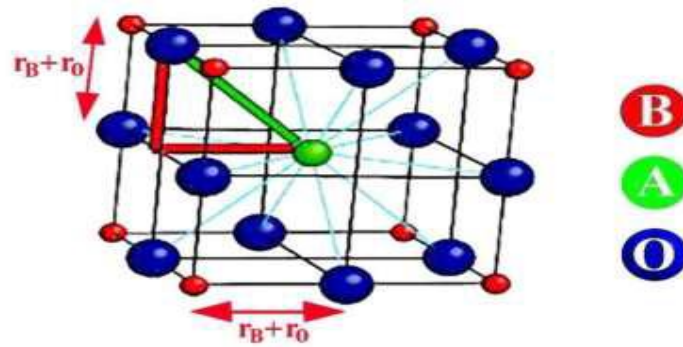


Fig. II. 13 Maille de la Pérovskite simple ABO<sub>3</sub> [12].

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont respectivement les rayons ioniques des cations A (en coordinance 12), B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène (voir la Figure II.14), relevés dans les tables de Shanon et Prewitt,  $d_{A-O}$  et  $d_{B-O}$  les distances cation-oxygène [13]. Cette relation (II.1) a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles (dans ce dernier cas, on remplace  $r_B$  par «  $r_B$  », qui est la valeur moyenne des rayons cationiques B et B'). D'après ce critère, le matériau sera stable dans la structure pérovskite lorsque la valeur du facteur de tolérance ( $t$ ) est entre  $0.75 \leq t \leq 1.06$  [14].

Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle  $0.75 \leq t \leq 0.95$ , la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre  $0.95 \leq t \leq 0.99$ , la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour  $0.99 \leq t \leq 1.06$ , la structure sera cubique [15]. Ainsi, il est à souligner que lorsque  $t$  prend une valeur extérieure aux limites de stabilité de la structure pérovskite, c'est-à-dire  $t < 0.75$  ou  $t > 1.06$  on obtient des structures de symétrie hexagonale, comme dans le cas des composés  $YMnO_3$  [16] et  $BaMnO_3$  [17].

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t$  par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau II.1:

Tableaux. II. 1 Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [17].

$t < 0.75$ <i>Ilménite</i>	$0.75 < t < 1.06$ <i>Pérovskite</i>			$t > 1.06$ <i>Hexagonal</i> <i>(BaTiO<sub>3</sub>)</i>
	$0.75 < t < 0.95$ <i>Distorsion</i> <i>Orthorhombique</i> <i>(LaMnO<sub>3</sub>)</i>	$0.96 < t < 0.99$ <i>Distorsion</i> <i>Rhomboédrique</i> <i>(KNbTiO<sub>3</sub>)</i>	$0.99 < t < 1.06$ <i>Cubique</i> <i>(BaZrO<sub>3</sub>)</i>	

Une liste des cations qui forment la plupart des pérovskites, avec leurs rayons ioniques, est donnée dans le tableau II.2.

Tableaux. II. 2 Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite Leurs rayons ioniques. Spin state (HS: high spin; LS: low spin) [17].

<i>Cation A</i> <i>Coordination XII</i>	<i>Rayon ionique</i> <i>(Å)</i>	<i>Cation B</i> <i>Coordination VI</i>	<i>Rayon ionique</i> <i>(Å)</i>
<i>Ba</i> <sup>2+</sup>	1.75	<i>Co</i> <sup>2+</sup>	0.605
<i>Ca</i> <sup>2+</sup>	1.48	<i>Cr</i> <sup>3+</sup>	0.64
<i>Cs</i> <sup>1+</sup>	2.02	<i>Ni</i> <sup>3+</sup>	0.7LS/0.74HS
<i>K</i> <sup>1+</sup>	1.78	<i>Fe</i> <sup>3+</sup>	0.69LS/0.785HS
<i>La</i> <sup>3+</sup>	1.50	<i>Hf</i> <sup>4+</sup>	0.85
<i>Na</i> <sup>1+</sup>	1.53	<i>Mn</i> <sup>3+</sup>	0.72LS/0.785HS
<i>Nd</i> <sup>3+</sup>	1.41	<i>Mo</i> <sup>5+</sup>	0.75
<i>Pb</i> <sup>2+</sup>	1.63	<i>Mo</i> <sup>6+</sup>	0.73
<i>Rb</i> <sup>1+</sup>	1.86	<i>V</i> <sup>3+</sup>	0.78
<i>Sr</i> <sup>2+</sup>	1.58	<i>Zr</i> <sup>4+</sup>	0.86

### II.3.3.2. Rapport VA/VB

Pour la stabilité de la structure idéale on peut définir le rapport du volume du polyèdre du cation A (VA) à celui du cation B (VB) qui est exactement égal à 5 [18].

Ce rapport VA/VB est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande.

À titre d'exemple, signalons le cas de SrTiO<sub>3</sub> dont la structure est très voisine de la structure idéale avec  $a_p = 3.905 \text{ \AA}$ ,  $t = 1.002$  et  $VA/VB = 4.9998$  [19].

### II.3.3.3. Coordination en fonction du rayon ionique

La stabilité de la structure pérovskite peut aussi être exprimée en termes de coordinence des cations A et B. de ce fait, le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à 0.51 Å pour pouvoir garder la coordinence 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0.9 Å pour une coordinence de 12 [20].

### II.3.3.4. L'ionicité des liaisons anions-cations

Le dernier paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anioncation. Le caractère ionique moyen de la structure ABO<sub>3</sub> est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [21]:

$$\bar{\chi} = \frac{x_A - o + x_B - o}{2} \quad (\text{II-7})$$

Où  $x_A$  et  $x_B$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO<sub>3</sub> [22].

## II.4. Propriétés des matériaux pérovskites

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc. en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, Piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz, ...etc. [19,20]. Comme un important matériau fonctionnel, LaFeO<sub>3</sub> avec une structure de pérovskite type ABO<sub>3</sub> typique a de nombreux champs d'application, tels qu'oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [21-22] de structure pérovskite de type ABO<sub>3</sub>.

### II.4.1. Propriétés électriques

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance), de nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [23]. Elles ont révélé un rôle électro catalytique important dans la réaction d'électrode à

oxygène à température ambiante. La pérovskite devient ionique et covalente, double nature dans les structures électroniques.

Des travaux expérimentaux de recherche montrent les différentes valeurs de bande interdite pour les pérovskites. La bande interdite de la pérovskite dépend du processus de synthèse et de la taille du cation organique/inorganique, des ions métallique et très moins de ion halogénure. La bande interdite de: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb<sub>3</sub> sont: 1.49, 1.26, 1.95 et 2.46 eV, respectivement [24,25], alors que la bande passante la plus utilisée pour CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> est 1.57 eV [26].

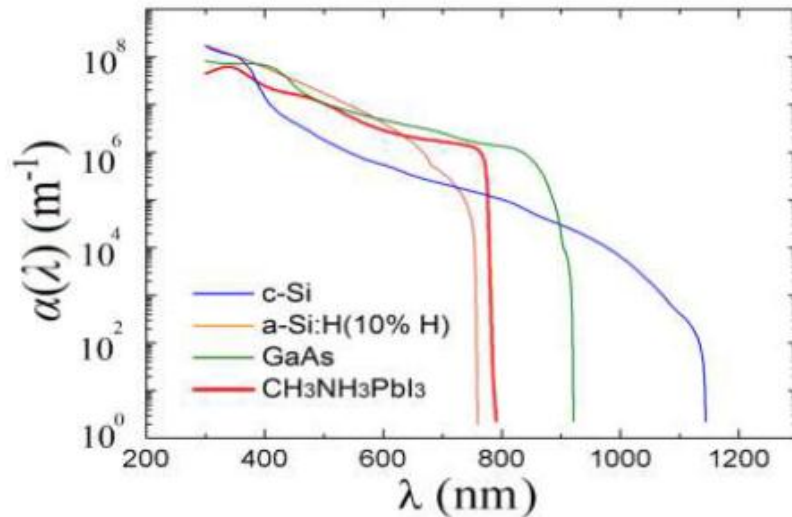
#### II.4.2. Propriétés optiques

La couche absorbante est un élément très important dans la structure de la cellule solaire pour obtenir une meilleure performance. Ainsi, la résistance d'absorption optique est un facteur crucial des matériaux.

La pérovskite est un matériau à bande interdite directe et, par conséquent, elle à 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.

Dans la cellule solaire, la pérovskite fonctionne comme une couche intrinsèque. Ainsi, dans la cellule solaire de Pérovskite, une jonction p-i-n est formée. Il fonctionne de la même manière que la cellule solaire p-n, sauf que la couche d'épuisement devient plus large en raison de la couche intrinsèque (i.e. la couche de pérovskite fonctionne comme absorbeur de lumière). Comme la cellule a une couche d'épuisement plus large, elle occupe plus d'espace pour l'absorption de la lumière. La pérovskite a un coefficient d'absorption élevé.

Le coefficient d'absorption est comparé à divers matériaux de cellules solaires pour différentes longueurs d'onde à la figure II.14:



**Fig. II. 14 Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents Matériaux de cellules solaires [26].**

De la figure II.14 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. Ainsi, le matériau pérovskite convient à l'application de cellules solaires.

La couche de pérovskite agit également comme porteur de charge entre le matériau de type n et de type p. Normalement, la pérovskite est prise en couche mince entre le matériau de type n et de type p. Après avoir absorbé le photon de la paire d'électrons-trous du rayonnement solaire est généré. La pérovskite transporte des électrons vers le matériau de type n et transporte des trous vers les matériaux de type p [26].

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique complète sur les propriétés fondamentales du matériau Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> et de la pérovskite, à savoir sa structure cristalline, son diagramme d'équilibre et ses propriétés électrique et optiques. Grâce à ces caractéristiques, le matériau CIGS est devenu un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques, ceci permet d'utiliser ce semi-conducteur comme matériaux de base dans la fabrication des composants électroniques et/ou des matériaux photovoltaïques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques.

Dans le chapitre qui suit on va présenter l'outil de simulation utilisé (SCAPS-1D) pour la simulation de notre structure de la cellule hybride CIGS/pérovskite.

# **Chapitre III**

## **Présentation du logiciel de simulation SCAPS**

### III.1. Introduction

SCAPS est un logiciel de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électronique et informatique ( ELIS ) de l'Université de Gent Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué à son développement: Marc Burgelman, KoenDecock, Johan Verschraegen, Alex Niemegeers, Stefaan Degrave.

Le logiciel est disponible gratuitement pour la communauté de les recherche de photovoltaïques (établissements et Instituts de recherche). Il fonctionne sur PC sous Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7, et occupe environ 50 Mo d'espace disque.

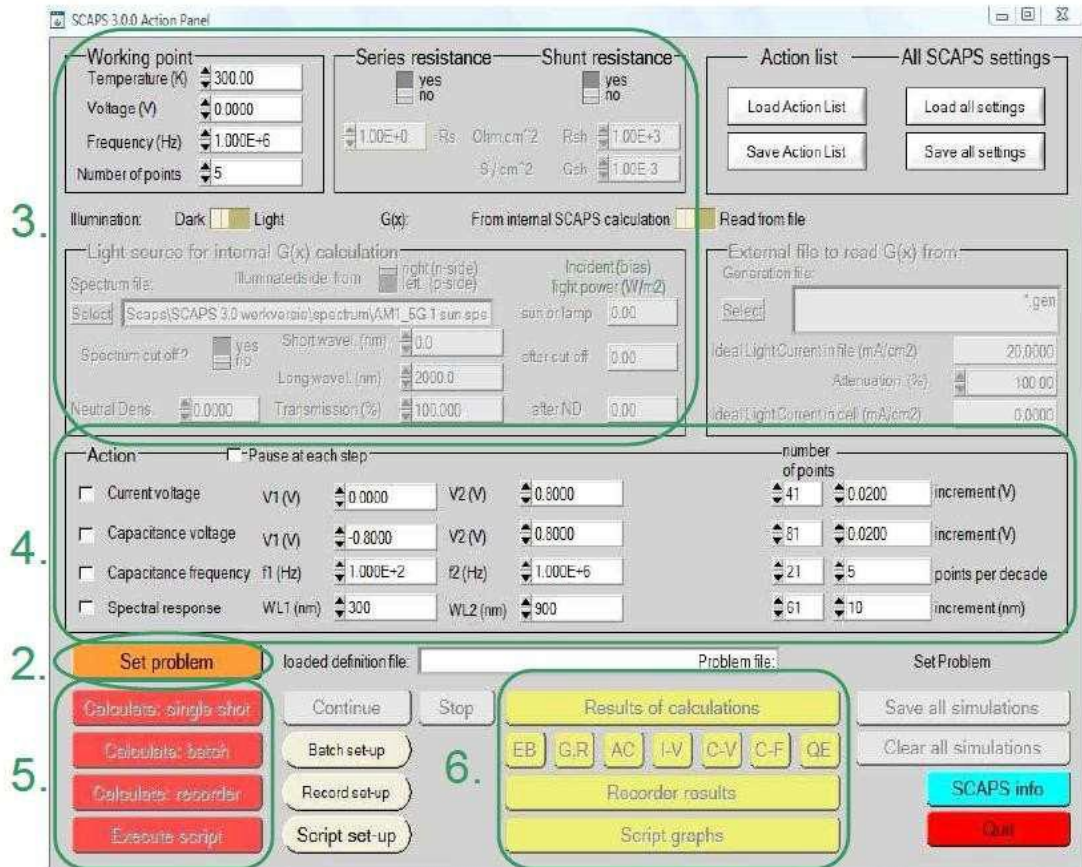
SCAPS est développé à l'origine pour des structures des cellules de  $\text{CuInSe}_2$  et de  $\text{CdTe}$  Cependant, Plusieurs version ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour des cellules solaires cristallines (Si et GaAs) et des cellules amorphes (a-Si et de Si micro-morphe )

Un aperçu de ses caractéristiques principales est donné ci-dessous:

- Jusqu'à 7 couches semi-conductrices.
- Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec variations graduées ( en dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule ): Par exemple:  $\chi$ ,  $\epsilon$ ,...
- Mécanismes de recombinaison : bande à bande (direct), SRH ou Auger.
- les niveaux de défauts: en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.
- Les niveaux des défauts, type de charge: pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent (défini par l'utilisateur).
- Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.
- Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connu par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).
- Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.
- Contacts: Travail de sortie du métal ou régime de bande plate; Propriété optique (Réflexion ou transmission) du filtre.

### III.2 Notions de base :

SCAPS est un programme conçu pour fonctionner sous le système Windows, développé par LabWindows/CVI de la national Instruments. SCAPS s'ouvre avec l'icone 'Action Panel'. La fenêtre qui s'ouvre est présentée dans la Figure III.1.



**Fig. III. 1** Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

La signification des blocs numérotés de 1 à 6 est expliquée dans le texte. Il ya des panneaux dédiés pour les actions de base:

1. Lancer SCAPS.
2. Définir le problème, ainsi que la géométrie, les matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire étudiée.
3. Indiquer les circonstances dans lesquelles la simulation est effectuée (spécifier le point de fonctionnement).
4. Indiquer la mesure (la caractéristique) à simuler.
5. Commencer le(s) calcul(s).
6. Afficher les courbes de simulation.

Ces étapes sont plus détaillées dans ce qui suit :

### III.2.1 Lancer SCAPS



On clique sur l'icône ci-dessus sur le bureau, ou bien double-clique sur le fichier SCAPS3200.EXE dans le gestionnaire de fichiers (ou dans n'importe quelle autre version de SCAPS). SCAPS s'ouvre avec le panneau d'action.

### III.2.2 Définir le problème



On clique sur le bouton SET PROBLEM dans le panneau d'action, et on choisit LOAD dans le coin droit en bas du panneau qui s'ouvre par la suite. On sélectionne et on ouvre (par exemple NUMOS CIGS Baseline.def. Ceci est un fichier exemple d'une cellule solaire à base de CIGS. Par la suite, il est possible de modifier toutes les propriétés de la cellule en cliquant sur 'SET PROBLEM' dans le panneau d'action.



Fig. III. 2 Définir le problème.

### III.2.3 Définir le point de fonctionnement

Le point de fonctionnement spécifie les paramètres qui ne sont pas variables dans les mesures de la simulation, et qui sont relatifs à l'opération de mesure. Ceci implique :

- **La température T** : Importante pour toutes les mesures. Note : dans

SCAPS :  $N_c(T)$ ,  $N_v(T)$ , les vitesses thermiques, le voltage thermique  $kT$  et tous leurs dérivés sont les seuls variables qui ont une dépendance thermique explicite ; on doit saisir manuellement, pour chaque valeur  $T$ , les paramètres du matériau correspondant.

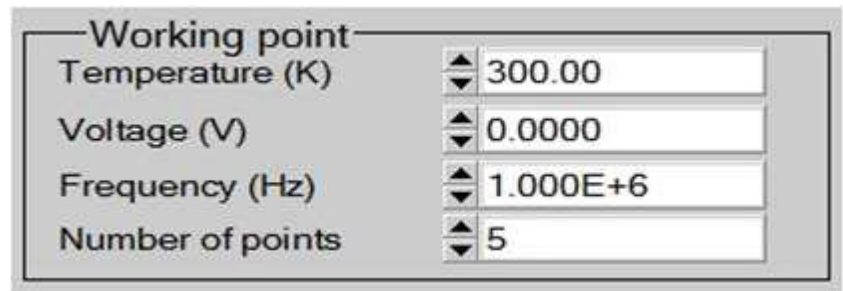


Fig. III. 3 Points de fonctionnement (point de travail).

- **Le voltage V** : il ne concerne pas les simulations I-V et C-V. C'est le voltage de la polarisation DC dans une simulation C-f et  $QE(\lambda)$ . SCAPS commence toujours à 0 V, et s'exécute au voltage du point de fonctionnement par un nombre d'étapes qu'on doit aussi spécifier.
- **La fréquence f** : elle ne concerne pas les simulations I-V,  $QE(\lambda)$  et C-f. C'est la fréquence dans laquelle la caractéristique C-V est simulée.
- **L'illumination** : elle est utilisée dans toutes les mesures. Pour  $QE(\lambda)$ , elle détermine les conditions de polarisation de la lumière.

Les paramètres de base sont : l'obscurité ou la lumière, le choix du côté illuminé, le choix du spectre. Le spectre d'illumination one Sun ( $= 1000 \text{ W/m}^2$ ) avec la masse d'air 1.5 global est le spectre par défaut, mais il existe aussi une large gamme de lumières monochromatiques et de spectres pour plus de simulations personnalisées. S'il y a un simulateur optique, on peut immédiatement charger un profil de génération au lieu d'utiliser un spectre.

### III.2.4 Sélection des caractéristiques à simuler

Dans la partie Action du panneau action, on peut choisir un ou plusieurs mesures à simuler: I- V, C-V, C-f et  $QE(\lambda)$ . On peut ajuster également, les valeurs initiales et finales de l'argument, ainsi que le nombre des étapes

### III.2.5 Lancer le calcul

### III.2.6 Afficher les courbes simulées

Après les calculs, SCAPS passe au panneau de bande d'énergie, présenté dans la figure III.4. Dans ce panneau, on peut voir les diagrammes de bandes, les densités des porteurs libres, la densité du courant ; au dernier point de polarisation. Si on veut afficher les résultats pour des tensions intermédiaires, on utilise le bouton pause dans le panneau d'action. On peut faire apparaître les résultats par les commandes PRINT, SAVE

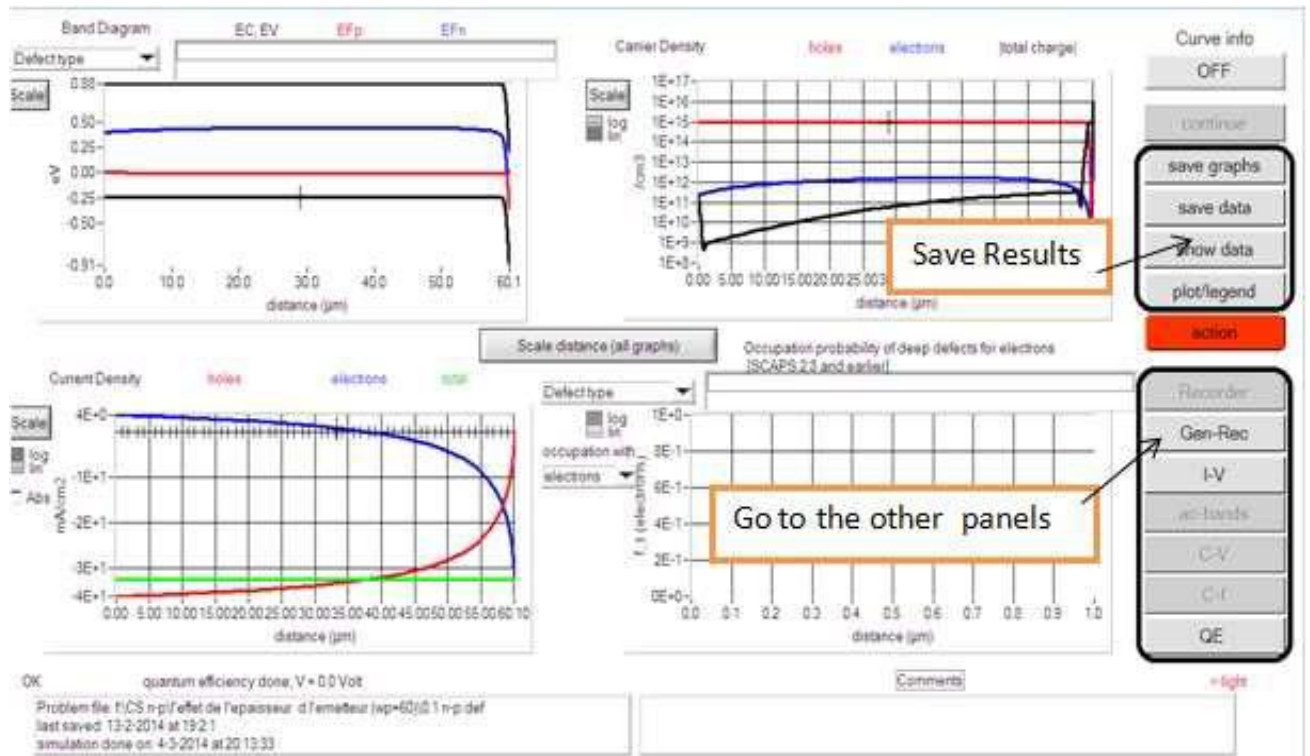


Fig. III. 4 Panneau des bandes d'énergie.

### III.2.7 Afficher les courbes I-V

La figure III.5 montre le panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et sous éclairage. La couleur de la dernière courbe calculée est indiquée (lorsque le graphe est trop encombré, on clique CLEAR ALL GRAPHS dans le panneau d'action).

Les courbes des taux de recombinaison sont affichées seulement pour la dernière simulation. La couleur de la légende correspond à la couleur de la courbe.

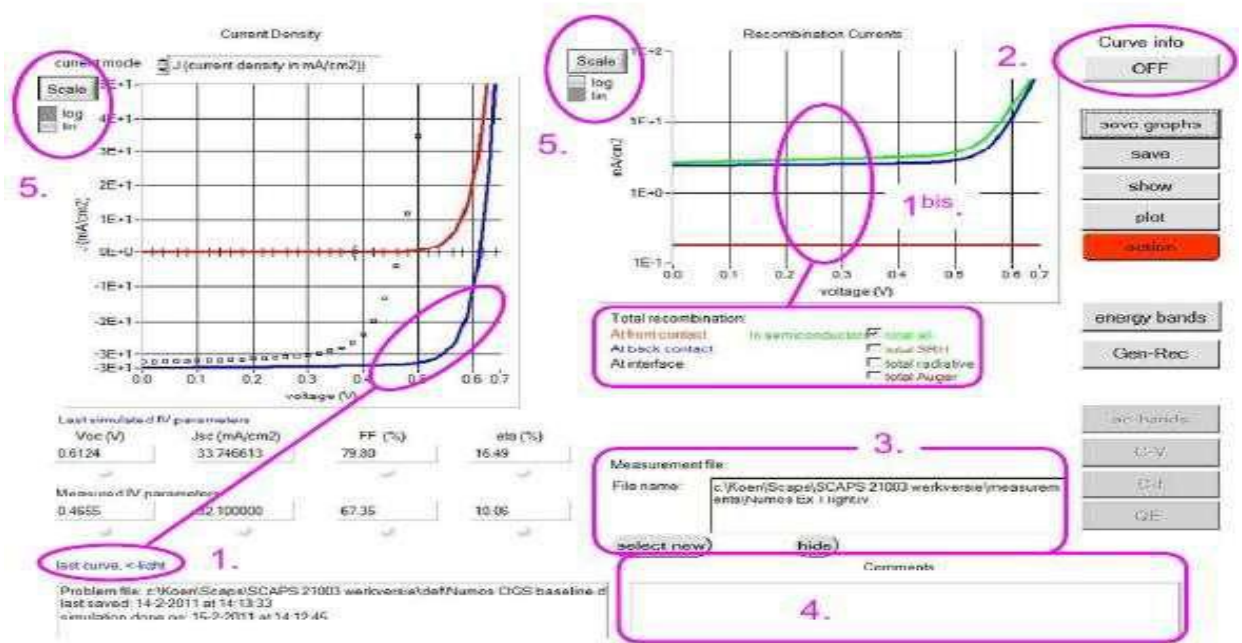


Fig. III. 5 Panneau d’affichage des courbes I-V à l’obscurité et sous éclaircissement.

### III.3 Définition d’une cellule solaire

La méthode recommandée pour introduire une cellule solaire est d’utiliser l’interface graphique du programme. De cette façon on peut introduire interactivement tous les paramètres qui seront contrôlés par SCAPS de manière à ne pas obtenir des valeurs impossibles ou incohérentes.

#### III.3.1 Edition de la structure d’une cellule solaire

Quand on clique sur le bouton ‘SET PROBLEM’ sur le panneau d’action, le panneau ‘SOLAR CELL DEFINITION’ s’affichera. Ce dernier permettra de créer ou de modifier les structures des cellules solaires et de les enregistrer. Les propriétés des couches, des contacts et d’interfaces peuvent être modifiés en cliquant sur le bouton approprié comme le montre la figure III.6. De la même manière, des couches peuvent être rajoutées en cliquant ‘ADD LAYER’.



Fig. III. 6 Définition de la structure d'une cellule solaire.

### III.3.2. Propriétés des contacts

Les propriétés des contacts peuvent être introduits soit en cliquant sur le bouton du contact avant ou celui du contact arrière sur le panneau de définition de la cellule. Un panneau des propriétés de contact 'CONTACT PROPERTIES PANEL' s'ouvre, comme le montre la figure III.7.

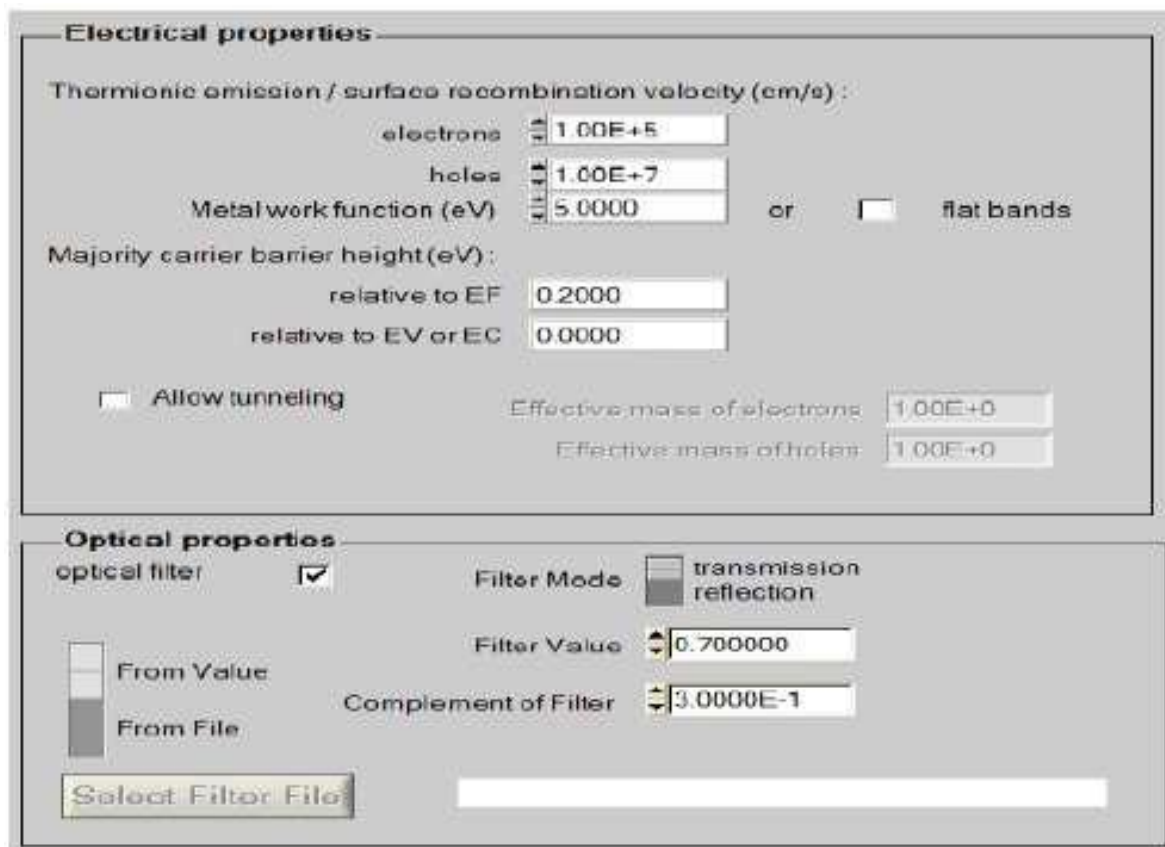


Fig. III. 7 Panneau des propriétés des contacts.

### III.3.3 Définition des couches

En cliquant sur le bouton « add layer », une fenêtre (Figure III.8) s'ouvre qui contient les différents paramètres du matériau à introduire. Ces paramètres peuvent avoir des distributions uniformes ou non uniformes, selon la physique du matériau.

Dans la première case, on introduit le nom de la couche (qui correspond au type du dopage). Dans la deuxième case, l'épaisseur de la couche est introduite

Dans le deuxième block, on introduit : le gap d'énergie, l'affinité électronique, la permittivité diélectrique, les densités effectives des bandes de conduction et de valence, vitesse thermiques des électrons et des trous libres, les mobilités des électrons et des trous.

Finalement, une case, qui permet d'ajouter les masses effectives des électrons et des trous si on tient compte du transport des porteurs par effet tunnel.

Si le matériau est un composé d'éléments avec des concentrations non uniforme, on peut introduire des variations graduelles des précédents paramètres.

Si on introduit les défauts (pièges); ils peuvent être uniformes ou non uniformes, discrets, avec des distributions gaussiennes, donneurs, accepteurs, neutres, monovalents ou divalents.

SCAPS 3.2.01 Layer Properties Panel	
LAYER 1	p-CZTS
thickness (μm)	2.000
	uniform pure A (y=0)
The layer is pure A: y = 0, uniform	0.000
Semiconductor Property P of the pure material	pure A (y = 0)
bandgap (eV)	1.500
electron affinity (eV)	4.500
dielectric permittivity (relative)	10.000
CB effective density of states (1/cm <sup>3</sup> )	2.200E+18
VB effective density of states (1/cm <sup>3</sup> )	1.800E+19
electron thermal velocity (cm/s)	1.000E+7
hole thermal velocity (cm/s)	1.000E+7
electron mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	1.000E+2
hole mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	2.000E+1
<input type="checkbox"/> Allow Tunneling	effective mass of electrons: 1.000E+0
	effective mass of holes: 1.000E+0
no ND grading (uniform)	
shallow uniform donor density ND (1/cm <sup>3</sup> )	0.000E+0
no NA grading (uniform)	
shallow uniform acceptor density NA (1/cm <sup>3</sup> )	1.000

Fig. III. 8 Propriétés de la couche ajoutée.

Nt grading dependent on position x: Nt (x)		exponential		
Nt total (1/cm <sup>3</sup> )	Left (x=0)	1.000E+15	Right (x=1)	1.000E+14
Nt peak (1/eV/cm <sup>3</sup> )	Left (x=0)	2.821E+15	Right (x=1)	2.821E+14

Fig. III. 9 Définition des types des défauts et de recombinaison présents.

### III.4. Conclusion

Le SCAPS-1D est un bon logiciel utilisé pour la simulation numérique en une dimension des dispositifs photovoltaïques. Ce modèle est basé sur la résolution des équations de continuité des électrons et des trous et sur l'équation de poisson. Il est très facile à l'utiliser. Dans ce chapitre on a présenté on détail le fonctionnement de cet outil unidimensionnel de simulation, les différents modules, la partie de définition de la structure et enfin la partie d'affichage des résultats. Pour les avantages de ce logiciel, on a choisi d'utiliser le SCAPS-1D pour simuler une structure classique d'une cellule solaire substrate à base des composés CIGS et des matériaux pérovskites en couches minces.

Dans le chapitre qui suit on va présenter la simulation de la structure proposée. Les résultats des performances photovoltaïques obtenus seront interprétés et discutés.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion**

## IV.1. Introduction

Avec l'augmentation de la complexité dans tous les dispositifs électroniques, il est devenu nécessaire pour les ingénieurs de conception, de prédire le comportement de ces systèmes avec des modèles rigoureux. La simulation a donc été largement utilisée dans le domaine photovoltaïque afin de déterminer les paramètres les plus importants pour le bon fonctionnement des cellules solaires, de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule solaire, afin d'obtenir un rendement maximal. La difficulté majeure réside dans le grand nombre de paramètres influençant le rendement.

Dans ce chapitre on va faire une étude par simulation d'une structure de la cellule solaire bifaciale de type:  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$  et  $\text{ZnO/CdS/CGIS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en couches minces. Nous allons utiliser un très bon programme de simulation appelé SCAPS-1D. Le but de ce processus est d'améliorer le rendement des deux structure. Les techniques de la modélisation numérique peuvent soutenir par la composition des cellules solaires. Les données fournis par le simulateur donnent des idées supplémentaires aux fabricants pour varier leurs méthodes de fabrication, l'amélioration de la performance du produit. Une fois la cellule est produit, on a besoin de lui caractériser pour déterminer les pertes du courant dans le volume ou à l'interface.

## IV.2. Description des structures étudiées

Notre travail présente une étude, par modélisation numérique, de deux cellules solaires en couches minces dans la configuration Substrate, de type:  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$  et  $\text{ZnO/CdS/CGIS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , à l'aide d'un outil de simulation en une dimension SCAPS-1D. Le but principal cherché est de déterminer les performances photovoltaïques optimales de la meilleure structure à partir des propriétés physiques des différentes couches la constituant.

Dans la première partie de cette étude, nous allons étudier les performances des deux structures  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$  et  $\text{ZnO/CdS/CGIS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  dans le but est de trouver la meilleure structure.

Pour effectuer une simulation sous l'environnement SCAPS-1D, il est nécessaire de bien définir les différents matériaux qui constituent cette structure, les électrodes et le dopage des différentes couches afin de dessiner le maillage adéquat pour cette structure. En général les deux structures sont basées sur deux absorbeurs CIGS et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , ils se composent aussi de deux autre couches principales: une couche d'oxyde transparente et conductrice de ZnO comme une fenêtre optique de conductivité de type n fortement dopée (TCO, Transparent conducting oxide layer) et une couche Tampon CdS de type n (buffer layer). La jonction p-n est

formée entre la couche absorbante de CIGS et la couche tampon de CdS (dans le cas de la structure 1), et est formée entre la couche absorbante de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et la couche tampon de CdS (dans le cas de la structure 2). On utilise une couche de molybdène comme un contact arrière (back-contact). Ces couches sont introduites dans le simulateur SCAPS-1D avec différentes épaisseurs.

Les contacts métalliques en haut et en bas sont définis par leur travail de sortie et la vitesse de recombinaison en surface. Les autres paramètres utilisés dans la simulation sont résumés dans les deux tableaux IV.1 et IV.2.

Les épaisseurs utilisées sont: 200 nm pour ZnO:Al, 50 nm pour la couche CdS, 3  $\mu\text{m}$  pour l'absorbeur CIGS, 500 nm pour le contact arrière molybdène, pour la collecte du courant photogénérés nous avons positionné des électrodes en haut et en bas à droite de la structure. La figure IV.1 et IV.2. présente les deux structures à simuler ZnO/CdS/CIGS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (structure 1) et ZnO/CdS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /CIGS (structure 2).

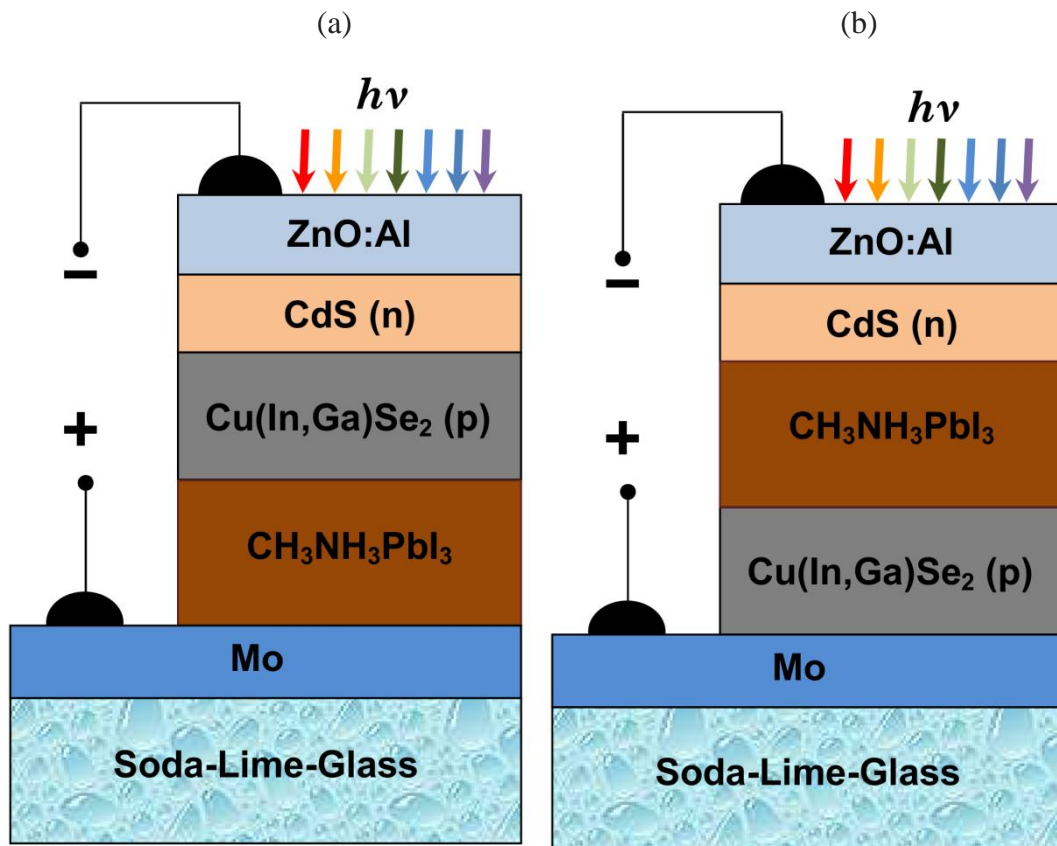


Fig. IV. 1 Structure des deux cellules solaires substrates à base de CIGS et de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , (a) ZnO/CdS/CIGS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , et (b) ZnO/CdS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /CIGS.

### II.3. Différents paramètres des cellules étudiées

Les tableaux IV.1 et IV.2 résument les paramètres des contacts avant et arrière et les paramètres physiques et géométriques des différentes couches constituant nos structure et nous les avons posés comme des paramètres des cellules de départ.

#### a) Propriétés des contacts

**Tableaux. IV. 1 Propriétés générales des contacts de dispositif.**

	Contacte avant	Contacte arrière
$Q_b(\text{eV})$	0	0.9
$S_e (\text{cm} / \text{s})$	$10^7$	$10^7$
$S_t (\text{cm/s})$	$10^7$	$10^7$
Réfectivité	0.1	0.8

#### b) Propriétés des différentes couches et leurs défauts (Gaussien)

Paramètres	ZnO	CdS	CIGS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
Épaisseur	80	100	3000	800
Constante diélectrique (nm)	10	10	10	6.5
Mobilité d'électrons ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	50	50	50	2
Mobilité de trous ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	20	20	20	2
Bande de gap (eV)	3.4	2.45	1.2	1.55
Densité d'effective NC ( $\text{cm}^{-3}$ )	$4 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{15}$
Densité d'effective NV ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.5 \times 10^{19}$	$1.5 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{17}$
Affinité des électrons (eV)	4.55	4.45	4.3	3.75
Les densités de dopage ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_D=5 \times 10^{19}$	$N_D=10^{17}$	$N_A=5.1 \times 10^{15}$	$N_A=10^{16}$

Défauts (Gaussien)	ZnO	CdS	CIGS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
Défauts des densités ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_{DG}=10^{17}$	$N_{AG}=10^{18}$	$N_{DG}=10^{16}$	$N_{DG}=10^{15}$
La déviation standard (eV)	0.1	0.1	0.1	0.1
Cross-section électrons ( $\text{cm}^2$ )	$1.2 \times 10^{-12}$	$10^{-17}$	$5.3 \times 10^{-13}$	$5.3 \times 10^{-13}$
Cross-section trous ( $\text{cm}^2$ )	$10^{-17}$	$9.8 \times 10^{-13}$	$10^{-17}$	$10^{-17}$

**Tableaux. IV. 2 Propriétés des différentes couches et les défauts des couches présent en considération dans la simulation.**

#### IV.4. Détermination de la structure optimale

D'après le modèle de la cellule substrate (Structure Classique) décrit dans le chapitre I, nous avons tout d'abord commencé la simulation des deux structures: ZnO/CdS/CGIS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (structure 1) et ZnO/CdS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/CIGS (structure 2), dans le but de calculer leur performances afin de trouver la structure optimale. Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires sont: le rendement de conversion ( $\eta$ ), le facteur de forme ( $FF$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) et la tension de circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) de chaque cellule solaire simulée. Les résultats de calcul sont présentés au tableau IV.3.

**Tableaux. IV. 3 Paramètres photovoltaïque des deux structures simulées.**

<i>N° Structure</i>	<i>J<sub>CC</sub> (MA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>V<sub>CO</sub> (Volt)</i>	<i>FF (%)</i>	<i><math>\eta</math>(%)</i>
<i>Structure 1</i>	10.006	1.405	25.23	<b>3.55</b>
<i>Structure 2</i>	41.54	0.745	78.02	<b>24.01</b>

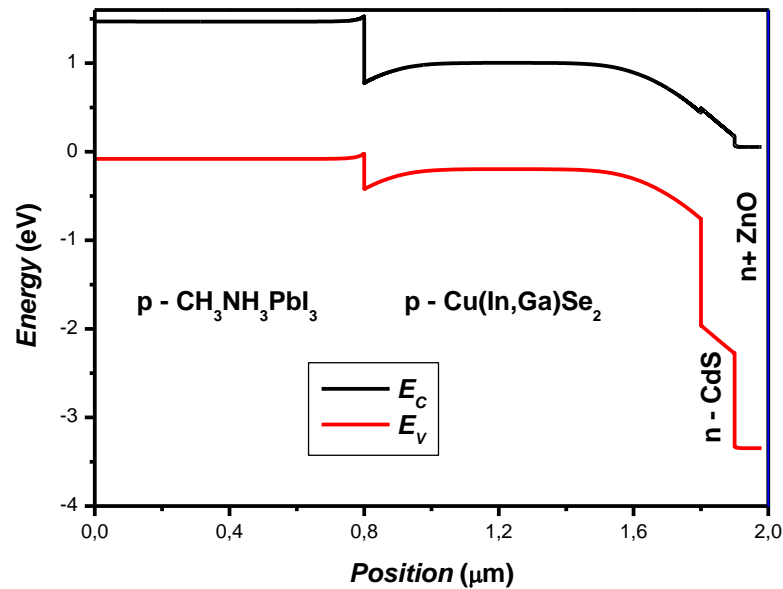
Il est clair d'après le tableau IV.3 que la structure 1 de la cellule solaire ZnO/CdS/CGIS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> présente une performance meilleure ( $\eta \sim 24\%$  avec  $FF = 78.02\%$ ,  $V_{CO} = 0.745$  Volt et  $J_{CC} = 41.54$  mA/cm<sup>2</sup>) au lieu de la faible performance de la structure 2 de type ZnO/CdS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/CIGS ( $\eta \sim 3.55\%$  avec  $FF = 25.23\%$ ,  $V_{CO} = 1.405$  Volt et  $J_{CC} = 10.006$  mA/cm<sup>2</sup>).

Dans le reste de ce travail on va simuler que la première structure pour l'étudier et l'optimiser.

#### IV.5. Diagramme de bandes de la structure optimale

Avant d'entamer la simulation, il est nécessaire de présenter la forme des bandes d'énergie de la structure ZnO/CdS/CIGS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. La jonction p-n est formée entre la couche de CIGS de type p et la couche CdS de type n. Le choix de la différence de l'affinité électronique (0.3 eV) entre l'absorbeur et le buffer, génère une barrière à l'interface CdS/CIGS. Cette barrière, responsable de la dégradation des performances de la cellule. La différence de l'affinité électronique forme ce qu'on appelle : *un Spike* aux raccordements de la bande de conduction. En effet, lorsque les affinités électroniques sont différentes, la barrière de potentiel à l'interface CdS/CIGS peut entraîner une augmentation de la résistance série. La figure IV.2

présente le diagramme des bandes d'énergie associées à notre structure. Ce diagramme est tracé par Origin.

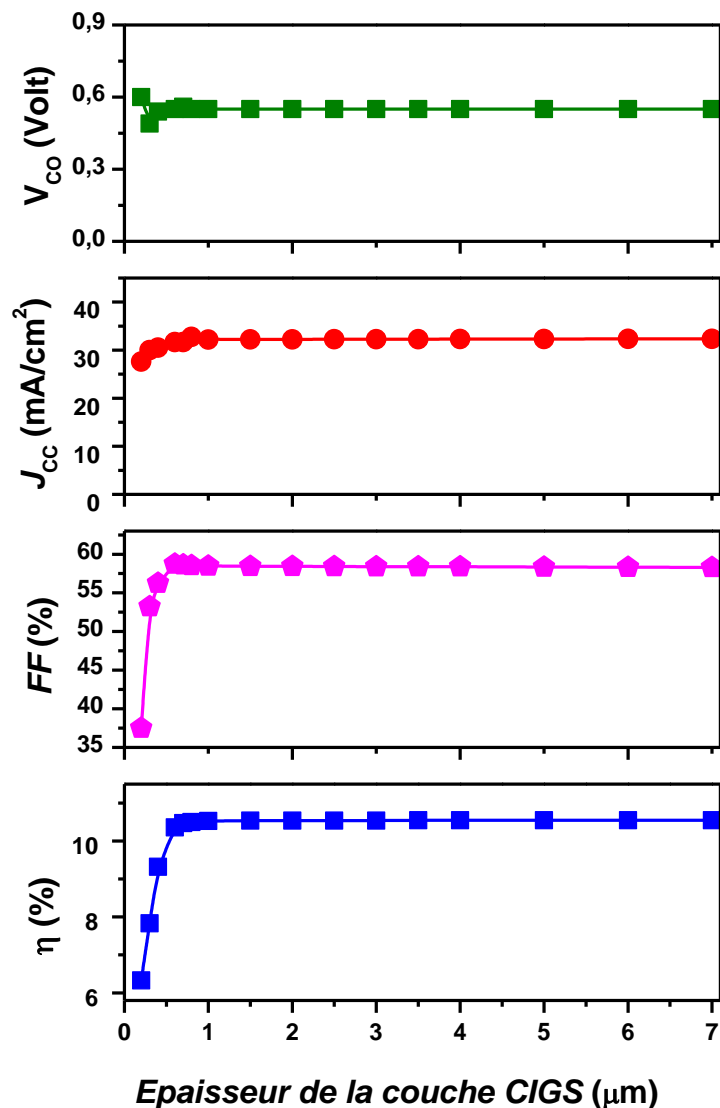


**Fig. IV. 2** Diagramme des bandes de la cellule solaire ZnO/CdS/CIGS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> à l'équilibre thermodynamique.

#### IV.6. Effets des propriétés géométriques de l'absorbeur CIGS

On appelle les propriétés géométriques d'une couche mince tout ce qui concerne la largeur, la longueur et l'épaisseur de la couche concernée. Dans notre cas on va déterminer l'influence de l'épaisseur de la couche p-CIGS sur les performances de la cellule, dans une gamme de variation étroite de 0 à 10  $\mu\text{m}$ . Les épaisseurs des autres couches restent inchangées. Figure IV.3 présente la variation des paramètres électriques de la cellule en fonction de l'épaisseur de CIGS.

On remarque que la tension de circuit-ouvert et le facteur de forme ne donnent aucune variation remarquable  $FF \approx 78\%$ ,  $V_{CO} \approx 0.75$  Volt. Tandis que le rendement et le courant de court-circuit terminent leur augmentation à l'épaisseur de  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  prenant les valeurs 24.1% et 42.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$  respectivement. Cette amélioration est due quantitativement à l'augmentation des électrons photo-générés par le changement d'épaisseur et donc du volume de l'absorbeur. Dans le reste de notre travail de simulation on garde l'épaisseur de CIGS  $\approx 1$   $\mu\text{m}$  comme une valeur fixe de l'épaisseur.



**Fig. IV. 3** Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de CIGS.

#### IV.7. Influence de la bande gap de l'absorbeur CIGS

Pour calculer l'énergie de la bande gap de l'absorbeur il faut prendre en considération les paramètres de la couche fenêtre de ZnO d'une part et du buffer de CdS d'autre part, qui restent fixé durant notre étude. La variation se concentre sur la couche de l'absorbeur à base de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  avec  $x$  varié dans la gamme de 0 et 1. Le but est donc de faire une étude pour évaluer l'énergie du gap optimale de l'absorbeur CIGS, et leurs effets sur les performances de la cellule.

La gamme de la variation de la concentration de Ga est choisi de telle manière que la valeur de  $x$  dans l'alliage est varié entre 0 et 1. Utilisant l'équation IV.1 suivante on donne quelques énergies de gap du composé CIGS (voir le Tableau IV.3).

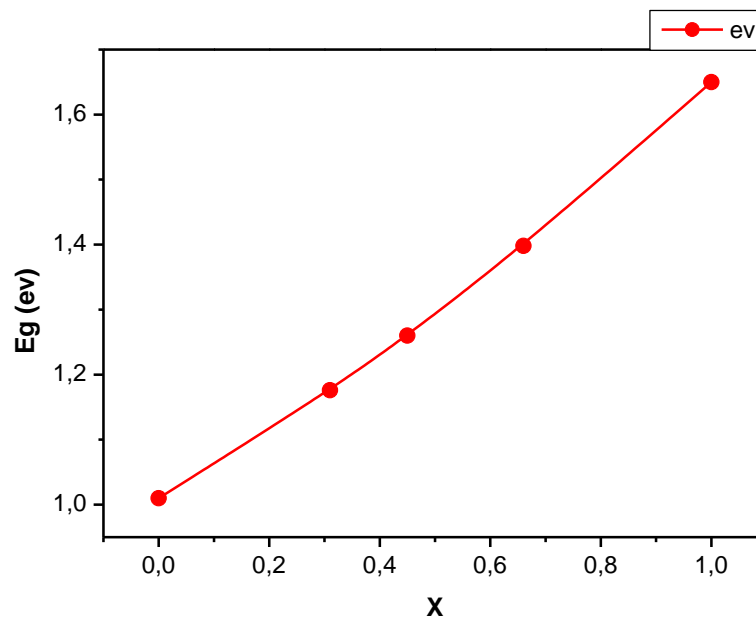
$$E_g = 1.01(1-x) + 1.65x - 0.15(1-x) \quad (\text{IV.1})$$

avec

$$x = [\text{Ga}]/[\text{Ga} + \text{In}] \quad (\text{IV.2})$$

**Tableaux. IV. 4** Variation de l'énergie du gap suivant la concentration de x.

Concentration $x$	Composé	$E_g$
0	CuInSe <sub>2</sub>	1.01
0.31	CuIn <sub>0.69</sub> Ga <sub>0.31</sub> Se <sub>2</sub>	1.176
0.45	CuIn <sub>0.55</sub> Ga <sub>0.45</sub> Se <sub>2</sub>	1.260
0.66	CuIn <sub>0.34</sub> Ga <sub>0.66</sub> Se <sub>2</sub>	1.398
1	CuGaSe <sub>2</sub>	1.650



**Fig. IV. 4** Dépendance de l'énergie de gap  $E_g$ (CIGS) en fonction de la concentration du Gallium  $x$ .

Comme l'indique les valeurs calculées et présentées à la figure IV.4, la simulation montre une dépendance à l'introduction des atomes du Gallium à la place de l'Indium sur les performances de la cellule. D'après les résultats de la Figure IV.5, on remarque que le rendement varie dans la gamme de 21% à 30% lorsque  $x$  varie entre 0 et 1.

Dans cette partie, la simulation montre que l'introduction de Ga donne une augmentation du rendement, lorsque  $x$  varie entre 0 et 0.66 le rendement augmente de 21% à 29.8% ensuite il

subit une légère diminution. La concentration optimale est  $x \approx 0.66$  donne un rendement maximal égal à 29.8%. Dans le reste de ce travail on fixe  $E_g(\text{CIGS}) = 1.398$  eV correspond à  $x = 0.66$ .

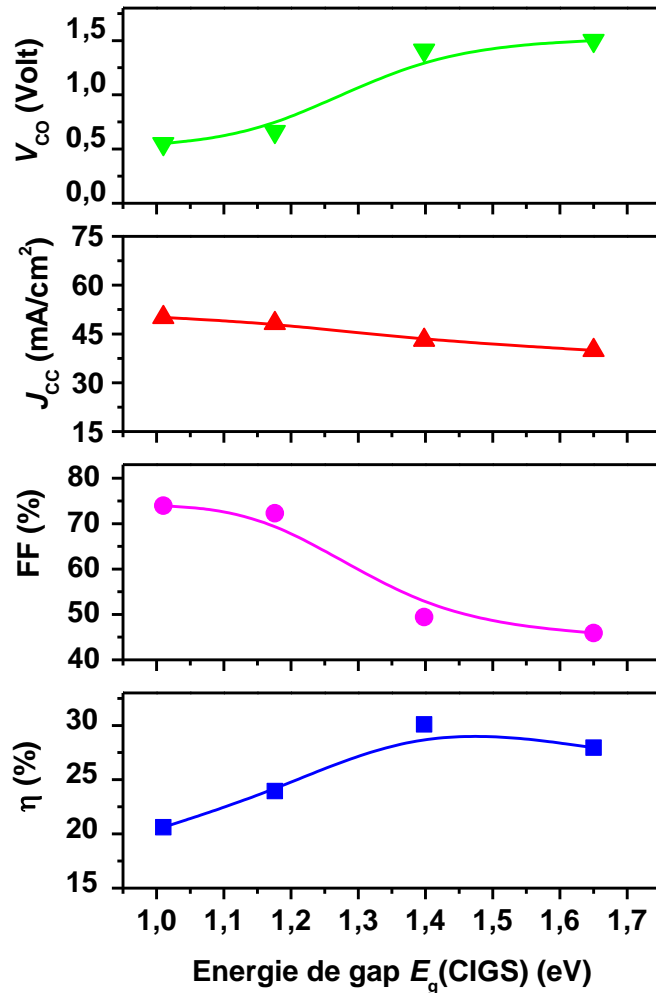


Fig. IV. 5 Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'énergie de gap de l'absorbeur CIGS.

### VI.8. Influence de la concentration des accepteurs $N_A(\text{CIGS})$

Dans le but de déterminer l'influence du dopage de l'absorbeur CIGS (la concentration des accepteurs), nous avons procédé à la variation de  $N_A(\text{CIGS})$  dans la gamme de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (voir la Figure IV.6). Les paramètres obtenues montrent une augmentation du rendement lorsque la concentration des accepteurs augmente.

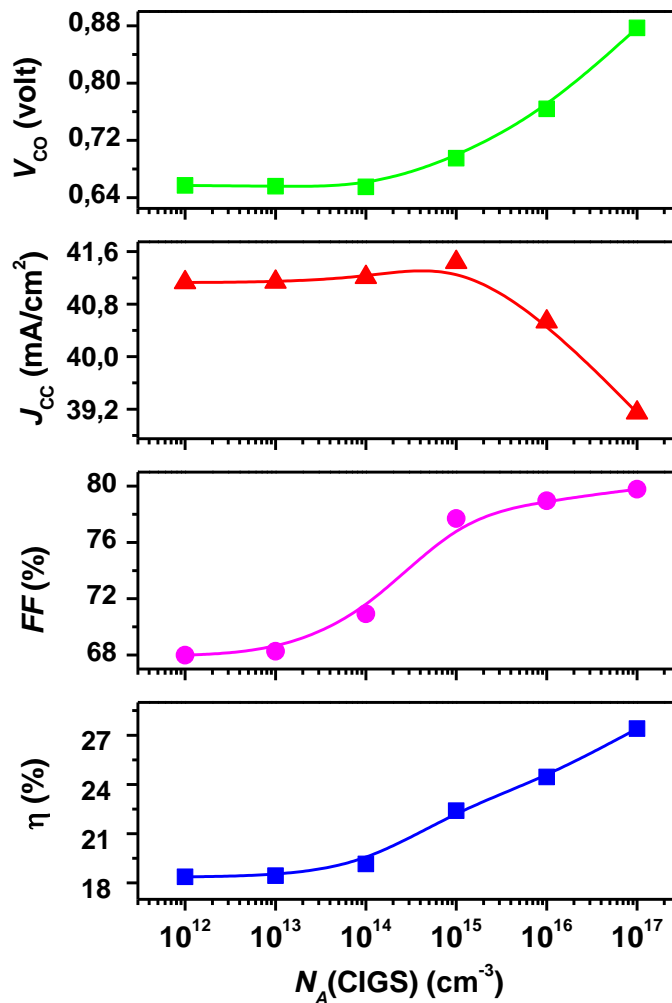


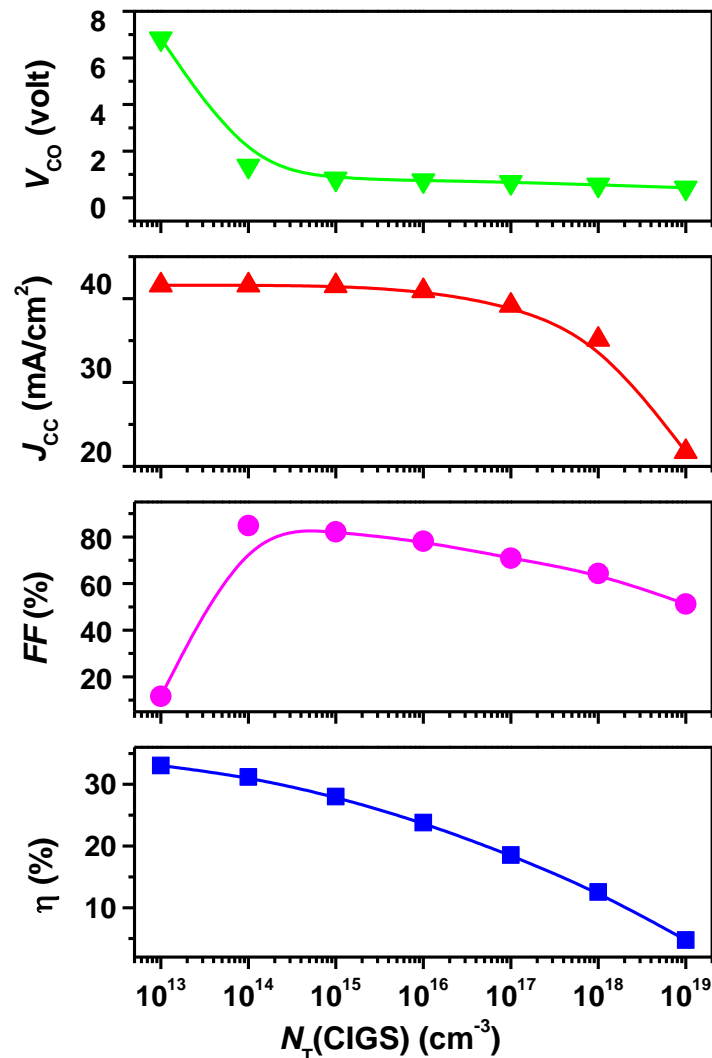
Fig. IV. 6 Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la concentration des accepteurs de l'absorbeur CIGS.

### VI.9.Effet des défauts $N_T$ sur les performance de la structure

Pour bien déterminer l'influence de la concentration des défauts profonds dans le volume de l'absorbeur CIGS, on a tracé à la Figure IV.7 qui présentes les courbes des performances photovoltaïques globales de la cellule solaire en fonction de  $N_T(\text{CIGS})$  dans la gamme de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

A partir de la Figure IV.7, on remarque que le rendement diminue progressivement avec les fortes concentrations des défauts profonds,  $N_T(\text{CIGS}) > 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Une forte diminution de tous les paramètres photovoltaïques lorsque  $N_T(\text{CIGS}) > 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Le rendement

maximal optimisé est obtenue pour des concentrations des défauts  $N_T(\text{CIGS})$  faible  $< 1 \times 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ .



**Fig. IV. 7** Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la concentration du défaut de la couche absorbante NT (CIGS).

#### IV.9. Conclusion

Notre travail est partagé en deux parties principales : Dans la première partie nous avons étudié les performances des deux cellules solaires en couches minces:  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (structure 1) et  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$  (structure 2) dans le but de déterminer la structure optimale.

Dans la deuxième partie nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres physique et géométriques de la structure optimale, tel que: le dopage et de l'épaisseur de la couche

absorbante sur la caractéristique J-V ainsi que sur les performances photovoltaïques suivantes:  $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ , FF,  $\eta$ .

Le but principal recherché est d'obtenir une meilleure structure hétérojonction ZnO/CdS/CIGS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> dans la configuration substrate qui donne des meilleures performances. Nous avons constaté que le dopage et l'épaisseur ont un impact très significatif sur le rendement de conversion. D'une part, la variation de l'énergie de gap dans la couche absorbante CIGS affecte le courant photo-généré et la meilleure performance est obtenue par une gap de 1.4 eV et une concentration des porteurs supérieure à  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>, en gardant l'épaisseur supérieure à 1  $\mu$ m.

D'autre part, il est préférable de diminuer la concentration des défauts  $N_T$ , afin qu'un maximum de charges soit transporté à l'interface CdS/CIGS.

En effet, Cette étude nous a permis d'optimiser le rendement électrique de la structure ZnO/CdS/CIGS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. Nous pouvons dire que les paramètres de chaque couche jouent un rôle très important dans les calculs des performances du dispositif et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires hybrides à base de notre matériau chalcopyrite Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> et organiques à base de Pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.

# **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié les paramètres photovoltaïques de deux structures des cellules solaires à hétérojonction : la structure  $\text{ZnO/CdS/CIGS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et la structure  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$  en couches minces; Ou la couche  $\text{ZnO}$  de type-( $n++$ ) est utilisée comme une couche fenêtre. La couche  $\text{CdS}$  de type- $n$  est utilisée comme une couche tampon et la couche  $\text{CIGS}$  et la couche pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  de type  $p$  sont des couches absorbantes.

Les paramètres des couches tampon  $\text{CdS}$  et de la couche fenêtre  $\text{ZnO}$  jouent un rôle très important dans l'amélioration du rendement des cellules solaires à base des matériaux chalcopyrites  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ( $\text{CIGS}$ ) et des matériaux pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Effectivement, une jonction  $n$ - $p$  est créée au niveau de l'interface  $\text{CdS/CIGS}$  ou  $\text{CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Celle-ci affecte à la fois les propriétés électriques de la jonction et la protégé contre les réactions chimiques (pulvérisation) et les dommages mécaniques. De même, les paramètres des couches absorbantes  $\text{CIGS}$  ou  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ont une influence significative sur les performances de la cellule solaire étudiée.

La couche  $\text{CdS}$  ainsi que la region de charge d'espace  $\text{ZCE}$ , permettent une meilleure collection des porteurs photo-génères même aux courtes longueurs d'onde et une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison a l'interface. Du fait de leur gap d'énergie large, la couche de  $\text{ZnO}$  et la couche tampon de  $\text{CdS}$ , laissent passer le rayonnement visible (d'ou leur nom de couches fenêtre), qui est ensuite absorbe dans la couche de  $\text{CIGS}$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Les épaisseurs typiques de ces couches sont respectivement autour de  $0.3 \mu\text{m}$  (pour le  $\text{ZnO}$ ),  $0.1 \mu\text{m}$  (pour le  $\text{CdS}$ ),  $0.6 \mu\text{m}$  (pour le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) et  $2 \mu\text{m}$  (pour le  $\text{CIGS}$ ).

La cellule est soumise à l'éclairement  $\text{AM1.5G}$  est simulée en utilisant le logiciel de simulation numérique **SCAPS-1D**, nous avons pu générer les caractéristiques électriques de la cellule telles que: la densité de courant-tension ( $J$ - $V$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{\text{CC}}$ ), la tension de circuit-ouvert ( $V_{\text{CO}}$ ), le facteur de remplissage ( $FF$ ) et le rendement de conversion photovoltaïque ( $\eta$ ).

Ces caractéristiques ont été étudiées et analysées pour les deux structures des cellules solaires à hétérojonction: la structure  $\text{ZnO/CdS/CIGS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et la structure  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$ , les résultats de simulation montre que la structure  $\text{ZnO/CdS/CIGS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  présente des propriétés photovoltaïques meilleures et un rendement dépasse 24%, par contre la structure  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$  donne un rendement de conversion faible  $\sim 3\%$ .

Les caractéristiques ont été étudiées et analysées pour la meilleure structure de cellule solaire ZnO/CdS/CIGS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> sous la variation des grandeurs des paramètres suivants: l'épaisseur de la couche p-CIGS, la densité des défauts et la densité des accepteurs de l'absorbeur CIGS. Il s'est avéré que les changements apportés aux propriétés de la couche CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ont généralement été fait au début de cette étude, il a des effets moins significatifs sur les caractéristiques électriques de la cellule en comparaison aux changements effectués sur les propriétés de la couche absorbante (p-CIGS).

En conclusion, nous pouvons dire que les caractéristiques de la cellule solaire hybride CIGS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> sont meilleurs et dépendent étroitement de celles de la couche individuelle de CIGS, les résultats obtenus sont dans la gamme normale proche aux résultats publiés dans la littérature.

Ce travail de simulation ouvre la voie à plusieurs perspectives dans le domaine des cellules solaires hybrides. Nous suggérons de: a) Faire la conception et la simulation d'autre structure des cellules solaires hybrides à base des matériaux plastique, b) Réaliser au laboratoire la structure de la cellule étudiée ZnO/CdS/CIGS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, c) Etudier la possibilité d'améliorer les performances photovoltaïques par la structure multi-jonction hybride.

**REFERANCE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## Chapitre I

- [1] Ali Sayigh, «Comprehensive Renewable Energy», Elsevier Ltd, UK, 2012.
- [2] J. Royer, T. Djiako, E. Schiler, B. Sadasy, “Le pompage photovoltaïque”, Université d'Ottawa, 1998.
- [3] N. Oleksiy, “ Simulation, fabrication et analyse des cellules photovoltaïque à Contacts arrières interdigités”, thèse de doctorat, Institut nationale des sciences Appliquées, Lyon, 2005.
- [4] Walid EL-HUNI, “Modélisation de cellules solaires multi-tandem bas cout très Haut rendement à base de nitrures de séléments de III-V“. Thèse de doctorat de L’Université Paris-Saclay. 2016.
- [5] Dangminhtrung, “Elaboration de cellules solaires photovoltaïques A base de Polymères conjugués, Etudes des systèmes restituables». Thèse de doctorat de L’université bordeaux 1. 2009
- [6] N. BANDADLA, optimisation des émetteurs sélectifs et passivables des cellules solaires conventionnelles à base de mc\_si, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2012.
- [7] A. Ricaud – Photopiles solaires « De la physique de la conversion photovoltaïque Aux filières, matériaux et procédés ». Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [8] K. AMARA, Contribution à l’étude d’une conception d’une centrale photovoltaïque de puissance (1MW) interconnectée au réseau de distribution électrique moyenne tension, thèse de magister, université de Tizi- Ouzzou, 2015.
- [9] M. C. ABDELLI, Etude des cellules photovoltaïques organiques, mémoire de master, université de Tlemcen, 2013.
- [10] B. Ilschner et Ch. Janot, Matériaux émergents, 19, 118 (2001).
- [11] S. PETIBON, Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion De l’énergie pour les applications photovoltaïques, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009.
- [12] <http://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16696>
- [13] M. BELARBI, Modélisation des paramètres électriques d’une cellule solaire sensibilisée par colorant, mémoire de master, université de Tlemcen, 2013.
- [14] F. NEMMAr BELHOCINE, Etude et réalisation de cellules solaires photovoltaïques à base de matériaux organiques, thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzzou.
- [15] Bernède, J.C. Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques. Journal of the Chilean Chemical Society 53, 1549-1564 (2008).

- [16] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. & Warta, W. Short Communication Solar cell efficiency tables (version 33). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17**,85-94 (2009).
- [17] Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **32**, 510-519 (1961).
- [18] <http://clean-auto.com>.
- [19] Yu, G., Zhang, C. & Heeger, A. J. Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes. *Applied Physics Letters* **64**, 1540-1542 (1994).
- [20] Tang, C. W. & Van Slyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* **51**, 913-915 (1987).
- [21] Jang, J. Displays develop a new flexibility. *Materials Today* **9**, 46-52 (2006).
- [22] Facchetti, A. Semiconductors for organic transistors. *Materials Today* **10**, 28-37 (2007).
- [23] Dimitrakopoulos, C. D. & Malenfant, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Advanced Materials* **14**, 99-117 (2002).
- [24] Nunzi, J.-M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique* **3**, 523-542 (2002).
- [25] <http://www.enerzine.com/603/7630+un-chargeur-solaire-en-rouleau-par-konarka+.html>.

## Chapitre II

- [01] J. Verschraegen, M. Burgelman, «Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS», *J. Appl. Phys* pp: 6277-6278.
- [02] A. Bouloufa, “Étude et Caractérisation des Semi-conducteurs Ternaires et Quaternaires  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  par Spectroscopie Photoacoustique”, Thèse de doctorat en électronique, Université Ferhat-Abbas, Sétif. 2007.
- [03] K. YANG, JACK R. EAST and GEORGE I. HADDAD «Numerical modeling of abrupt heterojunctions using a thermionic-field emission boundary condition».
- [04] A. Kanevce, "ANTICIPATED PERFORMANCE OF  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  SOLAR CELLS IN THE THIN-FILM LIMIT", These PhD, Colorado, USA, 2007.
- [05] L. Bailly, “cellules photovoltaïques organiques Souples à grande surface”, Thèse de doctorat en Chimie Physique, Université bordeaux I, 2010.
- [06] N. Nabil. "Contribution à la modélisation d'une cellule solaire de la 3<sup>ème</sup> génération à haut rendement", Mémoire de master en instrumentation électronique, université de Ferhat Abbas Sétif1, 2017.
- [07] R. Kamel, «Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M=Sr et Ce) ». Thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine. (2008).
- [08] B. Ilschner et Ch. Janot, *Matériaux émergents*, 19 (2001) 118.

- [09] L. MAHMOUD. «étude de l'influence des conditions de Synthèse sur les propriétés physicochiques du système LaFeO<sub>3</sub> » mémoire de magistère. Université mohamed khider biskra
- [10] P. Coeuré, Solid State Communications, 2 (1968) 129.
- [11] <https://www.solarchoice.net.au/blog/news/perovskites-the-next-solar-pv-revolution-240714>, site internet consulté le 15 05 2022.
- [12] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII (1927/1928).
- [13] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, "Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr. 32, 751 (1976).
- [14] Landolt-Bornstein, Springer Verlag (1970).
- [15] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M.S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, and D. D. Sarma. Phys. Rev. B, 68 :144431, Oct (2003).
- [16] B. B. Van Aken, A. Meetsma and T. T. M. Palstra, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 57 (2001) 230.
- [17] M. Parras, J. Alonso, J. M. González-Calbet and M. Vallet-Regí Solid State Ionics, 63 (1993) 614.
- [18] N. W. Thomas, Acta Cryst. B 54 (1989) 337.
- [19] J. Hutton and R.J. Nelmes, Acta Cryst. A 37 (1981) 916.
- [20] J. B. Goodenough and J. Longo, Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer Verlag, Berlin (1970).
- [21] L. Pauling, New-York: Cornell University Press. p. 267, (1967).
- [22] T. R. ShROUT and A. Halliyal. Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [4] 704-711 (1987).
- [23] Zhang, R.,Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain.0.67PB(Mg<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>)O<sub>3</sub>-0.33PbTiO<sub>3</sub> single crystals. Journal of applid Physic, 90 (2001) 3471-3475.
- [24] Luo S. and Daud W.A. Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: mechanism and material design. J. Mater. Chem. A. 2015. Doi: 10.1039/c4ta04953e.
- [25] keith T. Butler, Jarvis M. Frost and Aron Walsh, Band alignment of the hybrid halide perovskites CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>. Materials Horizons, 2 (2014) 218-220.
- [26] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. lu, T.b. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang, "interface engineering of highly efficient perovskite solar cells", science, 345 (2014) 542-546.

## Résumé

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. A ce titre, le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques hybride à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  et des matériaux pérovskite semble prometteuses. En effet, le rendement de ces cellules a dépassé les 22% ces dernières années.

Dans ce travail, on a étudié les performances des cellules solaires hybrides à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) et des matériaux pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Nous avons utilisé le logiciel **SCAPS-1D** unidimensionnelle. On a évalué dans un premier temps, le courant de court circuit  $I_{CC}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$ , le facteur de forme  $FF$  et le rendement électrique  $\eta$  pour deux structures typiques :  $\text{ZnO/CdS/CIGS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et la structure  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$ . Par la suite nous nous intéressons à l'étude de la meilleure structure qui donne un rendement meilleur. L'influence de l'épaisseur, de la concentration de Gallium, la concentration des accepteurs et la concentration des défauts on été étudié et discutés.

**Mots Clés:** Cellule solaire, couches minces,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , SCAPS-1D.

## Abstract :

In the global context of the diversification of the use of natural resources, the use of renewable energies and in particular solar photovoltaic is becoming increasingly strong. So, the development of a new generation of hybrid photovoltaic solar cells based on  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  and perovskite materials seems promising. Indeed, the efficiency of these cells has exceeded 22% in recent years.

In this work, we studied the performance of hybrid solar cells based on  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  materials. We used one-dimensional SCAPS-1D software. At first, we evaluated the short-circuit current  $I_{CC}$ , the open-circuit voltage  $V_{CO}$ , the fill factor  $FF$  and the electrical efficiency  $\eta$  for two typical structures:  $\text{ZnO/CdS/CIGS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and the  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$ . Thereafter, we are interested in the study of the best structure which gives a better efficiency. The influence of thickness, Gallium concentration, acceptor concentration and defects concentration have been studied and discussed.

**Keywords:** Solar cell, thin films,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , SCAPS-1D.

## ملخص:

في السياق العالمي لتنويع استخدام الموارد الطبيعية، أصبح استخدام الطاقات المتجددة وخاصة الطاقة الشمسية الكهروضوئية قوياً بشكل متزايد. على هذا النحو، فإن تطوير جيل جديد من الخلايا الكهروضوئية الهجينة على أساس مواد رباعية العناصر  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  والبيروفسكايت يبدو واعداً. وبالفعل فقد تجاوزت كفاءة هذه الخلايا 22٪ في السنوات الأخيرة.

في هذا العمل، درسنا أداء الخلايا الشمسية الهجينة على أساس مواد رباعية العناصر  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  والبيروفسكايت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite حيث استخدمنا برنامج SCAPS-1D أحادي البعد. قمنا أولاً بتقييم شدة التيار الحالي للدائرة القصيرة  $I_{CC}$ ، جهد الدائرة المفتوحة  $V_{CO}$ ، عامل الشكل  $FF$  والكفاءة الكهربائية  $\eta$  لهيكلين نموذجيين :  $\text{ZnO/CdS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CIGS}$  و  $\text{ZnO/CdS/CIGS/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  بعد ذلك نحن مهتمون بدراسة أفضل هيكل يعطي مخرجات أفضل. تمت دراسة ومناقشة تأثير السماكة وتركيز الغاليوم وتركيز المطعم وتركيز الخلل.  
**الكلمات المفتاحية:** الخلايا الشمسية، الأغشية الرقيقة،  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ،  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ، SCAPS-1D