REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET

DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE - MEDEA

Filière :Physique

Spécialité :Physique des Matériaux

Mémoire de fin d'étude de master

Présenter par : **HAMIDI MOHAMED EL AMINE**

Simulation des Cellules Solaires à base de Perovskites :$MAPbI_3$, $FAPbI_3$ et $CsPbI_3$

Soutenu le //2025 devant le jury composé de :

Dr Boukaoud Abdelali	**MCA**	Université Yahia Fares Médéa	Président
Dr Sebbar Djamel	**MCA**	Université Yahia Fares Médéa	Examinateur
Dr Arbouz Hayat	**MCA**	Université Saad Dahlab Blida 1	Promoteur
Dr Lachenani Hanane	**MCA**	Université Yahia Fares Médéa	Co- promoteur

Année Universitaire :2024/2025

DEDICACES

À mes chers parents qui ont toujours été là pour nous, et qui nous ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. À mes encadreurs Dr Arbouz Hayat et Dr Lachenani Hanane qui ont crédité de leur confiance cette recherche et pour la somme de ses conseils et de ses recommandations, à toute ma famille,à tous mes amis qui m'ont encouragé pour terminer ce travail.

Remerciement

Merci à Allah, le Tout-Puissant, de m'avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin de la science.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes encadreurs, **Dr Arbouz Hayat** et **Dr Lachenani Hanane**, qui ont dirigé ce travail, pour leur soutien permanent, leurs conseils avisés et leurs encouragements. C'est grâce à eux que j'ai découvert le domaine des cellules solaires photovoltaïques.

Je tiens également à exprimer ma gratitude tout particulièrement à **Dr Boukaoud Abdelali**, pour avoir accepté d'être l'administrateur de cette thèse.

Mes respectueux remerciements s'adressent également à **Dr Sebbar Djamel**, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être examinateur du jury.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenus et encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire. Merci à tous et à toutes.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I 3

I.1. introduction 4

I.2. Historique de l'énergie photovoltaique 4

I.3. Cellule solaire photovoltaique : 5

I.3.1 Définition d'une cellule solaire PV 5

I.3.2 Materiaux semi-conducteur : 5

I.3.3 Semi-conducteurs extrinseques-le dopage 6

I.3.3 Le principe de l'effet photovoltaique : 7

I.4 Les générations des cellules photovoltaïques 9

I.4.1 Les cellules de la première génération 9

I.4.2 Les cellules de la deuxième génération 9

I.4.3 Les cellules de la troisième génération 9

I.4.4 Les cellules de la quatrième génération 10

I.5. LES DEPOTS DE COUCHES MINCES 10

I.5.1 Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel 10

I.5.2 Les dépôts en phase vapeur 11

Chapitre II 13

II.1. introduction 14

II.2. Présentation des pérovskites 14

II.2.1 structure cristalline 14

II.2.2 Propriétés des pérovskites 15

II.2.3 Domaine d'application des pérovskites 16

II.3. cellule solaire à base de perovskite 16

II.3.1 Structure d'une cellule solaire à base de (PVK) 16

I.4. Cellule solaire sans plomb 17

Chapitre III 20

III.1. INTRODUCTION 21

III.2. Importance de la simulation dans l'étude de (PCS) 21

III.3. Méthodologie et but de travail 22

III.4. Description de la structure de base 23

III.5. Modèle de simulation 25

III.5.1. programme PTC Matcad Prime 7.0 25

III.5.2. Les modèle de calcule 25

III.6. impact de la variation de l'épaisseurs des couche (ETL,HTL,Absorbante)……..……28

III.6.1 impact de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante $MAPbI_3$……28

III.6.2 impact de la variation de l'épa isseur de la couche absorbante $FAPbI_3$……...….30

III.6.3 Impact de la densité de defaut sur la cellule a base de $MAPbI_3$……..……...…31

III.6.4 Impact de la densité de defaut sur la cellule a base de $FAPbI_3$…….…..…32

III.6.5 Impact de l'épaisseur du ETL (TiO_2) sur la cellule a base de $MAPbI_3$……..……33

III.6.6 Impact de l'épaisseur du ETL (TiO_2) sur la cellule a base de $FAPbI_3$……..…..34

III.6.7 Impact de l'épaisseur du HTL (Spiro-Ometad) sur la cellule a base de $MAPbI_3$…….35

III.6.8 Impact de l'épaisseur du HTL (Spiro-Ometad) sur la cellule a base de $FAPbI_3$…...…37

III.6.9 impact de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante $CsPbI_3$…….…..38

III.6.10 Impact de la densité de defaut sur la cellule a base de $MAPbI_3$……...….39

III.6.11 Impact de l'épaisseur du ETL (TiO_2) sur la cellule a base de $CsPbI_3$…….…..…41

III.6.12 Impact de l'épaisseur du HTL (Spiro-Ometad) sur la cellule a base de $CsPbI_3$…..…42

III.6.13 Les resultats initiaux…….…43

III.7 Impact des variation des materiaux ETL et HTL…….……...44

III.7.1 Paramètre des couches ETL et HTL utilisées dans cette simulation…….…….44

III.7 .2 Impact des variation des materiaux ETL pour l'absorbeur $MAPbI_3$…….……45

III.7 .3 Impact des variation des materiaux HTL pour l'absorbeur $MAPbI_3$…….……46

III.7 .4 Impact des variation des materiaux ETL pour l'absorbeur $FAPbI_3$…….……..46

III.7.5 Impact des variation des materiaux ETL pour l'absorbeur $FAPbI_3$…….…...47

III.7.6 Impact des variation des materiaux ETL pour l'absorbeur $CsPbI_3$…….……47

III.7.7 Impact des variation des materiaux HTL pour l'absorbeur $CsPbI_3$……48

III.8 Les Structures finales des la cellules solaires simulées……49

III.9 La Comparaison des resultat de ce travail avec des travail sumillaire…….49

Conclusion……51

Conclusion Générale…….……..52

Liste des références…….……54

Liste des figures

Chapitre 01

Figure I- 1: Fonctionnement des cellules photovoltaïques 5
Figure I- 2: Le dopage type P 6
Figure I- 3:Le dopage type n 6
Figure I- 4:Structure d'une jonction PN avec zone de déplétion et champ électrique interne ... 7
Figure I- 5:bande de gap a)Electrons dans un semiconducteur à gap direct, b) Electrons dans un semiconducteur à gap indirect [11]. 8
Figure I- 6:Transitions électroniques entre BV-BC: a) SC à gap direct: transitions verticales b) SC à gap indirect c) Absorption directe de photons dans un SC à gap indirect [11] 9

Chapitre 02

Figure II- 1:Structure cristalline de la pérovskite $FAPbI_3$ [3] 15
Figure II- 2:architectures des cellules solaires à base de(PVK), (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire. [12] 17

Chapitre 03

Figure III- 1:structure de la cellule solaire en pérovskite simulée utilisée dans la présente étude. 24
Figure III- 2: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de l'èpesseur de celle-ci 29
Figure III- 3: Performance de la PCS à base de $FAPbI_3$ en fonction de l'èpesseur de celle-ci . 30
Figure III- 4: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de la fonction de defaut 31
Figure III- 5: Performance de la PCS à base de $FAPbI_3$ en fonction de la densité de defaut ... 32
Figure III- 6: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de l'epaisseur de ETL « TiO_2 » 34
Figure III- 7: Performance de la PCS à base de $FAPbI_3$ en fonction de l'epaisseur de ETL « TiO_2 » 35
Figure III- 8: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de l'epaisseur du HTL « Spiro-Ometad » 36
Figure III- 9: Performance de la PCS à base de $FAPbI_3$ en fonction de l'epaisseur du HTL « Spiro-Ometad » 37
Figure III- 10: Performance de la PCS à base de $CsPbI_3$ en fonction de l'èpesseur de celle-ci 38
Figure III- 11: Performance de la PCS à base de $CsPbI_3$ en fonction de la densité de defaut de celle-ci 40
Figure III- 12: Performance de la PCS à base de $CsPbI_3$ en fonction de l'epaisseur de ETL « TiO_2 » 41
Figure III- 13: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de l'epaisseur du HTL « Spiro-Ometad » 42
Figure III- 14 :Les structures finales de cellules solaires à pérovskite 49

Liste des tableaux

Tableau III-1:*Paramètre de Simulation de la Cellule*.....24
Tableau III- 2:Paramètres de performance des cellules solaires dans leur configuration initiale 28
Tableau III-3:Les performances de la Celllule avant et après modification afin de déterminer les épaisseurs optimales.....43
Tableau III-4:Paramètre des couches ETL et HTL utilisées dans cette simulation 45
Tableau III-5:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches ETL.....45
Tableau III-6:Les résultat de la simulation apres la variation des couches HTLS 46
Tableau III-7:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches ETLs.....47
Tableau III-8:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches HTLs.....47
Tableau III-9:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches ETLs 48
Tableau III-10:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches HTLs 48
Tableau III-11:La copmaraison des paramètres PV des cellules solaires avec cette étude.....50

Tableau des Symboles

Symbole	Description	Unité
$\tau_{n,p}$	Temps de vie des électrons (n*n*) ou des trous (p*p*)	seconde (s)
$\sigma_{n,p}$	Section efficace de capture des électrons ou des trous	cm^2
V_{th}	Vitesse thermique des porteurs	cm/s
N_t	Densité des états piégés (pièges) dans le matériau	cm^{-3}
$\Delta E_{c,v}$	Décalage des bandes de conduction et de valence entre deux couche	eV (électron-volt)
X	Affinité électronique (tendance du matériau à attirer des électrons)	eV
E_g	Énergie de la bande interdite du matériau	eV
n_i	Concentration des porteurs photogénérés dans la couche d'absorption	cm^{-3}
N_c,N_v	Densité d'états dans les bandes de conduction et de valence	cm^{-3}
Q	Charge de l'électron	Coulomb (C)
k_B	Constante de Boltzmann	J/K
T	Température absolue	Kelvin (K)
V_{bi}	Potentiel de diffusion (ou potentiel de barrière)	V (volt)
N_a,N_d	Concentrations des dopants (accepteurs et donneurs)	cm^{-3}
R_f	Coefficient de réflexion	Sans unité
E_r	Constante diélectrique relative (permittivité relative)	Sans unité
D_n	Coefficient de diffusion des électrons	cm^2/s
M	Mobilité des porteurs	$cm^2/(V \cdot s)$
W_1,W_2	Épaisseur de la zone de charge d'espace dans deux couches différentes	cm
ε	Permittivité électrique du matériau	F/cm (Farad/cm)
V_{bi}	Potentiel de barrière intrinsèque	V
J_0	Densité de courant d'obscurité	A/cm^2
J	Densité de courant	A/cm^2
J_{ph}	Courant photogénéré	A/cm^2
R_S	Résistance série	$\Omega \cdot cm^2$
V_{OC}	Tension en circuit ouvert	V

J_{SC}	Densité de courant de court-circuit	A/cm²
FF	Facteur de remplissage (Fill Factor)	Sans unité
PCE	Efficacité de conversion de puissance (Power Conversion Efficiency), (Rendement de conversion)	%
P_{inc}	Puissance incidente de la lumière	W/cm²
V_{max}	Tension à la puissance maximale (Maximum Power Point)	V
$n_{i,p}$	Concentration intrinsèque des porteurs dans le matériau de type p	cm^{-3}
$n_{i,n}$	Concentration intrinsèque des porteurs dans le matériau de type n	cm^{-3}
$N_{c,p}$	Densité d'états efficace dans la bande de conduction du matériau p	cm^{-3}
$N_{v,p}$	Densité d'états efficace dans la bande de valence du matériau p	cm^{-3}
$N_{c,n}$	Densité d'états efficace dans la bande de conduction du matériau n	cm^{-3}
$N_{v,n}$	Densité d'états efficace dans la bande de valence du matériau n	cm^{-3}

Résumé

Le développement rapide des cellules solaires à pérovskite organo-halogénures métalliques (PSC) a permis d'atteindre un rendement de conversion d'énergie supérieur à 25 %. Cependant, leur déploiement à grande échelle et leur commercialisation potentielle sont actuellement limités par la présence de matériaux de transport d'électrons (ETL) traités à haute température, tels que le TiO_2, et de matériaux de transport de trous (HTL) coûteux dans les dispositifs de pointe. En utilisant le simulateur de capacité de cellules solaires PTC Mathcad Prime 7.0.0.0, nous avons tenté de proposer des matériaux sélectifs de charge à faible coût comme ETL et HTL, capables d'offrir des performances photovoltaïques élevées. Pour cela, l'évaluation de TiO_2, CdS, ZnO et SnO_2 comme ETL a été validée. Par ailleurs, le rôle de l'épaisseur des ETL a également été étudié dans des PSC utilisant $CH_3NH_3PbI_3$($MAPbI_3$) comme collecteur de lumière et Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) comme HTM. Nos résultats de simulation suggèrent qu'une couche de ZnO de 50 nm est efficace comme ETL pour la fabrication de dispositifs. De plus, afin d'éviter l'utilisation du SpiroOMeTAD, différents HTL (CuO, Cu_2O, PEDOT-PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène))) ont été étudiés et leur épaisseur a été optimisée pour des performances élevées. Nous avons constaté que l'utilisation de Cu_2O comme couche HTL offre des performances comparables à celles du Spiro-Omtad.

Nous avons répété cette étude pour trois matériaux absorbants différents : $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ (CH(NH2)2PbI3) et $CsPbI_3$, et avons constaté que les meilleures performances sont obtenues avec la structure suivante : FTO/ZnO-50 nm / $FAPbI_3$ 1,5 µm/Spiro-Ometad-100 nm/Au avec un PCE de 28,83 %.

ملخص

أدى التطور السريع في مجال الخلايا الشمسية بيروفسكايت هاليد المعدنية العضوية (PSCs) إلى تقرير كفاءة تحويل الطاقة بأكثر من 25٪. ومع ذلك، فإن نشرها على نطاق واسع وجهود تسويقها المحتملة محدودة حاليًا بسبب وجود مادة نقل الإلكترون المعالجة بدرجة حرارة عالية (ETL) مثل TiO_2 ومادة نقل الثقب باهظة الثمن (HTL) في أحدث الأجهزة. من خلال استخدام محاكي سعة الخلية الشمسية PTC Mathcad Prime 7.0.0.0، حاولنا اقتراح مواد انتقائية للشحنة منخفضة التكلفة كطبقات ETL و HTL، والتي يمكن أن توفر أداءً كهروضوئيًا عاليًا. لهذا، تم التحقق من صحة تقييم TiO_2 و CdS و ZnO و SnO_2 كمواد ETL. هذا، كما تم أيضًا التحقيق في دور سمك ETLs في PSCs باستخدام $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) كمستقبل للضوء و Spiro-OMeTAD كـ HTL. تشير نتائج المحاكاة لدينا إلى أن طبقة ZnO بسمك 50 نانومتر تتفوق على طبقة ETL في تصنيع الأجهزة. علاوة على ذلك، سعياً منا لتجنب استخدام Spiro-OMeTAD، قمنا بدراسة طبقات HTL مختلفة (CuO، Cu_2O، PEDOT-PSS)، وتم تحسين سمكها لتحقيق أداء عالٍ. وجدنا أن استخدام Cu_2O كطبقة HTL يوفر أداءً يُضاهي Spiro-Omtad.

كررنا هذه الدراسة لثلاث مواد ماصة مختلفة هي $MAPbI_3$ و$FAPbI_3$ ($CH(NH2)2PbI3$) و$CsPbI_3$، ووجدنا أن أفضل أداء يتحقق عندما يكون الهيكل التالي: FTO/ZnO-50nm /$FAPbI_3$ -1.5-µm/Spiro-Ometad-100nm/Au مع PCE = 28.83%.

Summary

The fast développement in the field of organometal halide perovskite solar cells (PSCs) has led to reported power conversion efficiencies exceeding 25%. However, their large-scale deployment and potential commercialization remain limited due to the use of high-temperature processed electron transport layers (ETLs) such as TiO_2, and the reliance on expensive hole transport materials (HTLs) in state-of-the-art devices.

Using the PTC Mathcad Prime 7.0.0.0 solar cell capacitance simulator, we aimed to propose low-cost charge-selective materials for ETL and HTL layers capable of delivering high photovoltaic performance. To this end, the suitability of TiO_2, CdS, ZnO, and SnO_2 as ETL materials was evaluated and validated. Additionally, the influence of ETL thickness was studied in PSCs using $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) as the light harvester and Spiro-OMeTAD as the HTL.

Our simulation results indicate that a 50 nm ZnO layer outperforms other ETL candidates in device fabrication. Furthermore, in an effort to avoid using Spiro-OMeTAD, we investigated various HTL materials (CuO, Cu_2O, PEDOT:PSS(poly(3,4-éthylènedioxythiophène))), and their thicknesses were optimized to achieve high performance. We found that using Cu_2O as the HTL provided a photovoltaic performance comparable to Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene).

This study was repeated for three different absorber materials—$MAPbI_3$, $FAPbI_3$(CH(NH2)2PbI3), and $CsPbI_3$—and we found that the best performance was achieved with the following structure FTO/ZnO (50 nm) / $FAPbI_3$ (1.5 μm) / Spiro-OMeTAD (100 nm) / Au**,**with a PCE of 28.83%.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis ses origines, l'humanité n'a cessé de chercher à améliorer son mode de vie pour le rendre plus confortable. Avec l'évolution de la science et de la technologie, une multitude d'appareils et de machines, destinés à un usage personnel ou public, ont été développés. Pour répondre aux besoins énergétiques croissants de ces dispositifs, et en fonction des technologies utilisées pour leur fabrication, diverses sources d'énergie ont été exploitées.

Actuellement, la consommation mondiale d'énergie est d'environ 15 térawatts (TW). Étant donné que la population mondiale augmente de manière exponentielle, les besoins en énergie augmentent également, et il est prévu qu'ils doublent pour atteindre 30 TW d'ici 2050 [1].

La majeure partie de ces besoins est satisfaite par les énergies fossiles et fissiles, qui sont des ressources limitées. Sur la base des niveaux de consommation actuels et des taux de croissance, l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) a prédit les dates probables d'épuisement de ces ressources : 2040 pour le gaz et le pétrole, 2080 pour le nucléaire classique, et 2200 pour le charbon [2].

Face à ces enjeux, il est aujourd'hui essentiel de trouver et d'exploiter des sources d'énergie renouvelables et non polluantes pour remplacer les sources d'énergie conventionnelles. Ces énergies renouvelables se présentent sous diverses formes : éolienne, solaire thermique et photovoltaïque, hydroélectrique, biomasse et géothermique. À l'exception de l'énergie géothermique, qui provient de la chaleur des profondeurs de la Terre, ces sources d'énergie sont directement ou indirectement issues du Soleil, ce qui les rend disponibles de manière illimitée.

En effet, chaque heure, le Soleil fournit à la Terre une quantité d'énergie presque équivalente à la consommation énergétique mondiale annuelle [3]. Aucune autre source d'énergie ne peut fournir en continu une puissance de 120 000 TW comme le Soleil [4]. Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque (PV) se distingue comme une énergie électrique produite par la conversion directe du rayonnement solaire grâce à un dispositif appelé « cellule solaire photovoltaïque », basé sur un phénomène connu sous le nom d'« effet photovoltaïque ».

Les cellules solaires photovoltaïques (PV) présentent de nombreux avantages. Elles sont esthétiques, non polluantes, silencieuses et sans pièces mobiles. De plus, l'énergie solaire PV est la seule source capable de fournir une énergie allant de quelques milliwatts à plusieurs mégawatts grâce à une technologie modulaire.

Actuellement, la production d'électricité photovoltaïque ne répond qu'à moins de 0,1 % de la demande mondiale d'électricité [5]. Cela s'explique principalement par la différence de coût entre les technologies solaires et les technologies conventionnelles basées sur le carbone.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à la simulation et à l'optimisation des cellules solaires à base de Pérovskites : $MAPbI_3$,$FAPbI_3$, $CsPbI_3$

Dans le cadre de ce travail, la première étape a consisté en une recherche bibliographique approfondie sur les matériaux pérovskites de formule ABX_3, où A représente un cation organique ou inorganique (tel que $CH_3NH_3^+$ ou Cs^+), B un métal (souvent Pb^{2+} ou Sn^{2+}), et X un halogène (Cl^-, Br^- ou I^-). Ensuite, une description détaillée des structures typiques des cellules solaires à base de pérovskite a été présentée, en mettant en évidence les différentes couches fonctionnelles : substrat conducteur (verre/ITO), couche de transport d'électrons (ETL), couche absorbante pérovskite, couche de transport des trous (HTL) et électrode supérieure (or ou argent). Par la suite, un modèle de calcul a été élaboré afin d'estimer les performances électriques des dispositifs à l'aide d'équations classiques comme celle de Shockley-Queisser, tout en tenant compte de paramètres essentiels tels que la mobilité des porteurs, les taux de recombinaison, et les propriétés optiques du matériau. Pour effectuer les simulations, le logiciel PTC Mathcad Prime 7.0.0.0 a été choisi pour sa capacité à modéliser numériquement les dispositifs photovoltaïques. Des simulations ont alors été réalisées pour étudier les performances photovoltaïques en identifiant les facteurs influents comme la qualité du matériau, la structure de la cellule, les défauts cristallins et les interfaces. Cette analyse a permis de proposer des stratégies d'optimisation, notamment par la variation de l'épaisseur de la couche absorbante et le choix de matériaux adaptés pour les couches de transport. Finalement, les résultats obtenus ont été présentés en soulignant les améliorations observées et les limitations rencontrées. Ces résultats ont été comparés avec des travaux similaires disponibles dans la littérature scientifique afin de situer les performances atteintes par rapport à l'état de l'art et de mettre en évidence les contributions spécifiques de cette étude.

Chapitre I

Generalités sur la technologie de cellule photovoltaïque

I.1. introduction

Dans ce premier chapitre on fait appel à quelques notions utiles dans le domaine photovoltaïque (PV). Pour cela, nous commencerons par une généralité sur la technologie des cellules photovoltaïques et l'énergie renouvable, Puis, nous donnons un aperçu sur le rayonnement solaire, le spectre solaire et sa relation avec l'énergie photovoltaïque. Ensuite nous détaillons le principe de fonctionnement de cette cellule, par donnée des propriétés du semi-conducteur, e-gap et le dopage (n-p), la jonction p-n (homojonction - heterojonction)….Et après, une citation des génération de la technologie photovoltaïque.

I.2. Historique de l'énergie photovoltaique

L'humanité connaît la puissance du soleil depuis toujours, et il est fascinant d'observer comment l'utilisation de l'énergie solaire a évolué au fil du temps. En réalité, l'exploitation de cette énergie, que ce soit à travers la lumière ou la chaleur du soleil, remonte à des millénaires. Il y a des milliers d'années, diverses civilisations vénéraient le soleil comme une divinité. En 212 avant J.-C., Archimède a utilisé le soleil pour arrêter la flotte romaine en se servant de miroirs en bronze poli. Grâce à ces miroirs, il a réussi à mettre le feu à la flotte à distance. Plusieurs décennies ont séparé les premières applications spécifiques du photovoltaïque de la maturité technologique permettant un accès large à l'électricité. Voici quelques dates clés dans l'histoire du photovoltaïque [6, 7, 8] :

- 1839 : La transformation de la lumière du soleil en courant électrique remonte à cette date, lorsque le physicien français Edmond Becquerel a découvert le processus permettant d'utiliser l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide. C'est ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque.

- 1875 : Werner Von Siemens a présenté devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Cependant, jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, ce phénomène est resté une curiosité de laboratoire.

- 1905 : Albert Einstein a expliqué que la lumière pouvait pénétrer à l'intérieur des atomes, et que la collision entre les photons et les atomes pouvait libérer des électrons de leurs orbites, permettant ainsi la création d'un courant électrique.

- 1912 : Albert Einstein a été le premier à expliquer le phénomène de l'effet photovoltaïque, et il a reçu le prix Nobel de physique en 1921 pour cette découverte.
-1954 : Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, ont mis au point une cellule photovoltaïque à haut rendement, au moment où l'industrie spatiale naissante cherchait des solutions innovantes pour alimenter ses satellites.

- 1958 : Une cellule avec un rendement de 9 % a été développée. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires ont été envoyés dans l'espace.

- 1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques a été construite à l'Université du Delaware.

- 1983 : La première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque a parcouru une distance de 4 000 km en Australie.

- 1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne, et se sont généralisés à partir de 2001.

Actuellement, la production mondiale d'électricité à base d'énergie solaire est d'environ 185,9 TWh [9].

I.3. Cellule solaire photovoltaique :

I.3.1 Définition d'une cellule solaire PV

Une cellule solaire PV est un dispositif qui convertit directement une énergie électromagnétique (rayonnement solaire) en énergie électrique continue directement utilisable.

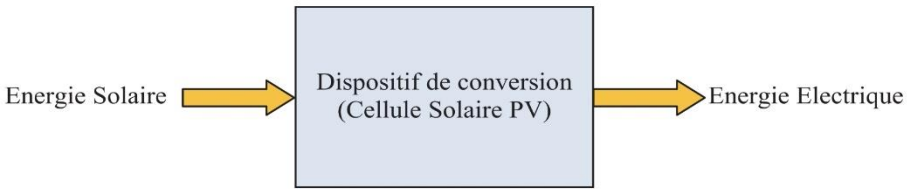


Figure I- 1: Fonctionnement des cellules photovoltaïques

I.3.2 Materiaux semi-conducteur :

- **Définitions**

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique se situe à un niveau intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

- Exemples : Silicium, germanium, etc.

- Le comportement des semi-conducteurs, tout comme celui des métaux et des isolants, peut être expliqué à l'aide de la théorie des bandes.

- Dans ce qui suit, nous utiliserons des modèles simplifiés pour prédire et analyser le comportement des diodes et des transistors. Pour une explication physique et quantitative des phénomènes de conduction.

- **Semi-conducteurs intrinseques (purs)**

Les semi-conducteurs appartiennent à la 4ème colonne de la classification périodique des éléments

– Par exemple les atomes de silicium qui possèdent 4 électrons sur leur dernière couche se regroupent entre eux en échangeant leurs électrons de valence (→ liaison de covalence)

– Chaque électron est mis en commun par deux atomes voisins de manière à ce que le noyau se trouve entouré par une couche de 8 électrons. Cette structure est très stable.

I.3.3 Semi-conducteurs extrinseques-le dopage

Le dopage d'un cristal intrinsèque consiste à substituer des atomes de semi-conducteurs du réseau par des atomes étrangers – Deux cas peuvent se présenter

- Des semi-conducteurs de type P

Introduction d'atomes trivalents (3 électrons sur la dernière couche, c'est-à-dire dans la bande de valence), manque un électron à l'atome pour qu'il puisse s'entourer d'un octet complet donc chaque impureté créé un trou (absence d'électron) qui ne demande qu'à être comblé par un électron libre[10].

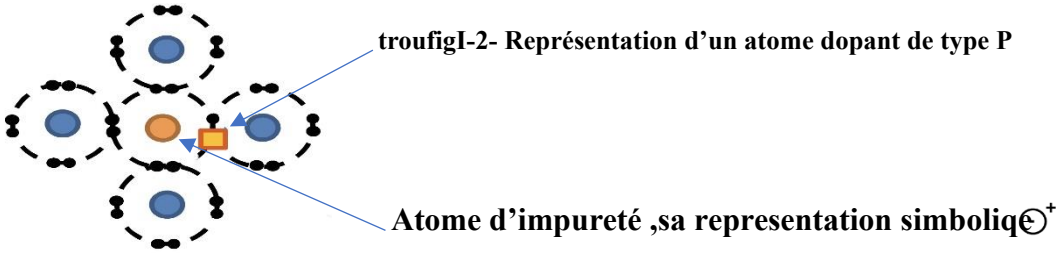


Figure I- 2: Le dopage type P

- Des semi-conducteurs de type N

Introduction d'atomes possédant 5 électrons sur la dernière couche (dans la bande de valence) ,

L'atome d'impureté a un électron de trop pour constituer un octet. Cet électron etxcédentaire est libre dans le cristal.

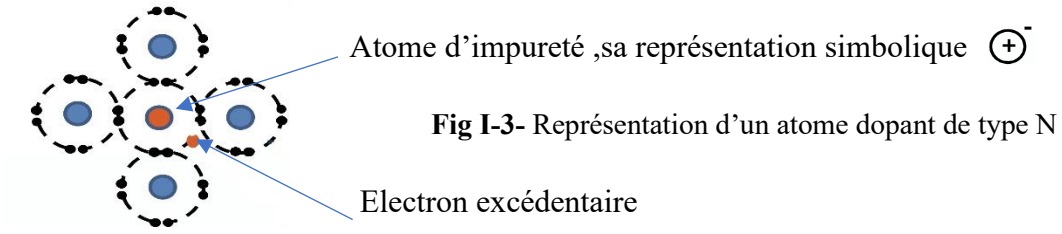


Fig I-3- Représentation d'un atome dopant de type N

Figure I- 3:Le dopage type n

- La jonction PN

- Mise en contact d'un semi-conducteur de type P et d'un semi-conducteur de type N

-Diffusion : les électrons de la zone N viennent combler les trous dans la zone P

-Création d'une zone dépourvue de porteur mobile (zone de déplétion ou zone de charge d'espace), Il existe alors une différence de potentiel et donc un champ interne qui s'oppose à la diffusion des électrons de la zone N vers la zone P [10].

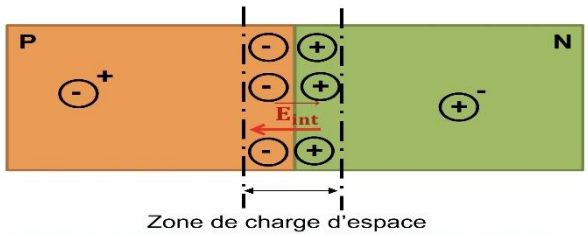


Figure I- 4:Structure d'une jonction PN avec zone de déplétion et champ électrique interne

I.3.3 Le principe de l'effet photovoltaique :

L'interaction du rayonnement avec les électrons du semi-conducteur se manifeste soit par une émission, soit par une absorption :

- L'émission : Elle peut être spontanée ou stimulée. Dans le cas de l'émission spontanée, un électron de la bande de conduction (BC) peut retomber spontanément vers un état vide de la bande de valence (BV) en émettant un photon. Ce processus est exploité dans les émetteurs de rayonnement, comme les diodes électroluminescentes (LED). Dans le cas de l'émission stimulée, un photon présent dans le semi-conducteur peut induire la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de la bande de valence, en émettant un second photon de même énergie. Ce processus est utilisé dans les lasers à semi-conducteurs.

- L'absorption fondamentale : Ici, un photon peut induire le saut d'un électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction. Ce processus est exploité dans les capteurs de rayonnement, comme les cellules solaires (photopiles). L'étude de l'interaction rayonnement-matière (échange d'énergie dans une cellule solaire) est mieux représentée par la vision corpusculaire du rayonnement proposée par Einstein : l'énergie du rayonnement n'est pas répartie dans tout l'espace, mais concentrée dans des régions spécifiques se propageant comme des particules appelées photons. L'énergie (en joules) d'un photon est donnée par :

$$E = h\nu = \bar{h}\omega \qquad (1$$

où h est la constante de Planck,(ħ=h/2π) et la constante de Planck réduite (constante de Dirac), ν est la fréquence de la lumière (en Hz), et (ω) est la fréquence angulaire ou pulsation (en rad/s).

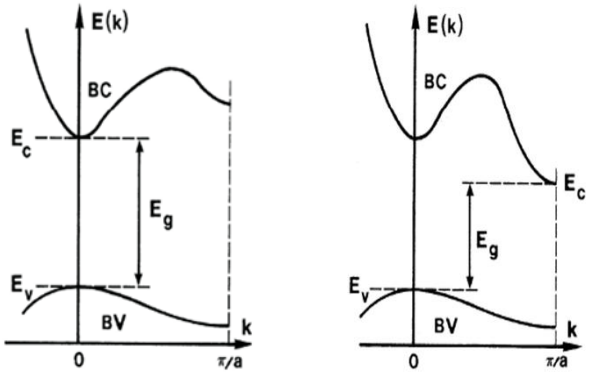
La relation de dispersion du photon relie l'énergie au vecteur d'onde :

$$E = \overline{h} \cdot \frac{c}{\varepsilon} \cdot k \qquad (2$$

où (c) est la vitesse de la lumière, (k) est le vecteur d'onde du photon, et (ε_r) est la Permittivité électrique du matériau..

Si le rayonnement est caractérisé par sa longueur d'onde (λ) dans le vide (ou l'air), mesurée en micromètres, le semi-conducteur est caractérisé par son gap, mesuré en électronvolts. L'étude des composants optoélectroniques implique l'interaction entre l'énergie et la longueur d'onde, permettant de traduire en eV les caractéristiques d'un rayonnement défini en µm.11-12 :

$$E = \frac{\overline{h}c}{\lambda}, \text{ ou encore : } E(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \qquad (3$$



a) b)

Figure I- 5:bande de gap a)Electrons dans un semiconducteur à gap direct, b) Electrons dans un semiconducteur à gap indirect [11].

Si le vecteur d'onde des photons est ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) (de l'ordre de 10^{-3} $Å^{-1}$celui des électrons varie de zéro au centre de la zone de Brillouin à ($k_0=\pi/a$) en bord de zone (où (a) est le paramètre de maille du semi-conducteur). (a) est de l'ordre de quelques Å, et le vecteur d'onde de l'électron en bord de zone est de l'ordre de $1Å^{-1}$. La courbe de dispersion du photon (Figure) est presque verticale, c'est-à-dire que, à l'exception d'une petite zone très étroite autour de (k = 0), le vecteur d'onde du photon est toujours négligeable devant celui de l'électron.

La transition de l'électron entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) (figure 2) se fait donc avec conservation du vecteur d'onde : les transitions radiatives (accompagnées d'absorption ou d'émission d'un photon) sont verticales dans l'espace des vecteurs d'onde (k) [11].

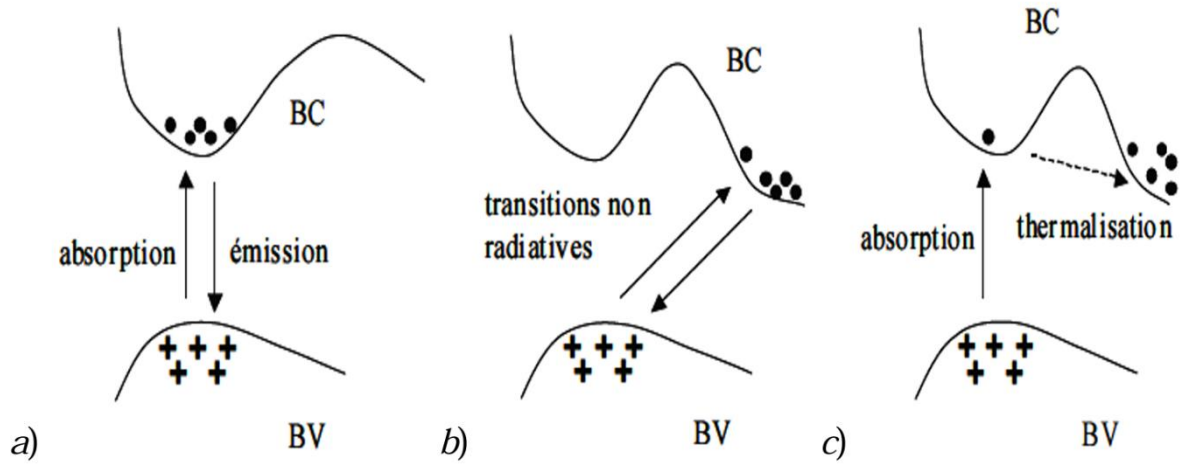


Figure I- 6:Transitions électroniques entre BV-BC: a) SC à gap direct: transitions verticales b) SC à gap indirect c) Absorption directe de photons dans un SC à gap indirect [11].

I.4 Les générations des cellules photovoltaïques

Généralement on distingue des cellules photovoltaïques en fonction des développements Technologiques .

I.4.1 Les cellules de la première génération

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction P-N et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Le silicium est fondu puis refroidi afin d'obtenir un cristal qui sera découpé en fines tranches (les wafers) pour obtenir la cellule photovoltaïque. Cette méthode de production est très énergivore et donc très chère. Elle nécessite par ailleurs un silicium de grande pureté. On différencie les cellules en silicium monocristallin et en silicium polycristallin [12].

I.4.2 Les cellules de la deuxième génération

Les couches minces constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans cette génération, on distingue le silicium amorphe (a-Si), le disélénium de cuivre indium (CIS), le tellure de cadmium (CdTe), entre autres,…Dans le cas de couches minces, la couche de semiconducteur est directement déposée sur un substrat (ex : verre, plastique,…) [12].

I.4.3 Les cellules de la troisième génération

Les cellules solaires de troisième génération (y compris les cellules tandem, pérovskites, à colorant, organiques et les concepts émergents) représentent un large éventail d'approches, allant des systèmes peu coûteux à faible rendement (cellules solaires organiques à colorant) aux systèmes

coûteux à haut rendement (cellules III-V à jonction multiple) pour des applications qui vont de l'intégration dans les bâtiments aux applications spatiales. Les cellules photovoltaïques de

troisième génération sont parfois qualifiées de "concepts émergents" en raison de leur faible pénétration du marché, même si certaines d'entre elles sont étudiées depuis plus de 25 ans [12].

I.4.4 Les cellules de la quatrième génération

Les cellules photovoltaïques de quatrième génération sont également connues sous le nom

de cellules inorganiques hybrides, car elles combinent le faible coût et la flexibilité des films minces en polymère avec la stabilité des nanostructures organiques telles que les nanoparticules et oxydes métalliques, les nanotubes de carbone, le graphène et leurs dérivés. Ces dispositifs, souvent appelés "nano photovoltaïques", pourraient devenir l'avenir prometteur de la photovoltaïqe [12].

I.5. LES DEPOTS DE COUCHES MINCES

Les dépôts de couches minces peuvent être effectués dans des chambres de réaction, soit en phase liquide ou vapeur.

I.5.1 Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel

Les essais de fixation de particules par exemple TiO_2 selon les procédés classiques sont généralement effectués à partir des solutions de précurseurs de titane ou des particules de TiO_2 en suspension.

La fixation des particules de TiO_2 en phase liquide sur le substrat (plaques de verre, feuilles de métal, tissus,…) peut être réalisée suivant les deux possibilités:

- PMTP (Previously Made Titanium Powder) Les particules de TiO_2 préalablement préparées sont mises en solution colloïdale pour être ensuite déposées sur le substrat.

- Préparation in-situ Le dépôt effectué en phase liquide est réalisé selon la méthode dite sol-gel [11] qui est la plus utilisée en ce mode de fixation. Les sels précurseurs de métal (Ti) utilisés sont généralement des alkoxydes. Le processus de dépôt de particules de TiO_2 selon la méthode sol-gel est décrit comme suit:

- Mise en solution du sel précurseur de Ti dans un solvant organique

- Hydrolyse de la solution de sel précurseur de Ti conduisant à la formation du gel

- Trempe du substrat dans le gel formé. La fixation peut se faire, soit par trempe (dip-coating), soit par tournette (spin-coating)

- Tirage de la plaque du substrat
- Evaporation du solvant organique
- Calcination de la couche déposée sur le substrat.

La fixation du catalyseur effectuée à partir des solutions de précurseur de titane selon les méthodes précitées conduit à des dépôts dont la fixation et l'épaisseur de la couche des particules du catalyseur (TiO_2) sont difficiles à réaliser selon les spécifications désirées (épaisseur et adhérence de la couche du catalyseur) [11].

I.5.2 Les dépôts en phase vapeur

Les techniques de fixation en phase vapeur PVD, CVD et notamment ALD sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel. Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince (≈ 10 μm d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel (10-1 mbar). D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes:

- une source

  C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,…) est concentré. C'est le siège de la dispersion de l'élément (Ti) sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

- un substrat

  C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

- un milieu

  C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

  On différencie les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

  -CVD: il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule

-PVD: il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, …) [11].

Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'établir les bases fondamentales nécessaires à la compréhension du fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques. Nous avons d'abord introduit le contexte énergétique et les grands principes liés à l'énergie solaire, en retraçant brièvement l'historique du photovoltaïque. Ensuite, nous avons détaillé la structure des cellules solaires ainsi que les propriétés des matériaux semi-conducteurs, en mettant l'accent sur le dopage, la formation de la jonction PN et le principe de l'effet photovoltaïque. De plus, les différentes générations de cellules photovoltaïques ont été passées en revue, illustrant l'évolution technologique de ce domaine. Enfin, une attention particulière a été portée aux techniques de dépôt des couches minces, essentielles pour la fabrication des dispositifs. Ces notions constituent un socle indispensable à l'étude approfondie des cellules solaires à pérovskite que nous aborderons dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Cellules solaires à base des absorbeurs de perovskite

II.1. introduction

Le terme "pérovskite" désigne une structure cristalline de type ABO_3, initialement utilisée pour décrire le minéral naturel $CaTiO_3$. Cette structure fut découverte en 1839 [1] par le minéralogiste allemand Gustav Rose, puis caractérisée par le minéralogiste russe Lev A. Pérovskite, dont elle tire son nom (en hommage à ses travaux).

Dans ce chapitre, nous étudierons les pérovskites simples et doubles, largement utilisées en optoélectronique. Nous analyserons leurs différentes structures cristallines et leurs applications, notamment dans les cellules solaires.

II.2. Présentation des pérovskites

La famille des pérovskites est l'une des familles caractéristiques des solides cristallins inorganiques ayant diverses propriétés physiques. Les pérovskites tirent leur nom du minéral naturel CaTiO3 (titanate de calcium), décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose. Ce minéral est nommé pérovskite en l'honneur d'un grand minéralogiste Russe " Lev Aleksevich Von pérovskite" [1].

II.2.1 structure cristalline

structure des pérovskites : Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique de formule chimique ABX_3 simple, Centro symétrique, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles [2].

Les cations a occupent les sommets des cubes et sont entourés par 12 anions dans une coordination cubique-octaédrique.

Les cations b occupent les centres des cubes et sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Les anions X occupent le centre de chaque face des cubes, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B) [3].

Les positions des atomes pour cette représentation sont données par la configuration suivante, figure 2. L'atome de cation A est situé sur les sommets des cubes (0.0, 0.0, 0.0) L'atome de cation B est situé sur les centres des cubes (0.5, 0.5, 0.5). L'atome de l'anion X est situé sur les centres des faces des cubes (0.5, 0.5, 0) [2].

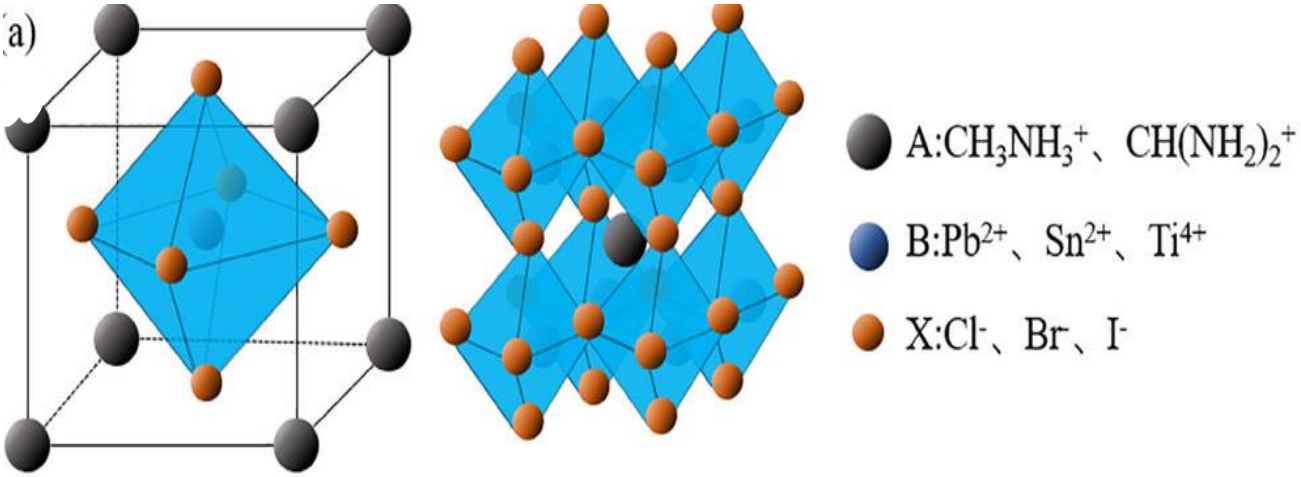


Figure II- 1:Structure cristalline de la pérovskite $FAPbI_3$ [3].

II.2.2 Propriétés des pérovskites

Les pérovskites halogénées de type ABX_3, où A peut être un cation organique tel que le méthylammonium (MA^+), le formamidinium (FA^+), ou un cation inorganique tel que le césium (Cs^+), B est généralement le plomb (Pb^{2+}), et X est un halogénure (souvent l'iode), suscitent un grand intérêt dans le domaine des cellules solaires de nouvelle génération. Ces matériaux possèdent une structure cristalline de type cubique (α-phase) dans des conditions spécifiques de température, mais peuvent également adopter des phases tétragonale ou orthorhombique à des températures plus basses, influençant ainsi leurs propriétés optoélectroniques [4].

Parmi les composés étudiés, $MAPbI_3$ présente une bande interdite directe d'environ 1,55 eV, tandis que $FAPbI_3$ offre une bande légèrement plus basse (~1,48 eV), ce qui améliore l'absorption de la lumière dans le spectre visible. Le $CsPbI_3$, quant à lui, possède une bande interdite plus large (~1,73 eV), mais se distingue par une stabilité thermique supérieure grâce à son caractère entièrement inorganique. Cependant, sa phase cubique active n'est stable qu'à haute température, ce qui limite son utilisation directe sans modifications structurelles.

Ces pérovskites montrent également un coefficient d'absorption optique très élevé ($>10^5$ cm^{-1}), une faible densité de défauts, ainsi qu'une excellente mobilité des porteurs de charge et une durée de vie prolongée des porteurs photogénérés, ce qui les rend particulièrement adaptées à l'architecture des cellules solaires à jonction mince. Toutefois, leur stabilité en conditions ambiantes reste un défi majeur, en particulier pour les composés organiques comme $MAPbI_3$ et $FAPbI_3$, qui sont sensibles à l'humidité et à la chaleur. Afin de surmonter ces limitations, des approches de dopage cationique (comme l'incorporation de Cs^+ ou MA^+ dans la structure de $FAPbI_3$) sont souvent employées pour stabiliser la phase α et améliorer la performance globale [5].

II.2.3 Domaine d'application des pérovskites

Les pérovskites halogénées hybrides ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles. Leur principal domaine d'application est dans les cellules solaires pérovskites (PSC), où elles servent de matériau absorbant la lumière grâce à leur large coefficient d'absorption, leur bande interdite adaptée (~1.5 eV), et leur excellente mobilité des porteurs de charge. Au-delà des cellules solaires, ces matériaux trouvent également des applications dans : Les photodétecteurs à haute sensibilité, Les LEDs (diodes électroluminescentes) pérovskites, grâce à leur émission de lumière efficace, Les transistors à effet de champ (FETs) pour les composants électroniques flexibles, Les lasers à faible seuil de pompage. Ces domaines bénéficient de la facilité de fabrication des pérovskites à basse température, de la possibilité de dépôt sur substrats flexibles, et de la syntonisation de leurs propriétés par ingénierie des ions (par exemple en mélangeant MA, FA, Cs [6].

II.3. cellule solaire à base de perovskite

II.3.1 Structure d'une cellule solaire à base de (PVK)

Il existe quatre principales architectures utilisées dans la conception des cellules solaires à base de pérovskite, chacune présentant des performances distinctes : mésoporeuse, à couche de recouvrement, planaire n-i-p et planaire p-i-n (Figure). Pour les besoins de la modélisation et de la simulation numérique, les configurations planaires de type n-i-p ou p-i-n à hétérojonction sont préférées, car elles sont similaires aux structures des cellules solaires à couches minces telles que les CIGS. Dans la structure mésoporeuse, une couche compacte de transport d'électrons (ETL), souvent du TiO_2, est déposée sur une électrode transparente. Cette couche est suivie d'un ETL mésoporeux (TiO_2 ou Al_2O_3), qui est ensuite imprégné par une couche de pérovskite. Une couche HTL, telle que le Spiro-OMeTAD, est ensuite ajoutée, suivie d'un contact métallique arrière. L'architecture à couche de recouvrement a émergé de cette configuration : l'épaisseur de la couche mésoporeuse a été réduite au profit d'une couche épaisse de pérovskite pure. Les structures planaires, qu'elles soient de type n-i-p ou p-i-n, éliminent totalement la phase mésoporeuse et permettent un traitement à plus basse température, tout en conservant une efficacité remarquable [7-8].

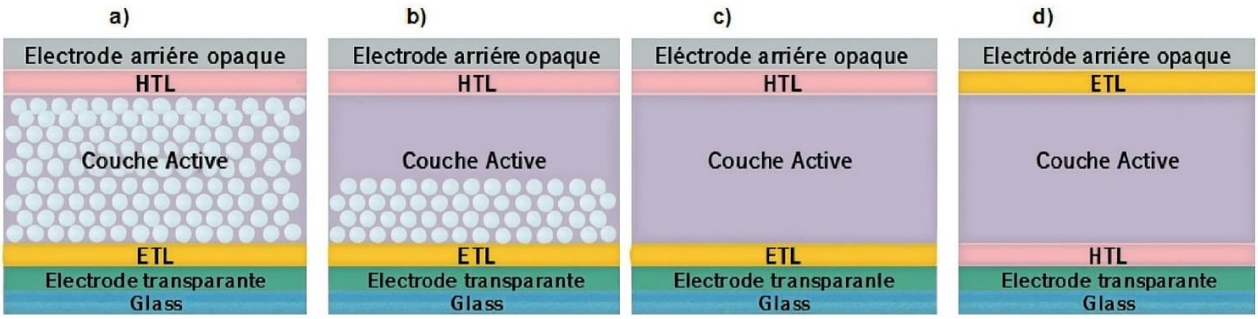


Figure II- 2:architectures des cellules solaires à base de(PVK), (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire [12].

Dans une cellule solaire à pérovskite, la séparation et le transport efficaces des charges photogénérées reposent sur deux couches essentielles : la couche de transport d'électrons (ETL) et la couche de transport de trous (HTL). La couche ETL a pour rôle de collecter les électrons générés dans la pérovskite et de les transférer vers l'électrode frontale (généralement en FTO ou ITO), tout en bloquant les trous pour limiter la recombinaison. Elle doit présenter une bonne transparence optique, une conductivité électronique élevée, ainsi qu'un alignement énergétique favorable avec le niveau LUMO de la pérovskite. Parmi les matériaux les plus couramment utilisés pour l'ETL, on retrouve le TiO_2, le SnO_2 et le ZnO, chacun offrant des avantages spécifiques selon le procédé de fabrication, la stabilité chimique et la température de traitement. La couche HTL, quant à elle, assure l'extraction des trous vers l'électrode arrière (souvent en or ou en argent), tout en bloquant les électrons pour éviter les pertes de charge. Cette couche doit posséder un bon alignement de niveau HOMO avec celui de la pérovskite, une conductivité des trous élevée et une bonne stabilité thermique et chimique. Dans ce travail, nous avons opté pour l'utilisation de plusieurs matériaux comme HTL, à savoir le Spiro-OMeTAD, matériau organique de référence offrant un excellent rendement mais nécessitant un dopage (Li-TFSI, tBP) pour optimiser sa conductivité, ainsi que des alternatives inorganiques comme CuO et Cu_2O, qui présentent une bonne conductivité des trous, une grande stabilité chimique et un coût réduit. Le PEDOT:PSS, polymère conducteur largement utilisé dans les dispositifs optoélectroniques souples, a également été retenu pour ses propriétés favorables, malgré sa sensibilité à l'humidité et son caractère acide pouvant dégrader les couches voisines. Le choix judicieux des matériaux ETL et HTL est donc fondamental pour améliorer l'efficacité, la stabilité à long terme et la compatibilité des cellules solaires à pérovskite avec différents supports et technologies [9].

I.4. Cellule solaire sans plomb

Les cellules solaires à pérovskite ont suscité un intérêt considérable ces dernières années en raison de leur rendement élevé et de leur faible coût de fabrication. Toutefois, la présence du plomb dans la majorité des compositions pérovskites constitue un frein important à leur déploiement commercial, en raison de la toxicité de cet élément et de ses effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Dans ce contexte, le développement de cellules solaires à pérovskite sans plomb (lead-free) est

devenu un axe de recherche stratégique. Parmi les alternatives explorées figurent les matériaux à base d'étain (Sn^{2+}), de bismuth (Bi^{3+}) et d'antimoine (Sb^{3+}), qui présentent une toxicité réduite. Les pérovskites à base d'étain offrent des propriétés optoélectroniques proches de celles des pérovskites classiques, mais souffrent d'une instabilité chimique due à l'oxydation facile du Sn^{2+} en Sn^{4+}. Les composés à base de bismuth ou d'antimoine, quant à eux, se distinguent par leur grande stabilité environnementale, mais présentent généralement des bandes interdites larges et une mobilité de charges limitée, ce qui se traduit par des rendements relativement faibles. Malgré ces défis, les pérovskites sans plomb représentent une voie prometteuse vers des dispositifs photovoltaïques plus sûrs, durables et respectueux de l'environnement, notamment pour les applications sensibles telles que les dispositifs portables ou les intégrations architecturales [10].

Dans ce travail, nous avons choisi d'explorer trois matériaux pérovskites largement étudiés pour leur efficacité dans les cellules solaires : $MAPbI_3$ (méthylammonium plomb iodure), $FAPbI_3$ (formamidinium plomb iodure), et $CsPbI_3$ (césium plomb iodure). Le $MAPbI_3$ a été l'un des premiers matériaux utilisés dans les cellules solaires à pérovskite. Il présente une bonne absorption dans le spectre visible, une mobilité de charges correcte et une band gap d'environ 1,55 eV, proche de l'optimal pour la conversion photovoltaïque. Cependant, sa stabilité thermique et environnementale reste limitée, notamment en présence d'humidité. Le $FAPbI_3$, où l'ion méthylammonium est remplacé par le formamidinium (FA^+), offre une bande interdite légèrement plus faible (~1,48 eV), ce qui permet une meilleure absorption du spectre solaire et donc un rendement potentiel plus élevé. De plus, il présente une meilleure stabilité thermique que $MAPbI_3$, bien qu'il puisse cristalliser dans une phase non photoactive (phase jaune) à température ambiante, nécessitant des conditions de stabilisation particulières. Le $CsPbI_3$ est une pérovskite entièrement inorganique, ce qui lui confère une excellente stabilité thermique et une meilleure durabilité dans le temps. Sa bande interdite est autour de 1,73 eV, ce qui la rend particulièrement intéressante pour les structures en tandem (superposition de cellules). Néanmoins, $CsPbI_3$ est également sujette à une transition de phase vers une forme non pérovskite à température ambiante, ce qui impose des techniques de stabilisation structurale (par exemple, l'ajout d'additifs ou la réduction de taille des grains). En combinant ces trois matériaux, il est possible d'étudier l'influence du cation A sur la stabilité, la structure cristalline et les performances optoélectroniques de la cellule solaire, et ainsi optimiser la conception des dispositifs pour un meilleur compromis entre efficacité et stabilité [11].

Conclusion du Chapitre

Ce chapitre a permis de mieux comprendre les caractéristiques fondamentales des matériaux pérovskites, en particulier ceux utilisés dans les cellules solaires de nouvelle génération. Nous avons

d’abord exploré l’origine historique et la structure cristalline des pérovskites simples de type ABX_3, avant d’aborder leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles qui en font des candidats prometteurs pour les applications photovoltaïques. Ensuite, nous avons étudié les différentes architectures de cellules solaires à base de pérovskite, en mettant l’accent sur le rôle essentiel des couches de transport (ETL et HTL) dans l’extraction efficace des charges. L’attention a également été portée sur les défis environnementaux liés à la présence de plomb, ainsi que sur les alternatives sans plomb qui représentent une voie durable pour le développement futur. Enfin, le choix des trois matériaux $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ et $CsPbI_3$ comme absorbeurs dans cette étude reposent sur leur complémentarité en termes de stabilité, de bande interdite et de performance. Ce socle de connaissances servira de base pour la modélisation, la simulation et l’optimisation numérique des cellules dans les chapitre suivant.

Chapitre III

Résultat et Discussions

III.1. INTRODUCTION

L'un des principaux inconvénients qui freinent encore l'exploitation de l'énergie solaire photovoltaïque est le coût élevé des panneaux solaires. C'est pourquoi les laboratoires de recherche à travers le monde s'efforcent d'améliorer le rendement de conversion des cellules tout en réduisant leur coût. D'une part, cette réduction peut être obtenue en diminuant la quantité de matériau absorbant utilisé dans la cellule, ce qui nécessite que ce matériau possède un fort coefficient d'absorption et, par conséquent, un gap énergétique direct. Ces caractéristiques sont réunies dans les cellules solaires à base de pérovskite.

Pour relever ces défis qui freinent la commercialisation des PSC, nous avons utilisé, dans ce travail, le programme de simulation PTC Mathcad Prime 7.0.0.0. L'objectif principal de cette étude est d'utiliser différents ETLS avec d'autres HTMS et absorbeurs dans différentes épaisseurs de couches afin de proposer des PSC efficaces.

III.2. Importance de la simulation dans l'étude de (PCS)

La simulation constitue un outil fondamental dans l'analyse et l'optimisation des performances des cellules solaires, en particulier celles à base de pérovskite, reconnues pour leur rendement élevé et leur fabrication relativement simple. Étant donné que les expériences physiques peuvent être coûteuses et complexes, l'utilisation de logiciels scientifiques comme PTC Mathcad Prime 7.0.0.0 offre une méthode puissante pour analyser le comportement de la cellule de manière mathématique et théorique avant toute expérimentation réelle.

Dans cette simulation, nous modélisons les équation les équations décrivant le comportement de la cellule photovoltaïque, telles que les équations du courant, de la tension, ou encore les relations reliant les paramètres de performance (V_{OC}, J_{SC}, FF, PCE) aux propriétés physiques de la cellule, comme l'épaisseur des couches (pérovskite, HTL, ETL), les constantes des matériaux, ou la densité des défauts (N_t).

La densité des défauts (N_t) a été introduite comme paramètre influençant les performances de la cellule solaire, sans toutefois préciser son origine. En réalité, ces défauts correspondent à des irrégularités ou des imperfections présentes dans la structure cristalline du matériau pérovskite. Ils peuvent apparaître sous forme de lacunes (vacances), d'atomes interstitiels, d'antisites ou encore de désordres aux interfaces entre les différentes couches du dispositif, notamment entre la couche pérovskite et les couches de transport (ETL ou HTL). Ces défauts créent des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite du semi-conducteur, servant ainsi de centres de recombinaison non radiative pour les porteurs photogénérés. Cela engendre une diminution de la durée de vie des porteurs et, par

conséquent, une baisse du rendement global de la cellule. Les valeurs de N_t utilisées dans nos simulations sont basées sur des données issues de la littérature scientifique, et se situent généralement dans une plage comprise entre 10^{14} et 10^{17} cm^{-3} selon la qualité du matériau et la méthode de fabrication employée.

Grâce à PTC Mathcad Prime 7.0.0.0, il est possible d'étudier l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche de pérovskite et des couches de transport (HTL et ETL) sur la performance globale de la cellule, en insérant les valeurs dans les modèles mathématiques et en calculant précisément les résultats. Ce type de simulation permet également d'analyser des relations non linéaires entre les différentes variables, et de déterminer les points de fonctionnement optimaux permettant d'atteindre le meilleur rendement possible.

Cette approche est particulièrement utile dans les phases initiales de la recherche, où l'on peut tester rapidement de nombreux scénarios afin de guider efficacement les choix expérimentaux.

III.3. Méthodologie et but de travail

Le présent chapitre a pour objectif fondamental l'analyse, la simulation et l'optimisation des cellules solaires à base de pérovskite, en se basant sur des techniques numériques de modélisation. À travers une série d'étapes méthodiques, nous visons à mieux comprendre l'influence des paramètres structurels et des choix de matériaux sur les performances globales des dispositifs photovoltaïques.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet de la variation de l'épaisseur des principales couches actives de la cellule, à savoir la couche absorbante (pérovskite), la couche de transport des électrons (ETL) et la couche de transport des trous (HTL). Ces modifications permettront d'identifier des plages optimales pour maximiser la génération et la collecte des charges photogénérées tout en limitant les pertes par recombinaison.

Ensuite, une analyse comparative sera menée sur différents matériaux utilisés comme ETL, tels que TiO_2, ZnO, SnO_2 et CdS, afin de déterminer celui qui présente les meilleures compatibilités énergétiques avec les matériaux absorbants étudiés ($MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $CsPbI_3$). De la même manière, divers matériaux pour la couche HTL comme Spiro-OMeTAD, Cu_2O, CuO et PEDOT:PSS seront évalués afin de choisir celui qui assure la meilleure extraction des trous tout en garantissant une stabilité thermique et chimique satisfaisante.

Pour chaque configuration, les performances photovoltaïques seront évaluées à l'aide de paramètres clés : la tension en circuit ouvert (V_{OC}), la densité de courant de court-circuit (J_{SC}), le facteur de forme (FF), et le rendement de conversion (PCE). Ces valeurs seront représentées sous forme de courbes

(caractéristiques J-V), de tableaux comparatifs et d'analyses graphiques afin de visualiser clairement l'impact de chaque variation.

L'ultime étape de cette étude consistera à comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature scientifique. Cette confrontation permettra non seulement de valider les résultats de simulation, mais aussi de situer notre travail dans le contexte des recherches actuelles sur les cellules solaires à pérovskite. Grâce à cette démarche, nous serons en mesure de proposer pour chaque matériau absorbant une structure finale optimale en termes de rendement, de stabilité et de faisabilité technologique.

III.4. Description de la structure de base

Les pérovskites peuvent être représentées par une formule générale ABX_3, où A est un ion méthylammonium organique $MAPbI_3$ ($CH3NH3^{+2}$) ou un ion formamidinium (NH = CHNH3+) [4] ou Cs, B est un cation inorganique Pb2+ et X est un ion halogène, I. Les performances remarquables des pérovskites ABX_3 tridimensionnelles dans les cellules solaires sont dues à leur absorption lumineuse panchromatique dans tout le spectre visible et proche infrarouge, à leur faible énergie de liaison des excitons (~ 2 meV), à leur bande interdite directe, à leur grande longueur de diffusion et à leur grande mobilité des porteurs de charge, ce qui les favorise comme matériaux photovoltaïques (PV) idéaux. Le contrôle de la qualité du film de pérovskite par différentes méthodes peut diminuer la densité de défauts pour améliorer les paramètres photovoltaïques. Grâce à ces caractéristiques uniques, le rendement de conversion de puissance certifié (PCE) de 25,2 % a été signalé [5].

Dans notre étude, nous utiliserons Spiro-Ometad, CuO, Cu_2O comme HTL. Nous utiliserons également TiO_2, ZnO comme ETL, et aussi SnO_2 car il a montré une performance élevée comparable à celle de TiO_2 et ZnO dans une architecture plane, avec une V_{OC} de 1090 mV et un PCE de 20,3 % [6]. Cependant, ces PSC prometteuses souffrent encore de l'utilisation de petites molécules organiques basées sur Spiro-OMeTAD comme HTL. Ce Spiro-OMeTAD nécessite des dopants et des additifs tels que le sel hygroscopique LiTFSI et le t-BP, ce qui rend les cellules solaires pérovskites instables [7]. Les matériaux pérovskites que nous utiliserons comme absorbeurs sont $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ et $CsPbI_3$, avec de l'or (Au) et du FTO comme contact arrière et avant respectivement. La première étape consiste à essayer de trouver l'épaisseur appropriée pour les ETL en utilisant la configuration : FTO/TiO_2/absorbeurs/Spiro-Ometad/Au, où les absorbeurs sont $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ et $CsPbI_3$ chacun séparément. Ensuite, nous remplacerons TiO_2 par les ETL et Spiro-Ometad par les HTL pour trouver la configuration parfaite. La structure sera sous la forme suivante.

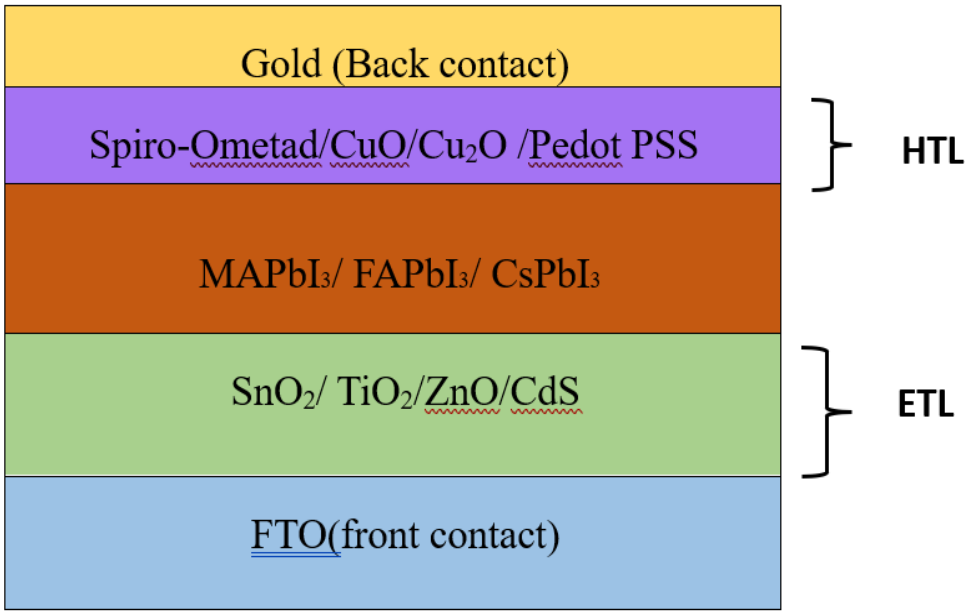


Figure III- 1:structure de la cellule solaire en pérovskite simulée utilisée dans la présente étude.

Voici les Paramètres de simulation de la cellule solaire en pérovskite ($MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $CsPbI_3$), Où ε_r est la constante diélectrique, E_g est le gap de bande, χ est l'affinité électronique, N_c est la densité de bande de conduction effective, N_v est la densité de bande de valence effective, μn est la mobilité des électrons et μp est la mobilité des trous, N_d est la concentration de donneurs tandis que N_a est la concentration d'accepteurs.

Tableau III-1:*Paramètre de Simulation de la Cellule*

Paramètre	$MAPbI_3$	$FAPbI_3$	$CsPbI_3$	TiO_2	Spiro-ometad
Epaisseur(nm)	800	800	800	100	100
E_g(eV)	1.5	1.51	1.694	3.2	3.06
X(eV)	3.93	4.0	3.93	4	2.4
ε_r	6	6.6	6	10	3
N_c ($1/cm^3$)	2.10^{18}	2.10^{18}	$1.1.10^{20}$	1.10^{21}	$2.8.10^{19}$
N_v ($1/cm^3$)	2.10^{19}	$2.9.10^{19}$	8.10^{19}	2.10^{20}	1.10^{19}
μn ($cm^2/V.s$)	10	2.7	25	1	0.0002
μp ($cm^2/V.s$)	10	1.8	25	0.006	0.0002
N_a ($1/cm^3$)	1.10^{17}	$1.3.10^{16}$	1.10^{15}	10^{17}	10^{18}
N_d ($1/cm^3$)	--------	$1.3.10^{16}$	-------	------	-------

III.5. Modèle de simulation

III.5.1. Programme PTC Mathcad Prime 7.0.0.0

PTC Mathcad Prime 7.0.0.0 est un logiciel de calcul technique puissant, largement utilisé par les ingénieurs et les scientifiques pour effectuer, documenter et partager des calculs mathématiques de manière intuitive et structurée. Il se distingue par la possibilité de combiner dans un même document des équations lisibles, du texte explicatif, des graphiques et des tableaux. PTC Mathcad Prime 7.0.0.0 permet de résoudre des équations mathématiques et symboliques complexes, de réaliser des simulations numériques et des visualisations graphiques, tout en intégrant automatiquement les unités physiques dans les calculs. Il est particulièrement adapté à la documentation claire et organisée des calculs techniques, ce qui facilite grandement la collaboration sur des projets. Ce logiciel trouve ses applications dans de nombreux domaines comme le génie électrique (circuits, systèmes photovoltaïques), le génie mécanique (dimensionnement, contraintes), le génie civil (structures, stabilité), les sciences des matériaux (modélisation, propriétés thermiques et optiques), ainsi que dans le secteur des énergies renouvelables (modélisation de panneaux solaires, batteries), et d'autres domaines tels que l'aéronautique, l'automobile ou encore la chimie. Parmi ses avantages notables, on peut citer une interface intuitive permettant d'écrire les équations comme sur papier, une gestion automatique des unités assurant la cohérence des résultats, une documentation claire combinant texte, formules et graphiques, l'absence de besoin en programmation contrairement à des logiciels comme MATLAB ou Python, ainsi qu'une intégration fluide avec Excel et les logiciels de CAO pour exploiter des données externes. PTC Mathcad Prime 7.0.0.0 prend également en charge aussi bien les calculs symboliques que numériques, ce qui en fait un outil polyvalent et accessible pour une grande variété de besoins en ingénierie et en science appliquée.

III.5.2. Les modèle de calcule

Dans le cadre de cette étude, plusieurs équations ont été utilisées afin de modéliser le comportement électrique des cellules solaires à base de pérovskite. Ces relations mathématiques permettent de quantifier les phénomènes physiques tels que la génération de porteurs de charge, leur transport. Les équations présentées ci-dessous constituent ainsi la base théorique des simulations effectuées et sont indispensables pour l'évaluation des performances des dispositifs étudiés.

Temps de vie des porteurs (τ)

$$\tau_{n,p} = \frac{1}{\sigma_{n,p} \cdot V_{th} \cdot N_t} \quad (4$$

$\tau_{n,p}$: Temps de vie des électrons (n) ou des trous (p).

$\sigma_{n,p}$: Section efficace de capture des électrons ou des trous.

V_{th}: Vitesse thermique des porteurs.

N_t: Densité des pièges dans le matériau.

Decalage de bande de conduction

$$\Delta E_c = \chi_{ETL} - \chi_{ABS} \quad (5$$

χ_{ETL} : Affinité électronique de la couche de transport d'électrons (ETL).

χ_{Abs} : Affinité électronique de la couche d'absorption (Abs).

Decalage de bande de valence

$$\Delta E_V = (\chi_{HTL} - E_{g_{HTL}}) - (\chi_{ABS} + E_{g_{ABS}}) \quad (6$$

ΔE_v : Décalage de la bande de valence entre deux couches.

E_g: Énergie de la bande interdite du matériau.

χ_{HTL} : Affinité électronique de la couche de transport de trous (HTL).

Calculation of Photogenerated Current

$$n_i = \sqrt{N_c \cdot N_v} \cdot e^{\frac{-E_g \cdot q}{2 \cdot K_B \cdot T}} \quad (7$$

n_i : Concentration des porteurs photogénérés dans la couche d'absorption.

N_c,N_v: Densité d'états dans les bandes de conduction et de valence de la couche absorbante

q : Charge de l'électron.

k_B: Constante de Boltzmann.

T : Température absolue.

potentiel de diffusion

$$V_{bi} = \frac{\Delta E_c - \Delta E_V}{2} + K \cdot T \cdot \ln\left(\frac{N_a \cdot N_d}{n_{i,p} \cdot n_{i,n}}\right) + \frac{K \cdot T}{2} \cdot \ln\left(\frac{N_{c,p} \cdot N_{V,p}}{N_{c,n} \cdot N_{v,n}}\right) \quad (8$$

V_{bi}: Potentiel de diffusion (ou potentiel de barrière).

N_a,N_d : Concentrations des dopants (accepteurs et donneurs).

n_i: Concentration intrinsèque des porteurs.

Coefficient de reflexion

$$R_f = \frac{(1 - \sqrt{\varepsilon_r})^2}{(1 + \sqrt{\varepsilon_r})^2} \quad (9$$

R_f : Coefficient de réflexion.

ε_r: Constante diélectrique relative (permittivité relative).

Coefficient de diffusion

$$D_n = \mu \cdot \frac{K_B \cdot T}{q} \quad (10$$

D_n : Coefficient de diffusion des électrons.

μ : Mobilité des porteurs.

Epaisseures de la zone de charge d'espace (couche ETL)

$$W_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot N_{a_{ABS}} \cdot \varepsilon_{ETL} \cdot \varepsilon_{ABS} \cdot V_{bi}}{q \cdot N_{d_{ETL}} \cdot (N_{d_{ETL}} \cdot \varepsilon_{ETL} + \varepsilon_{ABS} \cdot N_{a_{ABS}})}} \quad (11$$

ε: Permittivité électrique du matériau.

V_{bi}: Potentiel de barrière intrinsèque.

Epaisseures de la zone de charge d'espace (couche Absorbante)

$$W_2 = \sqrt{\frac{2 \cdot N_{d_{ETL}} \cdot \varepsilon_{ETL} \cdot \varepsilon_{ABS} \cdot V_{bi}}{q \cdot N_{a_{ABS}} \cdot (N_{d_{ETL}} \cdot \varepsilon_{ETL} + \varepsilon_{ABS} \cdot N_{a_{ABS}})}} \quad (12$$

Epaisseures de la zone de charge d'espace (Totale)

$W=W_1+W_2$ (13

Densité de courant d'obscurité (J_0)

$$J_0 = \frac{q \cdot n_{i_{ABS}} \cdot W_1}{\tau_{n_{ABS}} \cdot N_t} \cdot \frac{q \cdot n_{i_{ETL}} \cdot W_1}{\tau_{n_{ETL}}} \quad (14$$

$\tau n_{(ABS)}$, $\tau n_{(ETL)}$:Durée de vie des porteurs de charge dans la couche absorbante et la couche ETL

Courbe courant-tension (J)

$$J(V) = J_{ph} - J_0 \cdot \left(e^{\frac{q \cdot (V - JR_S)}{2KT}} - 1 \right) \quad (15$$

J(V) : Densité de courant.

J_{ph} : Courant photogénéré.

R_S : Résistance série.

Tension en circuit ouvert (V_{OC})

$$V_{OC} = \frac{n \cdot k_B \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{J_{SC}}{J_0} \right) \quad (16$$

V_{OC} : Tension en circuit ouvert.

J_{SC}: Densité de courant de court-circuit.

Facteur de remplissage (FF)

$$FF = \frac{J_{\max} \cdot V_{\max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (17$$

Efficacité de conversion (PCE)

$$PCE = \frac{J_{\max} \cdot V_{\max}}{P_{inc}} \quad (18$$

Pinc : puissance incidente de la lumière.

III.6. impact de la variation de l'épaisseurs des couche (ETL,HTL,Absorbante)

Avant de procéder à l'étude détaillée et à l'optimisation des structures, il convient d'évaluer les performances initiales des cellules solaires telles que définies dans leur état de base. Le tableau ci-dessous résume les principaux paramètres électriques obtenus par simulation pour trois cellules distinctes, chacune utilisant un matériau absorbant différent : $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ et $CsPbI_3$. Ces résultats initiaux serviront de référence pour l'ensemble des comparaisons et des optimisations qui suivront.

Tableau III- 2:Paramètres de performance des cellules solaires dans leur configuration initiale

	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	P_{max} (mW/cm²)
TiO_2/$MAPbI_3$/ Spiro-Ometad	20.89	1.15	77.56	19.08	0.018
TiO_2/$FAPbI_3$/ Spiro-Ometad	21.22	1.21	78.07	20.06	0.020
TiO_2/$CsPbI_3$/ Spiro-Ometad	17.51	1.12	77.52	15.92	0.015

Comme le montrent les résultats ci-dessus, bien que les performances initiales soient acceptables, elles restent en deçà des rendements optimaux attendus pour ce type de cellules. Il devient donc nécessaire d'envisager des stratégies d'amélioration afin d'optimiser les paramètres influents et d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs.

III.6.1 impact de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante $MAPbI_3$

Afin de mieux comprendre l'impact des paramètres physiques internes sur les performances électriques de la cellule solaire, plusieurs simulations ont été effectuées en faisant varier un paramètre donné, tout en maintenant les autres constantes.

Les graphe III-3- represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $MAPbI_3$

Lorsque l'epaisseur de celui-ci varie de 200 nm à 2 µm .

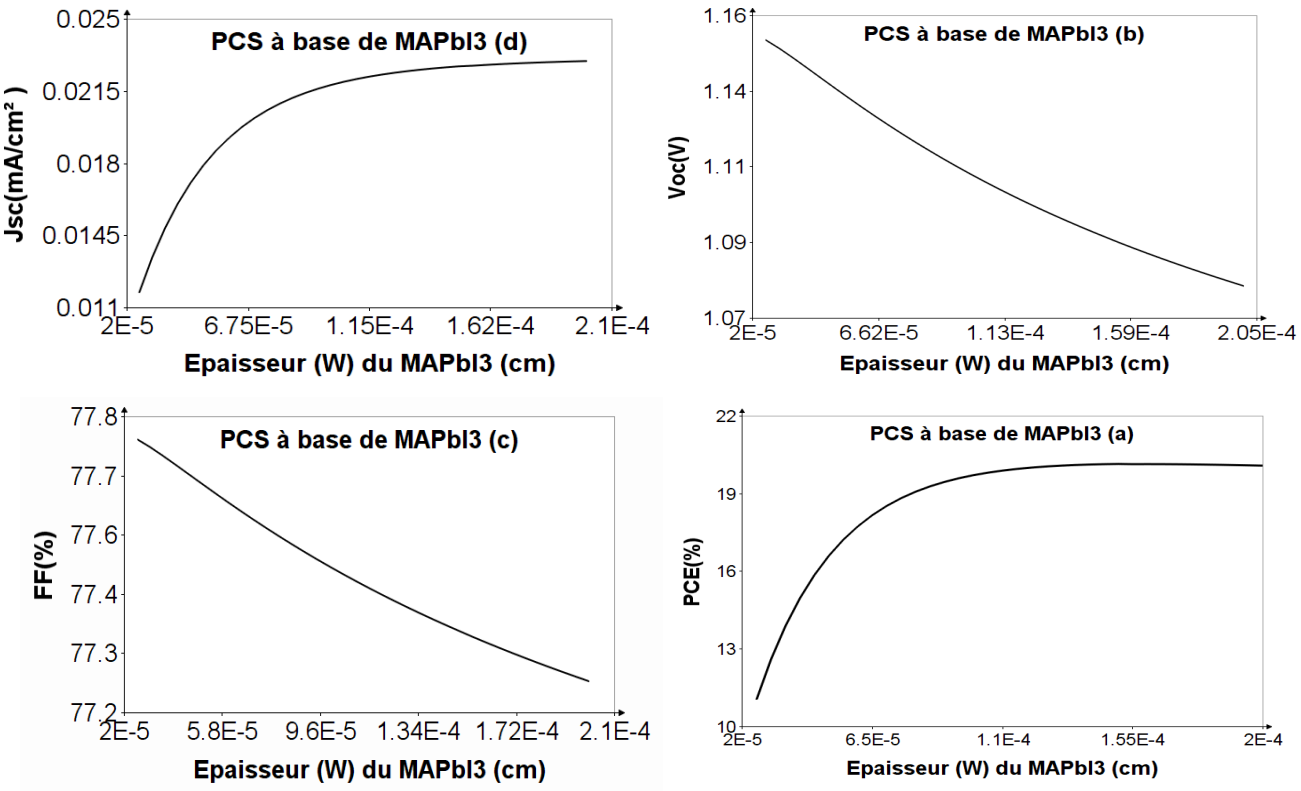


Figure III- 2: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de l'èpesseur de celle-ci

Le graphe (III-2-a) montre que le courant de court-circuit (J_{SC}) augmente rapidement de 11.75 mA/cm² à 20.89 mA/cm² lorsque l'épaisseur de $MAPbI_3$ varie de 200 nm à 800 nm. Au-delà de cette valeur, c'est-à-dire entre 800 nm et 1500 nm et plus, on observe que le J_{SC} continue d'augmenter mais de manière plus lente, atteignant 22.93 mA/cm². Parallèlement, le graphe (III-2-b) révèle que la tension en circuit ouvert (V_{OC}) diminue progressivement de 1.152 V à 1.079 V lorsque l'épaisseur augmente de 200 nm à 2 µm. En ce qui concerne le facteur de remplissage (FF), le graphe (III-2-c) indique une légère diminution, passant de 77.75 % à 77.26 % pour des épaisseurs allant de 250 nm à 2 µm. Enfin, selon ce même graphe, le rendement de conversion (PCE) s'améliore de façon significative de 11 % à 19 % entre 200 nm et 800 nm, puis continue à croître plus lentement, atteignant 20.14 % à 2000 nm.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche de $MAPbI_3$ améliore l'absorption de la lumière, ce qui entraîne une augmentation de J_{SC} et, initialement, de PCE. Cependant, cela provoque également une diminution de V_{OC} et FF en raison de la hausse des recombinaisons et des pertes de charges. Il est donc essentiel de trouver un équilibre optimal pour obtenir les meilleures performances de la cellule.

A partir de ces observation on remarque que la plage optimale de l'epaisseur varie entre (1µm à 2 µm)

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de 1,3 µm.

III.6.2 impact de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante $FAPbI_3$

De la même manière, on observe l'effet de la variation de l'épaisseur de $FAPbI_3$ sur les performances de la cellule.

Les graphes III-3- represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $FAPbI_3$

Lorsque l'epaisseur de celui-ci varie de 200 nm à 2 µm

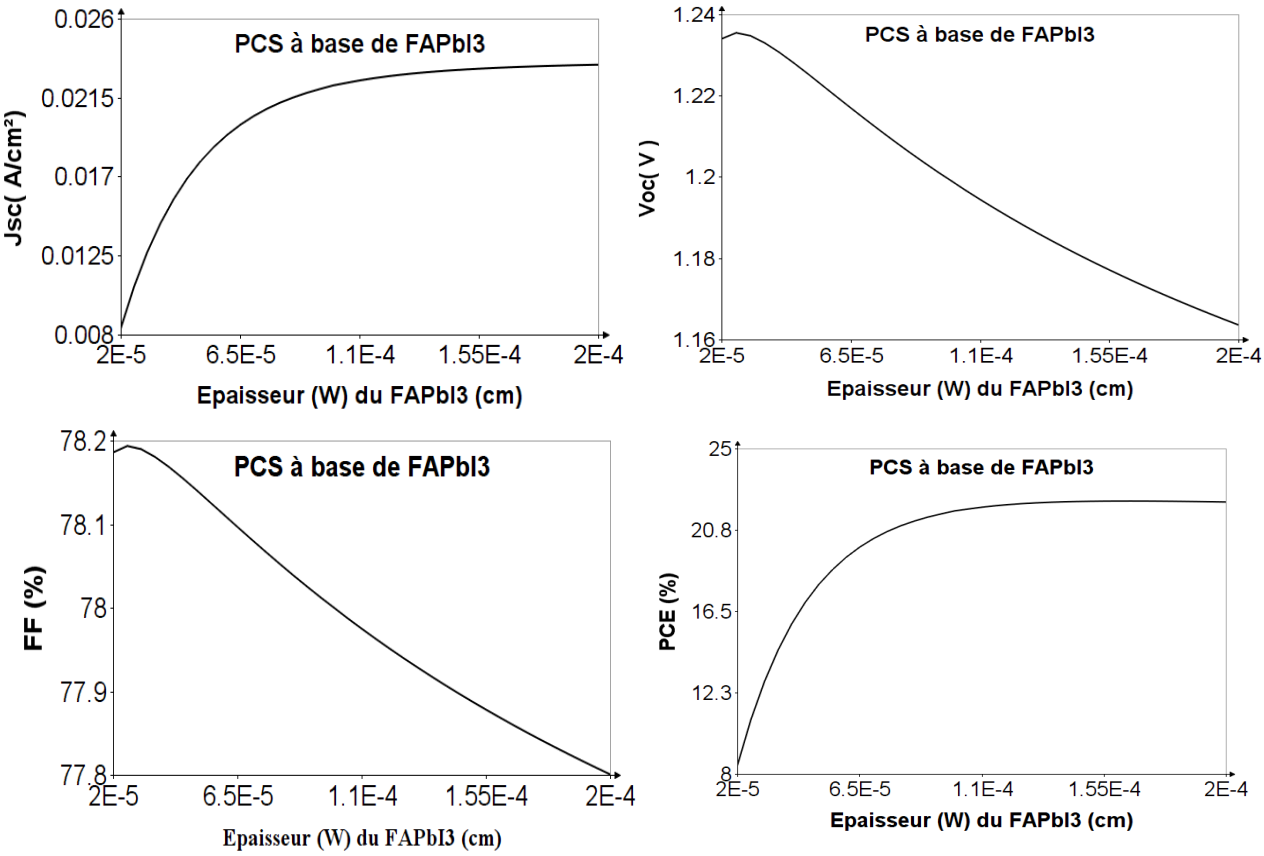


Figure III- 3: Performance de la PCS à base de FAPbI3 en fonction de l'èpesseur de celle-ci

Le graphe (III-3-a) montre que le courant de court-circuit (J_{SC}) augmente rapidement de 8.36 mA/cm² à 21.21 mA/cm² lorsque l'épaisseur de $FAPbI_3$ varie de 200 nm à 800 nm. Au-delà de cette valeur, c'est-à-dire entre 800 nm et 1500 nm et plus, on constate que le J_{SC} continue de croître mais à un rythme plus lent, atteignant 23.3 mA/cm². En parallèle, le graphe (III-3-b) indique que la tension en circuit ouvert (V_{OC}) diminue de manière continue, passant de 1.230 V à 1.163 V lorsque l'épaisseur augmente de 200 nm à 2 µm. Concernant le facteur de remplissage (FF), le graphe (III-3-c) révèle une baisse modérée de 78.21 % à 77.82 % pour des épaisseurs comprises entre 250 nm et 2 µm. Enfin, selon le graphe (III-3-d), le rendement de conversion (PCE) s'améliore rapidement de 11 % à 20 %

lorsque l'épaisseur varie de 200 nm à 800 nm, puis continue à progresser de manière plus modérée jusqu'à atteindre 22 % pour une épaisseur de 1500 nm.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche de $FAPbI_3$ améliore l'absorption de la lumière, ce qui entraîne une augmentation de J_{SC} et, initialement, de PCE. Cependant, cela provoque également une diminution de V_{OC} et FF en raison de la hausse des recombinaisons et des pertes de charges. Il est donc essentiel de trouver un équilibre optimal pour obtenir les meilleures performances de la cellule.

A partir de ces observation on remarque que la plage optimale de l'epaisseur varie entre (1µm à 2 µm)

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de 1,5 µm.

III.6.3 Impact de la densité de defaut sur la cellule a base de $MAPbI_3$

Les graphes III-4 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $MAPbI_3$

Lorsque la densité de defaut de celui-ci varie de 1.10^{12} cm^{-3} à 1.10^{20} cm^{-3} .

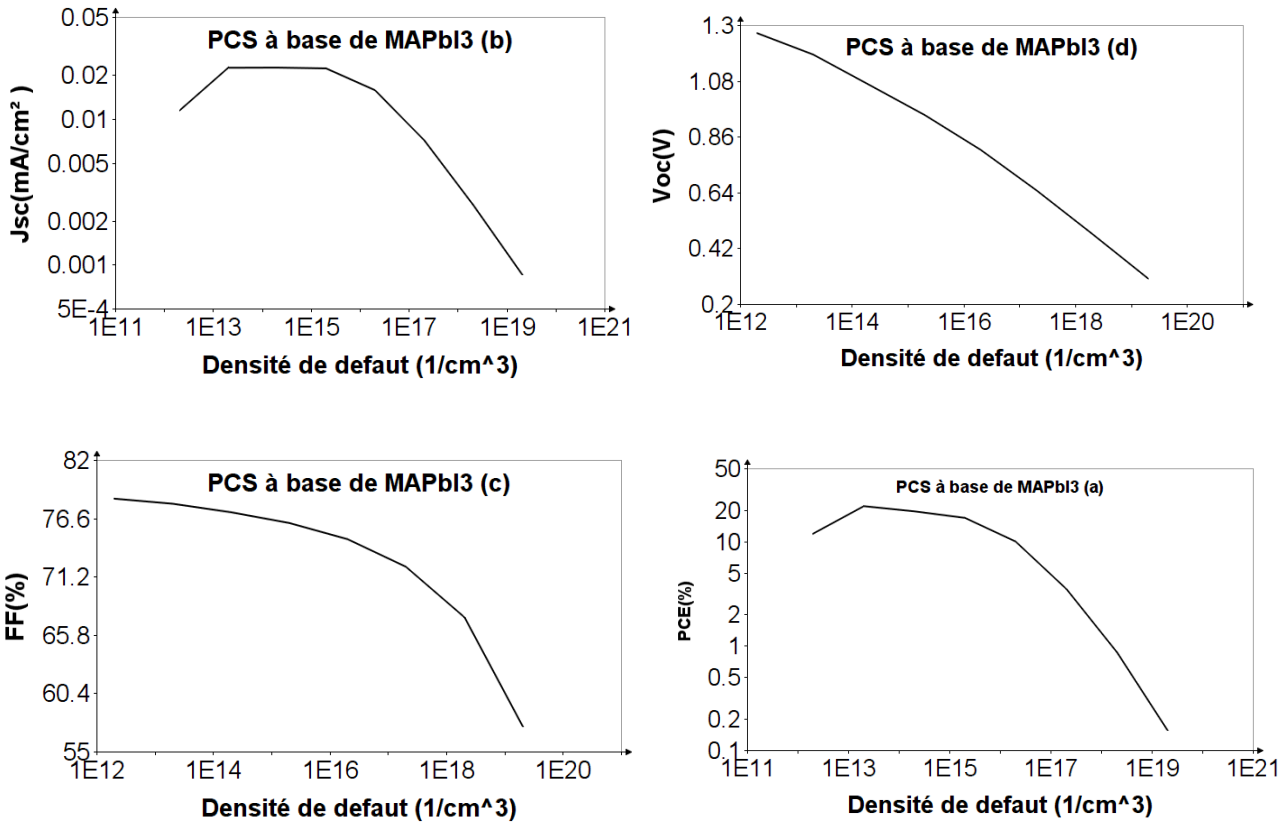


Figure III- 4: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de la fonction de defaut

Le graphe (III-4-a) révèle que le courant de court-circuit (J_{SC}) augmente de 11.36 mA/cm² à 22.19 mA/cm² lorsque la densité de dopage N_t varie de 1.10^{12} cm^{-3} à 2.10^{15} cm^{-3}. Au-delà de cette valeur, on remarque que le J_{SC} diminue progressivement, passant de 22.19 mA/cm² à 0.86 mA/cm². En parallèle, le graphe (III-4-b) montre que la tension en circuit ouvert (V_{OC}) diminue fortement de

1.27 V à 0.30 V lorsque Nt varie de 2.10^{12} cm^{-3} à 2.10^{20} cm^{-3}. Pour ce qui est du facteur de remplissage (FF), le graphe (III-4-c) indique une baisse lente de 78.41 % à 76.16 % lorsque N_t évolue de 2.10^{12} cm^{-3} à 2.10^{15} cm^{-3}, puis une chute plus rapide à partir de cette valeur, atteignant 57.34 %. Enfin, selon le graphe(III-4-d), le rendement (PCE) augmente initialement de 11.86 % à 21.70 % lorsque N_t passe de 2.10^{12} cm^{-3} à 2.10^{20} cm^{-3} .Entre 2.10^{13} cm^{-3} et 2.10^{15} cm^{-3}, le rendement diminue lentement jusqu'à16.75 %,puis chute brusquement au-delà de 2.10^{15} cm^{-3}, atteignant seulement 0.15 %.

L'augmentation de la densité de dopage N_t dans la couche absorbante « $MAPbI_3$ » introduit des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite, ce qui favorise les recombinaisons non radiatives. En conséquence, on observe une diminution marquée de tous les paramètres de performance photovoltaïque. Cette dégradation s'explique par la réduction de la durée de vie des porteurs de charge, la détérioration de leur collecte, ainsi que l'augmentation des pertes énergétiques dans le dispositif.

Par conséquence nous choisissons la densité de defaut optimale de 1.10^{13} pour le $MAPbI_3$.

III.6.4 Impact de la densité de defaut sur la cellule a base de $FAPbI_3$

De la même manière, on observe l'effet de la variation de la densité de defaut de $FAPbI_3$ sur les performances de la cellule.

Les graphes III-5 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $FAPbI_3$ lorsque la densité de defaut de celui-ci varie de 1.10^{12} cm^{-3} à 1.10^{20} cm^{-3} .

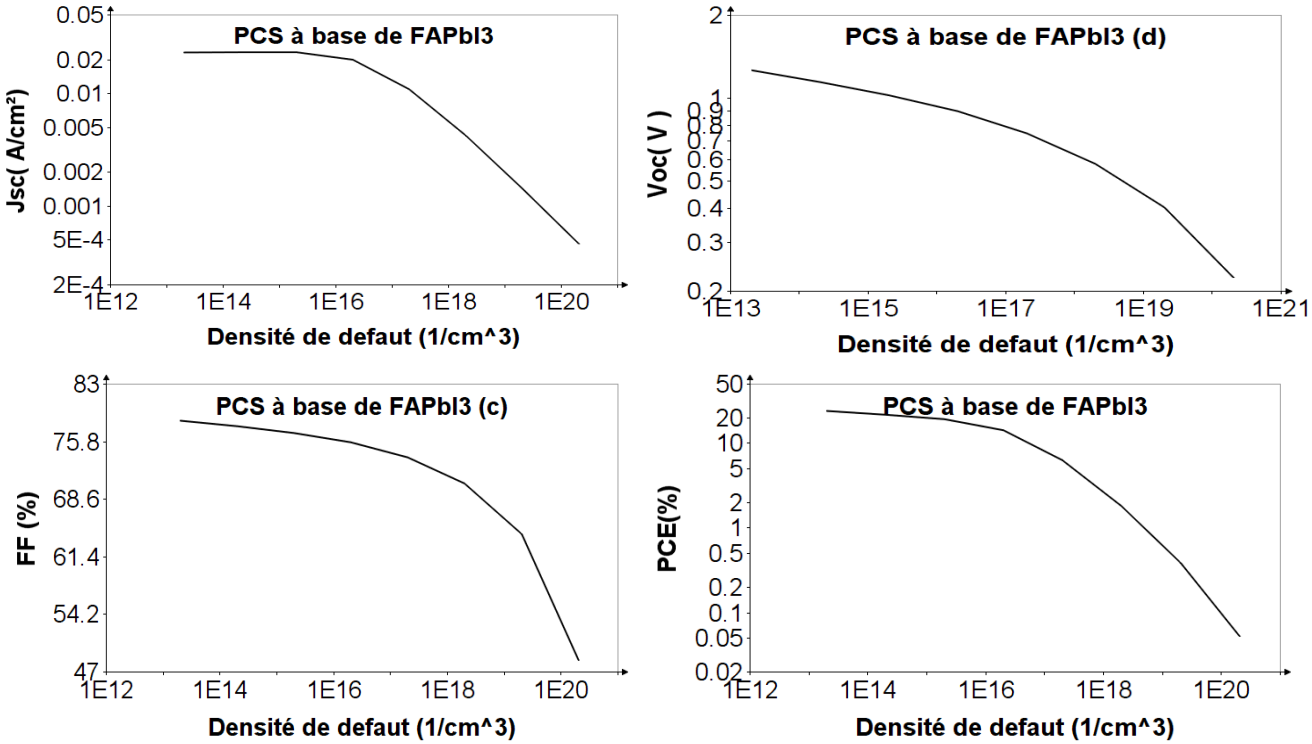


Figure III- 5: Performance de la PCS à base de FAPbI3 en fonction de la densité de defaut

Le graphe (III-5-a) révèle que le courant de court-circuit (J_{SC}) reste presque constant lorsque la densité de dopage N_t varie de 1.10^{12} cm^{-3} à 2.10^{16} cm^{-3}. Au-delà de cette valeur, on observe une diminution progressive du J_{SC}, passant de 19.84 mA/cm² à seulement 0.46 mA/cm². En parallèle, le graphe (III-5-b) montre que la tension en circuit ouvert (V_{OC}) diminue fortement de 1.26 V à 0.22 V lorsque N_t varie de 2.10^{12} à 2.10^{20} cm^{-3}. Pour ce qui est du facteur de remplissage (FF), celui-ci diminue lentement de 78.37 % à 75.67 % entre 2.10^{12} et 2.10^{16} cm^{-3}, puis chute plus rapidement au-delà de cette densité, atteignant 48.45 %. Enfin, selon le graphe (III-5-d), le rendement de conversion (PCE) baisse progressivement de 23.85 % à 14.10 % entre 2.10^{12} et 2.10^{16} cm^{-3}, avant de chuter brutalement jusqu'à 0.05 % lorsque N_t atteint 2.10^{20} cm^{-3}.

L'augmentation de la densité de dopage N_t dans la couche absorbante « $FAPbI_3$ » introduit des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite, ce qui favorise les recombinaisons non radiatives. En conséquence, on observe une diminution marquée de tous les paramètres de performance photovoltaïque. Cette dégradation s'explique par la réduction de la durée de vie des porteurs de charge, la détérioration de leur collecte, ainsi que l'augmentation des pertes énergétiques dans le dispositif.

Sur la base des graphiques précédents, nous choisissons la densité de defaut optimale de 1.10^{13} pour le $FAPbI_3$.

III.6.5 Impact de l'épaisseur du ETL (TiO_2) sur la cellule a base de $MAPbI_3$

Dans cette étape, l'épaisseur de la couche absorbante ainsi que la densité des états pièges (N_t) sont maintenues constantes aux valeurs optimisées précédemment. L'analyse porte alors sur l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche ETL (TiO_2) sur les performances de la cellule solaire

Les graphes III-6 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $MAPbI_3$

Lorsque l'epaisseur de ETL « TiO_2 » varie de 30 nm à 500 nm

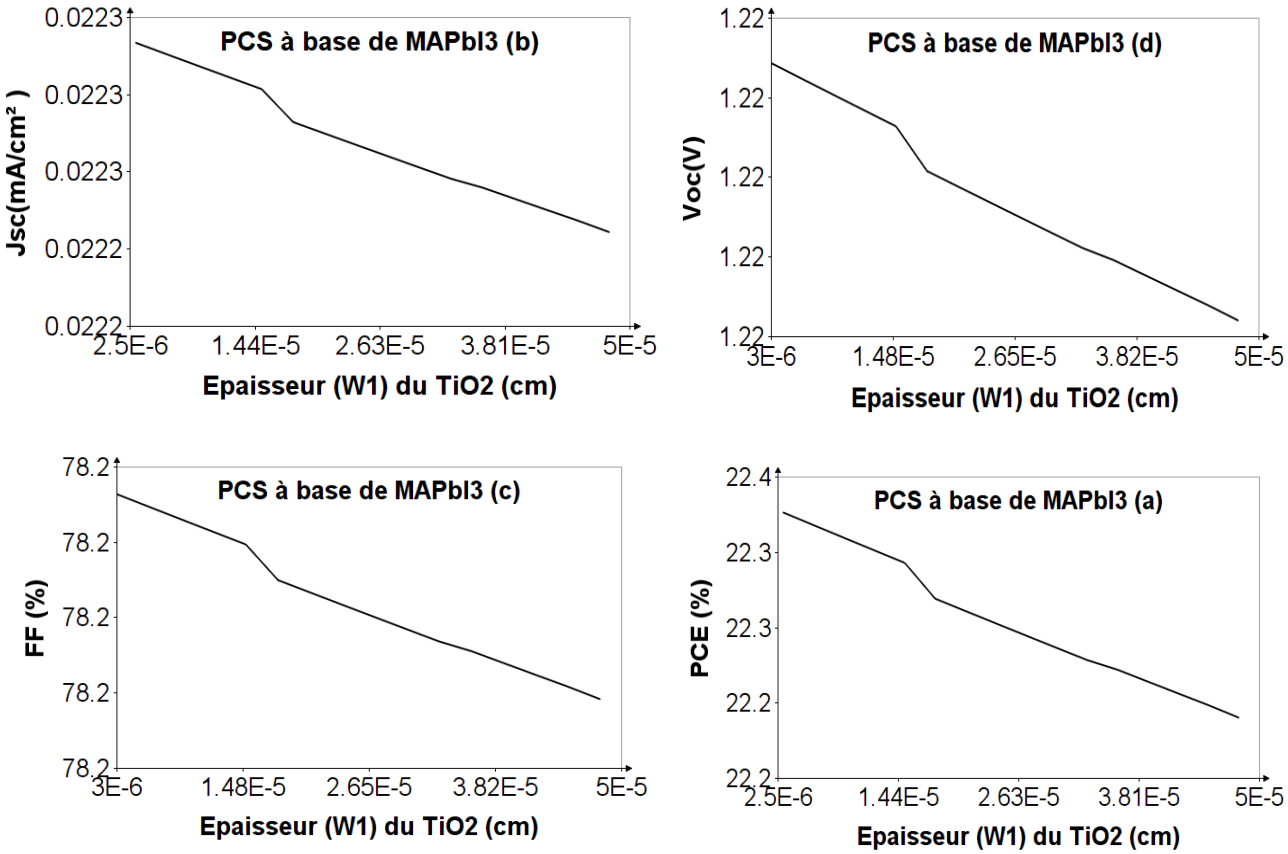


Figure III- 6: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de l'epaisseur de ETL « TiO_2 »

le graphe (III-6-a) indique que le courant de court-circuit (J_{SC}) diminue légèrement, passant de 22.55 mA/cm² à 22.50 mA/cm². De même, le graphe (III-6-b) montre une très faible baisse de la tension en circuit ouvert (V_{OC}), de 1.2956 V à 1.2955 V. Cette tendance se poursuit avec le facteur de remplissage (FF), qui diminue de 78.5533 % à 78.5526 % selon le graphe (III-6-c). Enfin, le rendement global (PCE), d'après le graphe (III-6-d), passe de 24.09 % à 24.03 %, confirmant un impact modéré mais mesurable sur les performances.

Lorsque W_{ETL} augmente ,l'absorption parasite augmente aussi causant la diminution des performances de la cellule.

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de TiO_2 à 30 nm.

III.6.6 Impact de l'épaisseur du ETL (TiO_2) sur la cellule a base de $FAPbI_3$

De la même manière, on observe l'effet de la variation l'épaisseur du couche ETL sur les performances de la cellule.

Les graphes III-7 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $FAPbI_3$

Lorsque l'epaisseur de ETL « TiO_2 » varie de 30 nm à 500 nm .

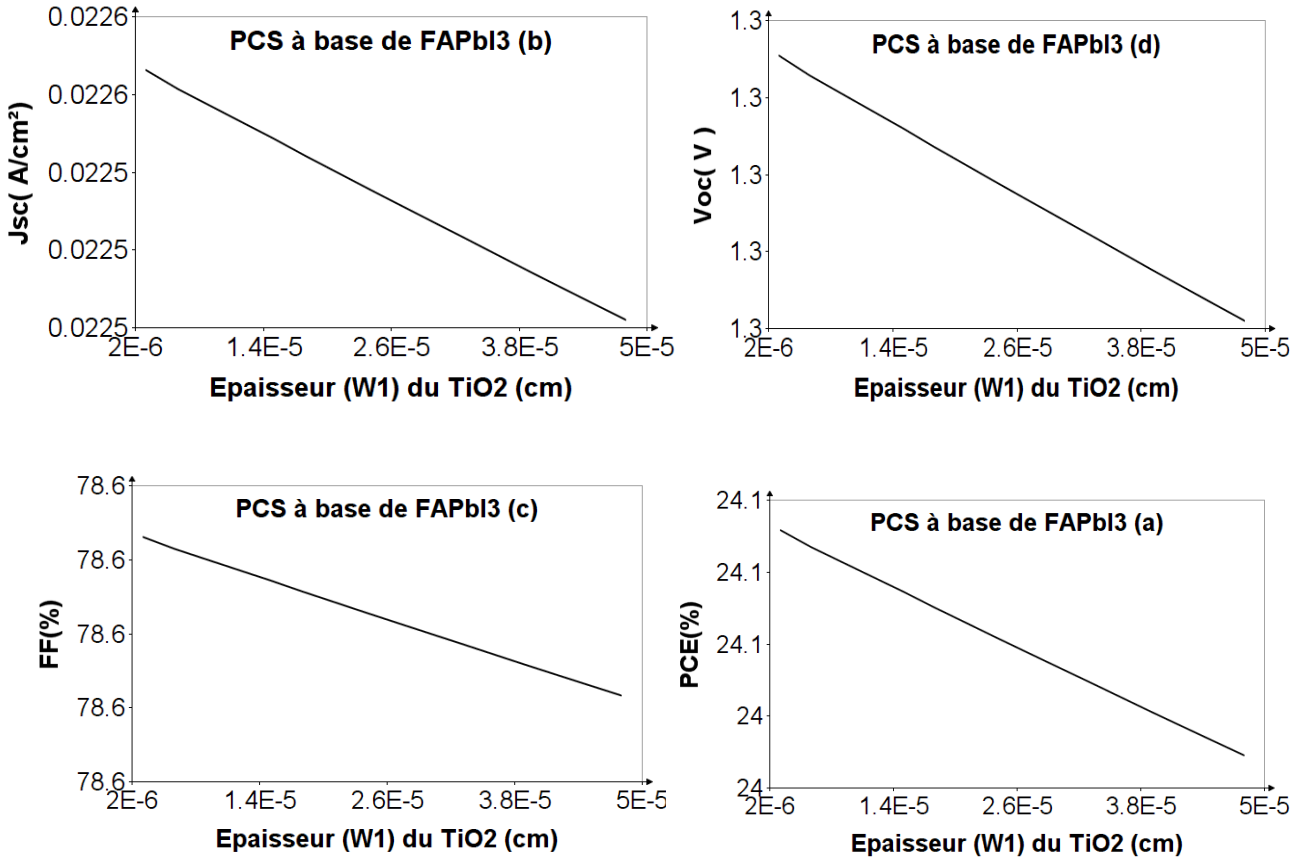


Figure III- 7: Performance de la PCS à base de FAPbI3 en fonction de l'epaisseur de ETL « TiO_2 »

Les courbes du graphe (III-7) montrent une légère diminution des performances de la cellule solaire suite à la variation du paramètre étudié. En effet, selon le graphe (III-7-a), le courant de court-circuit (J_{SC}) passe de 22.33 mA/cm² à 22.222 mA/cm². Le graphe (III-7-b) révèle également une baisse très faible de la tension en circuit ouvert (V_{OC}), allant de 1.2196 V à 1.2194 V. Parallèlement, le facteur de remplissage (FF) diminue légèrement, de 78.152 % à 78.150 % selon le graphe (III-7-c). Enfin, d'après le graphe (III-7-d), le rendement global (PCE) diminue de 22.32 % à 22.22 %, indiquant un effet modéré sur la performance globale de la cellule.

Lorsque W_{ETL} augmente ,l'absorption parasite augmente aussi, causant la diminution des performances de la cellule.

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de TiO_2 à 50 nm.

III.6.7 Impact de l'épaisseur du HTL (Spiro-Ometad) sur la cellule a base de $MAPbI_3$

À ce stade, toutes les propriétés précédemment optimisées sont conservées constantes, y compris l'épaisseur de l'absorbeur, la densité des pièges (N_t) ainsi que celle de l'ETL. L'analyse se concentre désormais sur l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche de transport des trous (HTL), afin de

déterminer son influence sur les performances globales de la cellule solaire et d'identifier l'épaisseur optimale.

Les graphes III-8 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $MAPbI_3$ Lorsque l'epaisseur de HTL « Spiro-Ometad » varie de 100 nm à 500 nm

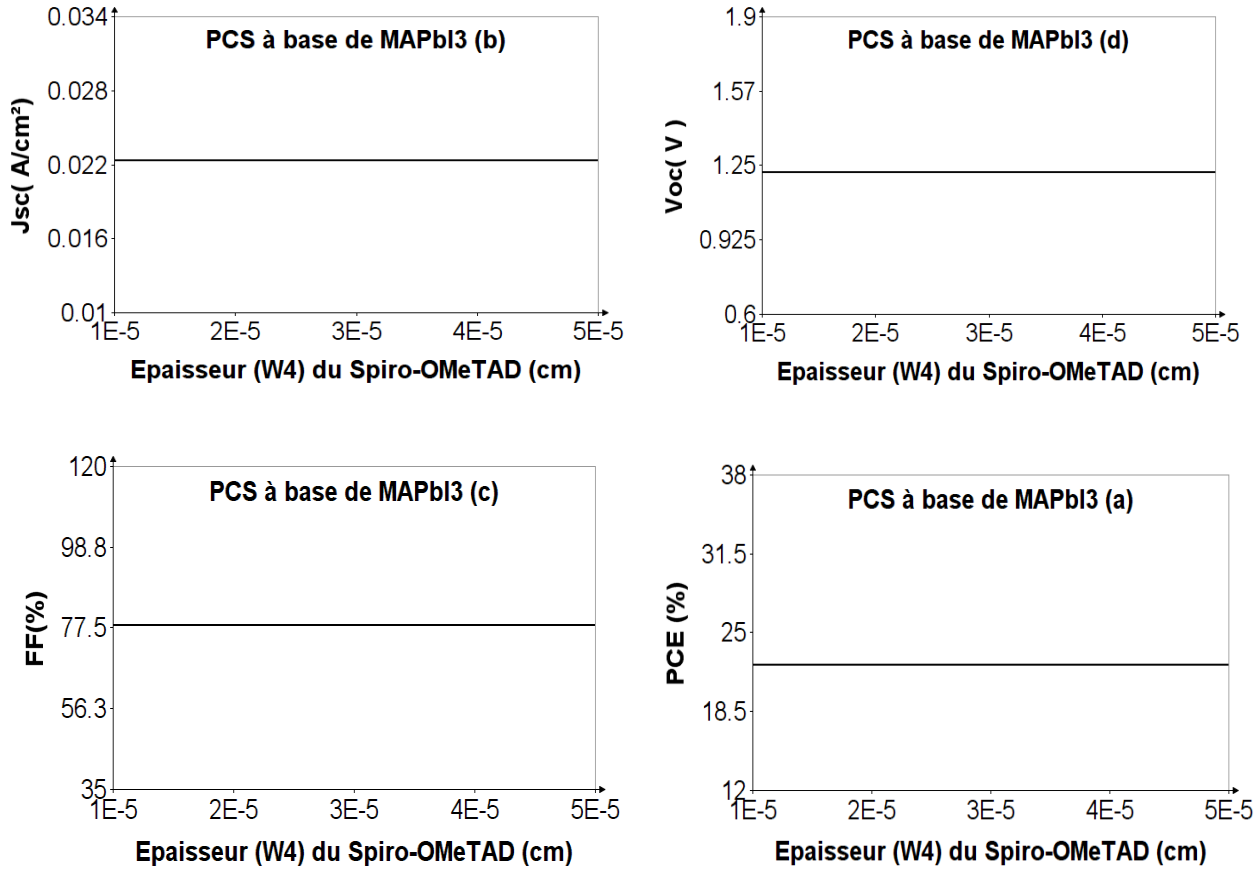


Figure III- 8: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de l'epaisseur du HTL « Spiro-Ometad »

La figure (III-8-) indique que les performances de la cellule restent constantes malgré l'augmentation de l'épaisseur du Spiro-Ometad.

la cellule solaire présente une stabilité remarquable dans toutes ses performances photovoltaïques, même avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche HTL. Ce comportement s'explique par plusieurs facteurs clés, notamment la capacité efficace de transport des trous grâce à la structure moléculaire du Spiro-OMeTAD et à sa conductivité élevée après dopage, ce qui permet une collecte efficace des charges sans être affectée significativement par l'épaisseur. De plus, l'alignement énergétique optimal entre le Spiro-OMeTAD et la couche de pérovskite contribue à réduire les pertes de tension et à maintenir une bonne efficacité de collecte. Cette matière se distingue également par une bonne stabilité thermique et chimique dans les plages d'épaisseur testées, ce qui limite la dégradation des performances et assure une efficacité durable de la cellule.

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de Spiro-Ometad à 100 nm.

III.6.8 Impact de l'épaisseur du HTL (Spiro-Ometad) sur la cellule a base de $FAPbI_3$

De la même manière, on observe l'effet de la variation l'épaisseur du couche HTL sur les performances de la cellule.

Les graphes III-9 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $FAPbI_3$ Lorsque l'epaisseur de HTL « Spiro-Ometad » varie de 100 nm à 500 nm.

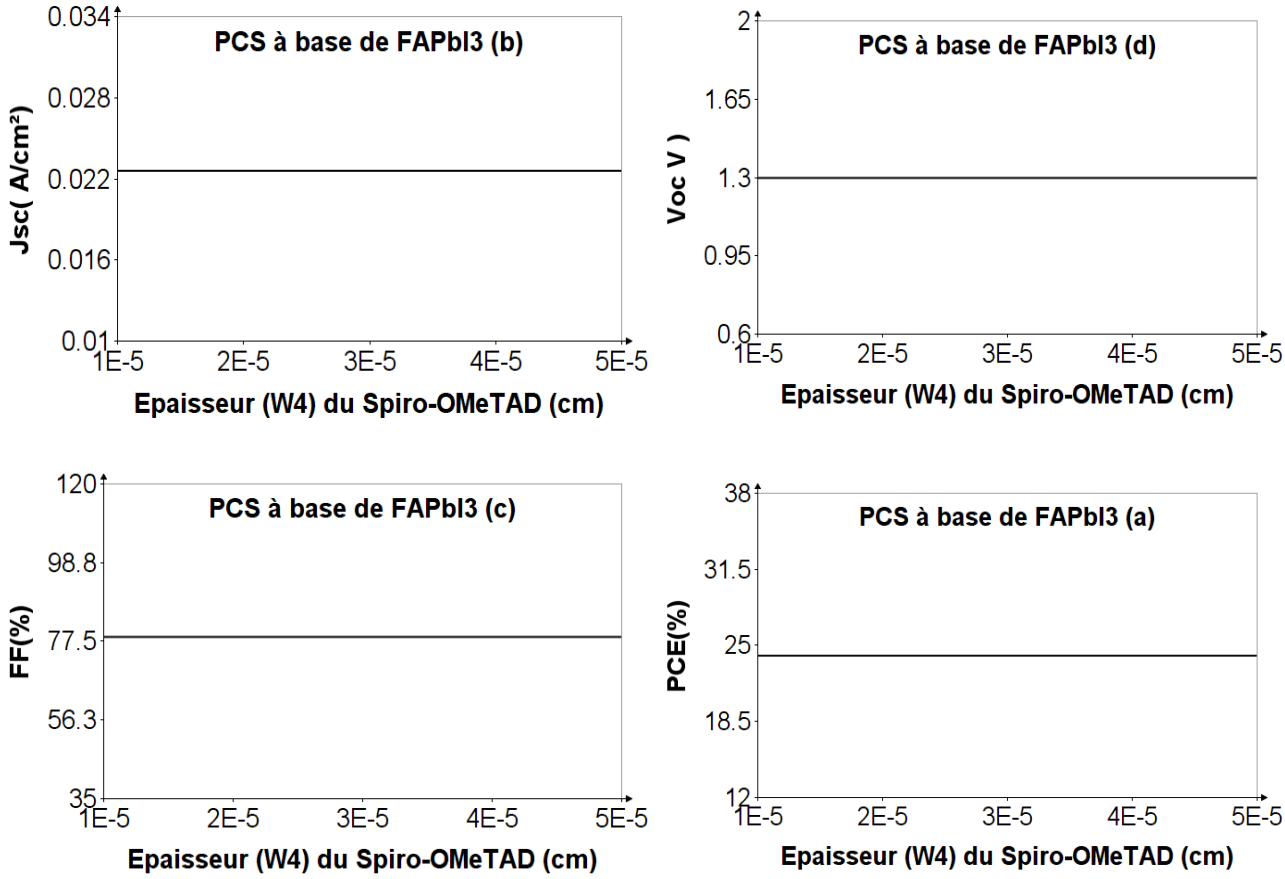


Figure III- 9: Performance de la PCS à base de FAPbI3 en fonction de l'epaisseur du HTL « Spiro-Ometad »

La figure (III-9) indique que les performances de la cellule restent constantes malgré l'augmentation de l'épaisseur du Spiro-Ometad.

La cellule photovoltaïque affiche une constance impressionnante de ses performances, même avec une épaisseur accrue de la couche de transport de trous (HTL). Cette stabilité est en grande partie due au transport efficace des charges, rendu possible par la structure moléculaire particulière du Spiro-OMeTAD et sa conductivité élevée après dopage, permettant une collecte de charges efficace quelle que soit l'épaisseur. De plus, l'alignement parfait des niveaux d'énergie entre le Spiro-OMeTAD et la

couche de pérovskite réduit les pertes de tension tout en maintenant un rendement élevé. Ces caractéristiques complémentaires font du Spiro-OMeTAD un choix de choix pour les cellules solaires optimisant le rendement et la stabilité à long terme.

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de Spiro-Ometad à 100 nm.

III.6.9 impact de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante $CsPbI_3$

Après avoir étudié les performances des cellules solaires utilisant $MAPbI_3$ et $FAPbI_3$ comme couches absorbantes, deux pérovskites hybrides organo-inorganiques caractérisées par leur bonne efficacité mais une stabilité limitée, l'attention est désormais portée sur le matériau $CsPbI_3$, une pérovskite entièrement inorganique. Ce dernier se distingue par une meilleure stabilité thermique et chimique, ce qui en fait un candidat prometteur pour des dispositifs plus durables. Dans cette partie, toutes les propriétés optimisées précédemment sont conservées constantes, et l'étude portera sur l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante $CsPbI_3$, dans le but d'identifier l'épaisseur idéale assurant un équilibre optimal entre absorption de la lumière et performances photovoltaïques.

Les graphe III-10 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $CsPbI_3$

Lorsque l'epaisseur de celui-ci varie de 200 nm à 2 µm .

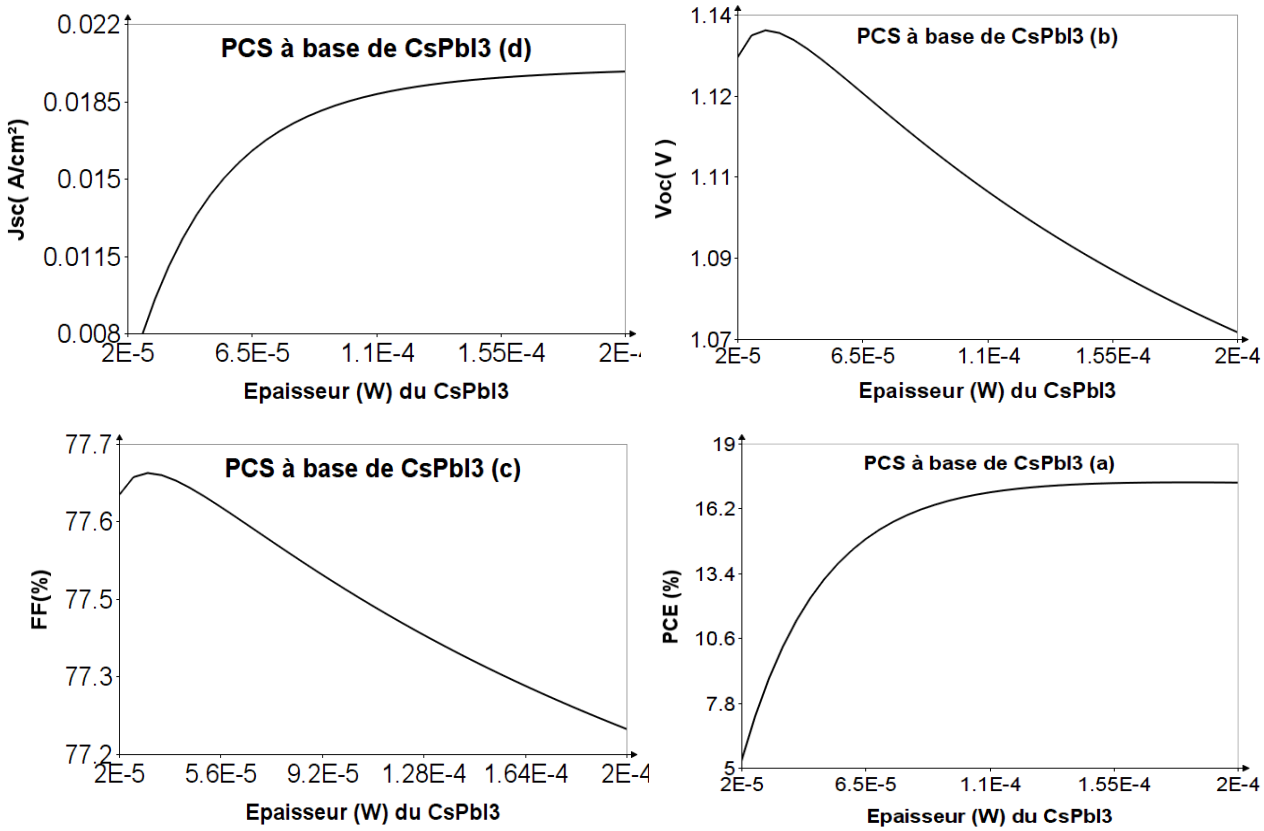


Figure III- 10: Performance de la PCS à base de $CsPbI_3$ en fonction de l'èpesseur de celle-ci

Les graphe III-10 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $CsPbI_3$

Lorsque l'epaisseur de celui-ci varie de 200 nm à 2 µm .

Le graphe (III-10-a) montre que le courant de court-circuit (J_{SC}) augmente rapidement de 7.82 mA/cm² à 17.51 mA/cm² lorsque l'épaisseur de $CsPbI_3$ passe de 200 nm à 800 nm. Au-delà de cette valeur, entre 800 nm et 1500 nm et plus, le J_{SC} continue d'augmenter mais de manière plus lente, atteignant 19.82 mA/cm². Parallèlement, le graphe (III-10-b) révèle que la tension en circuit ouvert (V_{OC}) diminue progressivement de 1.137 V à 1.076 V lorsque l'épaisseur varie de 200 nm à 2 µm. En ce qui concerne le facteur de remplissage (FF), représenté dans le graphe (III-10-c), une légère baisse est observée, de 77.65 % à 77.25 % pour des épaisseurs allant de 250 nm à 2 µm. Enfin, d'après ce même graphe, le rendement de conversion (PCE) s'élève rapidement de 5.30 % à 15.92 % entre 200 nm et 800 nm, puis progresse plus lentement jusqu'à atteindre 17.33 % à 2000 nm.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche de $CsPbI_3$ améliore l'absorption de la lumière, ce qui entraîne une augmentation de J_{SC} et, initialement, de PCE. Cependant, cela provoque également une diminution de V_{OC} et FF en raison de la hausse des recombinaisons et des pertes de charges. Il est donc essentiel de trouver un équilibre optimal pour obtenir les meilleures performances de la cellule.

A partir de ces observation on remarque que la plage optimale de l'epaisseur varie entre (1µm à 2 µm)

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de 1,5 µm.

III.6.10 Impact de la densité de defaut sur la cellule a base de $MAPbI_3$

De la même manière que $FAPbI_3$, on observe l'effet de la variation de la densité de defaut de l'absorbeur $CsPbI_3$ sur les performances de la cellule.

Les graphes III-11 represente le variation du : PCE , J_{SC} , V_{OC} et FF de la cellule a base de $CsPbI_3$ Lorsque la densité de defaut de celui-ci varie de 1.10^{12} cm^{-3} à 1.10^{20} cm^{-3} .

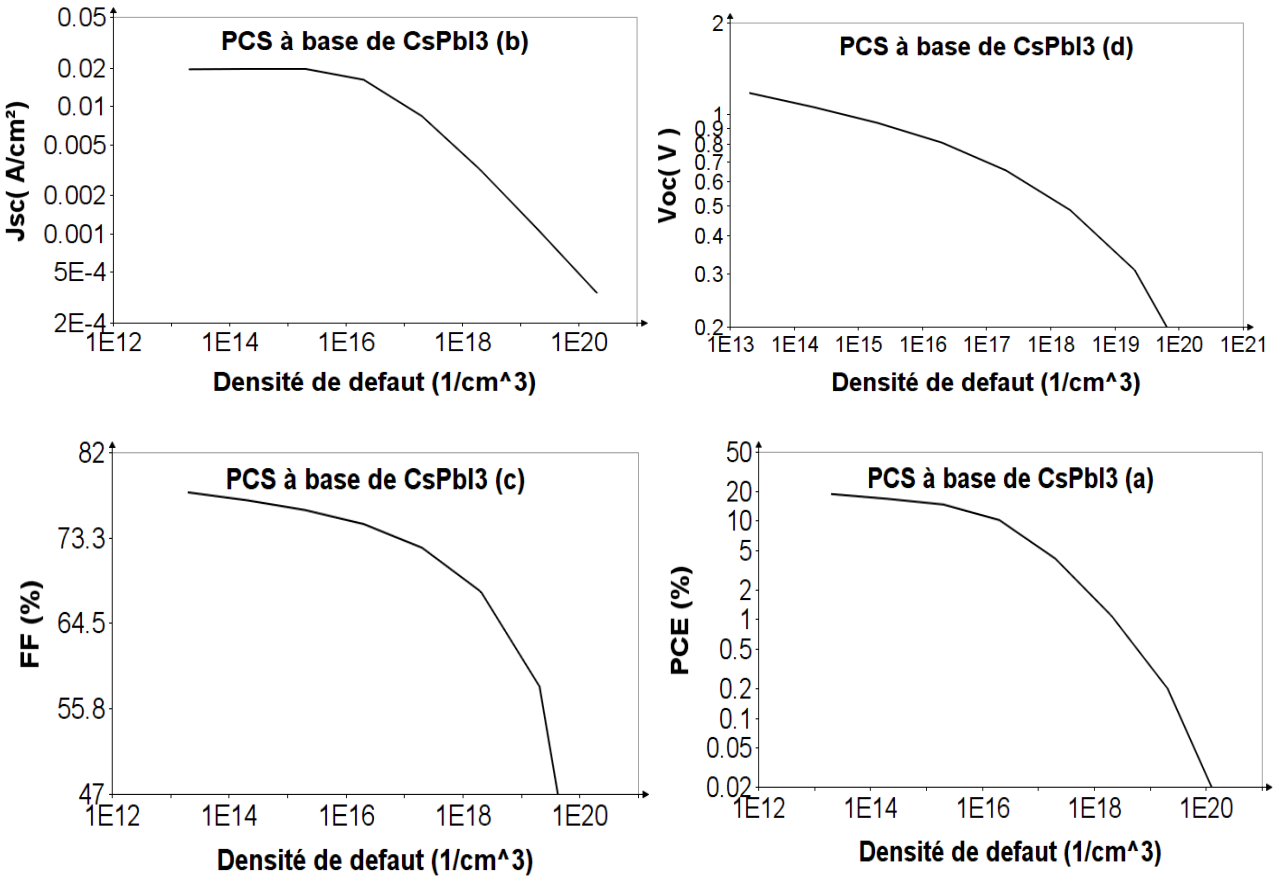


Figure III- 11: Performance de la PCS à base de $CsPbI_3$ en fonction de la densité de defaut de celle-ci

Le graphe (III-11-a) montre que le courant de court-circuit (J_{SC}) reste constant à 19.54 mA/cm² lorsque la densité des états pièges (N_t) varie entre 2.10^{13} et 2.10^{16} cm^{-3}. Au-delà de cette valeur, une chute rapide du J_{SC} est observée, passant de 19.54 mA/cm² à seulement 0.34 mA/cm². En parallèle, le graphe (III-11-b) révèle que la tension en circuit ouvert (V_{OC}) diminue de manière continue de 1.17 V à 0.31 V lorsque N_t passe de 2.10^{12} à 2.10^{20} cm^{-3}. Concernant le facteur de remplissage (FF), comme le montre le graphe (III-11-c), il diminue lentement de 77.88 % à 74.63 % entre 2.10^{13} et 2.10^{16} cm^{-3}, puis de manière plus marquée au-delà de cette plage, atteignant 44.02 %. Enfin, selon le graphe (III-11-d), le rendement de conversion (PCE) baisse progressivement de 18.61 % à 10.14 % entre 2.10^{13} cm^{-3} et 2.10^{16} cm^{-3}, puis chute rapidement jusqu'à 0.01 % lorsque N_t atteint 2.10^{20} cm^{-3}.

L'augmentation de la densité de dopage N_t dans la couche absorbante « $MAPbI_3$ » introduit des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite, ce qui favorise les recombinaisons non radiatives. En conséquence, on observe une diminution marquée de tous les paramètres de performance photovoltaïque. Cette dégradation s'explique par la réduction de la durée de vie des porteurs de charge, la détérioration de leur collecte, ainsi que l'augmentation des pertes énergétiques dans le dispositif.

Sur la base des graphiques précédents, nous choisissons la densité de defaut optimale de 1.10^{13} pour le $CsPbI_3$.

III.6.11 Impact de l'épaisseur du ETL (TiO_2) sur la cellule a base de $CsPbI_3$

De la même manière que $FAPbI_3$, on observe l'effet de la variation de l'épaisseur du ETL (TiO_2) de l'absorbeur $CsPbI_3$ sur les performances de la cellule.

Les graphes III-12 represente le variation du : PCE , J_{SC} ,V_{OC} et FF de la cellule a base de $MAPbI_3$

Lorsque l'epaisseur de ETL « TiO_2 » varie de 30 nm à 500 nm.

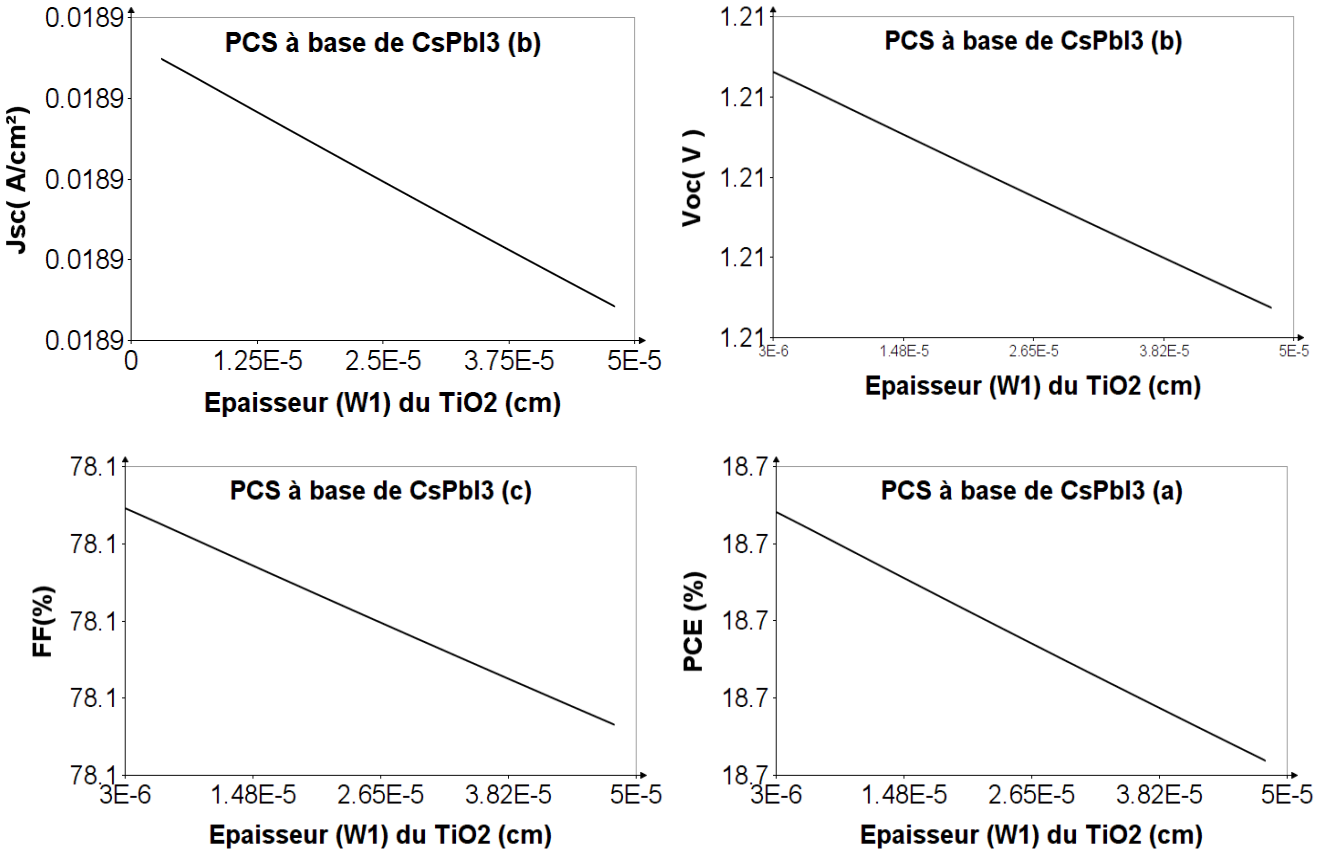


Figure III- 12: Performance de la PCS à base de $CsPbI_3$ en fonction de l'epaisseur de ETL « TiO_2 »

Le graphe (III-12-a) montre une légère diminution du courant de court-circuit (J_{SC}), passant de 18.92 mA/cm² à 18.86 mA/cm². De même, le graphe (III-12-b) révèle une baisse très faible de la tension en circuit ouvert (V_{OC}), de 1.209 V à 1.207 V. Le facteur de remplissage (FF), selon le graphe (III-12-c), diminue de façon quasi négligeable, passant de 78.086 % à 78.085 %. Enfin, d'après le graphe (III-12-d), le rendement de conversion (PCE) enregistre une légère baisse, passant de 18.73 % à 18.67 %.

Lorsque W_{ETL} augmente ,l'absorption parasite augmente aussi causant la diminution des performances de la cellule.

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de TiO_2 à 50 nm.

III.6.12 Impact de l'épaisseur du HTL (Spiro-Ometad) sur la cellule a base de $CsPbI_3$

De la même manière, on observe l'effet de la variation l'épaisseur du couche HTL sur les performances de la cellule.

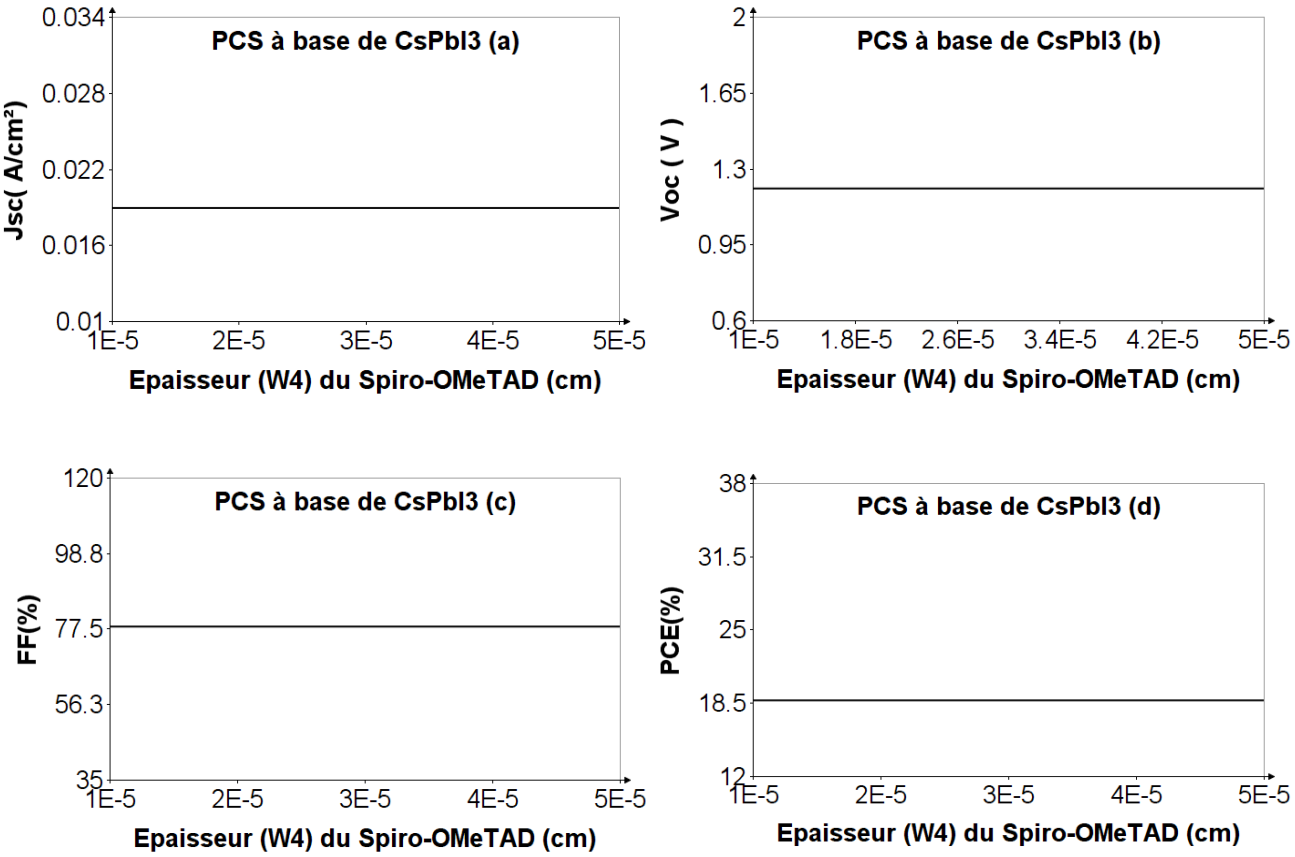


Figure III- 13: Performance de la PCS à base de $MAPbI_3$ en fonction de l'epaisseur du HTL « Spiro-Ometad »

La figure (III-13-) indique que les performances de la cellule restent constantes malgré l'augmentation de l'épaisseur du Spiro-Ometad.

La cellule solaire présente une stabilité remarquable dans toutes ses performances photovoltaïques, même avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche HTL. Ce comportement s'explique par plusieurs facteurs clés, notamment la capacité efficace de transport des trous grâce à la structure moléculaire du Spiro-OMeTAD et à sa conductivité élevée après dopage, ce qui permet une collecte efficace des charges sans être affectée significativement par l'épaisseur. De plus, l'alignement énergétique optimal entre le Spiro-OMeTAD et la couche de pérovskite contribue à réduire les pertes de tension et à maintenir une bonne efficacité de collecte. Cette matière se distingue également par

une bonne stabilité thermique et chimique dans les plages d'épaisseur testées, ce qui limite la dégradation des performances et assure une efficacité durable de la cellule.

Par conséquence en choisir une épaisseur optimale de Spiro-Ometad à 100 nm.

Sur la base des résultat présédent, nous avons fait une première optimisation , et nous choisissons les épaisseur suivantes :

FTO/TiO_2-30nm /$MAPbI_3$ 1.3-µm/Spiro-Ometad-100nm/Au

FTO/TiO_2-50nm /$FAPbI_3$ 1.5-µm/Spiro-Ometad-100nm/Au

FTO/TiO_2-50nm /$CsPbI_3$ 1.5-µm/Spiro-Ometad-100nm/Au

III.6.13 Les resultats initiaux :

Dans cette étape, l'effet de l'épaisseur des couches ETL, HTL et de la couche d'absorption (ABS) sur les performances de la cellule solaire a été étudié. Les paramètres de performance tels que le courant et le rendement ont été enregistrés avant et après modification.

L' épaisseur de l'absorbeur varie de 200 nm à 2 µm .

L' épaisseur de couche ETL varie de 30 nm à 500 nm.

L' épaisseur de couche HTL varie de 100 nm à 500 nm .

Les résultat de la simulation sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau III-3:Les performances de la Celllule avant et après modification afin de déterminer les épaisseurs optimales

Structure de cellule		J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	P_{max} (mW/cm²)
TiO_2/$MAPbI_3$/ Spiro-Ometad	Base	20.89	1.15	77.56	19.08	0.018
	1er Optimisation	22.33	1.22	78.15	22.32	0.021
TiO_2/$FAPbI_3$/ Spiro-Ometad	Base	21.22	1.21	78.07	20.06	0.020
	1er Optimisation	22.56	1.30	78.55	24.09	0.023
TiO_2/$CsPbI_3$/ Spiro-Ometad	Base	17.51	1.12	77.52	15.92	0.015
	1er Optimisation	18.92	1.21	78.1	18.73	0.018

D’après le tableau, on observe une amélioration notable des performances photovoltaïques suite à l’optimisation de l’épaisseur des couches, quel que soit le matériau absorbant utilisé.

Pour la cellule TiO_2 / $MAPbI_3$ / Spiro-OMeTAD, le rendement (PCE) passe de 19.08 % à 22.32 %, soit une augmentation de 3.24 points. Cette amélioration est accompagnée par une hausse du J_{SC} de 20.89 à 22.33 mA/cm², du V_{OC} de 1.15 à 1.22 V, et du FF de 77.56 % à 78.15 %.

Concernant la structure TiO_2 / $FAPbI_3$ / Spiro-OMeTAD, l’optimisation permet un gain encore plus important avec un PCE passant de 20.06 % à 24.09 %, soit 4.03 points de plus. Le J_{SC} augmente de 21.22 à 22.56 mA/cm², le V_{OC} de 1.21 à 1.30 V, et le FF de 78.07 % à 78.55 %.

En ce qui concerne la cellule TiO_2 / $CsPbI_3$ / Spiro-OMeTAD, bien que les performances de départ soient plus modestes, on constate une progression du PCE de 15.92 % à 18.73 %, soit +2.81 points. Le J_{SC} augmente de 17.51 à 18.92 mA/cm², le V_{OC} de 1.12 V à 1.21 V, et le FF de 77.52 % à 78.1 %.

Ces résultats montrent que l’optimisation géométrique seule permet déjà une amélioration significative des performances. Toutefois, afin d’atteindre des rendements encore plus élevés, il est nécessaire d’envisager une deuxième phase d’optimisation basée sur le changement des matériaux de transport des charges (ETL et HTL). Cette approche permettra d’explorer des combinaisons plus efficaces et mieux adaptées à chaque type de pérovskite.

III.7 Impact des variation des materiaux ETL et HTL

III.7.1 Paramètre des couches ETL et HTL utilisées dans cette simulation

Afin de réaliser une étude comparative cohérente et structurée, le tableau suivant présente les différentes configurations des couches de transport d’électrons (ETL) et de trous (HTL) utilisées dans les simulations. Ces paramètres incluent notamment les matériaux choisis, leurs épaisseurs ainsi que certaines propriétés physiques essentielles influençant la performance de la cellule solaire.

Où ε_r est la constante diélectrique, E_g est le gap de bande, χ est l'affinité électronique, N_c est la densité de bande de conduction effective, N_v est la densité de bande de valence effective, μn est la mobilité des électrons et μ_p est la mobilité des trous, N_d est la concentration de donneurs tandis que N_a est la concentration d'accepteurs.

Tableau III-4:Paramètre des couches ETL et HTL utilisées dans cette simulation

Paramètre	SnO_2	ZnO	CdS	CuO	Cu_2O	Pedot-PSS
Epaisseur(nm)	100	100	100	100	100	100
E_g (eV)	3.6	3.37	2.42	1.4	2.17	1.6
X(eV)	4.5	4.35	4.7	5.3	5.3	5
ε_r	9	8.5	5.4	6.5	7.1	3
N_c ($1/cm^3$)	5.10^{20}	4.10^{18}	$2.2.10^{18}$	$2.5.10^{19}$	2.10^{18}	1.10^{19}
N_v ($1/cm^3$)	1.10^{20}	$1.8.10^{19}$	$1.8.10^{19}$	$1.2.10^{19}$	$1.8.10^{19}$	$2.5.10^{19}$
μn ($cm^2/V.s$)	20	200	100	0.1	0.01	2
μp ($cm^2/V.s$)	0.1	5	25	0.1	80	20
N_a ($1/cm^3$)	------	-----	-----	10^{18}	10^{17}	1.10^{18}
N_d ($1/cm^3$)	10^{18}	10^{17}	10^{17}	-----	-----	-------

III.7 .2 Impact des variation des materiaux ETL pour l'absorbeur $MAPbI_3$

Cette étape vise à étudier l'impact du choix du matériau de transport des électrons (ETL) sur les performances de la cellule solaire, tout en conservant le même absorbeur $MAPbI_3$ et les autres paramètres constants. Plusieurs matériaux alternatifs au TiO_2 sont ainsi testés, tels que ZnO, SnO_2 et CdS, dans le but d'identifier celui qui offre les meilleures performances globales.

Les résultat de la simulation sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau III-5:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches ETL

ETL	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	P_{max} (mW/cm^2)	ΔE_c (ev)
TiO_2	20.89	1.15	77.56	22.32	0.018	-0.07
ZnO	25.82	1.31	78.62	24.52	0.027	-0.35
SnO_2	22.36	1.22	78.15	22.37	0.021	-0.57
CdS	22.29	1.22	78.15	22.30	21.25	-0.77

À partir des résultats du tableau, il ressort que le matériau ZnO constitue la meilleure option en tant que couche ETL pour la cellule à base de $MAPbI_3$. En effet, il permet d'atteindre le rendement (PCE) le plus élevé parmi les matériaux testés, tout en maintenant une densité de courant de court-circuit (J_{SC}) satisfaisante et une efficacité globale équilibrée.

III.7 .3 Impact des variation des materiaux HTL pour l'absorbeur $MAPbI_3$

Sur la base du meilleur ETL sélectionné, la même approche a été appliquée pour évaluer l'impact de différents matériaux HTL sur les performances de la cellule, tout en conservant les mêmes conditions.

Tableau III-6:Les résultat de la simulation apres la variation des couches HTLS

HTL	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	P_{max} (mW/cm²)	ΔEv (ev)
Spiro-Ometad	25.82	1.31	78.62	24.52	0.027	-0.35
CuO	20.8	1.11	77.46	18.73	0.018	-0.42
Cu_2O	26.4	1.17	77.87	23.56	0.024	-0.42
PEDOT-PSS	0.024	1.17	77.84	22.7	0.022	-0.43

Suite à l'analyse des résultats obtenus pour les différentes couches HTL, il apparaît que Spiro-OMeTAD offre les meilleures performances globales, notamment en termes de rendement de conversion (PCE). De plus, le décalage de bande de conduction observé avec ce matériau reste dans une plage acceptable, ce qui garantit une bonne extraction des charges. Ainsi, Spiro-OMeTAD est retenu comme le matériau HTL optimal pour la suite de l'étude.

III.7 .4 Impact des variation des materiaux ETL pour l'absorbeur $FAPbI_3$

Dans la continuité du travail réalisé avec le $MAPbI_3$, la même approche est désormais appliquée à l'absorbeur $FAPbI_3$. Il s'agit d'analyser l'effet du changement de la couche ETL sur les performances de la cellule, en maintenant constants tous les autres paramètres précédemment optimisés

Tableau III-7:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches ETLs

ETL	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	P_{max} (mW/cm²)	ΔE_c (ev)
TiO_2	22.56	1.30	78.55	24.09	0.023	
ZnO	26.79	1.305	78.6	28.83	0.027	-0.35
SnO_2	22.59	1.296	78.55	24.12	0.023	-0.5
CdS	23.01	1.297	78.58	24.089	0.022	-0.7

À partir des résultats du tableau, il ressort que le matériau ZnO constitue la meilleure option en tant que couche ETL pour la cellule à base de $FAPbI_3$.

III.7.5 Impact des variation des materiaux ETL pour l'absorbeur $FAPbI_3$

Sur la base du meilleur ETL sélectionné, la même approche a été appliquée pour évaluer l'impact de différents matériaux HTL sur les performances de la cellule, tout en conservant les mêmes conditions.

Tableau III-8:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches HTLs

HTL	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	P_{max} (mW/cm²)	ΔE_v (eV)
Spiro-Ometad	26.79	1.305	78.6	28.83	0.027	0
CuO	19.96	1.17	77.86	19.08	0.018	-0.1
Cu_2O	27.19	1.186	77.96	26.38	0.025	0.14
PEDOT-PSS	26.49	1.185	77.95	25.67	0.025	0.21

Suite à l'analyse des résultats obtenus pour les différentes couches HTL, il apparaît que Spiro-OMeTAD offreЋЋ les meilleures performances globales.

III.7.6 Impact des variation des materiaux ETL pour l'absorbeur $CsPbI_3$

Dans la continuité du travail réalisé avec le $MAPbI_3$ et $FAPbI_3$, la même approche est désormais appliquée à l'absorbeur $CsPbI_3$. Il s'agit d'analyser l'effet du changement de la couche ETL sur les performances de la cellule, en maintenant constants tous les autres paramètres précédemment optimisés.

Tableau III-9:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches ETLs

ETL	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	P_{max} (mW/cm²)	ΔE_c (ev)
TiO_2	18.92	1.21	78.10	18.73	0.018	-0.07
ZnO	23.34	1.22	78.15	23.23	0.022	-.042
SnO_2	18.95	1.21	78.09	18.76	0.017	-0.57
CdS	0.019	1.20	78.02	18.64	0.018	-0.77

Après avoir évalué plusieurs matériaux ETL pour la cellule à base de $CsPbI_3$, les résultats montrent que ZnO se distingue comme la meilleure option. Il permet d'obtenir une PCE élevée, supérieure aux autres matériaux testés, tout en maintenant un décalage de bande de conduction acceptable.

III.7.7 Impact des variation des materiaux HTL pour l'absorbeur $CsPbI_3$

Sur la base du meilleur ETL sélectionné, la même approche a été appliquée pour évaluer l'impact de différents matériaux HTL sur les performances de la cellule, tout en conservant les mêmes conditions.

Tableau III-10:Les résultat de la simulation aprés la variation des couches HTLs

ETL	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	P_{max} (mW/cm²)	ΔE_v (ev)
Spiro-Ometad	23.34	1.22	78.15	23.23	0.022	-.042
CuO	19.44	1.00	76.7	15.75	0.015	-.043
Cu_2O	20.29	1.18	77.90	19.5	0.016	-.041
PEDOT-PSS	20.52	1.07	77.21	17.82	0.017	-.044

parmi les différentes couches HTL testées, Spiro-OMeTAD s'est avéré offrir les meilleures performances globales. Son utilisation permet d'atteindre un rendement optimisé tout en assurant une bonne compatibilité avec la structure de la cellule

À la suite des différentes simulations effectuées dans cette étude, il a été constaté que les meilleures performances de la cellule solaire à pérovskite ont été obtenues avec la combinaison suivante : $MAPbI_3$ comme couche d'absorption (ABS), Spiro-OMeTAD comme couche de transport de trous

(HTL), et ZnO comme couche de transport d'électrons (ETL). Cette combinaison a permis d'optimiser les paramètres photovoltaïques essentiels tels que le courant de court-circuit (J_{SC}), la tension en circuit ouvert (V_{OC}), le facteur de remplissage (FF) et le rendement (PCE), indiquant ainsi une bonne synergie entre les matériaux choisis.

III.8 Les Structures finales des la cellules solaires simulées :

FTO/ZnO-30nm /$MAPbI_3$ 1.3-µm/Spiro-Ometad-100nm/Au

FTO/ZnO-50nm /$FAPbI_3$ 1.5-µm/Spiro-Ometad-100nm/Au

FTO/ZnO-50nm /$CsPbI_3$ 1.5-µm/Spiro-Ometad-100nm/Au

Le schéma suivant illustre trois structures finales proposées

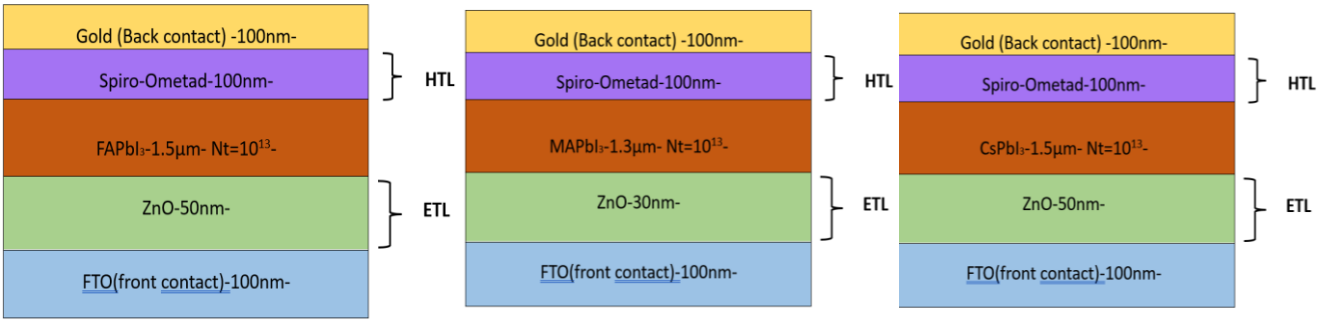


Figure III- 14Les structures finales de cellules solaires à pérovskite

III.9 La Comparaison des resultat de ce travail avec des travaux sumillaires

Afin d'évaluer les performances de la cellule solaire étudiée et de déterminer l'efficacité des matériaux et des structures proposés dans ce travail, une comparaison a été effectuée avec les résultats de plusieurs recherches publiées récemment dans le même domaine. Ces études comprennent des simulations ou des expériences portant sur des cellules solaires à pérovskite utilisant des couches absorbantes similaires ($MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $CsPbI_3$), ainsi que différentes couches de transport d'électrons et de trous, notamment ZnO et Spiro-OMeTAD. Cette comparaison permet d'analyser l'efficacité de chaque configuration proposée, et d'identifier les points forts et les limites de la structure développée dans cette étude par rapport à la littérature scientifique.

Tableau III-11:La copmaraison des paramètres PV des cellules solaires avec cette étude

Device structure	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)	Ref
ITO/TiO_2 /$MAPbI_3$/Spiro-Ometad/Au	23.8	1.61	84.48	23.35	[8]
FTO/PCBM /$MAPbI_3$/PEDOT PSS/Au	23.23	0.86	74.94	14.96	[10]
ITO/ZnO /$MAPbI_3$/CuSn /Ag	21.89	1.27	83.70	23.30	[9]
FTO/ZnO /$MAPbI_3$/ Spiro-Ometad /Au	25.82	1.31	78.62	24.52	Cette étude
ITO/SnO_2 /$FAPbI_3$/ Spiro-Ometad /Au	25.61	1.19	81.22	24.76	[11]
ITO/SnO_2-Cl /$FAPbI_3$/ Spiro-Ometad /Au	25.74	1.18	0.83	25.5	[12]
ITO/SnO_2 /$FAPbI_3$/ Spiro-Ometad /Ag	25.7	1.16	83.9	25.1	[13]
FTO/ZnO /$FAPbI_3$/ Spiro-Ometad /Au	26.79	1.305	78.6	28.83	Cette étude
ITO/WS_2 /$CsPbI_3$/ CBTS /Au	20.34	1.09	77	17.03	[14]
ITO/ TiO_2 /$CsPbI_3$/ CBTS /Au	---------	----------	----------	17.09	[16]
FTO/ SnO_2/$CsPbI_3$/ Cu_2O /Au	24.5	1.18	83.5	21.31	[15]
FTO/ZnO /$CsPbI_3$/ Spiro-Ometad /Au	23.34	1.22	78.15	23.23	Cette étude

Le tableau comparatif a été établi entre les performances obtenues dans cette étude et celles rapportées dans des travaux antérieurs. Les résultats montrent une bonne concordance globale entre notre simulation et les études précédentes, ce qui valide la méthodologie adoptée.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude approfondie des performances des cellules solaires à pérovskite à travers des simulations numériques. En adoptant une approche systématique, nous avons commencé par analyser l'effet de l'épaisseur des différentes couches (absorbeur, ETL, HTL) sur les paramètres photovoltaïques clés tels que le V_{OC}, J_{SC}, FF et PCE. Les courbes obtenues ont montré une amélioration significative des performances avec l'optimisation des épaisseurs, en particulier pour des absorbeurs de 800 à 1600 nm.

Ensuite, nous avons étudié l'impact du changement de matériaux de transport. Concernant la couche ETL, les résultats ont mis en évidence la supériorité du ZnO par rapport aux autres matériaux testés (TiO_2, SnO_2, CdS), notamment avec l'absorbeur $MAPbI_3$ et $CsPbI_3$, grâce à un meilleur alignement de bande et une PCE plus élevée. Pour la HTL, c'est le Spiro-OMeTAD qui a systématiquement offert les meilleures performances globales, aussi bien pour $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ que pour $CsPbI_3$.

La comparaison finale entre les différentes configurations a permis de sélectionner, pour chaque absorbeur, la structure optimale assurant un équilibre entre rendement élevé et stabilité. Les résultats obtenus dans cette étude sont proches de ceux reportés dans la littérature, voire meilleurs dans le cas de la cellule basée sur $FAPbI_3$, confirmant la pertinence des choix technologiques effectués.

Ainsi, cette phase de simulation a permis non seulement de comprendre l'influence de chaque paramètre sur le comportement de la cellule, mais aussi de proposer des configurations finales performantes, qui serviront de base à d'éventuelles implémentations expérimentales ou à des études plus avancées sur la stabilité et la durée de vie des dispositifs.

Conclusion Générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons mené une étude approfondie sur les cellules solaires à base de pérovskites halogénées, une technologie prometteuse de la troisième génération du photovoltaïque. Notre objectif était de modéliser, simuler et optimiser numériquement le comportement de ces cellules afin d'améliorer leur performance, tout en analysant l'impact des paramètres physiques et des matériaux utilisés.

Nous avons tout d'abord introduit les notions fondamentales du domaine photovoltaïque, en expliquant les principes physiques de base tels que l'effet photovoltaïque, le dopage des semi-conducteurs, la formation de la jonction PN, ainsi que les générations successives de technologies photovoltaïques. Cette partie théorique nous a permis de mieux comprendre le fonctionnement des cellules et les différents facteurs qui influencent leur rendement.

Par la suite, nous avons abordé la famille des pérovskites, en détaillant leurs structures cristallines, leurs propriétés optoélectroniques et leurs domaines d'application. Une attention particulière a été portée aux trois matériaux principaux utilisés comme couche absorbante dans notre étude : $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ et $CsPbI_3$. Chacun d'eux présente des caractéristiques intéressantes en termes de bande interdite, de stabilité thermique et de compatibilité structurelle. Nous avons également traité des alternatives sans plomb afin de répondre aux enjeux environnementaux croissants.

Dans la troisième partie, nous avons entrepris une série de simulations numériques via le logiciel PTC Mathcad Prime 7.0.0.0 afin d'évaluer l'effet de différents paramètres sur les performances des cellules. Nous avons procédé par étapes : Nous avons d'abord étudié l'effet de la variation de l'épaisseur des différentes couches actives, à savoir l'absorbeur, la couche de transport des électrons (ETL) et celle des trous (HTL). Ensuite, une comparaison a été réalisée entre plusieurs matériaux pour la couche ETL, notamment le TiO_2, le ZnO, le SnO_2 et le CdS. De même, différents matériaux ont été testés pour la HTL, tels que le Spiro-OMeTAD, le Cu_2O, le CuO et le PEDOT:PSS. Chaque structure a ensuite fait l'objet d'une analyse complète des performances photovoltaïques à travers les paramètres clés : tension en circuit ouvert (V_{OC}), densité de courant de court-circuit (J_{SC}), facteur de forme (FF) et rendement de conversion (PCE). Enfin, les résultats obtenus ont été comparés à ceux rapportés dans la littérature afin d'évaluer la pertinence de nos choix et la validité de la méthodologie adoptée..

Les résultats obtenus ont montré que l'optimisation des épaisseurs permettait une amélioration significative du rendement, en particulier pour les absorbeurs d'épaisseur moyenne. Le matériau ZnO s'est démarqué comme le meilleur ETL, grâce à son alignement favorable des bandes et sa

transparence optique. Pour la HTL**,** Spiro-OMeTAD a offert les meilleures performances globales, malgré son coût et sa nécessité de dopage.

En comparant nos résultats avec ceux publiés dans la littérature, nous avons constaté une cohérence globale, avec des performances comparables, voire supérieures dans le cas de $FAPbI_3$. Ce résultat confirme la validité de notre méthodologie et la pertinence des matériaux choisis.

En conclusion, ce travail a permis de démontrer l'efficacité du processus de simulation pour orienter le choix des matériaux et optimiser la conception des cellules solaires à pérovskite. Il ouvre des perspectives intéressantes pour des recherches futures, notamment l'intégration de structures tandem, l'amélioration de la stabilité à long terme, et l'étude de matériaux non toxiques et plus durables. L'approche numérique adoptée dans cette étude se révèle être un outil précieux pour réduire les coûts et accélérer le développement de technologies photovoltaïques de nouvelle génération.

Liste des références

Chapitre I

[1] Édmond Becquerel. « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires ». C.R. Acad. Sci., 9, 1839, 561–567.

[2] A Luque and S Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2003.

[3] Benjamin Dessus et François Pharabod, L'énergie solaire, Presses Universitaires de France, Paris, 1996.
[4] M. Capderou, Atlas Solaire de L'Algérie, Tome 1. Volume 1. OPU, Algérie, 1988.

[5] Stephen J. Fonash, Solar Cell Device Physics, Second Edition Elsevier, USA, 2010.

[6]. BRAHAMI IMEN SOUHILA. " Optimisation du fonctionnement d'un générateur photovoltaïque par guidage automatique des panneaux solaires" Thèse Doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi-Bel-Abbes, 2018.

[7]. Borni, Abdelhalim. "Etude et régulation d'un circuit d'extraction de la puissance maximale d'un panneau solaire" Mémoire de magister, Université de Constantine 2009.

[8]. Benchikh Elhoucine Hanane. "Simulation numérique de modèle de collecteur Hybride Photovoltaique/Photothermique", Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie, 2009

[9] Samia Harrouni, " Énergie Solaire Photovoltaïque ", Cours SONELGAZ, Ecole technique de Blida, 2011. Samia Harrouni, " Énergie Solaire Photovoltaïque ", Cours SONELGAZ, Ecole technique de Blida, 2011.

[10] Les semi-conducteurs - Jonction PN , cours, université de Limoge.

[11] H. Mathieu et H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6ie édition, Dunod, 2009.

[12] magazine scientifique de la recherche N495.

[13] A. Mennad , Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications , Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719, Tipaza, Algeria

Chapitre II

[1]. Mitchell, R. H. (2002). *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz Press.

[3] https://images.app.goo.gl/eMF8Z

[4] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

[5] Snaith, H. J. (2013). Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. Journal of Physical Chemistry Letters, 4(21), 3623–3630. https://doi.org/10.1021/jz4020162

[6]H.-S. Kim et al., High Efficiency Solid-State Sensitized Solar Cell-Based on Submicrometer Rutile TiO_2 Nanorod and $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Sensitizer, Nano Letters, 13(6), 2412–2417

[7] T. Minemoto and M. Murata, -Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells-, Journal of applied physics, vol. 116, no. 5, p. 054505, 2014- .

[8] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, -The emergence of perovskite solar cells,‖ Nature photonics-, vol. 8, no. 7, p. 506, 2014.

[9] N. Arora et al., Perovskite solar cells with CuO hole extraction layers, ACS Applied Materials & Interfaces, 9(36), 30573–30578 (2017).

[10] Noel, N. K. et al., Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, Energy & Environmental Science, 7(9), 3061–3068 (2014).

[11] Eperon, G. E. et al., Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, Energy & Environmental Science, 7(3), 982–988 (2014).

[12] BENNAOUM Menouer « Etude Théorique des Cellules Solaires à base de Pérovskites » THESE DE DOCTORAT , UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE SIDI BEL ABBES 2021

Chapitre III

[4]Eperon, G.E., Stranks, S.D., Menelaou, C., Johnston, M.B., Herz, L.M., Snaith, H.J., 2014. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. Energy Environ. Sci. 7, 982–988.

[5] NREL, 2019. Solar Cell Efficiency Chart.https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pvefficiencies-08-02-2019

[6] Anaraki, E.H., Kermanpur, A., Steier, L., Domanski, K., Matsui, T., Tress, W., Saliba, M., Abate, A., Grätzel, M., Hagfeldt, A., 2016. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide. Energy Environ. Sci. 9, 3128–3134.

[7] Reyna, Y., Salado, M., Kazim, S., Pérez-Tomas, A., Ahmad, S., Lira-Cantu, M., 2016. Performance and stability of mixed $FAPbI_3$(0.85)MAPbBr 3(0.15) halide perovskite solar cells under outdoor conditions and the effect of low light irradiation. Nano Energy 30, 570–579.

[8] Sogar Bhattarai, Mustafa K. A. Mohammed. comparative study of different perovskite active layers for attaining higher efficiency Solar cells : Numirical Simulation Approach

[9] Azri, F.; Meftah, A.; Sengouga, N.; Meftah, A. Electron and Hole Transport Layers Optimization by Numerical Simulation of a Perovskite Solar Cell. Sol. Energy 2019, 181, 372–378. [CrossRef]

[10]evi, C.; Mehra, R. Device Simulation of Lead-Free MASnI3 Solar Cell with CuSbS2 (Copper Antimony Sulfide). J. Mater. Sci. 2019, 54, 5615–5624. [CrossRef]

[11] Mishra et Nigam, Compitational insight into $FAPbI_3$ with TiO_2 as electron transport layer, MATSUniversity, Raipur, CG,India

[12] Min, H.; Lee, D.Y.; Kim, J.; Kim, G.; Lee, K.S.; Kim, J.; Paik, M.J.; Kim, Y.K.; Kim, K.S.; Kim, M.G.; et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO_2 electrodes. Nature 2021, 598, 444–450. [CrossRef]

[13] Hou et al., 2024 Methylammonium-Free Ink for Low-Temperature Crystallization of α-$FAPbI_3$ (Hou et al., 2024)

[14]Frolova, L. A.; Anokhin, D. V.; Piryazev, A. A.: Luchkin, S. Y.: Dremova, N.N.; Stevenson, K. J.; Troshin, P.A. Highly Efficient. All-norganic, Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Produced by Thermal Coevaporation of CsI and PbI 2. S Phys. Chem. Lett. 2017, (1), 67-72. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02594

[15]Lin et al. (2020) – "Simulated development and optimized performance of $CsPbI_3$ based all-inorganic perovskite solar cells

[16] Hossain et al. (2022) – "Effect of various electron and hole transport layers on the performance of $CsPbI_3$-based perovskite solar cells: A numerical investigation…"