

UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR



UFR DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Département de Physique

Mémoire de Master II Physique et Applications

Spécialité : Physique des matériaux

OPTIMISATION DE LA QUANTITÉ DE
NANOPARTICULES DE PEROVSKITES
INORGANIKES FERROÉLECTRIQUES POUR
APPLICATION INTÉRIEURE DES CELLULES
PHOTOVOLTAÏQUES À HAUT RENDEMENT

Présenté par :

NDEYE ADJARATOU DIOP

Sous la direction de

Pr. Diouma KOBOR, Université Assane Seck de Ziguinchor

Soutenu publiquement le 21/12/2021 devant le jury composé de :

Prénom Nom	Grade	Qualité	Etablissement
Lat Grand Ndiaye	Professeur Titulaire	Président	UASZ
Sérigne Thiao	Assistant	Rapporteur	UASZ
Moustapha Thiame	Maître de conférences	Examineur	UASZ
Mamadou L. Mbaye	Maître-Assistant	Examineur	UASZ
Rémi Ndioukane	Docteur	Invité	UASZ
Diouma Kobor	Professeur Titulaire	Directeur	UASZ

Résumé

Les pérovskites ferroélectriques tel que le PZN-4.5PT sont les nouveaux types de matériaux prometteurs proposant d'allier haute performance et bas coût pour une application photovoltaïque. Ce travail de recherche porte sur l'optimisation de la quantité de nanoparticules de pérovskites inorganiques dans des cellules solaires à haut rendement pour une application intérieure spécialement pour l'internet des objets. Ainsi, nous avons élaboré des cellules solaires à base de couches minces de nanoparticules d'oxyde ferroélectrique PZN-4.5PT tout en optimisant la quantité nécessaire à disperser dans, le cola cordifolia comme biopolymère. Les caractérisations morphologiques effectuées avec le Microscope Electronique à Balayage MEB ont montré une dispersion des nanoparticules sur l'ensemble de la surface des cellules. Les images MEB ont aussi montré une forte adhésion des couches de salane et péryléne pour les échantillons sur lesquels nous avons utilisé le chlorobenzène comme solvant pour le salane et une mauvaise adhésion dans le cas où nous n'avons utilisé que l'eau. Par rapport aux caractéristiques électriques, elles ont montré que lorsque la puissance incidente diminue, le rendement photovoltaïque augmente considérablement. La quantité de nanoparticules optimisée, des cellules de 2,4 cm² de surface avec des puissances incidentes de 1092, 71 Lux et 1291,39 Lux ont donné respectivement des rendements de 28 % et 18,81 %. Comme dans le cas des cellules pérovskites organiques, nous avons remarqué une variation des propriétés dans le temps qu'on pense être principalement liée au problème des contacts même si la présence des biopolymères peuvent avoir un effet sur ce comportement.

Mots clés: Pérovskites, photovoltaïque, ferroélectrique, nanoparticules, biopolymère, couches minces, rendement.

Abstract

Ferroelectric perovskites such as PZN-4.5PT are promising new types of materials that propose to combine high performance and low cost for photovoltaic application. This research work focuses on the optimization of the amount of inorganic perovskite nanoparticles in high efficiency solar cells for indoor application especially for the Internet of Things. Thus, we have developed solar cells based on thin films of ferroelectric oxide nanoparticles PZN-4.5PT while optimizing the amount needed to disperse in, cola cordifolia as a biopolymer. Morphological characterizations performed with the Scanning Electron Microscope SEM showed a dispersion of the nanoparticles on the whole surface of the cells. The SEM images also showed a strong adhesion of the salan and perylene layers for the samples on which we used chlorobenzene as

solvent for the salan and a poor adhesion in the case where we used only water. With respect to the electrical characteristics, they showed that when the incident power decreases, the photovoltaic efficiency increases significantly. With the optimized amount of nanoparticles, cells of 2.4 cm² surface area with incident powers of 1092, 71 Lux and 1291.39 Lux gave efficiencies of 28% and 18.81% respectively. As in the case of organic perovskite cells, we noticed a variation in properties over time that is thought to be mainly related to the contact problem even though the presence of biopolymers may have an effect on this behavior.

Keywords: Perovskites, Photovoltaic, ferroelectric, nanoparticles, biopolymer, thin film, efficiency.

Dédicaces

**À mes très chers parents,
À mes sœurs et à mes frères,
À toute la famille DIOP et DIAW,
À tous mes amis,
À mes chipies**

**Qui m'ont apporté affection et soutien
lors de la réalisation de ce travail.**

« Dans la vie rien n'est à craindre, tout est à comprendre »

-Marie CURIE (1867-1936)

Remerciements

On ne remercie jamais assez les gens—inconnue

Discussion inopinée 2017

Je profite donc de ces quelques mots pour adresser mes remerciements aux gens qui m'ont tant apporté pendant la rédaction de ce mémoire impliquant beaucoup de personnes aussi bien dans le domaine pédagogique que social. J'en suis ressortie grandie professionnellement et personnellement.

Dans un premier temps, je souhaite remercier mon directeur de mémoire le Professeur **Diouma KOBOR** pour sa confiance. Il a su s'adapter à ma personnalité et allier sérieux et détente pour inspirer un climat de confiance qui m'a permis de m'exprimer plus facilement. Grâce à lui j'ai pu apprendre beaucoup sur la science, la façon de travailler, la rigueur et la persévérance. Je lui exprime mes sincères expressions de ma reconnaissance pour tout ce qu'il m'a appris que ça soit par ses qualités scientifiques et aussi qu'humaines.

Mes remerciements vont à l'endroit des membres du jury : le professeur **Lat Grand NDIAYE** d'avoir accepté de présider ce jury, Dr **Serigne THIAO**, Dr **Mamadou Lamine MBAYE**, le professeur **Moustapha THIAME** d'avoir accepté de faire partir du jury. Merci aussi au Dr **NDIOUKANE** d'avoir répondu présent à cette invitation.

Je tiens aussi à exprimer mes plus sincères remerciements et gratitude à la famille DIAW, ma famille d'accueil ici à Ziguinchor depuis la première année, mes très merveilleuses mamans en chacune de vous j'ai appris. Merci aussi à tonton Maodo DIAW de m'avoir reçu chez lui et de m'accepter comme une de ses propres filles . Merci du fond du cœur à Tata Aida ,Tata M. SY, Tata sokhna pour toute la confiance et la considération à mon égard.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des docteurs et doctorantes du laboratoire LCPM pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont apporté plus particulièrement Mr **HIMBANE** pour tous les conseils et corrections.

Merci aux personnels administratifs, dont le travail est indispensable au bon fonctionnement de l'unité, pour leur gentillesse qu'ils ont manifesté à mon égard ainsi que pour leur aide pendant toute cette période.

Et pour finir, je souhaite remercier ma famille et tout particulièrement mes parents, qui ont toujours su croire en moi depuis le début, je vous en remercie très fortement.

Table des matières

Résumé	iii
<i>Dédicaces</i>	v
<i>Remerciements</i>	vi
Table des matières	vii
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	x
Liste des abréviations	xii
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités - Etat de l'art	3
Introduction	4
I. Matériaux pérovskites	5
I.1. Historique	5
I.2 La structure	5
I.3 Les différents types de pérovskites	6
I.3. 1. Les pérovskites halogénées	6
I.3. 2. Les pérovskites inorganiques ou oxydé	6
I.3. 3. Les pérovskites hybrides halogénés	6
I.3. 4. Autres types de pérovskites	9
I.4 Les pérovskites ferroélectriques	10
I.4. 1. La piézoélectricité	11
I.4. 2. La pyroélectricité	11
I.4. 3. Caractéristiques des matériaux ferroélectriques	11
II. Les nanoparticules	12
II.1. Les propriétés de la matière à l'échelle du nanomètre	13
II.2. Le changement de dimension des matériaux	14
III. Applications des nanoparticules de pérovskites dans le domaine photovoltaïque	15
III.1 L'Energie solaire	15
III.2 Les différentes technologies photovoltaïques	16
III.4 Les matériaux pérovskite pour le photovoltaïque	17
Conclusion	18
Chapitre II: Méthodes et procédure expérimentale	19
Introduction	20
I. Les différents matériaux	20

I.1 La pérovskite PZN-4.5PT	20
I.2 Le biopolymère (le cola cordifolia)	20
I.3 Euphorbia balsamifera (le salane en wolof)	22
I.4 Le dioxyde de titane (TiO ₂)	23
I.5 Le pérylène	23
I.6 L'ITO, oxyde transparent et conducteur	24
II. Elaboration des différentes couches	24
II.1 Préparation du substrat	25
II.2 La couche de TiO ₂	25
II.3 Élaboration de la couche de nanoparticules de pérovskites	27
III. Les appareils	30
III.1 L'appareil de mesures électriques et électronique : le Keithley modèle 2612B	31
III.2 Spin coater	33
III.3 Le microscope électronique à balayage (MEB)	34
III.4 Le solarimètre	35
Conclusion	36
Chapitre III : Résultats et discussions	37
Introduction	38
I. Caractérisations morphologiques	38
II. Les caractéristiques électriques	41
Conclusion	48
Conclusion générale et perspectives	49
Bibliographie	Erreur ! Signet non défini.

Liste des tableaux

Tableau 1: les différents types de composés appartenant à la famille des ABX_3 [9]	8
Tableau 2: Evolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance [9]	9
Tableau 3: Les caractéristiques du substrat	24
Tableau 4: Composition des échantillons	41
Tableau 5: les différentes caractéristiques des échantillons.....	44
Tableau 6: Les caractéristique avant correction de DKNAD 4	45
Tableau 7: Caractéristique de l'échantillon DKNAD 4 après correction.....	45

Liste des figures

Figure 1: a : structure cubique de la pérovskite, b : un autre type de structuration, c : le cristal minéral de pérovskite [7], [8].....	5
Figure 2: Représentations schématiques des structures cristallines du composé CaTiO ₃ (a), de la pérovskite halogénée CsPbBr ₃ (b), de la pérovskite hybride halogénée MAPbBr ₃ (c). Le cation sur le site A se trouve dans la cavité formée par les octaèdres [9].....	6
Figure 3: les halogènes dans le tableau de classification périodique [6]	7
Figure 4: Hiérarchisation des classes cristallines.....	10
Figure 5: Effet de la Piézoélectricité (Effet direct et inverse) [14].....	11
Figure 6: Cycle d'hystérésis ferroélectrique $P=F(E)$ [12]	12
Figure 7: Des nanotechnologies aux nanomatériaux et aux nanodispositifs [13].....	13
Figure 8: Évolution de la densité d'état avec le niveau de confinement quantique. (a) Aucun confinement, (b), confinement selon une direction (système 2D), (c) confinement selon deux directions (système 1D) et (d) confinement selon les trois directions [15]	14
Figure 9: Conversion de l'énergie solaire.....	15
Figure 10:rendement de conversion certifié des meilleures cellules solaire au laboratoire de recherche [17]	16
Figure 11: Cristal de pérovskite non dopé	20
Figure 12: a : l'arbre de cola cordifolia de l'université b : l'aspect morphologique des follicules	21
Figure 13: Les différentes conformations du polymère [26]	21
Figure 14: Euphorbia balsamifera ou salane [29]	22
Figure 15: Structure de l'Euphorbol [18]	22
Figure 16: La poudre de dioxyde de titane (TiO ₂).....	23
Figure 17: Le pérylène : (a) la poudre de pérylène, (b) la structure chimique du pérylène.....	24
Figure 18: Procédure d'élaboration de la couche TiO ₂	26
Figure 19: La procédure d'élaboration des couches minces de nanoparticules de pérovskites	28
Figure 20: Procédé d'obtention de la solution de biopolymère [29]	29
Figure 21: L'architecture de la cellule à pérovskite inorganique : (Verre/ITO/TiO ₂ /np-CC/EB-PeryDA/Ag)[18]	30
Figure 22: Les cellules élaborées au LCPM	30
Figure 23: Banc de caractérisation I(V) [14]	31
Figure 24: Caractéristique I (V) d'une cellule solaire sous éclairnement (en rouge) et dans le noir [7].....	31
Figure 25:Schéma du principe de dépôt par spin-coating [27]	33
Figure 26: Microscope Electronique à Balayage (MEB) du MESRI	34
Figure 27: Principe de fonctionnement du MEB [30]	35
Figure 28: Le solarimètre utilisé au LCPM	36
Figure 29: les images MEB de l'échantillon DKNAD 2.....	39
Figure 30: Les différentes couches de la cellule.....	39
Figure 31: Les images MEB de l'échantillon DKNAD 2 vue de face et zoom sur le cratère..	40
Figure 32: les images MEB de l'échantillon DKNAD 3.....	40
Figure 33: Les caractéristiques I-V sous obscurité et sous lumière des échantillons DKNAD1 , DKNAD2 , DKNAD3 et DKNAD4 ,DKAND5 ,DKNAD6	42
Figure 34: Comparaison des caractéristiques I-V sous lumière des différents échantillons....	43

Figure 35: Les caractéristiques I-V sous obscurité et sous lumière de l'échantillon DKNAD4
(a) : avant correction (b) : après correction..... 45
Figure 36: Rendement de l'échantillon DKNAD4 en fonction du temps 46
Figure 37: l'influence des paramètres photovoltaïques sur le rendement 48

Liste des abréviations

NP: nanoparticules

PSC: Cellule Solaire Pérovskite (en anglais Perovskite solar cell)

MEB: Microscope Electronique à Balayage

PCE: Rendement de Conversion Énergétique (Power Conversion Efficiency)

QDs: Quantum Dots

Lx : Lux (unité de mesure du flux lumineux)

LCPM : Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux

OPV : Photovoltaïque Organique

ETM : Matériaux pour le Transport des Electrons

DSSC : Cellule Solaire à Pigment Photosensible (Dye-Sensitized Solar Cell)

Introduction générale

Au niveau international, les énergies fossiles sont de plus en plus le théâtre des enjeux géopolitiques et géostratégiques, ce qui provoque l'instabilité des marchés, des crises économiques cycliques, des tensions et les conflits un peu partout dans le monde. Face à cette situation et à la raréfaction du pétrole, nos sociétés sont sommées de trouver de nouveaux modes de développement, de vie et de déplacement. Dans ce contexte, la nécessité de réduire nos besoins en énergie, et de trouver de nouvelles sources d'énergie, est unanimement reconnue.

D'après une analyse annuelle, le New Energy Outlook (NEO) 2018 prévoit que 11,5 billions de dollars seront investis à l'échelle mondiale dans de nouvelles capacités de production d'électricité entre 2018 et 2050, dont 8,4 billions de dollars iront à l'éolienne et au solaire et 1,5 billion de dollars à d'autres technologies sans carbone comme l'hydroélectricité et le nucléaire [1]. Il est donc nécessaire de développer l'éolienne et le solaire qui font parties des énergies renouvelables qui ont connues de grandes évolutions. En effet, ces énergies vertes sont considérées comme des énergies propres car elles sont non polluantes (degré de pollution très faible par rapport aux énergies fossiles) mais par le fait que leur renouvellement naturel est assez rapide pour qu'elles puissent être considérées comme inépuisables à l'échelle du temps humain.

Parmi ces énergies renouvelables, intéressons-nous à l'énergie solaire photovoltaïque, qui connaît une vraie évolution, mais reste tout de même cher. Le silicium étant un élément stable et aussi l'une des plus abondants sur terre, est utilisé depuis des décennies pour la fabrication de cellules solaires. Cependant, à cause de la durée de traitement pour le rendre opérationnel, et son coût très élevé de production, les chercheurs essaient de trouver d'autres alternatives technologiques pour l'énergie solaire.

On assiste maintenant à la naissance de cellules solaires produites à partir d'éléments chimiques courants. Après dix ans de recherches, la pérovskite semble être une bonne alternative. Sa production coûte 7 fois moins cher que le silicium pour un rendement quasi équivalent. Un vrai matériau miracle, cependant ayant trouvé un matériau moins cher il faudra se pencher sur l'augmentation du rendement de ces cellules à pérovskite. Ces matériaux se présentent, selon l'application souhaitée, sous la forme de cristaux, de poudre, de céramique et de films minces. Ils sont utilisés pour leurs propriétés diélectriques, photovoltaïques et ferroélectriques.

D'autre part, Les cellules solaires pérovskites (PSC) sont au centre de l'attention de la communauté photovoltaïque, ayant atteint des rendements de conversion de puissance (PCE) certifiés de 25,2 % à l'échelle du laboratoire lorsqu'elles sont testées dans des conditions d'essai standard (STC), c'est-à-dire un éclairage de 1 000 W/m² (soleil), un spectre de source AM1.5G, 25 °C. En général, les systèmes photovoltaïques de nouvelle génération, y compris les systèmes photovoltaïques organiques (OPV), les cellules solaires à colorant (DSSC), et les PSC, ont permis d'obtenir des PCE remarquables approchant les 25-30 % à un faible éclairement que l'on trouve généralement dans la plupart des environnements, tels que les maisons et les bureaux (c'est-à-dire 200-500 lx), et même dans des environnements où l'éclairement est faible, 200-500 lx) et même plus de 30 % dans des environnements plus spécifiques et limités de 1 000 lx (par exemple, les supermarchés), lorsqu'ils sont testés sous un éclairage artificiel par diodes électroluminescentes (DEL) ou lampes fluorescentes, dépassant ainsi toutes les autres technologies PV (c'est-à-dire les cellules au silicium et à couche mince) testées à de faibles niveaux d'éclairage. Outre leurs performances exceptionnelles dans les environnements intérieurs, les PSC présentent également l'avantage de pouvoir être traitées en solution et de coûter moins cher que les PV de première et deuxième générations [2].

C'est dans ce contexte que, ce travail de mémoire s'inscrit sur l'étude des comportements des cellules solaires photovoltaïques à base de pérovskites inorganiques, en faisant varier la concentration des nanoparticules de pérovskites sur le substrat.

Ce mémoire comporte trois chapitres : le premier chapitre s'inscrit dans les généralités sur les pérovskites et leurs différentes propriétés. En effet cette partie nous permettra de faire une étude bibliographique de ces dernières années des pérovskites dans application photovoltaïque. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes et procédures expérimentales ayant permis de mener ces travaux de recherche. C'est-à-dire à la fabrication des cellules et à l'optimisation des nanoparticules de pérovskites. Le dernier chapitre expose les résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Enfin, une conclusion générale sera faite, et des perspectives seront dégagées.

Chapitre I : Généralités - Etat de l'art

Introduction

L'énergie solaire photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables la plus utilisée. Elle consiste à convertir directement le rayonnement électromagnétique (solaire ou autre) en électricité. Cette dernière est l'une des formes non polluantes et silencieuses de conversion de l'énergie solaire. Elle se produit au moyen d'un dispositif électronique de conversion appelée « cellule solaire » basé sur l'effet photovoltaïque. Il existe plusieurs types de cellules solaires, avec différentes technologies. Si aujourd'hui la majorité des cellules solaires installées sont basées sur du silicium cristallin, coûteux à purifier et nécessitant une épaisseur importante à cause de son gap indirect, de nouvelles technologies à base de couches minces de matériaux à gap direct (dites de deuxième génération), représentent une alternative. La diminution de l'épaisseur de la couche active, engendrant une baisse de la quantité de matériau utilisé, et donc du prix final, semble être une solution efficace. Cependant, la rareté des matériaux utilisés dans ces couches minces (indium, gallium, tellure) semble annihiler cette solution avant son déploiement industriel [1]. Il appartient donc aux scientifiques, de trouver de nouveaux matériaux réunissant toutes les caractéristiques adéquates pour le remplacement du silicium ou l'augmentation de son rendement. En effet, avec la technologie du silicium, les cellules semblent atteindre leurs limites.

Face à la quête de nouveaux matériaux, l'un des choix se porte sur les matériaux pérovskites. En effet, la pérovskite est un matériau simple à synthétiser, qui absorbe la lumière dans la gamme de longueur d'onde visible, au moins dix fois plus important que le silicium cristallin [3]. Les pérovskites forment une large classe de matériaux, dont la formule générale est donnée par ABX_3 , où A et B sont des cations et X est un anion. Elles forment une classe très importante de cristaux dont les propriétés physiques sont largement utilisées dans de nombreuses applications [4]. Leur particularité résulte dans la facilitation de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [4].

I. Matériaux pérovskites

I.1. Historique

Historiquement, la prospection des minerais pour la métallurgie fut intense pendant les XVIII^e et XIX^e siècles dans les montagnes d'Oural en Russie. Cette prospection provoqua l'apparition de nombreuses mines locales. En 1839, la pérovskite CaTiO_3 fut découverte dans la mine Akhmatov par A.B. Kemmerer et le minéralogiste allemand Gustav Rose, qui la décrivit pour la première fois et la donna le nom du minéralogiste Russe Lev Aleksevich von Pérovskite [5].

I.2 La structure

Une structure pérovskite est un composé de formule chimique qui a la même structure que le minéral pérovskite. La pérovskite (le minéral : figure 1c) est composée de calcium, de titanate et d'oxygène sous la forme de CaTiO_3 . Une structure de pérovskite est tout ce qui a la forme générique de ABX_3 , qui présente trois sites cristallographiques distincts, où A est un cation de grande taille avec un nombre de coordination de 12 (Ca, Sr, Ba, Pb, Bi...), B est un cation de petite taille de charge plus grande avec un nombre de coordination 6 (Ti, Zr, Fe, Sc...) et X est généralement O^{2-} ou F^- [6] (figure 1a). La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces. Dans cette structure un cation B et six anions X forment un octaèdre (BX_6 octaèdre), où le cation B est situé au centre de l'octaèdre et les anions X sont situés aux coins autour du cation B (coordination de 6). Suivant le type de molécule que renferme la structure de pérovskite, il existe une large gamme de pérovskite. La diversité des structures caractérisées révèle une chimie très riche, c'est tout particulièrement grâce au cation occupant le site A. Sa nature chimique fait apparaître d'autres types de pérovskites.

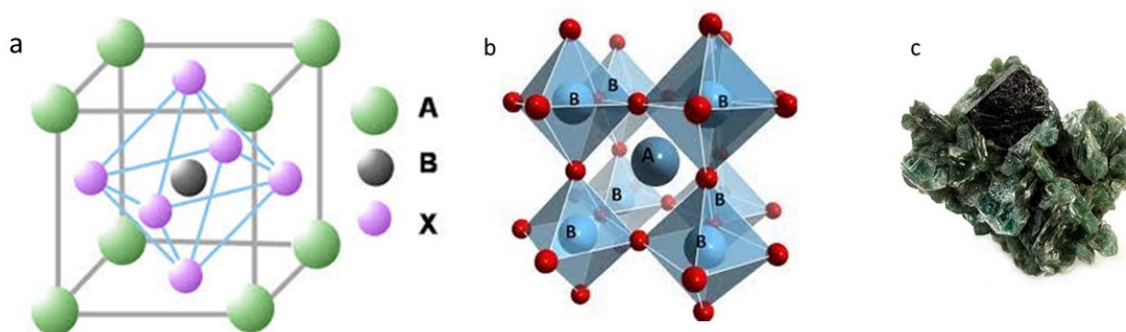


Figure 1: a : structure cubique de la pérovskite, b : un autre type de structuration, c : le cristal minéral de pérovskite [7], [8]

I.3 Les différents types de pérovskites

I.3. 1. Les pérovskites halogénées

Appelées aussi pérovskites organiques, les pérovskites halogénées sont des pérovskites dans laquelle le site X est occupé par un halogène. Les halogènes sont des éléments chimiques qui occupent la 17^e colonne anciennement appelée groupe VII de la classification périodique de Mendeleïev (figure 3). Les plus courants halogènes utilisés sont: F, Cl, Br et I . En effet, la pérovskite halogénée est la plus utilisée. Ce type de pérovskite présente le même arrangement atomique mais pas forcément le même groupe d'espace ni de système cristallin. Les phases de types pérovskites idéales de symétrie P_{m3m} sont polaires et appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse.

I.3. 2. Les pérovskites inorganiques ou oxydé

Les pérovskites inorganiques ou pérovskites oxydé sont de formule chimique ABO_3 . L'intérêt porté à cette structure oxydée, depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent le changement des propriétés intrinsèques et laisse apparaître des propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des éléments A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'anti-ferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$), le ferromagnétisme ($YTiO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$) [6] etc.

I.3. 3. Les pérovskites hybrides halogénés

Ainsi, lorsque le cation inorganique sur le site A est remplacé par un cation organique, nous avons affaire à une pérovskite halogénée hybride (figure 2). Le terme « hybride » reflète le fait de trouver à la fois une partie organique (cation du site A) et une partie inorganique (octaèdres MX) au sein d'une même structure.

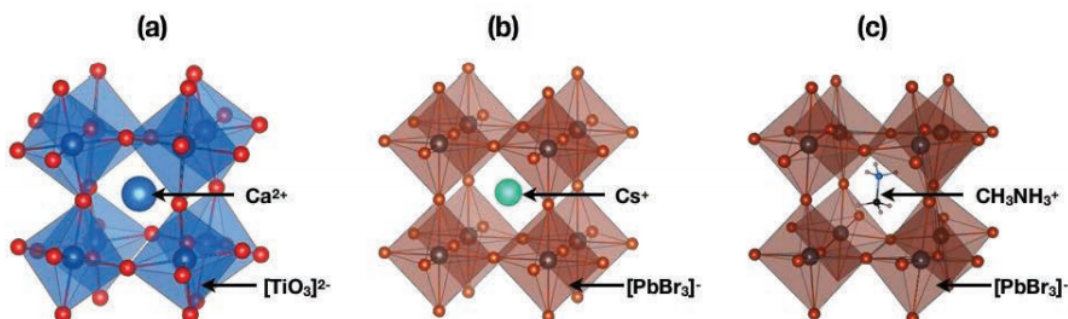


Figure 2 : Représentations schématiques des structures cristallines du composé $CaTiO_3$ (a), de la pérovskite halogénée $CsPbBr_3$ (b), de la pérovskite hybride halogénée $MAPbBr_3$ (c). Le cation sur le site A se trouve dans la cavité formée par les octaèdres [9].

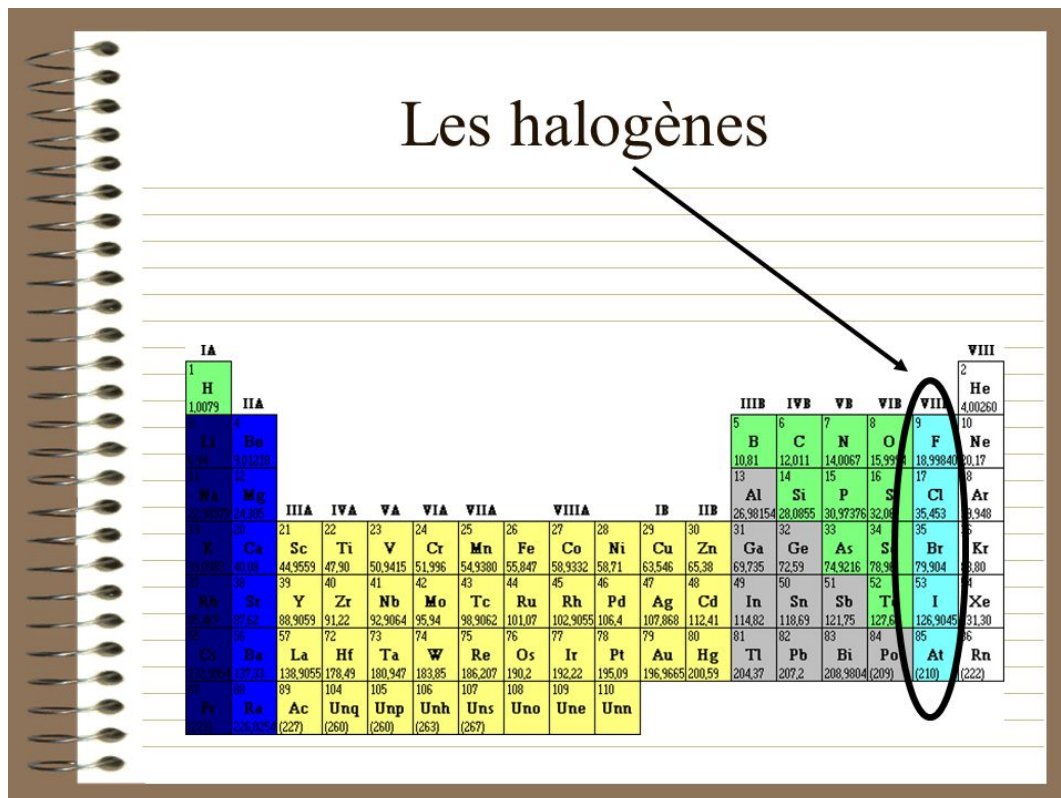


Figure 3: les halogènes dans le tableau de classification périodique [6]

Dans les structures de pérovskites, la taille du cation organique peut directement influencer la stabilité de la structure. En général, plus la taille du cation A est importante, plus la dimensionnalité de pérovskites est basse. Le choix des éléments constituant la pérovskite influence la structure ionique. On introduit le facteur de tolérance (t) qui relie le rayon du cation A et de l'anion X, qui permet d'avoir un paramètre quantitatif caractérisant la cristallinité de la structure.

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{Eq 1}$$

r_A, r_B, r_X désigne respectivement les rayons des ions A, B et X.

Ce facteur doit être égal à 1 pour une capacité maximale. Cependant, la structure pérovskite existe si $0,75 < t \leq 1$. Toutefois plus t est proche de 1 plus la pérovskite est stable. La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisation des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite de type covalente est moins stable que la pérovskite de type ionique) [6]. D'autre part il est noté que le facteur de tolérance n'est pas suffisant pour prédire la stabilité d'un composé. Il faut également considérer le facteur d'octaèdre (μ) qui combine le rayon ionique du métal et de l'halogène au sein d'un octaèdre dans l'équation suivante :

$$\mu = r_B / r_X \quad \text{Eq 2}$$

Par rapport aux types de molécules qui occupent les sites, le tableau suivant montre les types de composés [9].

Tableau 1: les différents types de composés appartenant à la famille des ABX_3 [9]

Position occupée	Éléments	Composé type
A	A ⁺ : Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ag ⁺ , CH ₃ NH ₃ ⁺	KNbO ₃
	A ²⁺ : Mg ²⁺ ; Ca ²⁺ ; Sr ²⁺ ; Ba ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Fe ²⁺	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ , BaTiO ₃ , Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ CaPd ₃ B ₄ O ₃
	A ³⁺ : Ce ³⁺ ; Dy ³⁺ ; Er ³⁺ ; Gd ³⁺ ; Ho ³⁺ ; La ³⁺ ; Lu ³⁺ ; Nd ³⁺ ; Tb ³⁺ ; Yb ³⁺	LaNiO ₃
	A ⁴⁺ : Th ⁴⁺	ThTaN ₃
B	B ⁺ : Na ⁺	Cs ₂ NaSbCl ₆
	B ²⁺ : Ge ²⁺ , Pb ²⁺ , Ca ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺	CH ₃ NH ₃ , GeCl ₃ , KMnF ₃ , KCaF ₃
	B ³⁺ : Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , Sc ³⁺	LaCrO ₃
	B ⁴⁺ : Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , B ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Mn ⁴⁺ , Si ⁴⁺ , Bi ⁴⁺ ...	CaZrO ₃ , CaHfO ₃ , BaBiO ₃
	B ⁵⁺ : Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , Sb ⁵⁺	AgSbO ₃
X	H ⁻	MgFeH ₃ , MgCoH ₃
	N ³⁻	SrTaO ₂ N
	F ⁻	KCoF ₃ , KNiF ₃
	O ²⁻	LaTiO ₂ N
	S ²⁻	BaZrS ₃
	Se ²⁻	CaZrSe ₃
	I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻	NH(CH ₃) ₃ SnCl ₃

Tableau 2: Evolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance [9]

< 0,75	Structure pérovskite			t > 1,06
	0,75 < t < 0,96	0,96 < t < 0,99	0,99 < t < 1,06	
Ilménite	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Hexagone

I.3. 4. Autres types de pérovskites

Par rapport au réseau cristallin, on note les pérovskites de structure tétragonale, hexagonale, rhomboédrique, orthorhombique, monoclinique, triclinique, et cubique. Le tableau 2 résume les valeurs du facteur de tolérance correspondant à chaque structure de pérovskite. Nous notons aussi les pérovskites Oxynitrures, les pérovskites oxydes en feuillets, les pérovskites en couches consistant à un empilement de couches BO_6 séparées par un motif de formule générale: $A_{m+1}B_mO_{3m+1}$, ainsi que les pérovskites doubles de formule générale $A_2(BB')O_6$. Ces structures présentent des propriétés diélectrique et ferroélectrique [9]. Il y a ce qu'on appelle aussi les pérovskites relaxeurs complexes qui sont obtenues à partir de solution solide. Une solution solide est un mélange idéal d'un composé dans un autre pour former une seule phase. Pour ces pérovskites relaxeurs, les sites A et /ou B sont occupés par au moins deux cations de couches de valence différentes. Et parmi eux les pérovskites à base de plomb de type $Pb(B'_yB''_y)O_3$ qui présentent dans la majorité un effet relaxeur [10]

le changement de cation, se fait dans le respect de l'électroneutralité et A ou B peuvent donc être substitués par des cations A' ou B' insolents (par exemple Ba^{2+} par Sr^{2+}) ou, si les valences sont différentes, on procède à une substitution couplée sur A et B. On s'assurera également que le facteur de tolérance (t) soit bien compris dans le domaine d'existence d'une structure finale pérovskite [9]. Electriquement, les pérovskites sont caractérisées par une forte permittivité diélectrique et très diffuse en température et qui dépend de la fréquence de mesure. De très nombreuses études ont été menées sur la solution solide basée sur le système $(PbZrO_3)_{1-x}(PbTiO_3)_x$ communément appelée PZT. Pour ce dernier, il a été montré qu'il apparait que certaines orientations cristallines du matériau et notamment l'orientation [100] permettent un accroissement des propriétés piézoélectriques du matériaux [11].

$PbTiO_3$, ferroélectrique et $PbZrO_3$, anti-ferroélectrique, sont miscibles quelles que soient les proportions utilisées. La composition $(PbZrO_3)_{0,525}(PbTiO_3)_{0,475}$ permet d'obtenir les permittivités les plus élevées à température ambiante. Le composé $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT), considéré actuellement comme le matériau pérovskite présentant les meilleures performances

piézoélectriques, constitue la base de presque tous les dispositifs de transducteurs commerciaux. Cependant dans la suite de ce travail, on s'intéresse aux pérovskites de type PZN-4.5PT non dopé qui sont des monocristaux relaxeurs, et présentant les propriétés ferroélectriques. L'effet relaxeur des matériaux ferroélectriques, est caractérisé, d'un point de vue électrique, par une permittivité diélectrique forte et très diffuse en température [11]. C'est le cas des pérovskites ferroélectriques.

I.4 Les pérovskites ferroélectriques

La structure et la symétrie cristalline sont à l'origine des propriétés des matériaux pérovskites. A cet effet, il y a 32 classes cristallines différentes, parmi lesquelles 21 sont non centro symétriques et le reste est Centro symétrique. Dans les structures non centro symétrique, 20 possèdent des propriétés piézoélectriques. Parmi ces 20 classes, 10 ont des propriétés pyroélectriques [12]. Il s'avère que ces derniers types de matériaux se scindent encore en deux groupes les non ferroélectriques et les ferroélectriques (figure 4).

Finalement, il apparaît qu'un composé ferroélectrique doit être non centrosymétrique et possèdera des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques [12].

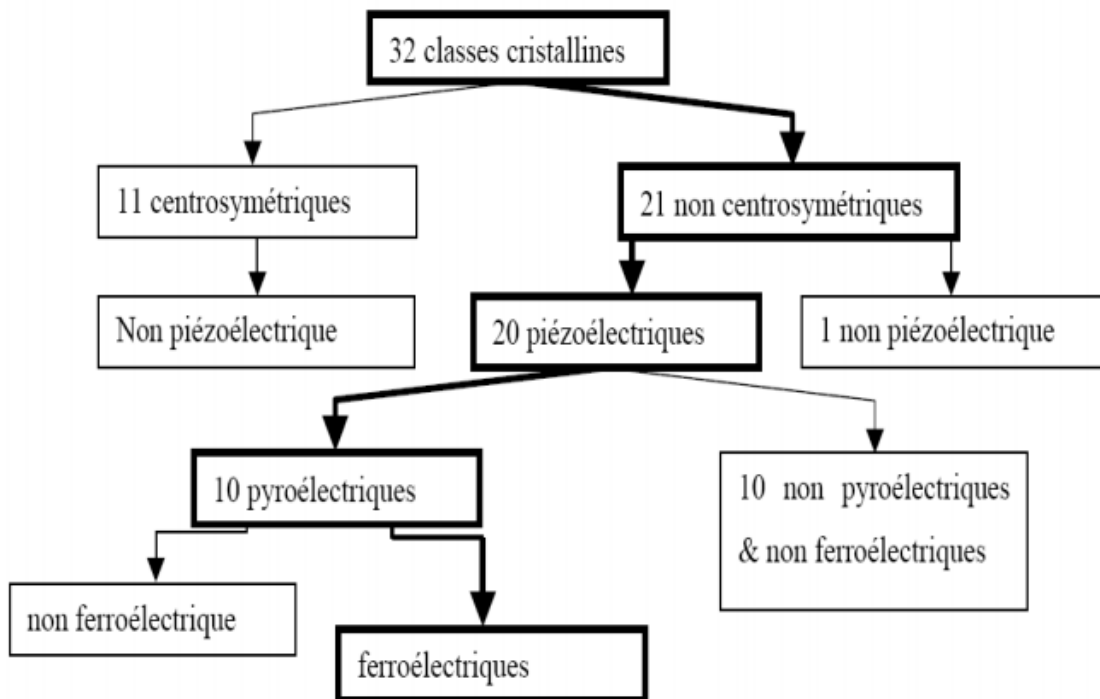


Figure 4: Hiérarchisation des classes cristallines

I.4. 1. La piézoélectricité

Un matériau piézoélectrique présente la propriété remarquable de convertir une contrainte mécanique en énergie électrique (effet direct) et réciproquement une excitation électrique en déformation mécanique (Effet inverse). La figure 5 est une illustration de ces deux effets. L'origine de l'effet piézoélectrique est liée à la structure et à la symétrie cristalline des matériaux.

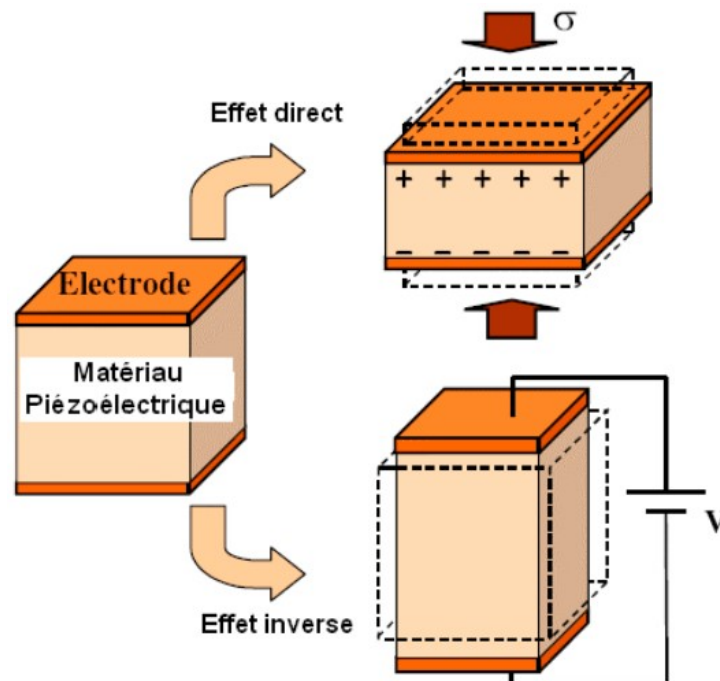


Figure 5: Effet de la Piézoélectricité (Effet direct et inverse) [13]

I.4. 2. La pyroélectricité

La pyroélectricité est la capacité de certains matériaux de produire un potentiel électrique (polarisation électrique) quand on change leur température (gradient thermique) et vice-versa. La pyroélectricité résulte de la polarisation spontanée qui apparaît dans certains matériaux sans application d'un champ électrique extérieur. Elle varie avec la température. La pyroélectricité est en réalité liée à une autre propriété plus générale des cristaux solides: La ferroélectricité

I.4. 3. Caractéristiques des matériaux ferroélectriques

La ferroélectricité forme un groupe de la pyroélectricité comme le montre la figure 4. Les cristaux ferroélectriques possèdent un moment dipolaire électrique même en l'absence de tout champ électrique extérieur appliqué. L'état ferroélectrique est un état ordonné des moments dipolaires électriques existant dans le matériau. Ces moments dipolaires électriques résultent des propriétés de symétrie de ces matériaux et, en particulier, la propriété de non centro

symétrie qui indique que le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

Les matériaux ferroélectriques possèdent une phase dite ferroélectrique à une température inférieure à celle caractéristique dite température de Curie notée T_C ($T < T_C$), et une phase paraélectrique avec une polarisation spontanée absente à $T > T_C$ [12]. Leur polarisation décrit une hystérèse en fonction du champ.

La phase ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée notée P_s permanente pouvant être renversée ou réorientée à l'aide d'un champ électrique externe, dans une direction donnée. En outre ces matériaux ferroélectriques présentent une polarisation rémanente à champ nul, responsable de leur anisotropie et des propriétés de conversion. La structure cristalline des matériaux ferroélectriques varie selon la gamme de température dans laquelle se trouve le matériau et sa composition.

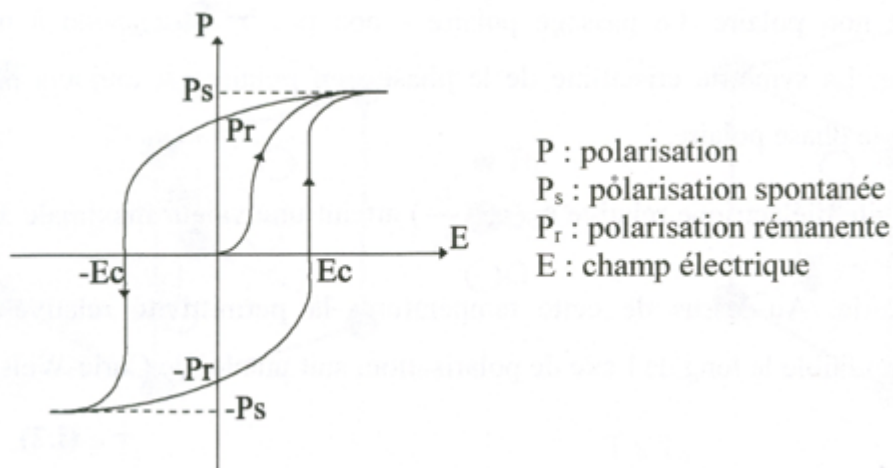


Figure 6: Cycle d'hystérésis ferroélectrique $P=F(E)$ [12]

II. Les nanoparticules

Les nanoparticules constituent une catégorie de matériaux dont les propriétés sont nettement différentes de celles de leurs homologues massifs et moléculaires. Elles sont considérées comme étant les éléments constitutifs de la nanotechnologie et font références aux particules qui ont une dimension < 100 nm.

Les nanomatériaux et nanotechnologies ouvrent une multitude de possibilités dans de nombreux domaines plus particulièrement en électronique et en innovation médicale et pharmaceutique. La science des nanomatériaux est consacrée à l'étude des phénomènes observés dans les structures et les systèmes à l'échelle subatomique, moléculaire et macromoléculaire. Alors que les nanotechnologies en sont l'application qui permettent le design, la caractérisation, la

production, et l'application dans un système par le contrôle de la forme et de la taille à une échelle nanométrique. On peut séparer les NP en NP organiques et NP inorganiques. Dans le cas de cette étude, les monocristaux de pérovskites sont inorganiques.

L'obtention de nanoparticules réside en générale, notamment avec les pérovskites monocristallines, dans le fractionnement d'un bloc, qui se présentera sous forme de poudre, donc de nanocristaux. En passant de l'état massif aux nanomatériaux nous faisons ce qu'on appelle le confinement qui n'est rien d'autre que la réduction d'un , deux ou trois dimensions. Lorsqu'au moins une des dimensions d'un matériau devient nanométrique, la structure électronique et les modes de vibrations des atomes, qui sont des fonctions quantifiées, sont modifiées par la taille de l'objet. Donc ce changement de dimension procure aux nanomatériaux de nouvelles propriétés. La figure 7 représente les applications des matériaux à l'échelle nanométrique.

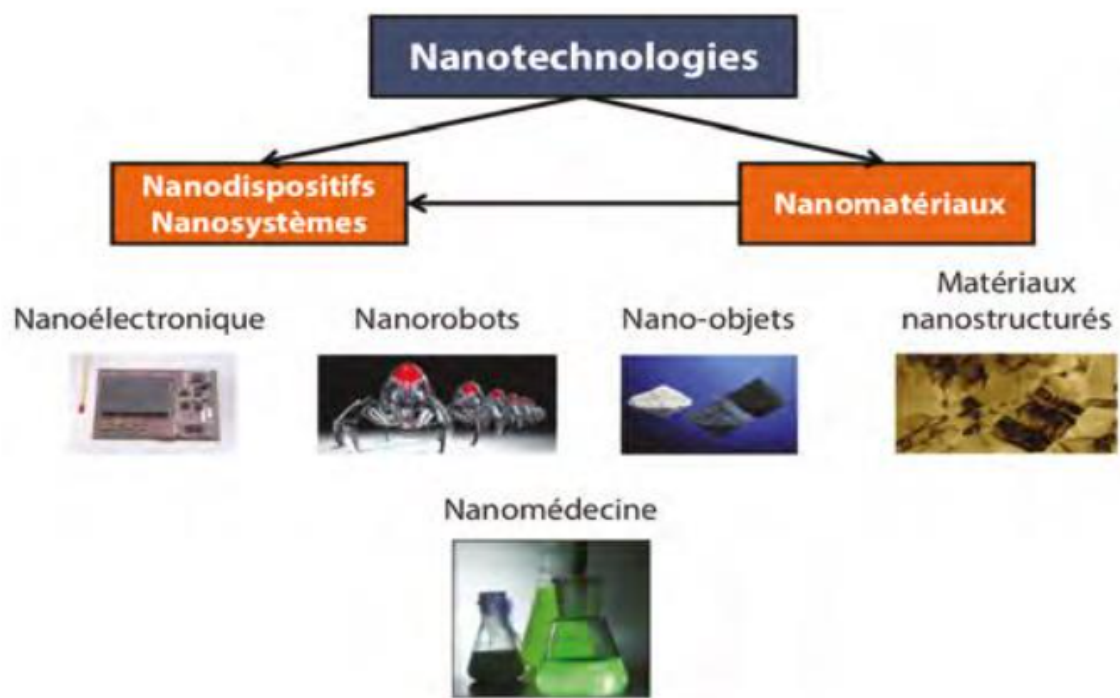


Figure 7: Des nanotechnologies aux nanomatériaux et aux nanodispositifs [13]

II.1. Les propriétés de la matière à l'échelle du nanomètre

Les travaux de NDIUKANE [10] ont permis de montrer que l'aimantation augmente avec la réduction de la taille des nanoparticules au-delà de 45 μm . Et que lorsque la taille des nanoparticules est supérieure à 63 μm l'aimantation diminue. NDIUKANE a aussi montré que le comportement ferromagnétique dans le PZN-4.5PT non dopé est lié à la taille des monocristaux et n'apparaît qu'à partir de l'échelle nanométrique. Dans le cas des cristaux de

pérovskites, l'effet ferromagnétique n'est pas observé pour les cristaux massifs orientés ou pas. Le changement de dimension a des conséquences directes sur leurs propriétés de conductivités électrique, perméabilité magnétique, etc.

Les nanotechnologies n'utilisent pas de nouvelles lois physiques, mais des effets et propriétés, négligeables aux échelles supérieures, deviennent importants à l'échelle nanométrique.

II.2. Le changement de dimension des matériaux

En particulier, la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques produit des effets de confinement quantique. Ce dernier résultant de la réduction de dimensionnalité du mouvement de l'électron modifie la structure de bande et les densités d'états. En réduisant une, deux, puis trois dimensions on obtient respectivement des films, des fils puis des boîtes quantiques. Dans la littérature, le confinement, s'explique que lorsqu'une des dimensions d'un matériau devient nanométrique, la structure électronique et les modes de vibrations des atomes sont modifiés par la taille de l'objet (figure 8). En jouant sur le degré de confinement (ou dimensionnalité) il est désormais possible d'ajuster de manière continue les propriétés électroniques et optiques d'un matériau semi-conducteur sans en modifier la composition.

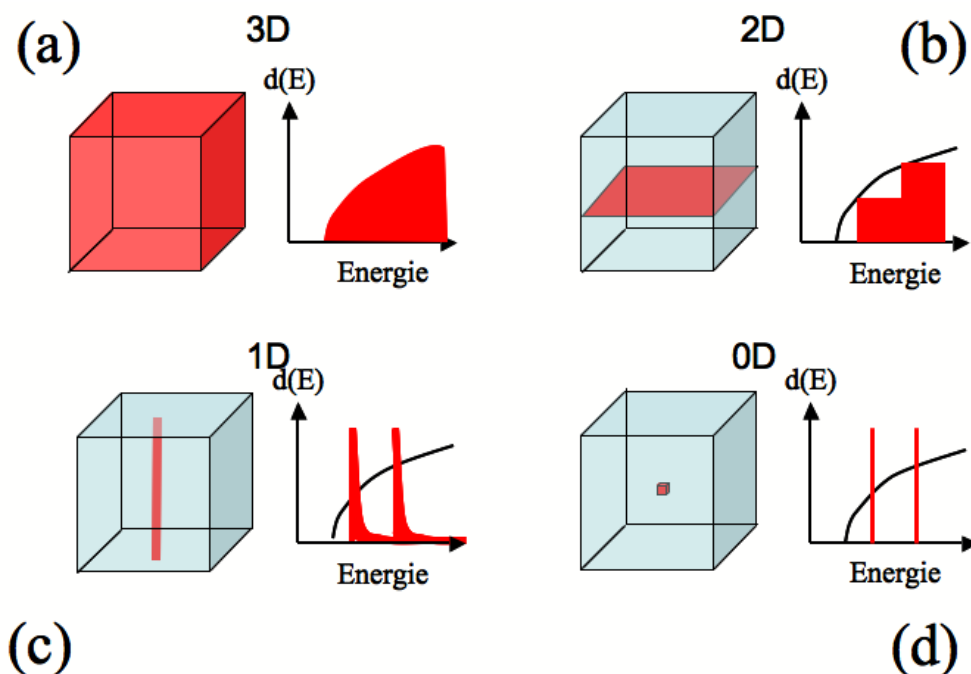


Figure 8: Évolution de la densité d'état avec le niveau de confinement quantique. (a) Aucun confinement, (b) confinement selon une direction (système 2D), (c) confinement selon deux directions (système 1D) et (d) confinement selon les trois directions [15]

III. Applications des nanoparticules de pérovskites dans le domaine photovoltaïque

Les pérovskites ont une grande application dans le domaine microélectronique. En effet, en raison de leur coefficient d'absorption élevé, grande mobilité de porteurs de charges, une longueur de diffusion de porteurs élevée et rendement important, les cristaux de pérovskites sont introduits dans plusieurs composants. Actuellement, une de leurs utilisations majeures est liée à leurs propriétés piézoélectriques et ferroélectriques qui permettent de réaliser des actionneurs, des capteurs, des transducteurs, ou des convertisseurs de signaux électriques que l'on retrouve dans des imprimantes jet d'encre, les piles à combustible, les microphones, etc. Les matériaux ferroélectriques ont récemment attiré l'attention en tant que classe de matériaux candidate à être utilisés dans les dispositifs photovoltaïques et pour le couplage de l'absorption de la lumière avec d'autres propriétés fonctionnelles [14].

III.1 L'Énergie solaire

L'énergie solaire constitue l'une des plus importantes sources d'énergie renouvelable, elle peut être utilisée comme source de chaleur ou convertie en énergie électrique par le biais de cellules photovoltaïques. Elle est basée sur la transformation directe de l'énergie lumineuse du soleil en électricité à travers une cellule photovoltaïque. Elle se distingue des autres types d'énergies renouvelables grâce à son important potentiel énergétique. L'énergie électrique produite, doit être directement consommée ou stockée dans des batteries pour pouvoir répondre à la totalité des besoins.

Le fonctionnement des cellules solaires est assez rudimentaire : il transforme presque directement les rayonnements du soleil en électricité (figure 9). Ce qui a changé au fil des années n'est autre que leur technologie. Cela a pour objectif d'augmenter le pourcentage d'absorption des cellules et de réduire la surface d'occupation pour plus de performance.

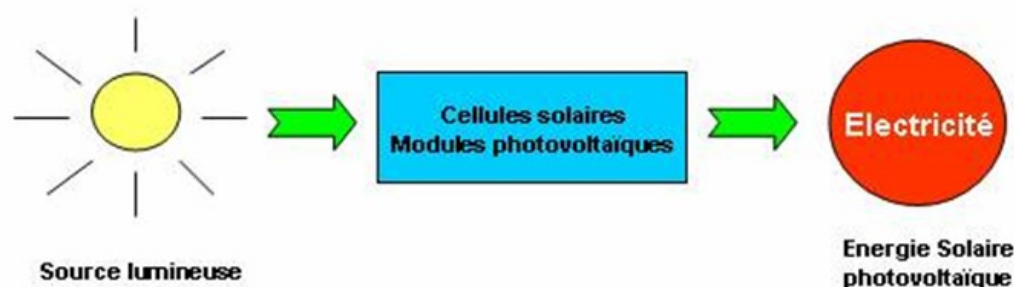


Figure 9: Conversion de l'énergie solaire

III.2 Les différentes technologies photovoltaïques

Il existe aujourd'hui trois principales générations de technologies photovoltaïques. Le choix des matériaux absorbants, que ça soit organique, inorganique ou hybride, constitue une différence entre ces différentes technologies.

- ~ La première génération comprend les cellules à base de silicium cristallin et de germanium, généralement dopé au phosphore et au bore.
- ~ La deuxième génération, regroupe les cellules solaires photovoltaïques à base de couches minces. Dans cette filière, on retrouve les cellules au silicium amorphe hydrogéné, au tellure de cadmium (CdTe), au séléniure de cuivre indium gallium (CIGS) et au sulfure de cuivre et d'étain-zinc (CZTS).
- ~ La troisième génération, des technologies PV comprend les cellules à colorant (DSSC), les cellules organiques (OPV), les quantum dots et les pérovskites. L'ensemble de ces technologies doivent combiner des rendements élevés, de la stabilité et d'un faible coût de fabrication afin de rivaliser avec la technologie silicium.

Cependant, les cellules à base de pérovskite sortent du lot avec une évolution de leur rendement de 2,2 % à 25,2 % de 2006 à 2019.

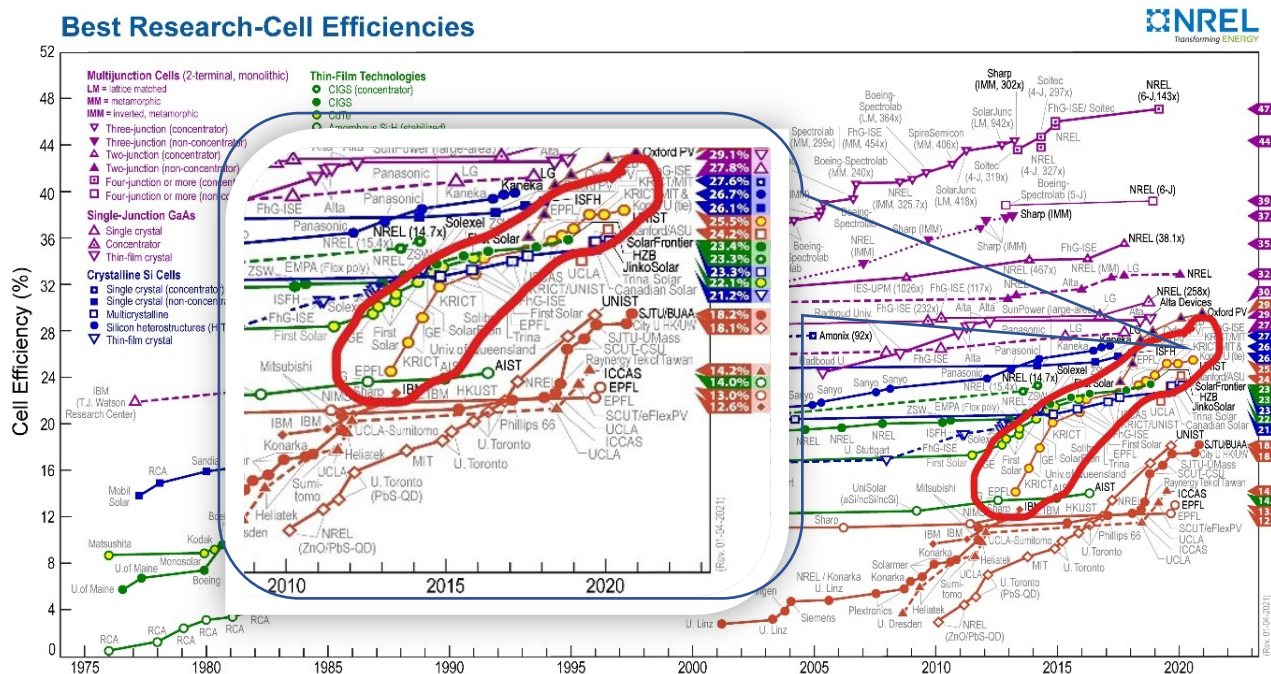


Figure 10: rendement de conversion certifié des meilleures cellules solaire au laboratoire de recherche [17]

La figure 10 montre l'évolution des différentes technologies, et prouve l'intérêt d'orienter la recherche vers les cellules solaires à base de pérovskite. On peut remarquer sur ce graphique

que les rendements des cellules solaires à pérovskite ont démontré une ascension fulgurante après 2013, jusqu'à un record confirmé par NREL de 25,5 en janvier 2021 [15]. Récemment au laboratoire LCPM de Ziguinchor, il a été inventé une cellule solaire à base de pérovskite inorganique d'oxyde ferroélectrique dans une matrice de biopolymère naturel appelé Cola Cordifolia (CC). Avec cette dernière, il a été obtenu un rendement de 39,32 % pour une surface active supérieure à 2 cm² [12].

III.4 Les matériaux Pérovskites pour le photovoltaïque

Les cellules solaires pérovskites (PSC) basées sur des matériaux pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont apparues comme une nouvelle technologie photovoltaïque (PV) prometteuse à faible coût de fabrication. Avec un rendement record de plus de 24 %, les PSC rivalisent avec les technologies photovoltaïques à couches minces en silicium et inorganiques établies sur le marché [17]. Cependant les matériaux de pérovskites hybrides sont instables dans des conditions humides et thermiques en raison de cations organiques hygroscopiques et volatile. Donc le remplacement des cations organiques par des cations inorganiques est un moyen efficace d'améliorer la stabilité des matériaux pérovskites. Cela a amené à déployer des efforts continus ces dernières années pour plus d'efficacité et de stabilité. En 2016, le premier PSC à base d'halogénure mixte de CsPbI₂Br et le premier PSC à base de CsPbI₃ QDs ont présenté un PCE de près de 10 % et 10,77 % respectivement [17], [18].

Pour être commercialisées sur le marché, les cellules solaires à base de pérovskite doivent présenter, en plus de leur rendement élevé, une longue durée de vie sur plusieurs années, ce qui n'a pas encore été atteint à l'heure actuelle. Cependant la recherche s'oriente vers les solutions pour stabiliser leurs propriétés. Parmi ces solutions nous avons choisi les nanoparticules de pérovskites PZN-4.5PT inorganiques du fait de leur stabilité comparée au pérovskites organiques [19].

Récemment, les cellules solaires à pérovskite (PSC) sont au centre de l'attention de la communauté photovoltaïque, ayant atteint des rendements de conversion de puissance certifiés (PCE) de 25,2 % à l'échelle du laboratoire lorsqu'elles sont testées dans des conditions de test standard (STC), c'est-à-dire 1 000 W/m². En général, les photovoltaïques de nouvelle génération, y compris les photovoltaïques organiques (OPV), les cellules solaires à colorant (DSSC) et les PSC ont fourni des PCE remarquables approchant 25 à 30 % à faible éclairage généralement trouvés dans la plupart des environnements, tels que les maisons et les bureaux (c'est-à-dire , 200 - 500 lx) et même plus de 30 % dans les environnements plus spécifiques et limités à 1000 lx (par exemple, les supermarchés), lorsqu'ils sont testés sous un éclairage

artificiel à diodes électroluminescentes (DEL) ou à lampe fluorescente, surpassant toutes les autres technologies PV (c'est-à-dire des cellules à base de silicium et de couches minces) testées à de faibles niveaux de lumière. En plus de leurs performances exceptionnelles dans les environnements intérieurs, les PSC offrent également l'avantage d'une solution de traitement et d'un faible coût par rapport aux PV de première et deuxième génération [2]. Le photovoltaïque intérieur a le potentiel de permettre le développement de capteurs sans fil autonomes, d'électronique grand public à faible consommation et de l'écosystème de l'Internet des objets, car il élimine le besoin d'utiliser et de remplacer la batterie, réduit la consommation d'énergie dans les bâtiments et permet l'indépendance vis-à-vis du réseau d'électricité. Des milliards de capteurs sans fil devraient être installés au cours de la prochaine décennie. Les rendements les plus élevés signalés pour les PSC dans des conditions intérieures ont été obtenus sur des substrats de verre rigides

Conclusion

L'étude bibliographique sur les pérovskites a été très enrichissante. En effet, elle a permis de comprendre leur structure, les variétés de pérovskites mais surtout leurs propriétés et leurs applications dans différents domaines, surtout le solaire photovoltaïque. Elle a permis aussi de révéler quelques résultats de chercheurs qui travaillent sur ce type de matériau. Elle a surtout permis de montrer l'état de la recherche sur les cellules solaires pour l'internet des objets (en anglais the internet of things (IoT)).

Chapitre II: Méthodes et procédure expérimentale

Introduction

Le but de ce deuxième chapitre est de présenter les différentes méthodes ou techniques utilisées lors de la fabrication des cellules solaires à base de nanoparticules de pérovskites. Dans la première partie une présentation des différents matériaux utilisés lors de l'élaboration des différentes couches sera faite. Ensuite, l'ensemble des techniques d'élaboration des différentes couches minces avec les matériels et les équipements utilisés pour la caractérisation des échantillons feront l'objet de la deuxième partie.

I. Les différents matériaux

I.1 La pérovskite PZN-4.5PT

Dans ce travail de recherche, la fabrication de cellule solaire hybride sera faite à base de nanoparticules de pérovskites inorganiques d'oxyde ferroélectrique PZN-4.5PT non dopé à l'état solide. Ces monocristaux utilisés ont été synthétisés à l'institut de Lyon par la méthode des flux par D. Kobor [20]. Le cristal obtenu après synthèse est inorganique de couleur jaune brun transparent pour les pérovskites PZN4.5PT pur. Le monocristal est pur et présente une phase rhomboédrique avec une température de changement de phase variant de 130 à 166 °C l'influence des paramètres photovoltaïques sur le rendement [21].

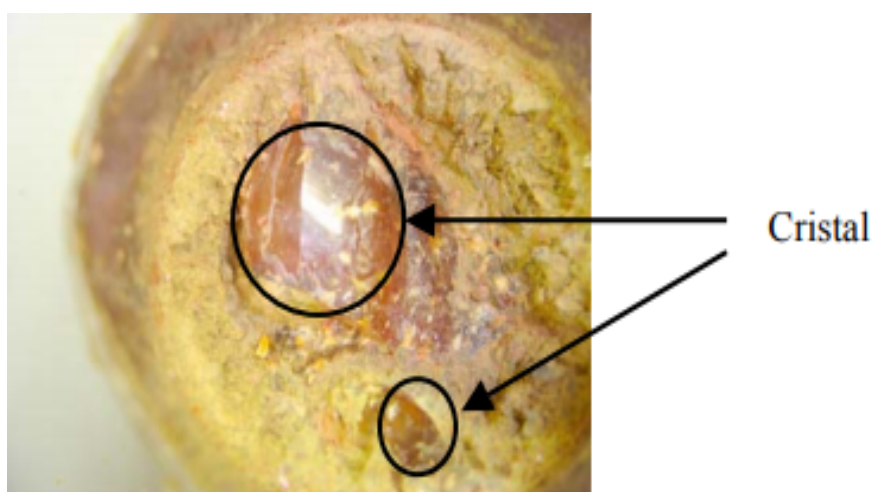


Figure 11: Cristal de pérovskite non dopé

I.2 Le biopolymère (le cola cordifolia)

Dans le cadre de cette étude, il sera utilisé un biopolymère extrait des écorces d'un arbre du nom commun de « Tàbà » avec un nom scientifique de cola cordifolia (figure 12). Dans la savane sénégalaise jusqu'au Mali, où il pousse le plus, il porte le nom local de N'tabanoko en Bambara [14]. C'est un arbre de 10 à 15 m de haut, avec un tronc court à contreforts, une ramification basse avec une couronne dense. Le cola cordifolia est un arbre sauvage avec des fleurs jaunes, des fruits follicules réniformes rouges à la maturité, s'ouvrant d'un côté et laissant

apparaître 4 à 9 graines. Il fait partie de l'espèce de colatiers. Grâce à ces nombreuses vertus, il est utilisé en médecine traditionnelle, en cuisine, industrie et agriculture. Dans la suite de nos recherches, les écorces du cola cordifolia seront utilisées pour la fabrication de la matrice de biopolymère. La figure 12 illustre une coupe photographique de cette arbre (a) et de ses fruits (b).



Figure 12: a : l'arbre de cola cordifolia de l'université b : l'aspect morphologique des follicules

La molécule du cola cordifolia est un polymère. D'après les études de Ingvild Austarhein et al [23], il contient du tannin et des polysaccharides avec des chaînes latérales courtes. Il peut prendre plusieurs conformations qui lui permettent de s'adapter ou de s'intercaler en fonction du milieu. Il est même utilisé pour le renforcement des propriétés mécanique des briques en argile pour augmenter leurs résistances en flexion de 28 % à 1000 °C [24]. La figure 13 montre les différentes conformations du polymère de cola cordifolia.

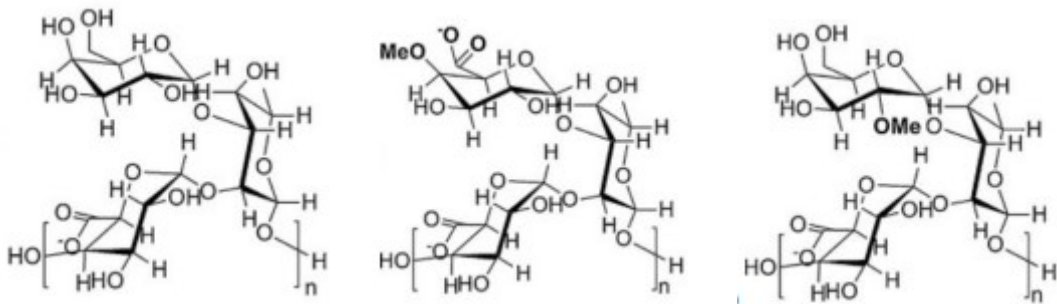


Figure 13: Les différentes conformations du polymère [25]

I.3 *Euphorbia balsamifera* (le salane en wolof)

Appartenant à la famille des euphorbiacées, présente dans les îles caraïbes, dans la zone soudanienne et sahélienne, l'*Euphorbia balsamifera* communément appelé Salane au Sénégal est un arbuste pouvant mesurer jusqu'à 5m de haut. A écorce lisse et grise claire, l'arbuste est branchu et possède des feuilles rosettes. Lorsqu'il est meurtri, il laisse couler un suc blanc laiteux. Cette plante réputée toxique, est utilisée en pharmacopée traditionnelle [26]. Elle sert souvent à clôturer des champs.



Figure 14: *Euphorbia balsamifera* ou salane [29]

Le biopolymère naturel *Euphorbia balsamifera* est choisi comme matériau de transport de trous. Le liquide (suc laiteux de EB) contient parmi plusieurs variants, la molécule de l'Euphorbol. La figure 15 représente la structure chimique du biopolymère.

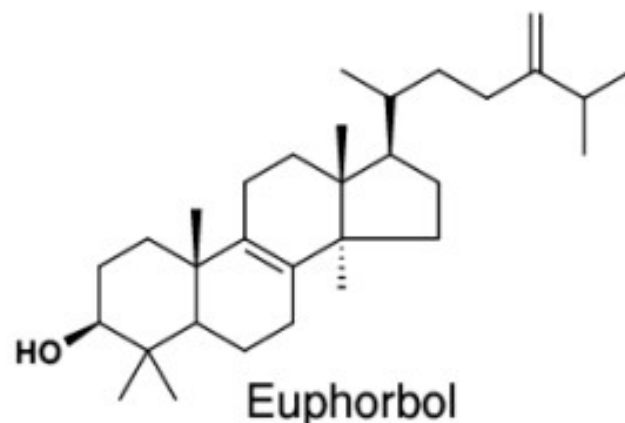


Figure 15: Structure de l'Euphorbol [18]

Ces biopolymères font office de matrice, elles servent de liant et à transférer les efforts au renfort. En amont, ces matériaux seront déposés sur une couche d'oxyde métallique (TiO_2).

1.4 Le dioxyde de titane (TiO_2)

Il est considéré comme le plus intéressant des semi-conducteurs du fait de ses fortes activités photo catalytiques, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de la non toxicité et son prix de revient relativement bas. Le dioxyde de titane ou l'oxyde de titane est un composé d'oxygène et de titane de formule TiO_2 , présent dans la nature. Il fait partie des meilleurs photo catalyseurs. Le plus souvent, il est utilisé comme matériau pour le transport des électrons ETM, il existe sous différentes formes avec des tailles allant de l'échelle micrométriques à celles nanométriques. Celle utilisé dans nos recherches, le « Tanium (IV) oxide », est commercialisé par SGMA-ALDRICH.



Figure 16: La poudre de dioxyde de titane (TiO_2)

1.5 Le pérylène

De formule chimique $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, le pérylène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) ortho et péri condensé. De couleur rouge brun-violacé, le pigment de pérylène vendus sont des diimides d'acide de pérylène tétracarboxylique, également connus comme PTCDA (pérylène 3,4,9,10 tétracarboxylic dianhydride). Le PTCDA est un pigment organique étudié en recherche pour le développement de composants électroniques. Cependant tout au long de cette étude, l'un des dérivés du PTCDA, DiMe-PTCDI (diimide N,N'-diméthylpérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique) a été utilisé. C'est souvent le plus souvent utilisé pour réaliser des cellules

solaires photovoltaïques ou pour augmenter l'efficacité quantique des cellules photovoltaïques à dioxyde de titane TiO_2 .

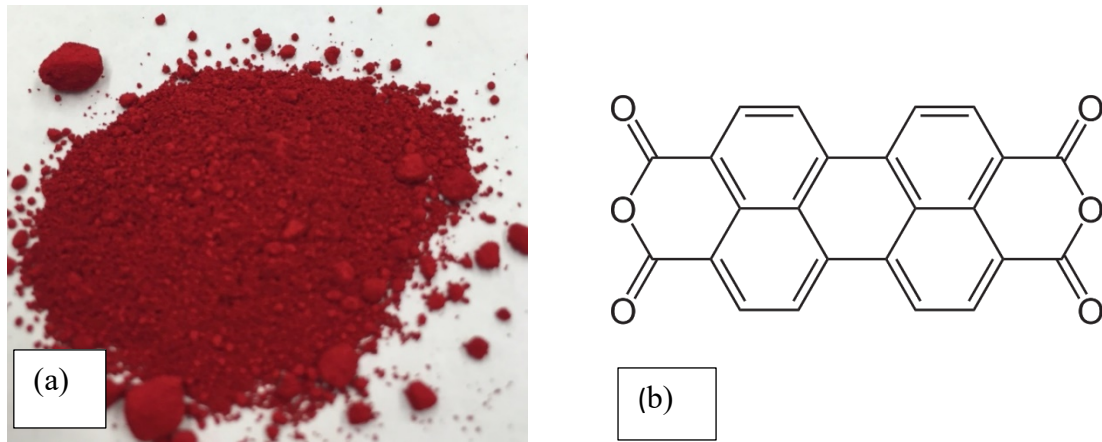


Figure 17: Le pérylène : (a) la poudre de pérylène, (b) la structure chimique du pérylène

I.6 L'ITO, oxyde transparent et conducteur

Le matériau ITO est un mélange d'oxyde d'indium et d'étain, un oxyde mixte qui est un semi-conducteur de type n déposé par pulvérisation cathodique sur du verre. Ces substrats de verres revêtus de films ITO transparents conducteurs de courant sont commercialisés. Le tableau 3 représente les caractéristiques de ces verres ITO.

Tableau 3 : Les caractéristiques du substrat

Paramètres	Caractéristiques
Verre	ITO
Largeur	25 mm
Longueur	25 mm
Epaisseur	1.1 mm
Résistance carrée	15 Ω /carré
Type de verre	Sodo-calcique

II. Elaboration des différentes couches

L'élaboration des cellules solaires à base de nanoparticules de pérovskite de type PZN4.5PT tout en optimisant la quantité de cette dernière pour une cellule à haut rendement demeure l'objectif principal de cette étude. En effet, ces nanoparticules de pérovskite seront dispersées dans une matrice de biopolymère et doivent être déposées sous forme de couches minces. Dans cette partie du manuel, l'ensemble des procédés d'élaboration vont être décrits. Mais avant cela, l'étape de préparation du substrat est nécessaire.

II.1 Préparation du substrat

Le verre transparent conducteur ITO est le substrat utilisé. Grâce à ses propriétés physiques, telles que la microstructure, les propriétés électroniques et optiques, le verre ITO est souvent utilisé dans plusieurs domaines que ce soit électronique et solaire PV. Pour une bonne adhérence des couches à déposer et les propriétés d'interface, il faudra dégraisser la surface de l'ITO.

Procédure de nettoyage :

- ~ Mettre les échantillons dans un bécher contenant de l'acétone puis dans un bain à ultrasons à 60° C pendant 15 minutes,
- ~ Mettre les échantillons dans un bécher contenant de l'éthanol puis placer dans un bain à ultrasons à 60 °C pendant 15 minutes pour le dégraissage,
- ~ Mettre les échantillons dans un bécher contenant de l'eau dé-ionisée (EDI) puis placer dans un bain à ultrasons à 60 °C pendant 10 minutes,
- ~ Sécher les échantillons à l'aide d'un papier sec ou jet de N₂

Toutes ces étapes se font sous une hotte aspirante pour la sécurité des personnes. Après cette étape de dégraissage, on passe à l'élaboration proprement dite des différentes couches minces.

II.2 La couche de TiO₂

Le TiO₂ obtenu avec la marque Sigma-Aldrich est sous forme de poudre blanche. La taille des particules est entre 305 et 330 nm d'où la nécessité de broyer pour faciliter les différentes interactions avec une plus grande surface spécifique. Le broyage humide se fera avec de l'acide acétique pendant quelques minutes pour bien avoir une pâte bien homogène. Avant de déposer cette couche mince de TiO₂ sur le substrat, il faudra au préalable masquer les deux bordures parallèles d'une largeur de 3 mm chacune avec du scotch qui serviront de surface de collecte pour les fils de contact. La procédure intégrale de l'élaboration du TiO₂ est présentée sur la figure 18. Lorsque la qualité du film obtenu après dépôt n'est pas satisfaisante, les substrats sont susceptibles d'être recyclés par un nettoyage à l'eau savonneuse puis de subir une nouvelle fois le cycle de lavage classique avant réutilisation pour d'autres tests.

Après le dépôt de cette couche de semi-conducteur, vient celui de la couche de l'absorbeur PZN-4.5PT mélangé avec une biopolymère, qui fera office de matrice. Ce qui nous amène à présenter les étapes de dépôt de cette couche de nanoparticules de pérovskites.

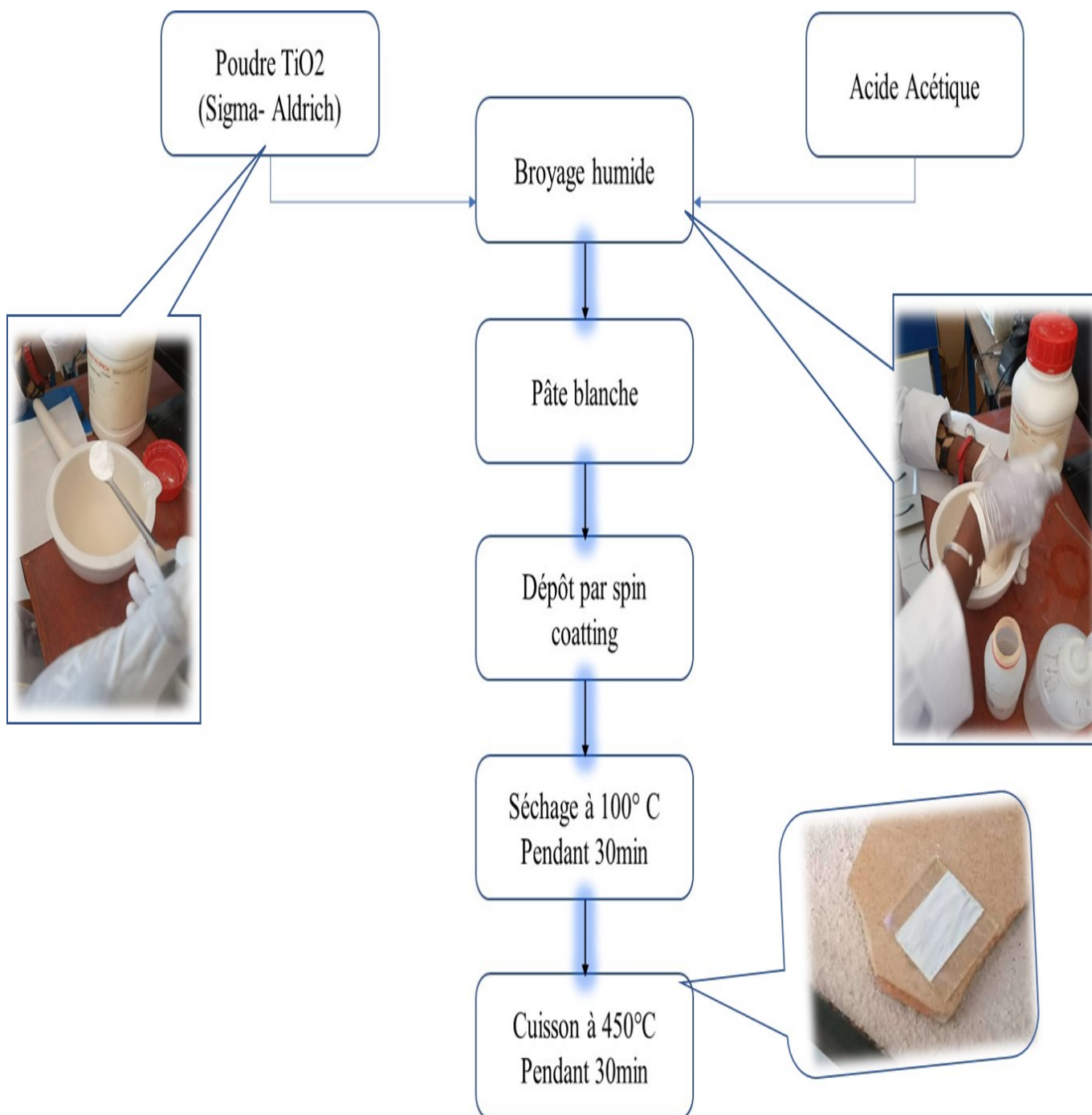


Figure 18: Procédure d'élaboration de la couche TiO_2

II.3 Élaboration de la couche de nanoparticules de pérovskites

Pour la réalisation des couches minces de nanoparticules de pérovskites, le cristal de pérovskites non dopé est broyé à sec jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine. Pour la dispersion des nanoparticules de pérovskites, le biopolymère de cola cordifolia (CC) est utilisé comme matrice (gel). D'après le professeur Didier NÖEL [27], la dispersion de nanoparticules semi-conductrices dans une matrice polymère conducteur conduit à des matériaux aux propriétés électro-optiques nouvelles. Par ailleurs l'obtention du biopolymère nécessite l'extraction à partir des écorces de l'arbre cola cordifolia. Ces écorces seront ensuite imbibées dans de l'eau pendant au moins 24h puis une solution visqueuse est récupérée et fera office de gel (matrice). La figure 19 montre la procédure d'élaboration complète de couches minces de nanoparticules de pérovskites avec la solution gélatineuse de biopolymère.

Une fois que la solution de précurseurs prête, elle sera déposée sur le substrat par spin-coating . Le protocole de dépôt par spin coating sera d'écrite au niveau de la partie précédente. Après cette couche de nanoparticules de pérovskites, on dépose une couche de latex de salane et d'une couche de péryléne (péryDA) avec des micropipettes, suite à un séchage de quelques minutes pour chaque couche. Ces deux couches facilitent l'absorption de la lumière incidente, elles servent à transporter les trous. Ainsi, le dépôt des différentes couches minces ITO/TiO₂/np-PZN4.5PT+CC/EB+ peryDA, conduit à la création d'une cellule solaire hybride à base de nanoparticules de pérovskites inorganiques d'oxyde ferroélectrique. Pour la collecte des charges, une contre électrode est déposée sur une couche sensibilisatrice qui joue le rôle de collecteur de charge. En effet, après ce dépôt, nous assistons à la création de deux interfaces ITO/TiO₂ et EB+perlyDA/Ag et la couche de np+CC va faciliter l'accumulation des charges vers ces interfaces. La figure 20 montre la procédure complète d'élaboration de la solution gélatineuse de biopolymère à partir des écorces de l'arbre cola cordifolia. Après avoir fait tous les dépôts, nous aurons un empilement de couches minces représenté à la figure 21.

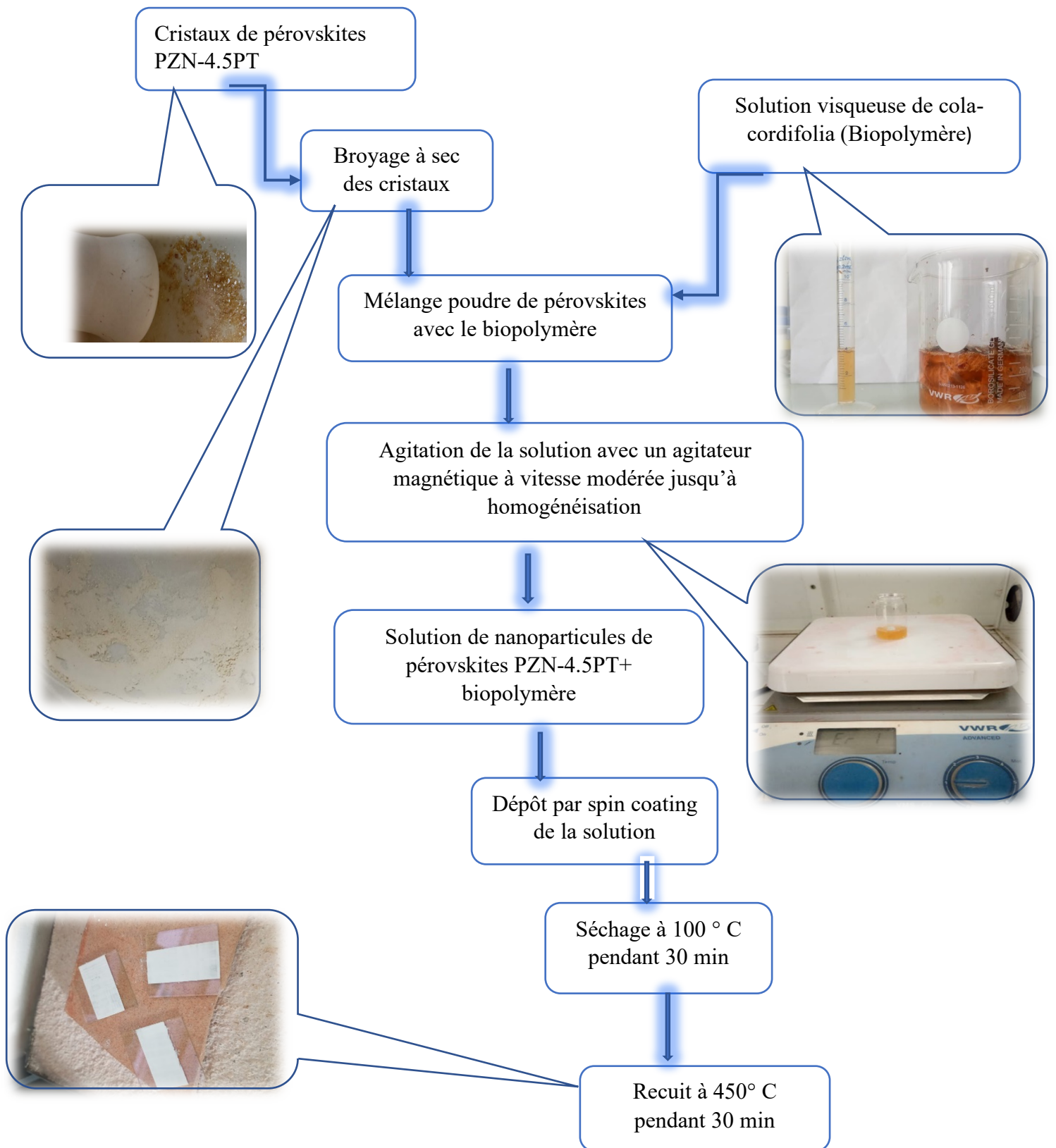


Figure 19: La procédure d'élaboration des couches minces de nanoparticules de pérovskites

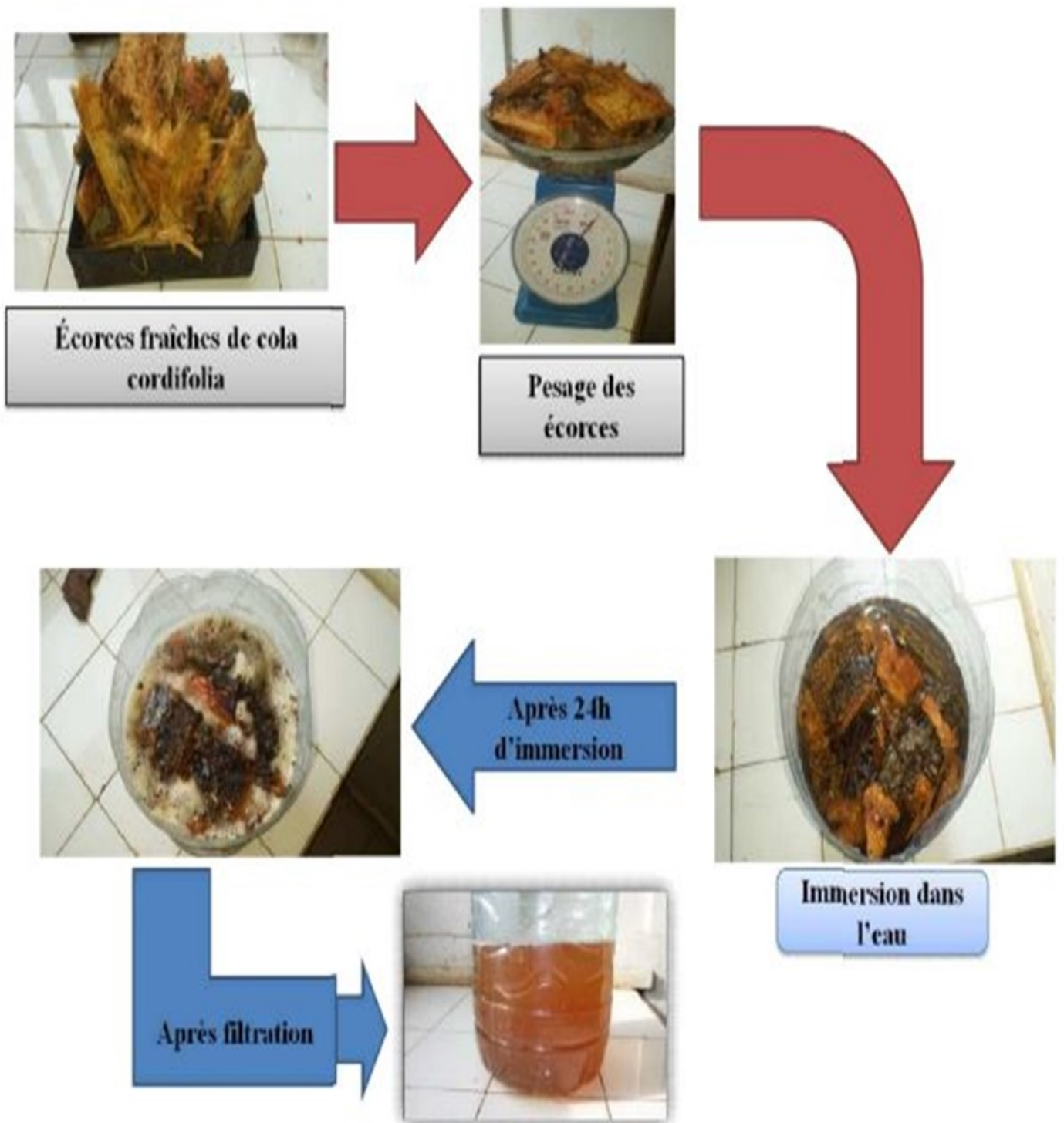


Figure 20: Procédé d'obtention de la solution de biopolymère [28]

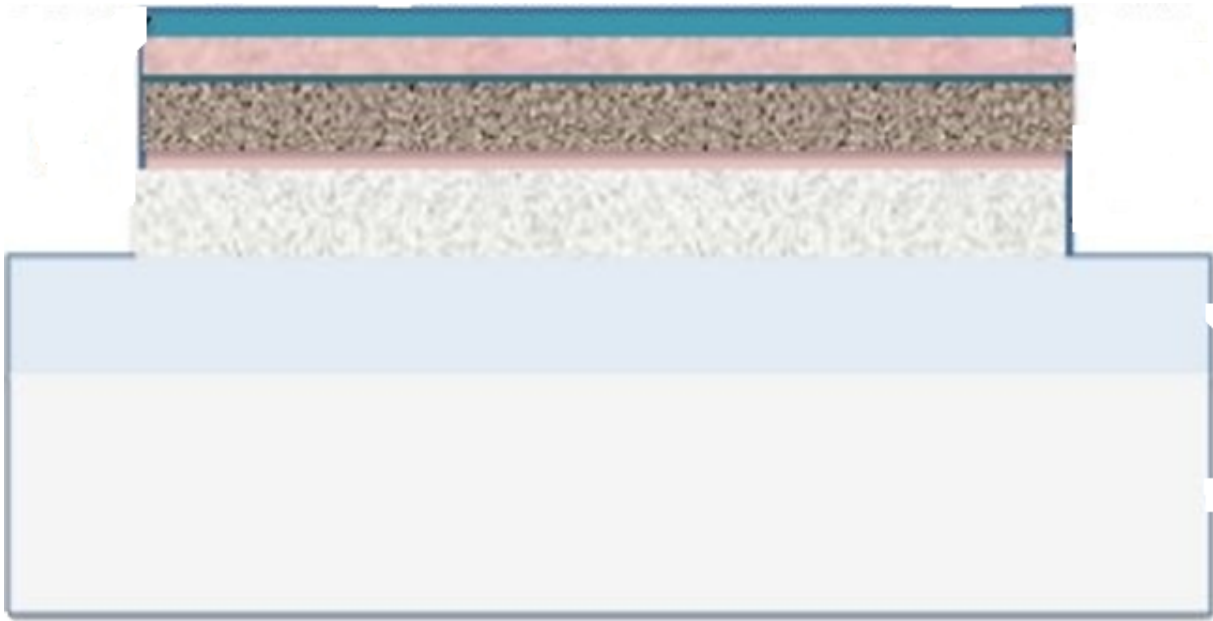


Figure 21: L'architecture de la cellule à pérovskite inorganique : (Verre/ITO/TiO₂/np-CC/EB-PeryDA/Ag)[18]

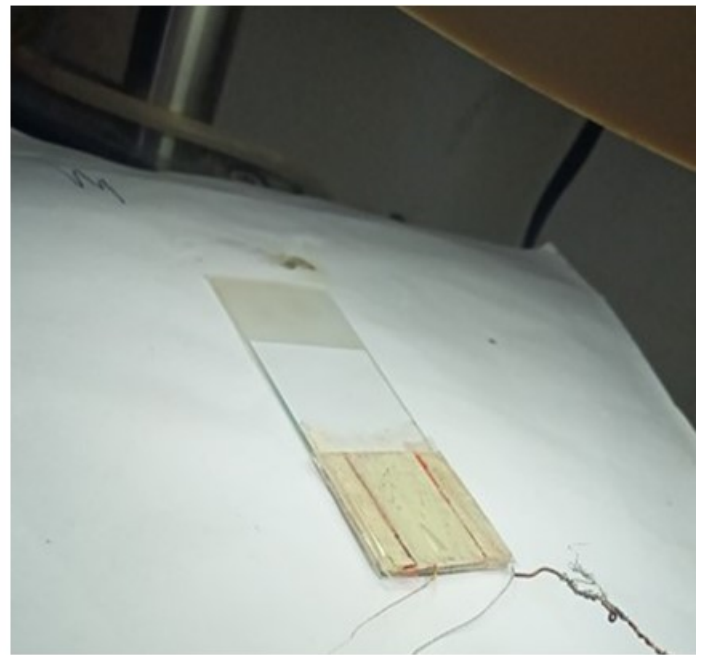


Figure 22: Les cellules élaborées au LCPM

III. Les appareils

Dans cette partie du manuscrit nous allons présenter l'ensemble des appareils utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des différents échantillons.

III.1 L'appareil de mesures électriques et électroniques : le Keithley modèle 2612B

Après le dépôt des différentes couches, et le dépôt des contacts, des caractérisations électriques I-V ont été réalisées sur différentes cellules ainsi faites avec différents rapport masse/volume de nanoparticules dans du gel. L'objectif étant d'optimiser la quantité de pérovskites dans le biopolymère permettant d'obtenir les meilleures propriétés photovoltaïques. Les caractéristiques courant-tension seront mesurés à l'aide de l'appareil Keithley 2612B qui sera couplé avec un ordinateur sous le logiciel TSP Express (figure 23). Pour la source lumineuse nous avons utilisé différents types de sources de même intensité que des éclairagements intérieurs (lampe fluo, lampe néon, éclairage interne ambiante) pour une meilleure caractérisation.

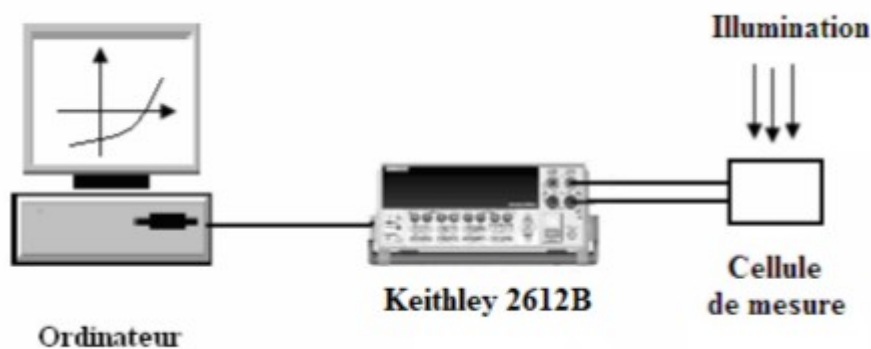


Figure 23: Banc de caractérisation I(V) [14]

Un luxmètre nous a permis de déterminer la valeur du flux lumineux par unité de surface à chaque mesure. Les données sont récupérées sous Excel et traitées. Les caractéristiques des différentes cellules ont été déterminées grâce à l'exploitation des courbes I-V.

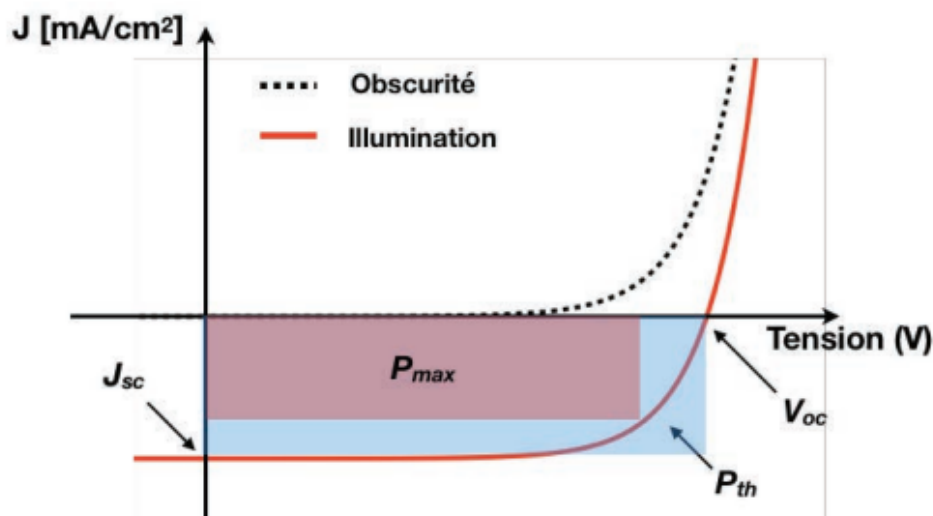


Figure 24: Caractéristique I (V) d'une cellule solaire sous éclairement (en rouge) et dans le noir [7]

La figure 24 présente un exemple typique des caractéristiques I(V) d'une cellule dans les conditions sous obscurité et sous éclairement. Le rectangle rouge représente la puissance de sortie maximum d'une cellule. Le rectangle bleu réfère à la puissance de sortie maximum produite par une cellule idéale (P_{th}). Le rapport de surfaces des deux rectangles donne le facteur de forme (FF). La caractérisation sous éclairement est l'outil principal d'évaluation des cellules solaires. En effet il permet de savoir :

- ✓ Le courant de court-circuit : on l'obtient lorsque la tension appliquée entre les électrodes est nulle donc en position de court-circuit. Il est noté par I_{cc} , on le détermine par $J_{sc} = \frac{I_{cc}}{S}$ avec J_{sc} la densité de courant et S la surface active de notre cellule.
- ✓ La tension de court-circuit notée V_{oc} est la tension débitée par le panneau lorsque celui-ci ne délivre aucun courant. Cette grandeur dépend principalement de la température, de l'éclairage, du dopage et des matériaux utilisés.
- ✓ Le facteur de forme ou facteur de remplissage : il permet d'évaluer la courbure de la caractéristique I (V). Plus cette courbe se rapproche d'un rectangle et plus le facteur de forme est grand et se détermine par :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} * I_{sc}} \quad Eq\ 3$$

$P_{max} = V_{max} * I_{max}$, représentant la puissance maximale réelle délivrée par la cellule sous éclairement. V_{max} et I_{max} sont respectivement la tension et le courant au point de puissance maximale. Ces paramètres permettent de savoir le rendement global de la cellule et de faire une comparaison de performance entre les différentes cellules.

$$\eta = \frac{V_{oc} * I_{cc} * FF}{P_{in}} \quad Eq\ 4$$

Il faut aussi noter que d'autres facteurs peuvent également influencer ce rendement et notamment, l'énergie du gap, l'intensité de la lumière incidente ainsi que la température. La puissance incidente P_{in} en lux est la puissance générée par la source lumineuse incidente sur la cellule. Les caractérisations électriques ont été réalisées sur les dispositifs complets afin de déterminer les performances électriques des cellules après fabrication et après vieillissement pour une meilleure application photovoltaïque. Les mesures courant-tensions I (V) consistent

à appliquer un balayage de tension aux bornes des cellules et à mesurer le courant de sortie correspondant sous l'obscurité ou sous éclairage.

III.2 Spin coater

Le spin coater est une machine qui exécute une opération de formation de couche mince uniforme. La technique utilisée est communément appelée l'enduction centrifuge ou enduction par centrifugation ou dépôt à la tournette. Le protocole est comme suit : le substrat est fixé sur le porte-échantillon de la tournette. Ensuite, il est mis en rotation rapide à 3500 rpm (rotation par minute), ce qui emporte la solution par force centrifuge. Nous obtenons un film mince de la forme du substrat. Après cette étape l'échantillon sera placé dans un four à moufle dans lequel, les couches de nanoparticules de pérovskites vont se cristalliser avec l'évaporation du solvant. L'épaisseur finale de la couche mince de pérovskite dépend essentiellement de la concentration de la solution de précurseurs, de la viscosité du solvant, ainsi que de la vitesse de rotation dans une moindre mesure.

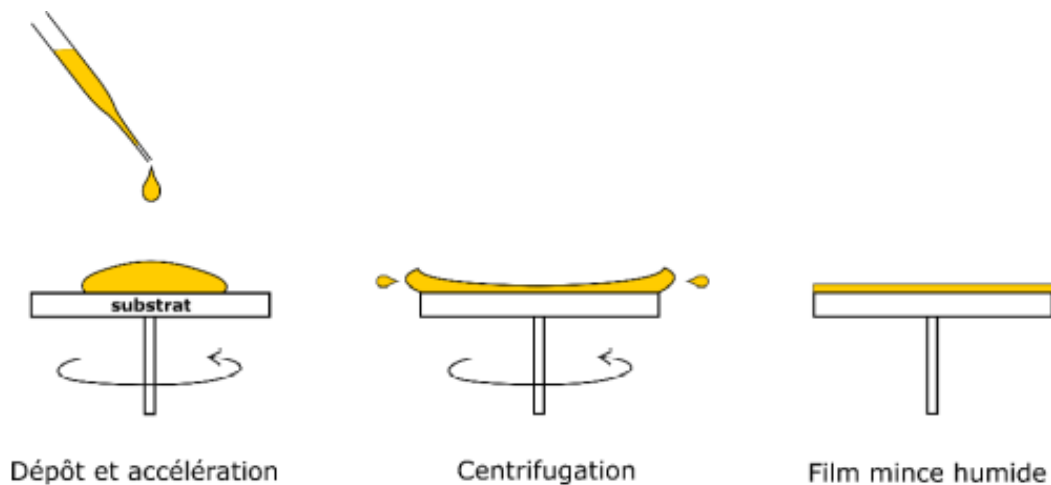


Figure 25: Schéma du principe de dépôt par spin-coating [27]

III.3 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) ou scanning Electron Microscopy (SEM) est un équipement polyvalent multifonctionnel qui permet d'obtenir des images de la structure de surface et de la morphologie du matériau avec une résolution de quelques nm et une très grande profondeur de champ. En principe, un faisceau d'électrons incident de quelques dizaines de kilovolts balaye la surface de l'échantillon qui réémet tout un spectre de particules et de rayonnement: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. La détection (synchronisée avec le balayage du faisceau primaire) de ces différentes particules ou rayonnements permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon. Les informations apportées par cette image dépendent de l'émission détectée [10]. Le MEB utilisé est de technologie JEOL SEM, modèle JSM-IT100 est utilisé pour différentes analyses notamment des céramiques, des poudres, des verres, des échantillons biologiques, tous les types de matériaux. Hormis ces analyses, elle donne aussi des informations chimiques qualitatives et quantitatives. Son utilisation permet d'obtenir des informations sur l'agglomération des particules dans la surface et l'adhésion des différentes couches. Dans le cadre de ce mémoire de master, les images sont obtenues avec le microscopique Electronique à Balayage MEB du centre National de Microscopie Electronique de Diamniadio (CNME- Dakar) du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la recherche et de l'innovation.

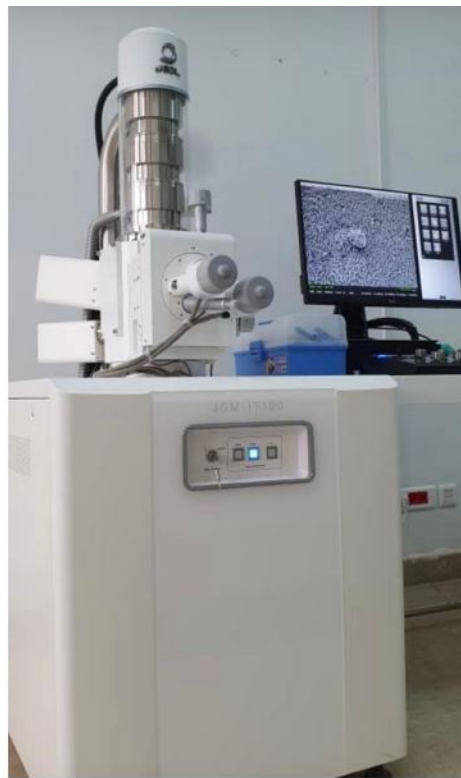


Figure 26: Microscope Electronique à Balayage (MEB) du MESRI

Principe de fonctionnement

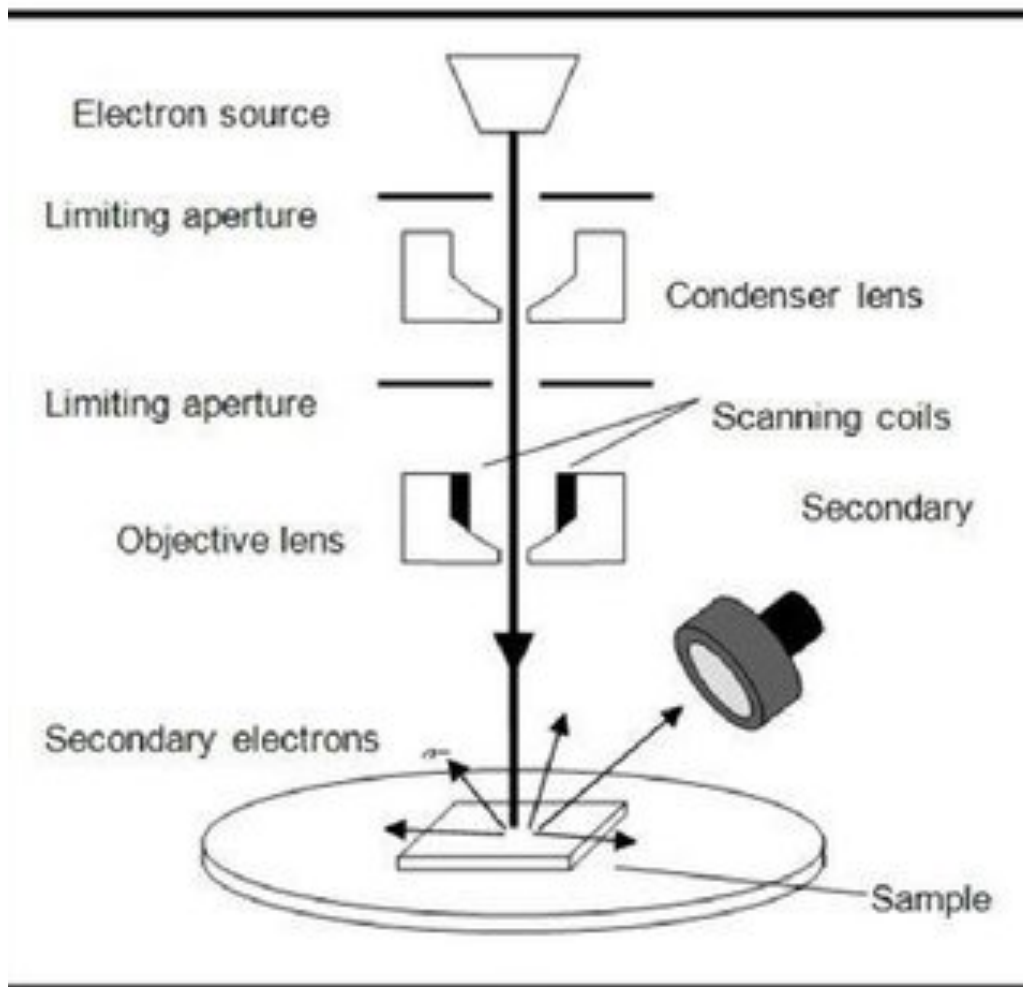


Figure 27: Principe de fonctionnement du MEB [29]

L'obtention d'image MEB se réalise grâce à un faisceau d'électrons primaires émis par un filament de tungstène chauffé et dirigé vers l'échantillon. Ainsi l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, un large spectre de particules et un rayonnement sont émis: il s'agira d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger et de rayons X. Ces éléments seront détectés spécifiquement et apportent des informations relatives à la composition chimique et au relief de la surface. La Figure 27 montre le principe de fonctionnement.

III. 4 Le solarimètre

Pour la détermination des paramètres photovoltaïques comme le rendement, il est impératif de connaître la puissance incidente que reçoit la cellule solaire. Le solarimètre est un capteur qui permet de mesurer l'intensité du rayonnement lumineux (mesure ondes électromagnétiques) reçu par unité de surface. Nous l'avons utilisé comme un luxmètre.



Figure 28: Le solarimètre utilisé au LCPM

Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux méthodes et procédures d'élaboration des différentes couches minces constituant une cellule solaire à base de nanoparticules de pérovskites inorganique PZN-4.5PT. Il montre l'ensemble des techniques d'élaboration des différentes couches minces pour qu'on puisse aboutir à une cellule solaire. Il comporte aussi une présentation des matériels et produits mais aussi un rappel sur leurs principes de fonctionnements. Dans une logique bien définie après l'élaboration nous aborderons les résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, les différentes cellules solaires à pérovskites inorganiques seront présentées. La première partie est consacrée aux caractéristiques morphologiques des différentes couches déposées. Dans la seconde partie, pour les meilleurs échantillons, les caractéristiques électriques seront présentées. Ces travaux viennent conclure sur la quantité optimale de nanoparticules de pérovskites PZN-4.5PT qu'il faudra adopter pour une cellule solaire à haut rendement.

I. Caractérisations morphologiques

Les études sur la morphologie, nous renseignent sur la distribution de particules, la taille des composants mais aussi sur le nombre et l'apparence des couches externes. Tout objet solide est identifié et valorisé par sa surface et ceci permettra de sortir les propriétés fonctionnelles liées à cette caractéristique du solide.

Le microscope électronique à balayage MEB possède une tension d'accélération allant jusqu'à 30 kV et ne permet d'imager que la surface d'un échantillon donné. La surface des échantillons a été présentée avec différentes résolutions montrant la dispersion des nanoparticules. En effet, la morphologie de la couche active est primordiale pour le bon fonctionnement de la cellule solaire. Elle doit présenter une morphologie adéquate pour la diffusion et le transport des électrons vers les interfaces. Les figures suivantes montrent les images MEB de certaines de nos cellules.

Les figures 29 et 30 représentent l'ensemble des images de l'échantillon DKNAD 2. La figure 29 (a) est une vue de la surface de la cellule DKNAD 2, ce qui représente la couche de salane (EB) avec du pérylène (perylDA). La surface de la couche présente des craquelures certainement qui pourraient s'expliquer par une faible adhésion de cette couche sous-jacente. L'aspect de cette surface est peut-être dû au dessèchement de la cellule avec l'évaporation du solvant utilisé. Au niveau de la figure 29 (b) qui représente un agrandissement de l'une des craquelures de la couche externe qui apparaît à la première image. Sur cette dernière on parvient à apercevoir l'intérieur même de la cellule. Au niveau des images 29 (c) et 29 (d), on voit spécifiquement la morphologie de la couche interne ce qui nous renseigne aussi sur l'homogénéité de la couche déposée et la forme en bâtonnets des cristaux de pérylène.

La figure 30 représente une vue transversale de la cellule, nous remarquons les différences morphologiques entre les différentes couches de la cellule et même sur la couche active il est possible de voir les nanoparticules.

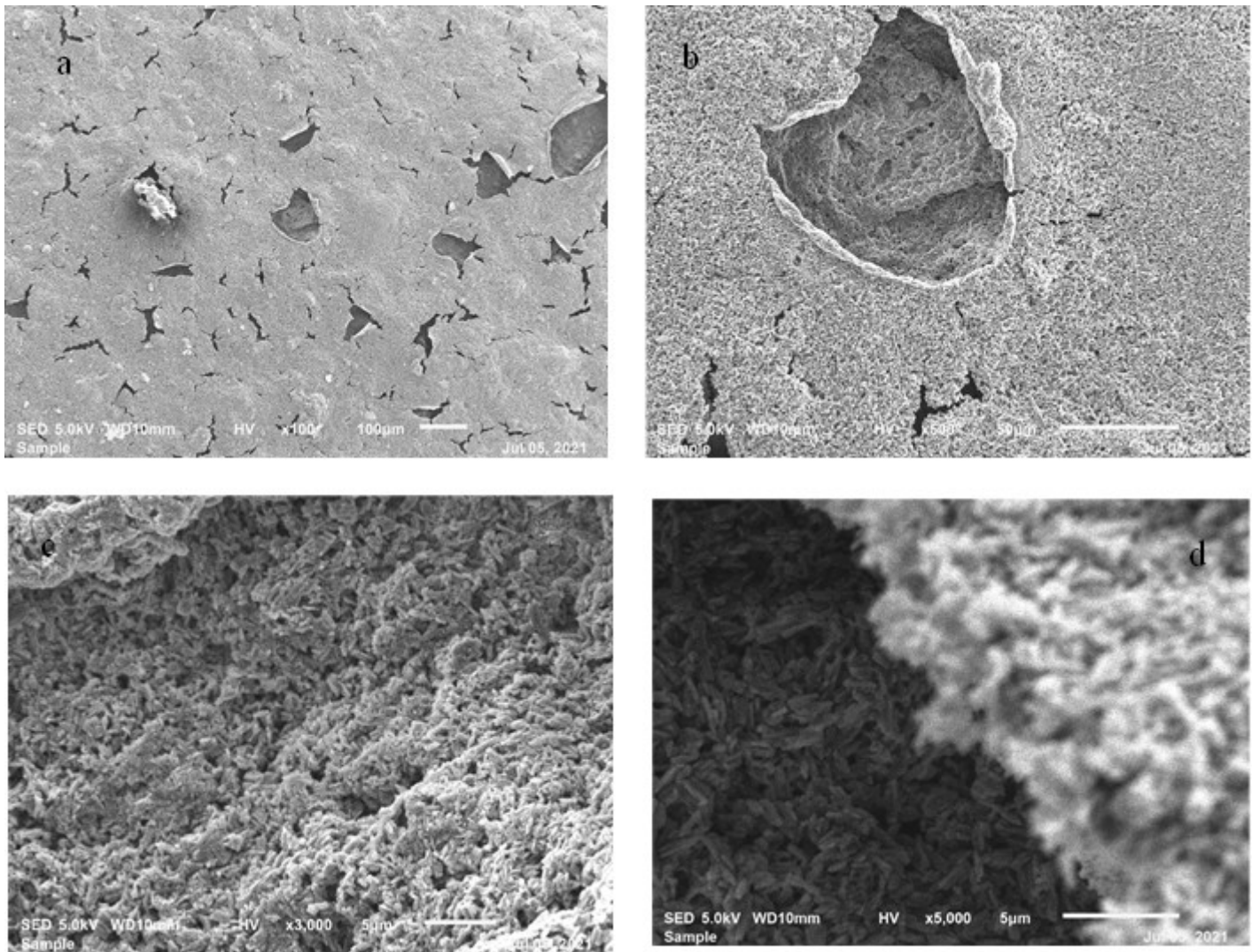


Figure 29: les images MEB de l'échantillon DKNAD 2

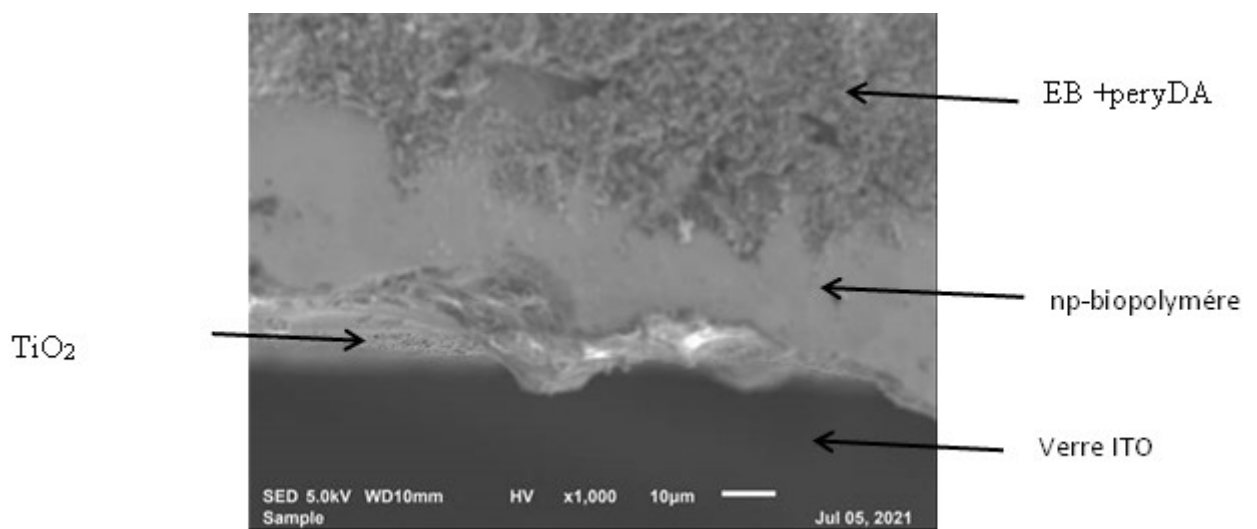


Figure 30: Les différentes couches de la cellule

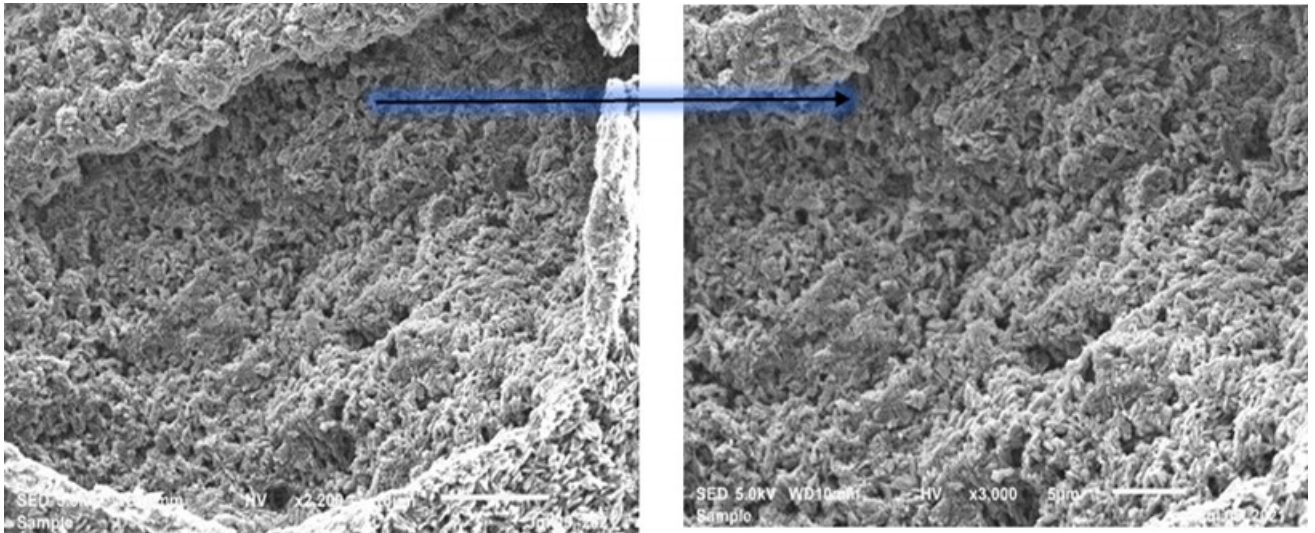


Figure 31: Les images MEB de l'échantillon DKNAD 2 vue de face et zoom sur le cratère

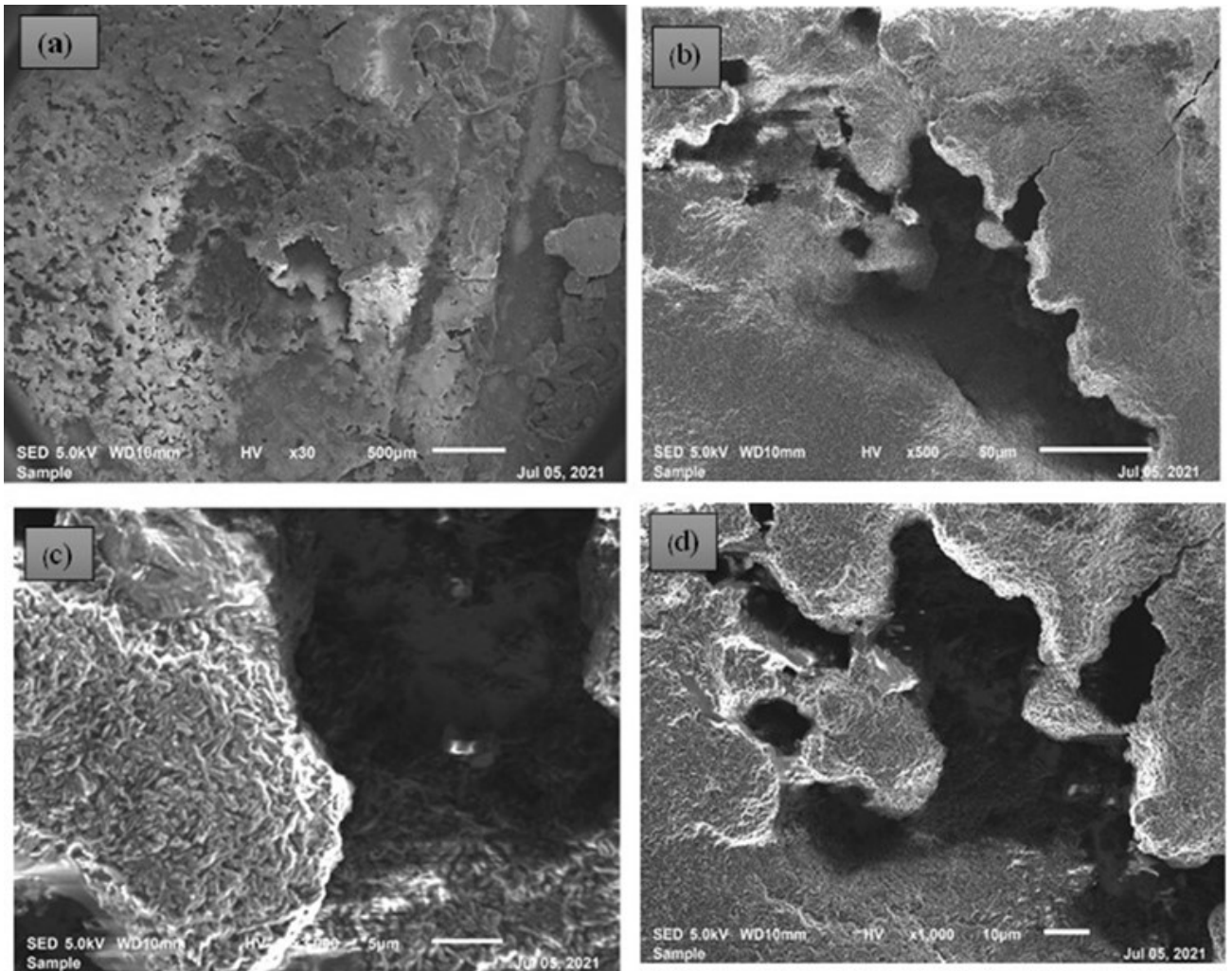


Figure 32: les images MEB de l'échantillon DKNAD 3

La figure 32 regroupe des micrographies MEB de l'échantillon DKNAD3, en (a) nous voyons la surface de l'échantillon donc la couche externe de la cellule, (b) et (d) représentent des agrandissements de cette même couche et en (c) une vue en profondeur de la cellule.

A la vue de ces images, il apparait une large différence entre ces échantillons. Pour l'échantillon DKNAD2 il apparait un détachement de la couche externe qui représente la couche de EB + peryDA par contre pour l'échantillon DKNAD3 la couche externe ne se détache pas du reste de la cellule. Cela peut être dû au solvant utilisé dans la fabrication des solutions, pour le dépôt en couche mince de salane (EB) et peryléne (perlyDA). Pour l'échantillon DKNAD2 l'eau a été utilisée comme solvant alors que pour l'échantillon DKNAD3 c'est le chlorobenzène qui a été utilisé comme solvant. Nous remarquons qu'avec l'échantillon DKNAD3 il y a plus d'adhérence entre les couches que celles de l'échantillon DKNAD2. Cependant il faudra faire des caractéristiques I-V pour en dire plus sur les performances des cellules avec l'eau et celles avec le chlorobenzène.

II. Les caractéristiques électriques

Sur ces différentes cellules des caractéristique I-V ont été effectuées. La caractéristique I-V sous lumière, qui doit être différente de la courbe sous ombre pour attester la création de photo-courant, permet de déterminer les paramètres photovoltaïques comme le courant de court-circuit, la tension à circuit-ouvert et le rendement. En effet l'obtention de cette différence nette entre les courbes sous ombre et sous éclaircissement montre bien le comportement photovoltaïque. Les caractéristiques I-V ont été obtenues sous différentes conditions et différentes puissances incidentes. Cette dernière affecte les paramètres des cellules solaires à base de pérovskites ferroélectrique inorganiques. Le tableau 4 montre la quantité de nanoparticules et type de solvant utilisé dans les différents échantillons qu'on a eu à réaliser.

Tableau 4 : Composition des échantillons

Echantillons	Quantité de nanoparticules (mg)	Solvants
DKNAD 1	42	Eau
DKNAD 2	150	Eau
DKNAD 3	200	Eau
DKNAD 4	24	Chlorobenzène
DKNAD 5	190	Chlorobenzène
DKNAD 6	20	Chlorobenzène
DKNAD 7	30	Chlorobenzène

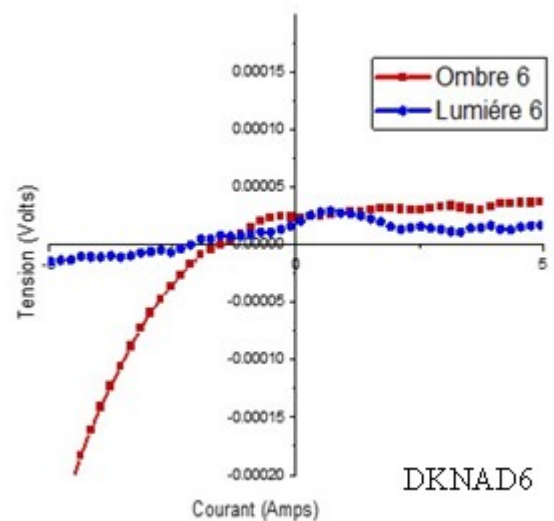
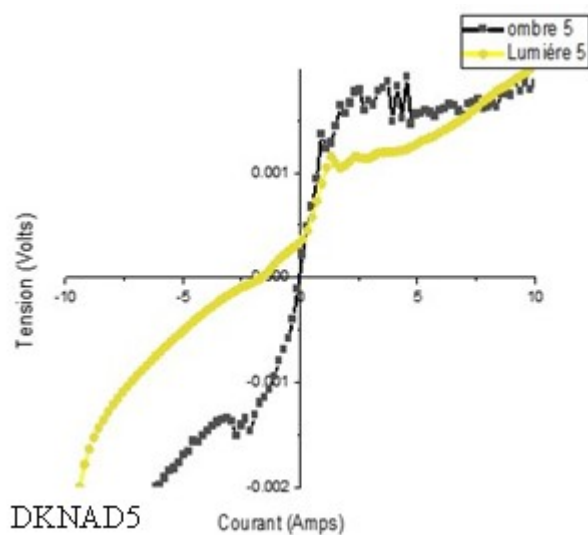
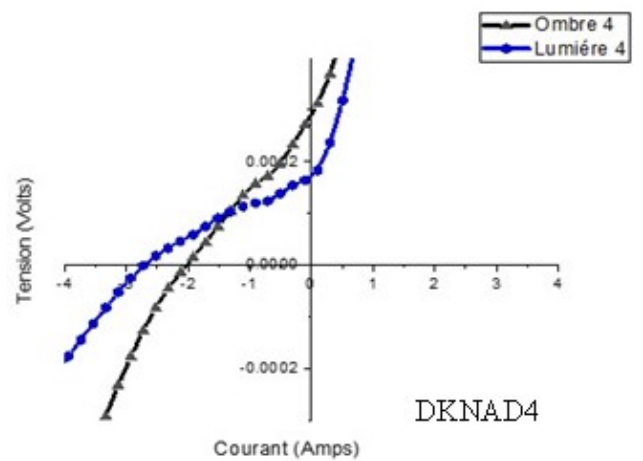
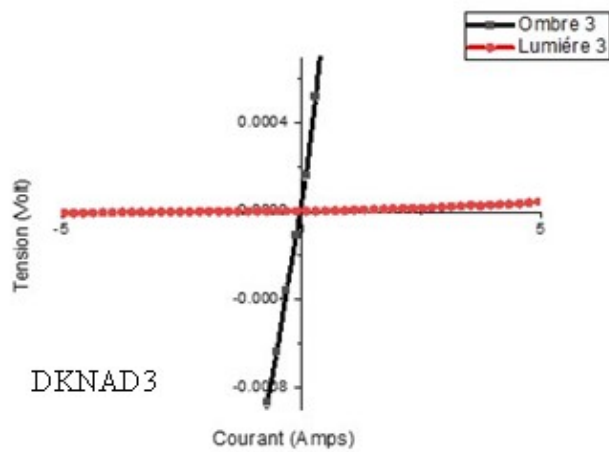
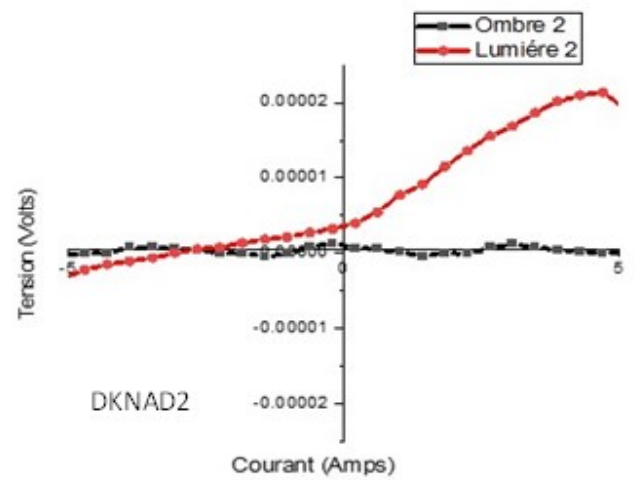
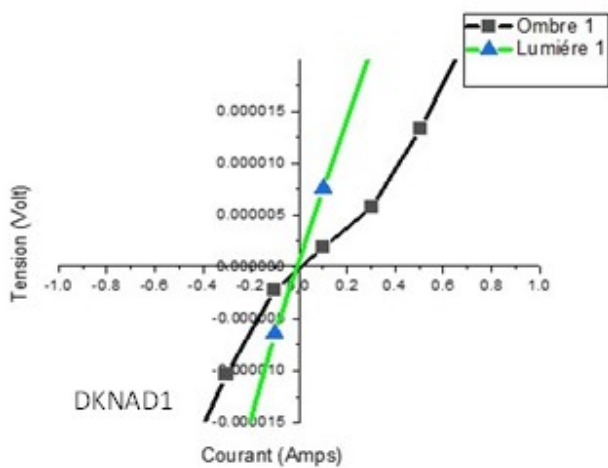


Figure 33: Les caractéristiques I-V sous obscurité et sous lumière des échantillons DKNAD1 , DKNAD2 , DKNAD3 et DKNAD4 ,DKAND5 ,DKNAD6

La figure 33 illustre les caractéristiques I-V des échantillons obtenues. Lorsqu'on observe les courbes, on remarque bien les différences entre la courbe sous obscurité et sous lumière, de plus l'allure des courbes sous obscurité de certains échantillons n'est pas identique à l'allure d'une courbe de cellule au silicium. Cependant ces différences pourraient être expliquées par les propriétés des matériaux pérovskites inorganiques d'oxyde ferroélectrique avec le comportement naturel et interne de ces cristaux. En effet le matériau ferroélectrique présente une polarisation interne qui peut s'inverser ou non par l'application d'un champ électrique.

Pour les différentes cellules élaborées, une comparaison est faite pour voir leurs comportements sous lumière. La Figure 34 illustre une comparaison de tous les échantillons sous lumière.

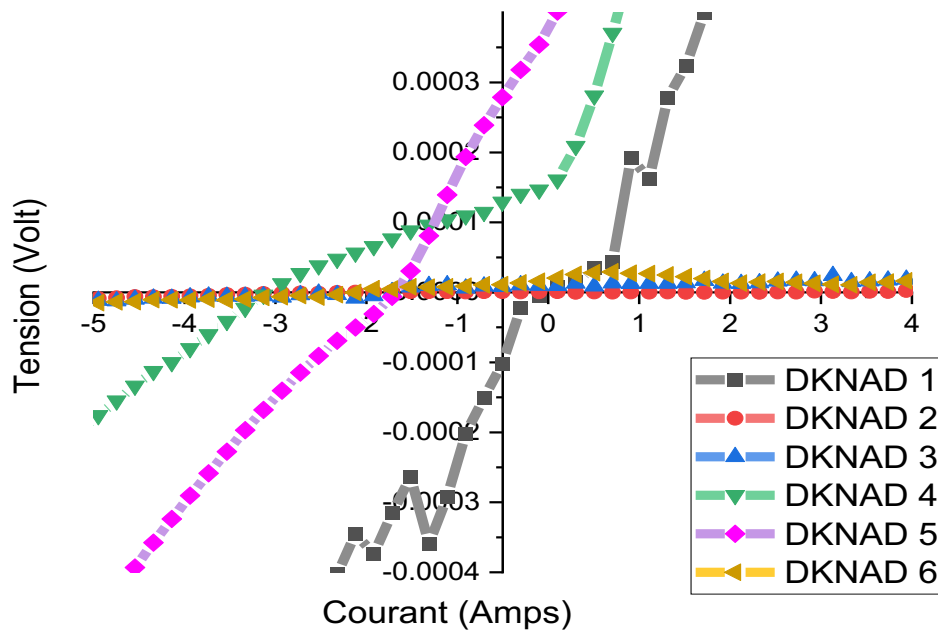


Figure 34: Comparaison des caractéristiques I-V sous lumière des différents échantillons

En observant la Figure 34, à première vue on voit que par rapport aux autres échantillons le DKNAD4 et le DKNAD5 fournissent plus de courant. Le tableau 4 illustre les paramètres photovoltaïques de ces échantillons.

Tableau 5: les différentes caractéristiques des échantillons

Échantillons	$V_{oc}(V)$	$I_{cc}(A)$	$P_{max}(W)$	$P_{in}(lux)$	FF	$\eta(\%)$
DKNAD 1	0,7	$1,27 \cdot 10^{-06}$	$4,5 \cdot 10^{-07}$	1059,60	0,51	0,051
DKNAD 2	3,06	$3,50 \cdot 10^{-06}$	$2,67 \cdot 10^{-06}$	66,22	0,25	5,34
DKNAD 3	0,7	$7,82 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	1291 ,39	0,75	0,042
DKNAD 4	3	$1,61 \cdot 10^{-04}$	$1,38 \cdot 10^{-04}$	1291 ,39	0,46	23
DKNAD 5	1,71	$3,64 \cdot 10^{-04}$	$2,524 \cdot 10^{-04}$	1092,71	0,24	18,81
DKNAD 6	2,12	$1,18 \cdot 10^{-05}$	$7,63 \cdot 10^{-06}$	1092,71	0,30	0 ,92
DKNAD 7	1 ,02	$5 \cdot 10^{-06}$	$1,25 \cdot 10^{-06}$	1092,71	0,24	$1,52 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs du tableau montrent bien que l'échantillon DKNAD4 et l'échantillon DKNAD5 fournissent les meilleurs rendements pour des puissances incidentes de 1291,39 et 1092,71 lx, ils ont donné respectivement des rendements de 23 et 18,81 % pour des mesures au premier jour. Cela peut être due au solvant utilisé lors de l'élaboration de ces échantillons. Lors de la préparation de l'échantillon DKNAD4, des solutions de salane et peryléne(peryDA), respectivement le chlorobenzène et l'eau ont été utilisés. Alors que pour l'échantillon DKNAD5, le chlorobenzène est utilisé pour le salane comme pour le peryléne. Les images MEB ont montré qu'avec le chlorobenzène, il y a plus d'adhérence entre la couche externe et la couche sous-jacente ce qui diffère si on utilise l'eau comme solvant. Malgré les bonnes caractéristiques I-V qu'a montré l'échantillon DKNAD5, le DKNAD4 est celui qui a montré les meilleures performances en termes de rendement et de caractéristiques I-V.

Pour la validation du meilleur échantillon entre DKNAD4 et DKNAD5, une correction des caractéristiques I-V de l'échantillon DKNAD4 était nécessaire pour l'obtention de rendement photovoltaïque. Les caractéristiques I-V de l'échantillon DKNAD4, ont permis d'affirmer l'existence de la tension interne sans lumière, or le calcul du rendement classique ne tiens pas compte de ce terme. Pour une comparaison plus objective entre ces deux échantillons il fallait annihiler ce courant induit par cette tension interne pour pouvoir calculer le rendement photovoltaïque. l'échantillon DKNAD5, donne directement le rendement photovoltaïque avec ces caractéristiques I-V sous ombre qui passe par l'origine.

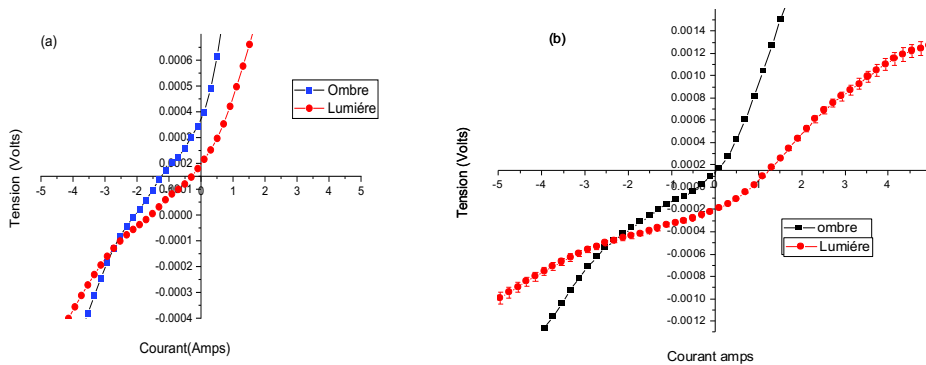


Figure 35: Les caractéristiques I-V sous obscurité et sous lumière de l'échantillon DKNAD4 (a) : avant correction (b) : après correction

La figure 35 représente les caractéristiques I-V sous ombre et sous lumière de l'échantillon DKNAD 4 avant et après correction. On remarque bien le décalage de la courbe sous ombre au niveau de (a) et son passage à l'origine au niveau de (b) cela est dû à l'annulation du courant induit, créé par le champs interne des nanoparticules des pérovskites ferroélectriques. En effet les matériaux ferroélectriques sont des structures à domaines dans laquelle les dipôles peuvent être réorientés par l'application d'un champ électrique. Le décalage sous ombre de la caractéristique I-V montre leurs polarisations d'où la production de courant sous ombre statique non négligeable comme souvent dans le cas des cellules classiques. Cependant l'application d'un champ peut induire un effet d'ajouter ou de réduction selon que le champ appliqué est suivant la direction de polarisations, permettant ainsi d'obtenir un courant sous lumière plus important ou moins important respectivement.

Au niveau des tableaux 5 et 6, nous avons les rendements obtenus avant et après correction des caractéristiques I-V de l'échantillon DKNAD4.

Tableau 6: Les caractéristique avant correction de DKNAD 4

Heures (heures)	0	24	96	120	144	168	216	264	312
P_{in} W/cm ²	3,2	5,4	2,1	6,3	4,9	4,5	1,8	2,7	3,2
$\eta\%$	23	0,3	0,4	0,13	1,067	0,8	1,95	28	11,20

Tableau 7: Caractéristique de l'échantillon DKNAD 4 après correction

Temps (heures)	0	24	96	120	144	168	216	264	312
P_{in} W/cm ²	3,2	5,4	2,1	6,3	4,9	4,5	1,8	2,7	3,2
$\eta\%$	15,9	0,29	0,1	0,13	0,04	0,8	1,02	25	6,02

En comparant les deux tableaux nous voyons la différence entre les rendements globaux au niveau du tableau 5 et les rendements photovoltaïques au niveau du tableau 6. On remarque que les rendements diminuent après la correction , mais ces rendements restent toujours supérieurs aux rendements de l'échantillon DKNAD5. On peut conclure que l'échantillon DKNAD4 a donné les meilleures performances.

A ce titre, pour confirmer les résultats de cet échantillon et pour voir les paramètres photovoltaïques qui pourraient faire varier le rendement de cette cellule des répétitions ont été faites. C'est pourquoi, il a paru important de voir la variation du rendement dans le temps, par rapport au V_{oc} , I_{cc} , au facteur de forme mais aussi par rapport à la puissance incidente P_{in} . L'équation Eq 4 montre bien la relation entre les différents paramètres et le rendement.

$$\eta = \frac{V_{oc} * I_{sc} * FF}{P_{in}} \quad Eq 5$$

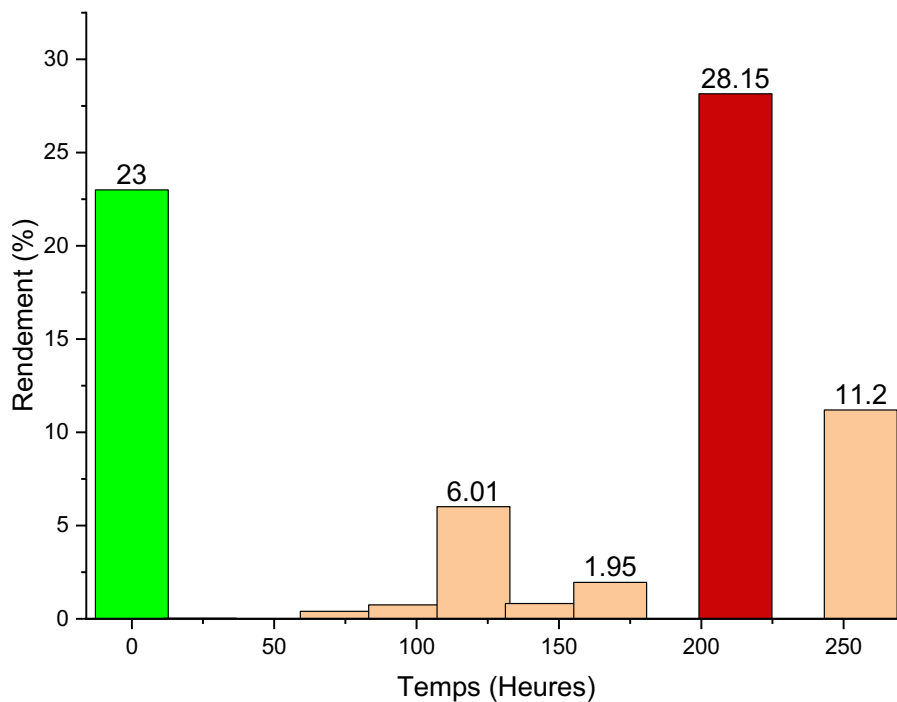


Figure 36: Rendement de l'échantillon DKNAD4 en fonction du temps

La figure 36 montre la variation du rendement en fonction du temps de l'échantillon DKNAD 4 durant un certain temps . En observant ces histogrammes, on remarque que le rendement de cette cellule varie dans le temps contrairement pour une cellule au silicium. De plus on remarque cette augmentation fulgurante du rendement au 11^{ème} jours qui est même

supérieur qu'au premier jour. Cela peut être due au changement de contact de la cellule ce même jour. Alors on peut retenir que cette variation anormale du rendement pourrait être due à un dysfonctionnement ou à la mauvaise qualité des contacts mais aussi une possible instabilité des couches organiques présentes.

La Figure 37 représente respectivement les valeurs de la tension à circuit-ouvert, facteur de forme, la puissance incidente, et le courant de court-circuit en fonction des rendements obtenus. On remarque que lorsque le rendement est assez élevé, la tension à circuit-ouvert est entre 2 et 3,5 V. On note que plus V_{co} augmente plus le rendement diminue, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de V_{co} crée une accumulation de charges et donc un effet capacitif réduisant ainsi le courant de conduction de la cellule. Ce qui a un impact sur la puissance et ainsi sur le rendement. Ce qui nous permet de dire que plus la puissance incidente est grande, la tension de court-circuit augmente et on note en même temps la chute du courant de court-circuit. On en déduit que les cellules que nous avons conçues peuvent donc fonctionner dans un endroit à faible luminosité; ceci permettrait d'affirmer la dépendance de la couche active de pérovskites ferroélectriques par rapport à la luminosité jusqu'à une certaine intensité seuil au de laquelle on remarque un effet négatif. Ces cellules ont montré les meilleurs résultats en termes de rendement comparées aux cellules pour des applications intérieures surtout pour l'internet des objets (IoT).

Par ailleurs, on note que plus le courant de court-circuit est grand plus le rendement devient grand. On conclut que le courant de court-circuit affecte considérablement le rendement photovoltaïque.

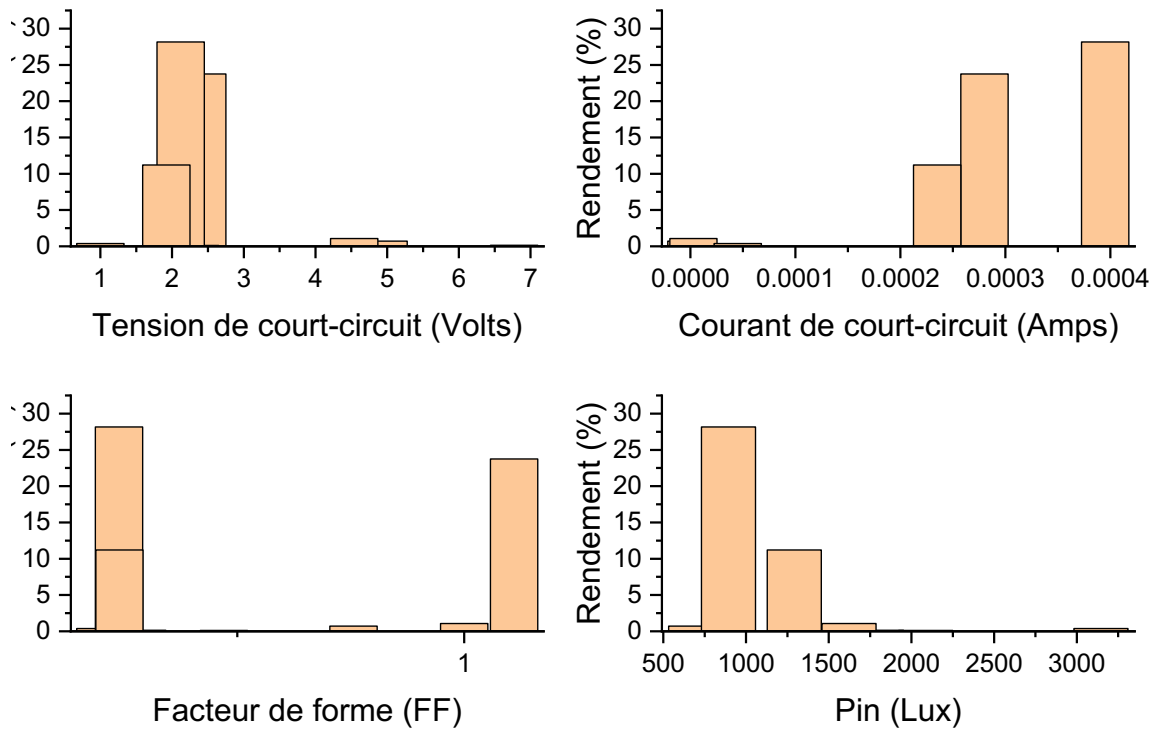


Figure 37: l'influence des paramètres photovoltaïques sur le rendement

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation électrique des différents échantillons obtenus après élaboration. Au terme de cette étude, nous avons retenus l'une des échantillons étant le meilleur en termes de rendement. A ce titre, l'objectif principal qui était d'optimiser les nanoparticules de pérovskites ferroélectriques pour une cellule à haut rendement est atteint. Nous avons conçu une cellule solaire à haut rendement, à bas coût mais surtout avec l'utilisation d'un biopolymère. D'autre part, cela permettra aussi de valoriser les ressources organiques de l'Afrique avec l'utilisation de certains extraits d'arbre comme le cola cordifolia.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de recherche développés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de l'optimisation de la quantité de nanoparticules de pérovskites dans la perspective d'élaborer une cellule solaire à base de pérovskites inorganiques à haut rendement. Nous nous sommes intéressés aux pérovskites ferroélectriques PZN-4.5PT non dopés grâce à leurs propriétés piézoélectrique, pyroélectrique, ferroélectrique, ferromagnétique et récemment photoferroélectrique. Il faut aussi citer leurs capacités à moduler la permittivité par l'application d'un champ électrique.

Dans ce travail nous avons pu:

- ~ Déposer sous forme de couches minces sur substrat de verre ITO, des nanoparticules de pérovskites dispersées dans un biopolymère par spin coating assez homogène.
- ~ Réaliser des cellules solaires sous forme de couches minces, elles ont subi des caractérisations morphologiques et électriques.
- ~ Optimiser la quantité de nanoparticules de pérovskites à 24 mg dans 4ml avec un haut rendement de plus de 28 % faisant partie des meilleures cellules pour application intérieure comparer à la littérature.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail, elles sont nombreuses et peuvent se décomposer en deux types :

- ~ D'une part, des études concernant le matériau, de voir l'effet de la polarisation interne des nanocristaux, leur direction et sens pour plus de rendement.
- ~ D'autre part, élargir l'étude en testant l'impact de certains solvants sur le rendement de ces cellules.
- ~ Enfin, il faudra également faire des études sur les contacts pour l'obtention de cellule fiable.

Bibliographie

- [1] W. David, « Les prévisions 2018 de Bloomberg New Energy : 50% d'énergies renouvelables en 2050 ». <https://www.comwatt.com/blog/energie/etudes-energie/previsions-2018-bloomberg-enr-2050/> (consulté le juin 14, 2021).
- [2] S. Castro-Hermosa, G. Lucarelli, M. Top, M. Fahland, J. Fahlteich, et T. M. Brown, « Perovskite Photovoltaics on Roll-To-Roll Coated Ultra-thin Glass as Flexible High-Efficiency Indoor Power Generators », *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 1, n° 5, p. 100045, mai 2020, doi: 10.1016/j.xcrp.2020.100045.
- [3] « N. N. Lal, T. P. White, and K. R. Catchpole, "Optics and Light Trapping for Tandem," IEEE Journal of Photovoltaics," vol. 4, no. 6, pp. 1380–1386, 2014. »
- [4] « Roger H. Mitchell. Thunder Bay, Ontario: Perovskites modern and ancient Almaz Press, 2002 ».
- [5] « CHE XIAOYANG (2018), Étude théorique de matériaux pérovskites halogénées, these de doctorat, L'université de Rennes 1 Comue université de bretagne Loire ».
- [6] « Omar Ben Mya (2015), Synthèse et Caractérisation de la pérovskite La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃, these doctorat, Université Mohamed khider-Biskra , Algerie ».
- [7] « La pérovskite : une nouvelle piste solaire pour ce matériau miracle ». <https://lenergeek.com/2018/04/10/perovskite-panneaux-solaires-materiau-miracle/> (consulté le janv. 09, 2022).
- [8] « Perovskites – the best material you've never heard of – theGIST ». <https://the-gist.org/2020/01/perovskites-best-material-youve-never-heard-of/> (consulté le janv. 09, 2022).
- [9] F. Marlec, « Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide (Sr₂Ta₂O₇)_{100-x}(La₂Ti₂O₇)_x », These de doctorat, Rennes 1, 2018. Consulté le: déc. 06, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2018REN1S024>
- [10] R. NDIUKANE, « Elaboration et caractérisation de matériaux à base de pérovskites inorganiques pour applications photovoltaïques et électroniques », Thèse, Assane SECK of Ziguinchor, Sénégal, 2019.
- [11] X. Du, J. Zheng, U. Belegundu, et K. Uchino, « Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 19, p. 2421-2423, mai 1998, doi: 10.1063/1.121373.
- [12] « Diouma KOBOR, Professeur titulaire à université Assane SECK de Ziguinchor, Ferroélectricité, Application aux monocristaux, cours de Master (2019). »
- [13] « les materiaux piezoelectriques ». <https://www.google.com/search> (consulté le janv. 09, 2022).
- [14] I. Grinberg *et al.*, « Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials », *Nature*, vol. 503, n° 7477, p. 509-512, nov. 2013, doi: 10.1038/nature12622.
- [15] Nikos Kopidakis, « Laboratoire national des énergies renouvelables (NREL), Golden, CO », *Lab. Natl. Énerg. Renouvelables NREL Gold. CO*, janv. 2021, [En ligne]. Disponible sur: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CellPVeff\(rev210104\).png#/media/File:CellPVeff\(rev210104\).png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CellPVeff(rev210104).png#/media/File:CellPVeff(rev210104).png)
- [16] « PCT-Patent : Diouma KOBOR, Rémi NDIUKANE, Fanta BALDE, Fabrication d'une cellule solaire ferrophotovoltaïque à très haut rendement utilisant des nanoparticules inorganiques de pérovskite ferroélectrique dans une matrice de

- biopolymère (Ferro-OPV), Demande internationale n° dépôt PCT/IB2021/050327, 2021. »
- [17] « Centre de science | Progrès récents des cellules solaires à pérovskite inorganique. Sciences de l'énergie et de l'environnement | 10.1039/C9EE01479A ». <https://sci-hub.se/10.1039/C9EE01479A> (consulté le oct. 28, 2021).
- [18] G. E. E. R.J. Sutton et al, « Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 6(8), 1502458 | 10.1002/aenm.201502458 ». <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1002/aenm.201502458> (consulté le oct. 31, 2021).
- [19]: « Rémi Ndioukane, Diouma Kobor, Laurence Motte and Jeanne Solard, *OAJ Materials and Devices*, Vol 4 (1), 1502 (2019) – DOI: 10.23647/ca.md2019150 ».
- [20] D. KOBOR, « Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectrique type PZN-PT par la methode des flux », INSA DE LYON, 2005.
- [21] D. Kobor, L. Lebrun, G. Sébald, et D. Guyomar, « Characterization of pure and substituted 0.955Pb(Zn1/3Nb2/3)O3–0.045PbTiO3 », *J. Cryst. Growth*, vol. 275, n° 3-4, p. 580-588, mars 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.12.010.
- [22] « Centre de science | Attitudes et utilisation des plantes médicinales pendant la grossesse chez les femmes des centres de santé de trois régions du Mali, Afrique de l'Ouest. *Journal d'ethnobiologie et d'ethnomédecine*, 11(1) | 10.1186/s13002-015-0057-8 », Consulté le: oct. 29, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://sci-hub.se/10.1186/s13002-015-0057-8>
- [23] « Centre de science | Caractérisation chimique et biologique des polysaccharides de type pectine de l'écorce de l'arbre médicinaal malien *Cola cordifolia*. *Polymères glucidiques*, 89(1), 259-268 | 10.1016/j.carbpol.2012.03.005 ». <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.005> (consulté le oct. 27, 2021).
- [24] M. T. Diatta, « Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion », phdthesis, Université de Limoges, 2016. Consulté le: janv. 09, 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01364772>
- [25] S. Seifi, M. T. Diatta-Dieme, P. Blanchart, G. L. Lecomte-Nana, D. Kobor, et S. Petit, « Kaolin intercalated by urea. Ceramic applications », *Constr. Build. Mater.*, vol. 113, p. 579-585, juin 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.095.
- [26] N.E. Br., E. rogeri N.E. Br. l.c, « *Euphorbia balsamifera* Ait. - Euphorbiaceae-Dicotyledones ».
- [27] D. Noël, *Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique*. Paris: Éd. Tec & doc, 2013.
- [28] M. T. DIATTA, « Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion ».
- [29] J. Dupré de Baubigny, « Nanomeniscus studies by AFM and SEM : hydrodynamics of the viscous layer, elasticity of the interface and dynamics of the contact line », déc. 2014.