

Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de physique

Mémoire de Master Physique et Applications

Spécialité : Physique des Matériaux

Elaboration et caractérisation des cellules solaires hybrides (Pérovskite-biomatériaux).

Présenté par : **Abdoul Aziz DIALLO**

Sous la direction de : **Pr Diouma KOBOR**

Soutenu publiquement le 04/07/2019 devant le jury composé de :

Prénom et Nom	Grade	Qualité	Etablissement
Lat Grand NDIAYE	Maître de Conférences	Président du Jury	UASZ/ST
Moustapha THIAME	Maître Assistant	Rapporteur	UAST/ST
Mamadou Lamine MBAYE	Assistant	Examineur	UASZ/ST
Ababacar NDIAYE	Maître Assistant	Examineur	UASZ/ST
Diouma KOBOR	Professeur Titulaire	Directeur de Mémoire	UASZ/ST

Dédicace :

Tout d'abord je remercie Allah, le tout puissant de m'avoir donné la chance d'arriver à bout de ce travail.

Je dédie ce présent travail :

- Ma chère maman **Aminata DIALLO**, qui est tout pour moi et le restera pour toujours.
- À la mémoire de mon père **Mamadou Aliou DIALLO**. Que Dieu l'accueille dans son immense paradis « Amine ».
- Toute ma famille, que Dieu la protège. Je la souhaite beaucoup de bonheur et la remercie beaucoup. Particulièrement à ma grand-mère **Kadidia Sountou DIALLO**, mon Oncle **Sory DIALLO**, ma tante **Fatoumata DIALLO**, mon Frère **Younoussa DIALLO** et mon cousin **Idrissa SOUARE** qui m'ont toujours soutenu.
- Mes amis, particulièrement **Binta DIALLO**, **Matar DIALLO**, **Abdoul Kaniye BARRY** et **Boubacar Yéro DIALLO**.
- Tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et encouragé, de près ou de loin, tout au long de ce travail.
- A **Fanta Sarr** et toute sa famille qui m'ont ouvertement accueilli ici à Ziguinchor.

Remerciements

J'exprime mes remerciements au **Professeur Diouma KOBOR**, Directeur du Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour m'avoir encadré tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance, pour sa disponibilité et ses qualités scientifiques et surtout humaines.

Je tiens également à affirmer ma profonde reconnaissance aux **Docteurs Rémi NDIUKANE** et **Abdoul Khadri DIALLO**. Je reconnais leur grande qualité humaine et leur disponibilité. Je loue l'aide constante qu'ils m'ont apporté jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie vivement au **Docteur Lat Grand NDIAYE**, Maître de Conférences de l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour l'intérêt qu'il a apporté à notre travail, et l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury.

Je suis également honoré et reconnaissant aux **Docteurs Moustapha THIAME**, **Mamadou Lamine MBAYE** et **Ababacar NDIAYE** qui ont accepté de prendre part au jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes respectueux remerciements.

Je remercie aussi tout le personnel du laboratoire, à savoir les chercheurs, les techniciens et les camarades avec qui j'ai partagé tous les jours ce laboratoire et qui ne m'ont jamais privé de leur aide et de leurs conseils.

Je ne terminerai sans remercier toute ma famille, mes parents, mes oncles, mes frères et sœurs. Ainsi que tous mes amis et camarades de classe de l'école primaire à l'université.

Résumé

Ce travail a été réalisé dans le but d'élaborer des cellules solaires hybrides à base de pérovskites et biomatériaux. La procédure de fabrication des cellules repose essentiellement sur la technologie de dépôt à la tournette (spin coating). Cette méthode de dépôt consiste d'abord à déposer du dioxyde de titane (TiO_2) sur des verres d'oxyde d'indium dopé à étain (ITO : Indium Tin Oxide en anglais) qui sont recuits à $450\text{ }^\circ\text{C}$. Puis on disperse les particules de pérovskites dans le biopolymère qui sera déposé. La caractérisation optique avec le spectrophotomètre UV-visible a permis de déterminer les énergies de gap ($1,12\text{ eV}$ pour le PZN-4.5PT + 1 % Mn et $1,56\text{ eV}$ pour le LiFePON_4) et des énergies d'Urbach ($1,49\text{ eV}$ pour le PZN-4.5PT + 1 % Mn et $1,26\text{ eV}$ pour le LiFePON_4). Enfin après avoir déposé du pérylène, comme matériau de transport de trous, nous avons terminé par la réalisation de contacts métalliques.

C'est à travers ces contacts que nous avons déterminé les caractéristiques photovoltaïques par des mesures I-V. Ainsi la variation du courant en fonction de la tension I-V sous ombre et sous lumière a été effectuée à l'aide de l'appareil Keithley 2612B piloté par un ordinateur sous un programme en ligne TSP express. La caractéristique I-V obtenue sous lumière nous a permis de déterminer I_{cc} , V_{co} , I_m , V_m et de calculer FF et le rendement dont les meilleures valeurs sont respectivement égales à $0,022$; $0,035$ et $6,34\%$, en accord avec ceux de la littérature dont le rendement est compris entre $0,09$ et 12% ^[1] pour les cellules solaires ferroélectriques.

Mots clés : Cellule, solaire, élaboration, caractérisation, pérovskite, biomatériaux, pérylène.

Abstract

This work was carried out with the aim of developing hybrid solar cells based on perovskites and biomaterials. The cell manufacturing process is essentially based on spin coating technology. This deposition method first consists of depositing titanium dioxide (TiO₂) on tin-doped indium oxide (ITO) glasses that are annealed at 450°C. Then the perovskite particles are dispersed in the biopolymer to be deposited. Optical characterization with the UV-visible spectrophotometer determined the gap energies (1.12 eV for PZN-4.5PT + 1% Mn and 1.56 eV for LiFePON₄) and Urbach energies (1.49 eV for PZN-4.5PT + 1% Mn and 1.26 eV for LiFePON₄). Finally, after depositing perylene as a hole transport material, we ended up making metal contacts.

It is through these contacts that we have determined the photovoltaic characteristics by I-V measurements. Thus the variation of the current as a function of the I-V voltage under shade and light was carried out using the Keithley 2612B device controlled by a computer under an online TSP express program. The I-V characteristic obtained under light allowed us to determine I_{cc} , V_{co} , I_m , V_m and calculate FF and the efficiency whose best values are respectively equal to 0.022; 0.035 and 6.34%, in agreement with those in the literature whose efficiency is between 0.09 and 12%^[1] for ferroelectric solar cells.

Keywords : cell, solar, elaboration, characterization, perovskite, biomaterials, perylene.

Liste des Figures

Figure 1 : Répartition (%) par type d'énergie de la consommation mondiale d'énergie en 2018.	1
Figure 2 : Production des énergies fossiles en Gtep/an (1850-2100) dans le monde.	1
Figure 3 : Comparaison de l'évolution de la population mondiale et de la consommation énergétique mondiale par habitant.	2
Figure 4 : Parts de marché des différentes technologies solaires 2015.	2
Figure 5 :Variation du rendement de conversion idéal pour une cellule a une seule jonction en fonction de la largeur de bande interdite du matériau	4
Figure 6 : Spectre du rayonnement solaire	5
Figure 7 : Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire.	6
Figure 8 : Conversion directe de la lumière en électricité	7
Figure 9 : Structure de pérovskite ABX ₃	9
Figure 10 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	12
Figure 11 : Caractéristiques $J=f(V)$ d'une cellule photovoltaïque sous obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe orange) en mode générateur.	12
Figure 12 : Photo du « spin coater »	15
Figure 13 : Préparation du TiO ₂ (a), pipetage du TiO ₂ (b) et dépôt sur le verre ITO (c).	16
Figure 14 : Vue externe (a) et interne (b) du four Thermolyne.	17
Figure 15 : Plusieurs conformations du polymère de cola cordifolia Ingvild Austarheim et al. (2014).	18
Figure 16 : Etapes de la préparation de la solution du biopolymère de cola cordifolia (a: arbre, b: écorces et c: solution du biopolymère extraite).	18
Figure 17 : Structure du pérylène	19
Figure 18 : Dispersions de pérovskites (a) et du pérylène(b) à l'aide d'un agitateur magnétique.	19
Figure 19 : (a) mise en place du fils de contact (b) cellules solaire.	20
Figure 20 : Photo du microscope optique.	21
Figure 21 : Images de l'échantillon E1P, obtenues au microscope optique.	22
Figure 22 : Images de l'échantillon E1F, obtenues au microscope optique.	22
Figure 23 : Photo du spectrophotomètre.	23
Figure 24 : Courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ des échantillons E1P (a) et E1F (b).	24
Figure 25 : Courbes $\ln\alpha = f(h\nu)$ des échantillons (PZN-4.5PT + 1% Mn) (a) et LiFePON ₄ (b).	25
Figure 26 : montage de la cellule dans un circuit électrique sous ombre(a) et sous lumière(b).	26
Figure 27 : Courbes I-V de E1P (a : mesure 1 ; b : mesure 2).	27
Figure 28 : Courbes I-V de l'échantillon E2P (a: mesure 1 ; b: mesure 2).	28
Figure 29 : Courbes I-V de E2F (a: mesure 1 ; b: mesure 2).	29
Figure 30 : Courbes I-V de E2F après ajout de pérylène.	30

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Valeurs des énergies de gap des échantillons E1P et E1F.	24
Tableau 2 : Valeurs des énergies d'Urbach du silicium.....	25
Tableau 3 : Energies d'Urbach de (PZN-4.5PT + 1% Mn) et (LiFePON ₄).	26
Tableau 4 : Valeurs des caractéristiques électriques de E1P (PZN-4.5PT + 1 % Mn).	27
Tableau 5 : Valeurs des caractéristiques électriques de E2P (PZN-4.5PT + 1 % Mn).	28
Tableau 6 : Valeurs des caractéristiques électriques de l'échantillon E2F (LiFePON ₄).	30

Liste des abréviations

E1P : échantillon 1 de la pérovskites PZN-4.5PT + 1 % Mn

E2P : échantillon 2 de la pérovskites PZN-4.5PT + 1 % Mn

E1F : échantillon 1 de la céramique LiFePON₄ + 1 % Mn

E2F : échantillon 2 de la céramique LiFePON₄ + 1 % Mn

TCO : Transparent Conductive Oxyde (oxyde conducteur transparent)

ITO : Indium Tin Oxide (Oxyde d'Indium et d'Etain)

PZN-4.5PT + 1 % Mn : $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 4.5\text{PbTiO}_3 + 1\% \text{Mn}$

Table des matières

Dédicace:	i
Remerciements	ii
Résumé	iii
Abstract	iv
Liste des Figures	v
Liste des Tableaux	vi
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	4
Introduction	4
I.1. Contexte historique	4
I.2. Potentiel énergétique	5
I.3 Principe de fonctionnement général d'une cellule solaire	6
I.4. Cellules solaires de première génération	7
I.5. Deuxième génération : cellules en couches minces	7
I.5.1 Cellules « CdTe » (ou Tellure de Cadmium) :	8
I.5.2 Cellules CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium)	8
I.5.3. Silicium amorphe	8
I.6. Cellules de troisième génération	8
I.6.1. Les cellules multicouches, de type tandem	9
I.6.2 Les cellules à réseaux d'antennes	9
I.6.3 Les cellules à électrons chauds	9
I.6.4. Le photovoltaïque organique :	9
I.6.5. Les cellules à base de pérovskites	9

I.7. Caractéristiques électriques de la cellule photovoltaïque	10
I.8. Schéma d'un circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque	11
Conclusion	13
Chapitre II : Partie expérimentale	14
Introduction	14
II.1. Différentes méthodes de dépôt	14
II.1.1 Méthode de dépôt à la tournette (spin-coating)	14
II.2. Processus de Fabrication	15
II.2.1 Nettoyage des substrats de verres ITO	15
II.2.2 Préparation et dépôt de la suspension du dioxyde de titane (TiO₂)	16
II.2.3 Recuit des couches minces déposées	17
II.2.4 Préparation de la solution du biopolymère	17
II.2.5 Préparations des pérovskites PZN-4.5-PT +1% Mn et LiFePON₄	19
II.2.6. Préparation et dépôt de Pérylène	19
II.2.7 Fabrication des contacts	19
Conclusion	20
Chapitre III : Résultats et Discussion	21
Introduction	21
III.1. Caractérisation optique	21
II.1.1 Observation au microscope optique	21
III 1.2 Spectroscopie UV-visible	23
III.2 Caractérisation électrique I-V	26
Conclusion	31
Conclusion générale	32
Références bibliographiques	33

Introduction générale

Les ressources énergétiques utilisées actuellement dans le monde sont les combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), le nucléaire et les énergies renouvelables (l'hydraulique, le solaire, l'éolienne et la biomasse). Un inventaire de ces différentes sources d'énergie (Figure 1) permet de constater que nous dépendons fortement des énergies fossiles.

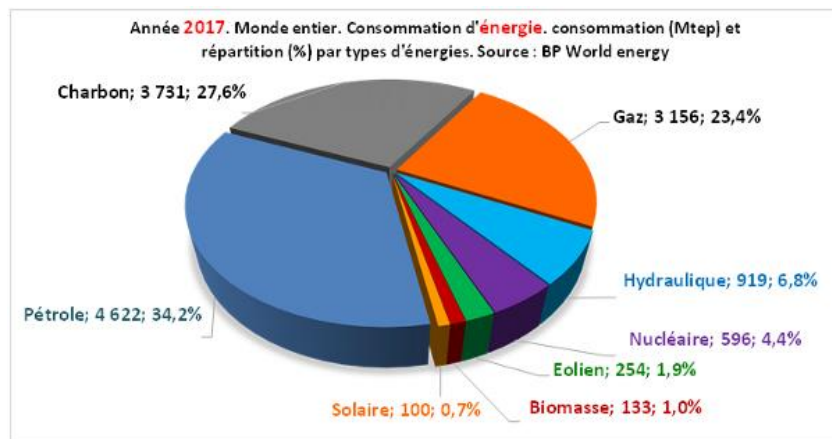


Figure 1 : Répartition (%) par type d'énergie de la consommation mondiale d'énergie en 2018 ^[2]. Par conséquent l'utilisation massive de ces énergies fossiles a des effets néfastes sur l'environnement tels que les déversements de pétroles et la pollution de l'air qui peut engendrer les inondations par le biais du réchauffement climatique. En dépit de ces catastrophes annoncées et de la menace de disparition de ces énergies fossiles (Figure 2) nous continuons toujours la recherche de pétrole et de gaz au large des côtes.

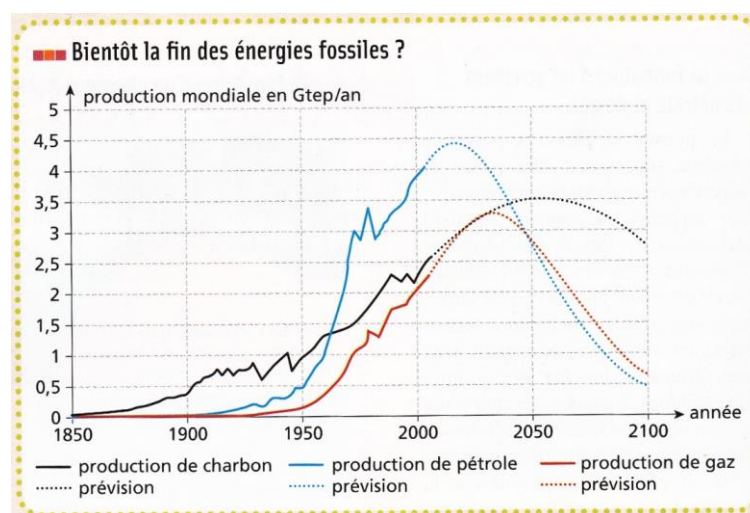


Figure 2 : Production des énergies fossiles en Gtep/an (1850-2100) dans le monde ^[3]. Ainsi pour préserver l'environnement en même temps répondre à la forte évolution des besoins énergétiques mondiaux qui ne cessent d'évoluer (Figure 3), de nombreuses recherches se sont

orientées vers les sources d'énergies renouvelables : le solaire, l'éolienne, l'hydraulique, la géothermie et la biomasse.

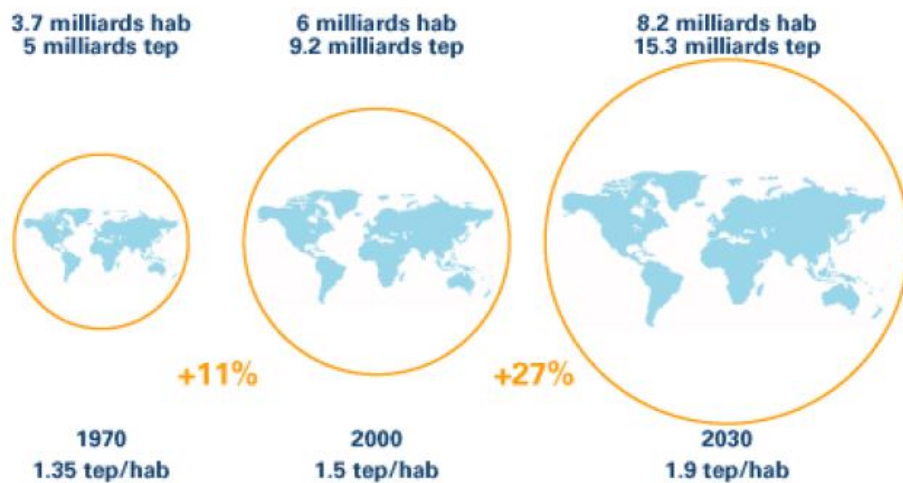


Figure 3 : Comparaison de l'évolution de la population mondiale et de la consommation énergétique mondiale par habitant. ^[4].

Cependant en s'appuyant sur le développement global et durable, l'énergie solaire est plus que jamais une solution alternative pour assurer la transition énergétique. Cette énergie solaire photovoltaïque est obtenue en transformant la lumière du soleil en électricité grâce à un matériau semi-conducteur tel que le silicium qui représente environ 91 % (Figure 4) de la production mondiale de cellules solaires malgré la concurrence rude des Tellurures de Cadmium, des Chalcogénures et des Arséniures de Gallium.

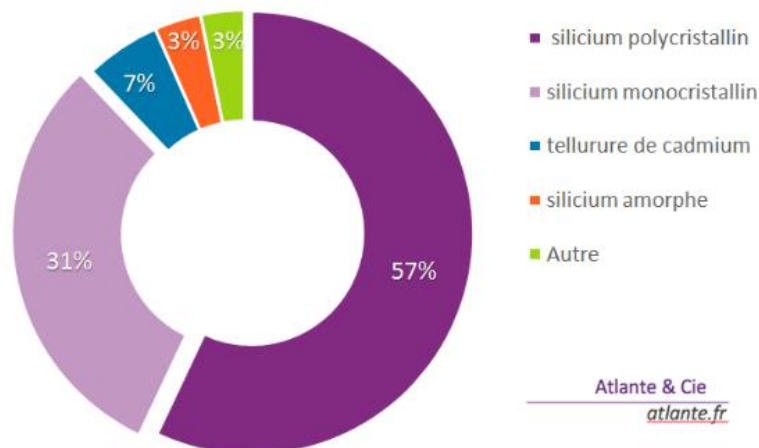


Figure 4 : Parts de marché des différentes technologies solaires 2015 ^[5].

Par contre ces cellules solaires présentent des limites en matière de rendement (25,2 % ^[6] en laboratoire pour les cellules en silicium et pérovskites) et leur coût est élevé à cause de la technologie de fabrication utilisée. Toutes ces difficultés poussent les recherches scientifiques vers l'utilisation

d'autres matériaux comme les pérovskites dont le rendement au laboratoire est passé en seulement sept ans de 12 à 25,2 % ^[6] aujourd'hui. Cependant, ces cellules pérovskites ont d'énormes problèmes comme la stabilité en temps et la stabilité chimique.

Ainsi dans le but d'améliorer les performances, la stabilité en même temps diminuer le coût des cellules solaires nous allons généralement orienter notre étude sur la conception et la caractérisation des cellules solaires hybrides à base de pérovskites et de biomatériaux, spécifiquement sur la technologie utilisée.

Ce mémoire sera constitué de trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous parlerons du contexte historique des cellules solaires, du potentiel énergétique (soleil) et du principe de fonctionnement général de la cellule solaire. Nous énumérerons les différentes générations des cellules photovoltaïques. Et nous terminerons par les caractéristiques électriques qui nous permettront d'évaluer nos cellules solaires.

Le deuxième chapitre sera focalisé sur l'étude expérimentale du sujet, consiste à élaborer des cellules solaires en passant par la procédure de dépôt à la tournette (spin coating) des différentes couches de la cellule comme le dioxyde de titane (TiO_2), les nanoparticules de pérovskites dispersées dans un biopolymère et du pérylène sur des substrats verres ITO.

Et enfin le troisième chapitre sera consacré aux résultats et discussion obtenues lors des caractérisations optique et électrique.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Introduction

Le présent chapitre contient l'essentiel de la théorie nécessaire à la compréhension de la discussion sur l'expérience qui sera réalisée. Nous débutons par une présentation du contexte historique, énumérer les différentes générations des cellules, pour ensuite faire une description détaillée du mode de fonctionnement générale des cellules solaires. Enfin, nous présentons les différentes caractéristiques électriques des cellules solaires.

I.1. Contexte historique

C'est Antoine BECQUEREL que l'on peut attribuer la découverte de l'effet photovoltaïque en 1839 [7] en éclairant des chaînes d'électrolytes, et c'est Heinrich HERTZ qui mit en évidence en 1887 [7] l'effet photoélectrique externe résultant de l'extraction d'électrons de métaux alcalins éclairés. Cet effet photovoltaïque est dû à la création d'électrons ou de trous (défauts d'électrons) mobiles dans un matériau semi-conducteur.

Cependant le choix des matériaux semi-conducteurs adaptés à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire dépend surtout de la largeur de la bande interdite E_g à cause de la condition quantique $h\nu > E_g$ (par exemple pour le silicium, tous les photons d'énergie $E_{ph} > 1,12 \text{ eV}$ [7] soit de longueur d'onde $\lambda < 1100 \text{ nm}$ [7] pourront fournir de l'énergie à un électron pour l'amener de la bande de valence à la bande de conduction). Plus E_g est faible plus grand sera le nombre de photons utilisables, mais aussi plus faible sera la phototension, donc augmente le rendement. Les calculs montrent que les meilleurs rendements de conversion (η) définis comme le rapport de la puissance électrique fournie à un circuit extérieur à la puissance reçue du soleil par la cellule, seront obtenus si E_g est comprise entre 1 et 1,7 eV comme le montre la figure 5.

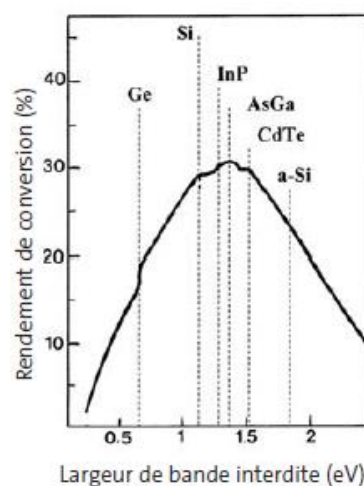


Figure 5 : Variation du rendement de conversion idéal pour une cellule à une seule jonction en fonction de la largeur de bande interdite du matériau [7].

Cependant le matériau le plus commercialisé dans l'industrie photovoltaïque est le silicium cristallin (88 % ^[5]), il est abondant et non toxique. Par contre le coût du module, alors que de nombreuses études visent à réduire les coûts relatifs, en même temps améliorer la performance des cellules photovoltaïques.

C'est dans ce contexte que les cellules solaires inorganique-organiques ont vu le jour. Parmi ces cellules inorganique-organiques nous avons les cellules solaires pérovskites. Les pérovskites sont connues depuis 1830 ^[8], mais il a fallu attendre les travaux de *MIYASAKA T. et al. (2009)* pour découvrir leur potentiel pour la réalisation des cellules photovoltaïques. Par rapport à la technologie à haute température utilisée jusqu'alors, cette découverte permet de mettre en place la production à l'échelle industrielle de cellules solaires à pérovskites. Ces cellules sont basées sur l'utilisation d'un semi-conducteur inorganique nanocristallin à base de dioxyde de titane (TiO₂) et de pérovskites capables d'absorber les rayonnements solaires.

I.2. Potentiel énergétique

Le rayonnement solaire désigne l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le soleil. Ce se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K ^[9]. Son rayonnement se compose d'ultraviolets (dans la gamme de longueur d'onde λ : $200 \text{ nm} < \lambda \leq 380 \text{ nm}$) ^[9], de la lumière visible ($380 \text{ nm} < \lambda \leq 780 \text{ nm}$) ^[9] et d'infrarouges ($780 \text{ nm} < \lambda \leq 10\,000 \text{ nm}$) ^[9]. Cependant, par réflexion et absorption du rayonnement solaire, l'atmosphère modifie le spectre solaire arrivant au sol. Lorsqu'ils traversent l'atmosphère terrestre, les rayons lumineux subissent une atténuation causée principalement par l'absorption de certaines longueurs d'ondes par des molécules de l'atmosphère (H₂O, CO₂ et O₃ pour l'essentiel, Figure 6).

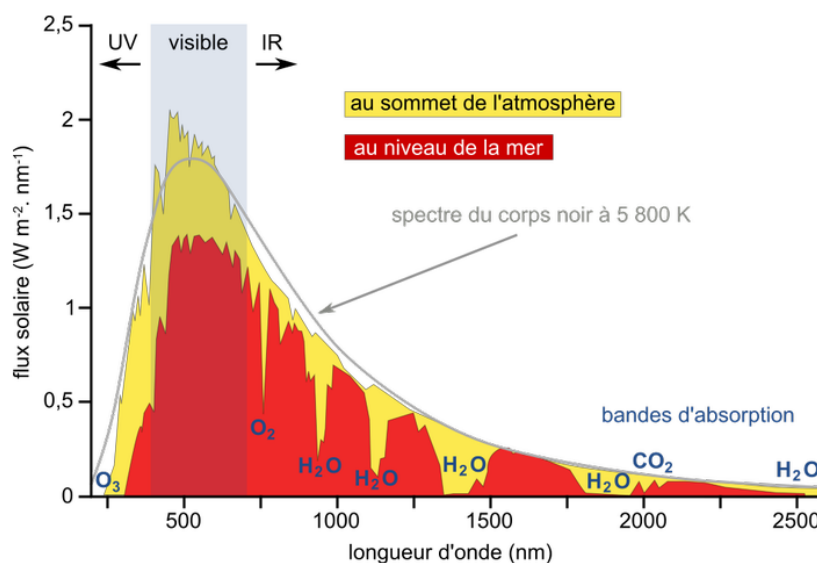


Figure 6 : Spectre du rayonnement solaire ^[9].

Par ailleurs, les poussières et aérosols présents dans l'atmosphère conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui conduit à une baisse globale de la puissance incidente. Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans les différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'Air Mass (AM). Elle quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith:

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

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, $\theta = 0^\circ$, $AM = 1$, la notation utilisée est AM1. AM0 correspond à l'irradiation hors atmosphère, et est surtout utilisée pour prédire le comportement des cellules pour applications spatiales. Le spectre standard le plus étudié est AM1.5G, G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses, par opposition à AM1.5D qui ne tient compte que des radiations directes. AM1.5G donne une irradiation de 970 W/m² (Figure 7).

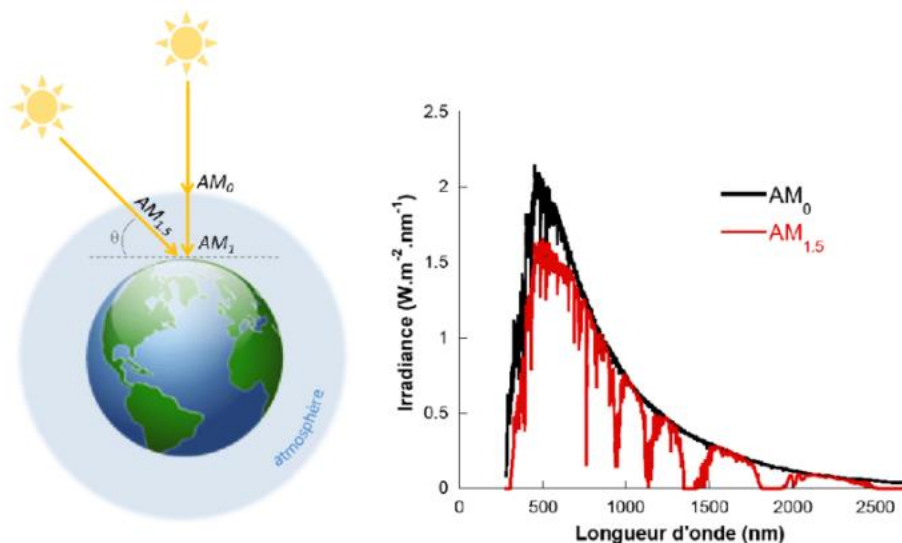


Figure 7 : Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire [8].

I.3 Principe de fonctionnement général d'une cellule solaire

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposée à la lumière (photons), génère de l'électricité. C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine de ce phénomène. L'électricité produite est fonction de l'éclairement, la cellule photovoltaïque transforme l'énergie lumineuse du soleil en courant continu grâce au matériau semi-conducteur qu'elle contient. Lorsqu'il est pur, ce dernier est presque isolant. Donc il faut lui ajouter des impuretés ou « dopants » afin de provoquer sa conductivité. En effet le fonctionnement de la cellule repose sur la jonction de deux zones d'un semi-conducteur dopées différemment, dite jonction P-N, ou sur la jonction entre deux semi-

conducteurs différents appelés hétérostructure ou hétérojonction. La couche la moins épaisse est soumise au rayonnement. Après absorption de la lumière, des porteurs de charges sont générés dans le semi-conducteur (électrons et trous), puis ils sont collectés (Figure 8).

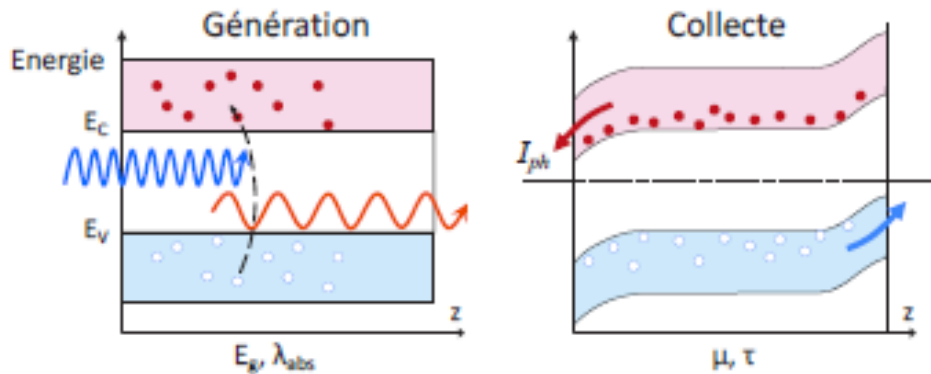


Figure 8 : Conversion directe de la lumière en électricité ^[10].

Par ailleurs pour faire fonctionner les engins spatiaux et les satellites, les scientifiques avaient besoin de quelque chose qui n'ajouterait que très peu de poids lors du décollage. La seule chose à leur disposition dans l'espace était la lumière du soleil. Depuis lors, de nombreux progrès ont été effectués et trois générations de cellules solaires ont vu le jour.

I.4. Cellules solaires de première génération

Elles sont réalisées à partir de la réduction de la silice provenant du quartz. Le silicium doit être pur à plus de 99 % ^[10], ce qui nécessite une transformation lourde: la fusion. Il est obtenu sous forme de lingot après transformation puis est scié de manière à obtenir des plaques d'une épaisseur de 200 μm ^[11] environ. Ainsi l'injection de dopants (phosphore, arsenic, antimoine ou bore) le rend semi-conducteur. On distingue deux types cellules en silicium: les cellules silicium monocristallin et celles en silicium polycristallin dont leurs rendements record sont respectivement 25 % ^[11] et 20 % ^[11].

I.5. Deuxième génération : cellules en couches minces

Les couches minces inorganiques constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Le principe de ces cellules est d'utiliser un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique supérieur à celui du silicium cristallin. Dans cette optique, l'utilisation des matériaux à gap direct est généralement favorisée et permet dans la pratique d'atteindre des épaisseurs beaucoup plus fines, de l'ordre de 1 à 10 μm ^[11] d'épaisseur (\ll épaisseur du Si cristallin). Cette génération permet de diminuer les coûts de production des dispositifs en réduisant la quantité de matières premières utilisées et en exploitant des procédés de fabrication moins chers. Les matériaux photo-actifs les plus utilisés en couches minces sont le tellure de cadmium (CdTe), le CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) et le silicium amorphe (a-Si).

I.5.1 Cellules « CdTe » (ou Tellurure de Cadmium) :

Elles possèdent un rendement record de 17 % ^[11] donc plus faible que ceux de 1^{ère} génération. La cellule CdTe est à hétérojonction. Le coefficient d'absorption de ce matériau est relativement élevé ce qui permet de réduire la quantité de matière première.

Cependant elles présentent une excellente résistance thermique, une meilleure absorption du rayonnement sur le domaine du visible et proche IR et une durée de vie qui pourrait dépasser les 25 ans ^[11]. Un des freins à leur développement à grande échelle est l'utilisation de matériaux toxiques (Cadmium et Tellure), qui nécessiteront un processus de recyclage certainement coûteux lors de leur démantèlement.

I.5.2 Cellules CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium)

Le matériau cuivre indium gallium sélénium est le semi-conducteur utilisé, la cellule CGIS résultante est polycristalline, à hétérojonction. Ces cellules peuvent être réalisées par impression ou par déposition sous vide qui s'avèrent être des procédés relativement économiques. Ces cellules possèdent un rendement record de 20 % ^[11] donc supérieur à celui du CdTe mais nécessitent des méthodes de fabrication plus contraignantes et donc plus coûteuses. De plus, la structure la plus souvent utilisée (Substrat/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/GrilleNI/Al) comporte une couche CdS comme couche tampon (50 nm^[11]) et pose le même problème de toxicité que pour les cellules CdTe. Par ailleurs, d'importants efforts sont faits dans la recherche et le développement de couches tampon alternatives telles que Zn(O,S), (Zn,Mg)O, In₂(S,Se)₃. La présence d'indium pose aussi des problèmes à plus ou moins long terme dus à son utilisation intensive dans le domaine de la micro-électronique. Le prix compétitif de ce matériau à l'heure actuelle risque d'augmenter significativement dans les années à venir.

I.5.3. Silicium amorphe

Lors de sa transformation, le silicium émet un gaz projeté sur une feuille de verre en présence d'hydrogène pour contrôler le dopage de types n et p. Ces cellules possèdent un rendement record de 10 % ^[11] assez faible en comparaison des deux autres mais ont l'avantage de revenir moins chères au niveau du coût de fabrication que les deux technologies précédentes.

Ces cellules de première et deuxième génération sont produites de manière industrielle donc il est nécessaire d'orienter les recherches vers d'autres cellules à faible coût de fabrication.

I.6. Cellules de troisième génération

Actuellement, nous en sommes à la troisième génération de cellules solaires. Cette génération répond à un besoin d'ordre économique. Elle a pour objectif principal de réduire le prix du kWh par

l'amélioration des rendements ou par la diminution du coût de fabrication. Dans cette génération, différents concepts sont mis en œuvre.

I.6.1. Les cellules multicouches, de type tandem

Le but est d'améliorer les performances en augmentant la plage d'absorption des dispositifs en combinant des cellules en série qui n'absorbent pas dans le même intervalle de longueur d'onde.

I.6.2 Les cellules à réseaux d'antennes

Elles permettraient d'utiliser les photons de basse énergie qui, pour le moment, ne sont pas mis à contribution par les autres types de cellules.

I.6.3 Les cellules à électrons chauds

Financées par le département américain de l'énergie, ces cellules seraient basées sur la capture des électrons de haute énergie avant que ceux-ci ne se désexcitent en libérant leur énergie sous forme de chaleur. Certains voient ainsi une possibilité d'augmenter le rendement d'un facteur deux.

I.6.4. Le photovoltaïque organique :

On peut distinguer 3 sous filières organiques :

Les cellules Grätzel ou cellules sensibilisées par colorant qui ont atteint un rendement record de 17,3% ^[12] en 2018.

- Les cellules à base de petites molécules.
- Les cellules à hétérojonction en volume Polymère/fullerène.

I.6.5. Les cellules à base de pérovskites

Une cellule photovoltaïque à pérovskite est un type de cellule photovoltaïque qui comprend un élément chimique ayant une structure pérovskite, le plus souvent hybride organique-inorganique d'oxyde de plomb ou un halogénure d'étain, dans sa couche active ^[9]. La pérovskite est une structure cristalline calquée sur celle du titanate de calcium CaTiO_3 . Cette molécule est formée de 8 octaèdres dont le centre de chacun est occupé par un cation (le calcium) et les sommets par des anions (l'oxygène), le titane se trouvant au centre du cristal (Figure 9).

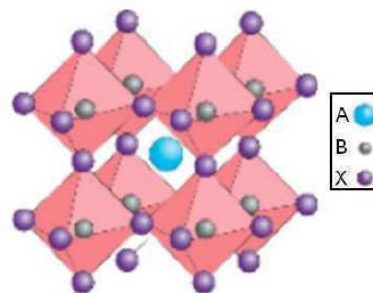


Figure 9 : Structure de pérovskite ABX_3 ^[8].

Ses qualités photovoltaïques, sa capacité d'absorption des photons 10 fois supérieure au silicium, la bonne séparation des charges électriques et leur mobilité, sont en revanche le fruit d'une découverte très récente. C'est *MIYASAKA T. et al. (2009)* de l'université de Toin au Japon qui ont inventé la première cellule photovoltaïque à base pérovskite avec un rendement de 3,8 %. Ce rendement est passé de 3,8 % en 2009 à 25,2 % au début de 2018 [6]. Mais les cellules à pérovskites ne peuvent pas concurrencer le silicium car elles sont instables lorsque l'humidité dépasse 35 % [12]. Donc l'intérêt des chercheurs n'est pas toujours à trouver des meilleurs rendements, mais ils cherchent aussi à améliorer la stabilité de ces cellules.

I.7. Caractéristiques électriques de la cellule photovoltaïque

Les caractéristiques courant/tension permettent de déterminer les paramètres essentiels qui caractérisent une cellule solaire. La détermination de ceux-ci permet d'extraire les différents paramètres photovoltaïques qui aideront à évaluer les performances de ces dispositifs.

Un courant électrique aux bornes des cellules est le résultat de la présence des porteurs de charges. Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit:

$$I(V) = I_{ph} - I_{obc}(V) \quad (2)$$

Avec : I_{ph} : densité de courant photogénérée et I_{obsc} : densité de courant sous obscurité.

Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation (3) peut être écrite sous la forme suivante:

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (3)$$

Avec I_s : courant de saturation de la diode, q : charge élémentaire, k : constante de Boltzmann, T : température.

Ainsi dans une cellule photovoltaïque, deux courants s'opposent: un courant d'éclairement et un courant de diode appelé courant d'obscurité qui résulte de la polarisation du composant. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode.

A partir de la caractéristique $I(V)$ de la cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres électriques propres à la cellule tels que la tension et le courant.

- **Le courant de court-circuit I_{cc}** ((obtenu pour $V = 0$))

C'est le courant obtenu lorsque la tension aux bornes de la cellule est nulle. De manière pratique, il est donné par l'intersection de la courbe sous éclairage avec l'axe des ordonnées.

- **La tension à circuit-ouvert V_{co}** (obtenu pour $I = 0$)

C'est la tension avec un courant nul traversant la cellule. Elle est obtenue avec l'intersection de la courbe sous éclairage et l'axe des abscisses (Figure 11). En d'autres termes, c'est la tension qu'il

faudrait fournir à une diode dans le sens passant pour créer un courant. Elle est donnée par la formule suivante :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right) \quad (4)$$

- **Puissance maximale P_{max} :**

C'est la puissance la plus élevée que peut délivrer la cellule, elle est obtenue par le produit de la tension maximale (V_{max}) et du courant maximal (I_{max}).

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max} \quad (5)$$

I_m : courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque; V_m : tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

- **Rendement de conversion (η)**

C'est un paramètre qui exprime l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule. Il est défini par le rapport entre la puissance maximale P_{max} délivrée par la cellule et la puissance lumineuse solaire incidente P_{in} .

η = Puissance électrique maximale fournie/Puissance solaire incidente

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} \quad (6)$$

Avec P_i : puissance d'éclairement reçue par unité de surface et S : surface de la cellule photovoltaïque.

- **Facteur de forme (FF)**

Le facteur représente l'efficacité de la cellule et est donné par la relation suivante :

$$FF = \text{Puissance maximale délivrée sur la charge} / V_{co} I_{cc}$$

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (7)$$

I.8. Schéma d'un circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

En considérant le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent (Figure 10) est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant.

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe $J(V)$ au point V_{co} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$). R_s est une résistance parallèle liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe $J(V)$ au point I_{cc} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{sh}$). Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro [10].

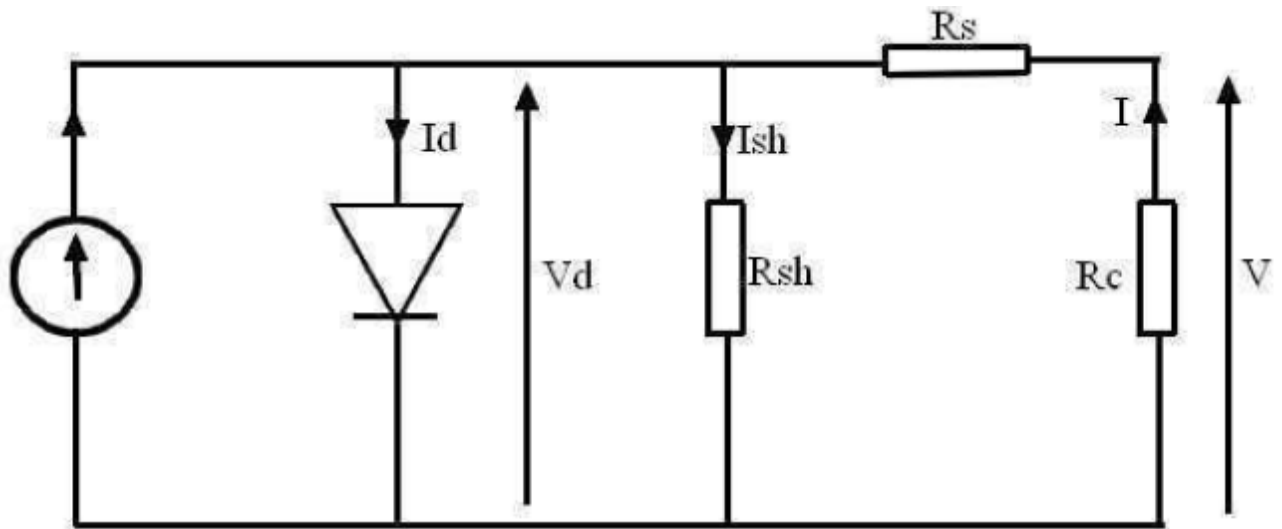


Figure 10 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque ^[13].

Les valeurs de ces résistances peuvent être déterminées grâce à l'inverse de la pente de la courbe J-V (Figure 11).

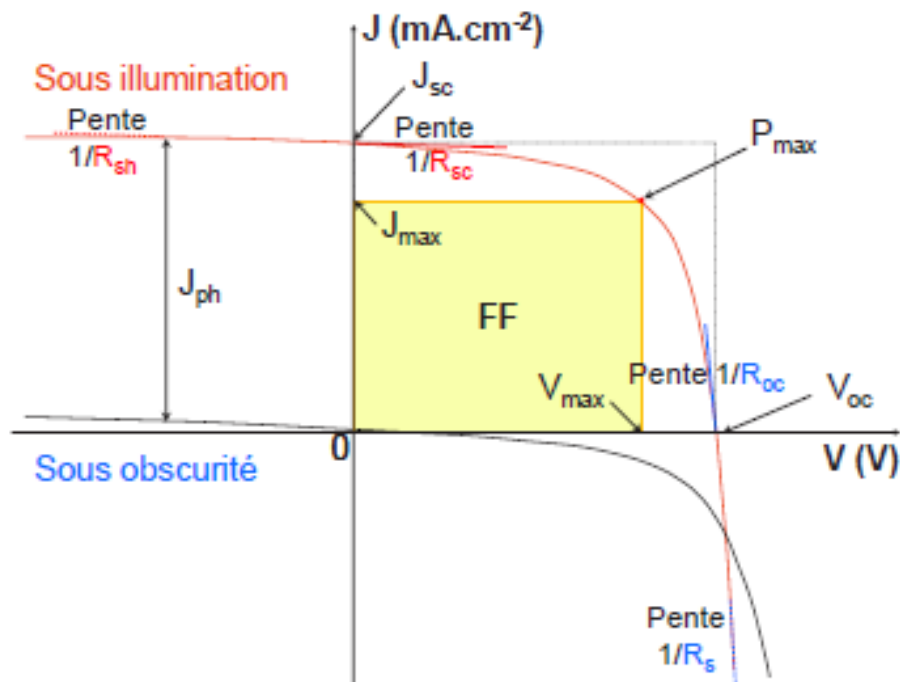


Figure 11 : Caractéristiques $J=f(V)$ d'une cellule photovoltaïque sous obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe orange) en mode générateur ^[10].

Conclusion

Cette étude nous a permis d'étudier les différentes technologies solaires, d'identifier leurs avantages et inconvénients et de connaître les méthodes de caractérisations qui permettront d'évaluer la performance des éventuelles cellules fabriquées.

Maintenant que les bases théoriques et de caractérisation sont posées, il est possible de passer à l'étude expérimental de dépôt (sur des verres ITO) de TiO_2 , de pérovskites et de biopolymère jusqu'à obtenir une cellule solaire hybrides.

Chapitre II : Partie expérimentale

Introduction

Le deuxième chapitre sera focalisé sur l'étude expérimentale du sujet, consistant à élaborer et à caractériser des cellules solaires en passant par la procédure de dépôt à la tournette (spin coating) des différentes couches de la cellule comme le dioxyde de titane (TiO_2), les nanoparticules de pérovskites dispersées dans un biopolymère et du pérylène sur des substrats verres ITO. Et ces solutions obtenues seront déposées par la méthode de dépôt par spin coating.

II.1. Différentes méthodes de dépôt

Plusieurs méthodes sont disponibles, à savoir : la méthode d'immersion (dip coating), la méthode d'étalement par bande (doctor blade), la méthode de dépôt à la tournette (spin-coating). Cette dernière, du fait de sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et le matériel disponible au sein de notre laboratoire fut adoptée pour ce travail.

II.1.1 Méthode de dépôt à la tournette (spin-coating)

Cette technique est communément utilisée pour le dépôt de couches minces dans les travaux portant sur les cellules photovoltaïques organiques comprenant un polymère.

Dans cette technique le polymère est mis en solution puis déposé sur un substrat (verre ITO pour notre cas) qui est mis en rotation. Le film obtenu est fonction de la concentration, de la viscosité de la solution et de la vitesse de rotation. Dans le cas du spin coating, la vitesse de séchage est gouvernée par la vitesse de rotation (la vitesse relative du substrat par rapport à l'atmosphère ambiante provoque l'évaporation plus ou moins rapide du solvant contenu dans la couche humide), l'accélération au démarrage et la viscosité de la solution (au travers de l'épaisseur humide initiale, le temps de séchage varie via ces paramètres). Son processus se fait avec l'aide d'un appareil appelé « spin coater » (figure 12) et se déroule comme suit:

- Nettoyer le spinner avec de l'acétone ;
- Fixer la vitesse de rotation à 3500 rpm ;
- Fixer la fréquence à 5 s^{-1} ;
- Fixer le temps de dépôt à 60 s ;
- Poser l'échantillon sur spinner ;
- Créer le vide qui permet de maintenir l'échantillon à l'aide de la pompe couplée au spinner ;
- Prendre la solution de pérovskites préparée à l'aide d'une micropipette puis la déposer à la surface du substrat ;
- Démarrer le spinner pour étaler la solution à déposer (TiO_2 ou pérovskites) pour former une couche homogène.

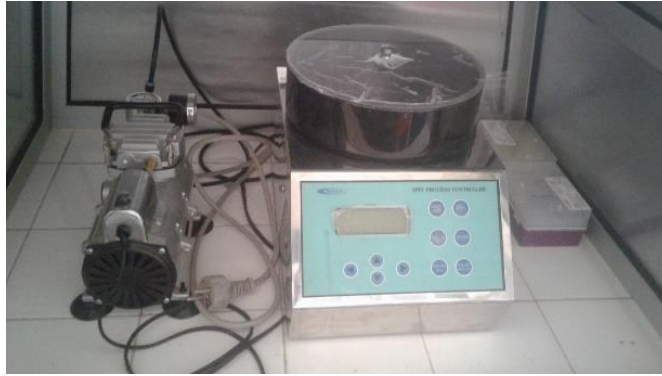


Figure 12 : Photo du « spin coater »

II.2. Processus de Fabrication

II.2.1 Nettoyage des substrats de verres ITO

Dans cette partie, les verres utilisés sont des verres conducteurs d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) fabriqués par LUMTEC. Le substrat utilisé pour la photo-anode à base de TiO_2 est un verre transparent sur lequel il y a une fine couche d'un oxyde conducteur transparent (TCO). Ce substrat conducteur doit avoir une faible résistance électrique et une forte transparence à la lumière. Notre matériau TCO est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ou ITO en anglais : Indium Tin Oxide). Ce choix est justifié par le fait que ces matériaux présentent une bonne performance à température ambiante et surtout bon marché.

Cependant l'ITO présente une grande résistance à haute température. De ce fait, le TCO utilisé actuellement dans la plupart des substrats des cellules solaires en couches minces est le SnO_2 , mais qui reste relativement cher par rapport à l'ITO.

Les verres conducteurs mis à notre disposition possèdent les caractéristiques suivantes:

Résistivité : $15 \Omega \cdot \text{cm}$

Dimension : $5 \times 25 \times 1,1 \text{ mm}^3$

Conductivité : $10^3 - 10^4 \text{ S/cm}$

Rugosité (nm) > 10

La méthode de nettoyage utilisée est celle du bain à ultrasons combinée à celle piranha qui est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de l'eau lourde (H_2O_2) préparée en prélevant 30 ml de H_2SO_4 49 % que l'on verse dans un bécher. Ensuite prélever 10 ml de H_2O_2 que l'on verse lentement dans le bécher contenant le H_2SO_4 . Ce mélange piranha sert à produire de l'acide peroxymonosulfurique H_2SO_5 (équation (i)) pour nettoyer les résidus organiques sur les substrats (ITO).



NB : Il ne faut jamais verser le H_2SO_4 sur le H_2O_2 car cela peut créer une explosion.

Le nettoyage des verres conducteurs se déroule en six étapes, à savoir :

- Tremper les verres dans une solution d'acétone pendant 15 mn (bain à ultrasons) ;
- Tremper les verres dans une solution d'éthanol pendant 15 mn (bain à ultrasons) ;
- Tremper les verres dans une solution d'eau distillée pendant 15 mn (bain à ultrasons) ;
- Tremper les verres dans une solution de piranha pendant 15 mn ;
- Tremper les verres dans une solution d'eau distillée pendant 15 mn (bain à ultrasons) ;
- Enlever l'échantillon et le déposer sur du papier pour le sécher.

Les trois premières et la dernière étape se font sous ultrason. Tout ce processus de nettoyage se fait sous une hotte aspirante.

II.2.2 Préparation et dépôt de la suspension du dioxyde de titane (TiO_2)

Le TiO_2 est un oxyde semi-conducteur de type n avec un gap de 3,02 eV ^[1]. Il présente une grande mobilité électronique. De nos jours, il reste l'oxyde de titane semi-conducteur conduisant aux meilleures performances dans le domaine des cellules solaires hybrides. Cet oxyde mis à notre disposition dans le cadre de ce travail de mémoire est un produit fini qui est commercialisé par Sigma-Aldrich qui est une société américaine basée à Saint-Louis, dans le Missouri. Son secteur principal d'activités est la production et la commercialisation de produits et matériels pour la recherche scientifique biologique et chimique.

La suspension est obtenue en broyant la poudre de TiO_2 dans un mortier (Figure 13.a) et en y ajoutant quelques gouttes d'acide acétique jusqu'à l'obtention d'une crème de pâte blanche. Il faut s'assurer que l'on a de la crème, c'est-à-dire que le broyage a été bien fait.

Le processus doit se faire de telle sorte qu'on ait une surface homogène de la pâte sur le substrat. La crème de pâte préparée, sera déposée sur la face conductrice du substrat de verre ITO par la méthode spin coating (Figure 13.c).

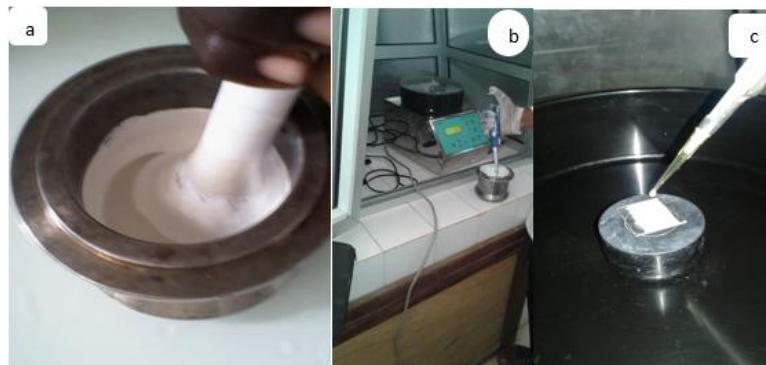


Figure 13 : Préparation du TiO_2 (a), pipetage du TiO_2 (b) et dépôt sur le verre ITO (c).

II.2.3 Recuit des couches minces déposées

C'est un processus qui consiste à cuire le film dans un four Thermolyne (Figure 14) à une température de 450 °C pendant 30 mn. Il permet d'éliminer toutes les matières organiques, d'évacuer l'humidité infiltrée dans les pores et entraîne une cristallisation de la suspension de TiO₂ sur la face conductrice du substrat de verre sur laquelle elle est déposée.



Figure 14 : Vue externe (a) et interne (b) du four Thermolyne.

II.2.4 Préparation de la solution du biopolymère

Le biopolymère utilisé est le Cola cordifolia qui est un arbre de la taille moyenne allant d'environ 10 m à 15 m (Figure 16). Il est répandu dans la savane du Sénégal. Ses feuilles, son écorce et ses racines sont utilisées en médecine traditionnelle et pour le renforcement des propriétés mécaniques des argiles pour la construction. Il est plus fréquent au sud du Sénégal. Une étude faite par *Togola et al. (2008)* sur les pectines présentes dans l'écorce de Cola Cordifolia, a montré la présence de polysaccharides hautement ramifiés. Alors que *Ingvild Austarheim et al. (2014)* dévoilent que le Cola Cordifolia est un polymère naturel contenant du tannin, des polysaccharides avec des chaînes latérales courtes. Le Cola Cordifolia est une espèce ligneuse de la famille des Sterculiaceae formant de grands arbres. Son utilisation est pérenne puisqu'il est couramment replanté. Il est abondant, et disponible surtout au sud du Sénégal, gracieusement offert par la nature.

Ce type de biopolymère peut prendre plusieurs conformations (Figure 15) qui lui permettent de s'adapter ou de s'intercaler en fonction du milieu. Il est aussi préféré aux produits chimiques comme ceux contenant des molécules dangereuses et nuisibles à la santé et à l'environnement. Son utilisation facilite la dégradation et le processus de recyclage après dégradation de l'éventuelle cellule ou dispositif fabriqué.

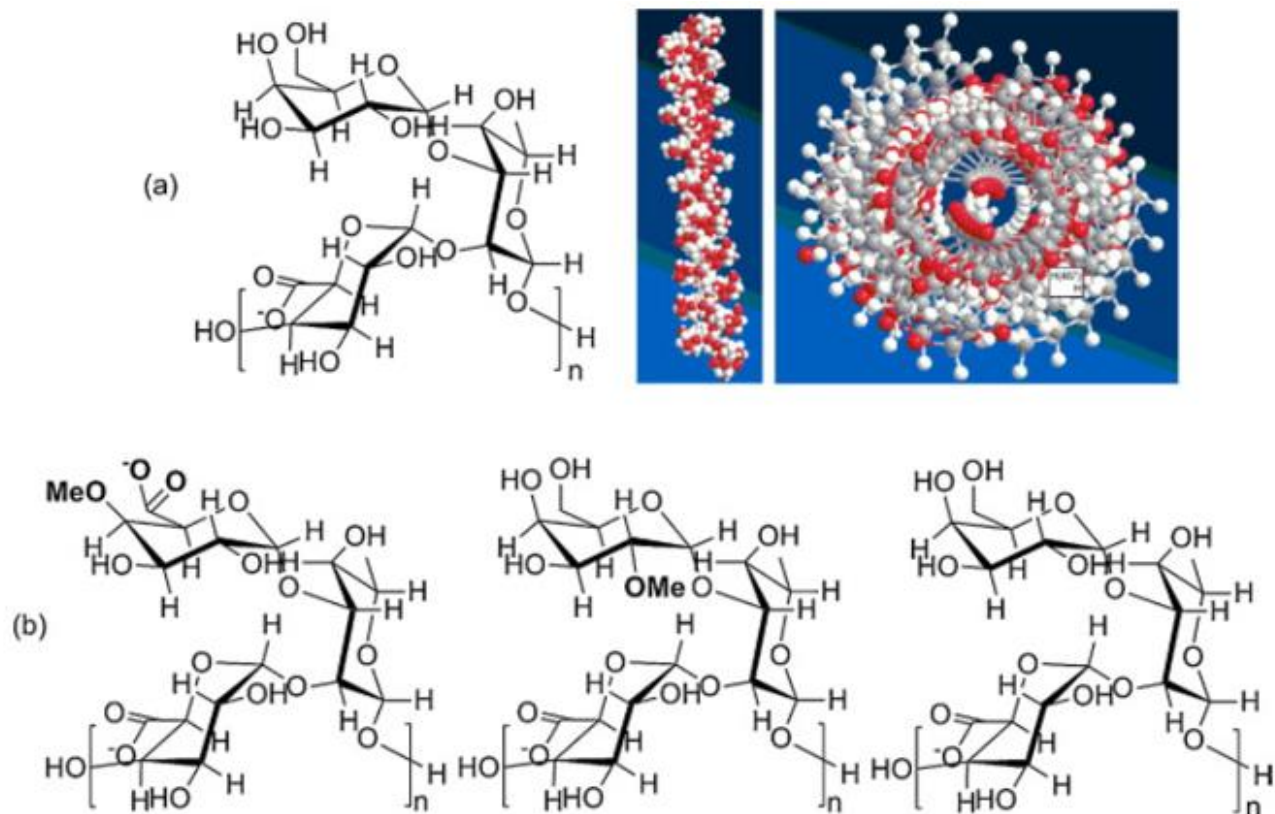


Figure 15 : Plusieurs conformations du polymère de cola cordifolia *Ingvild Austarheim et al. (2014)*. Pour préparer la solution, des écorces fraîches de cola cordifolia doivent être utilisées. Cette technique consiste à immerger les écorces de cola cordifolia dans un récipient contenant de l'eau. Puis laisser au repos le mélange pendant 24 heures à température ambiante (soit 1kg d'écorces pour 2 solutions aqueuses de 250 ml de Cola Cordifolia (gluante)). Dans le cadre de nos recherches, les écorces de l'arbre (cola cordifolia) exploitées se trouvent dans l'anceinte de l'Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ).

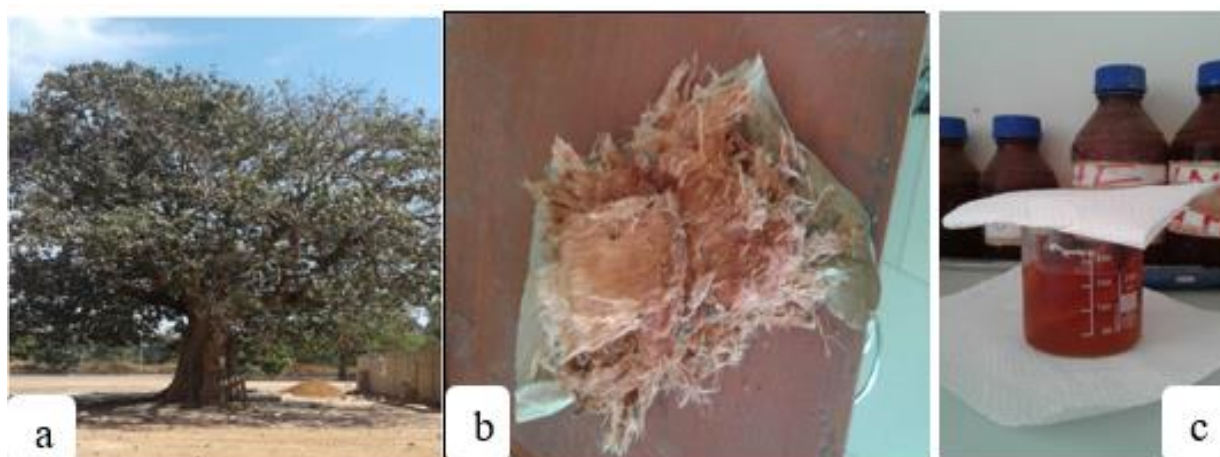


Figure 16 : Etapes de la préparation de la solution du biopolymère de cola cordifolia (a: arbre, b: écorces et c: solution du biopolymère extraite).

II.2.5 Préparations des pérovskites PZN-4.5-PT +1% Mn et LiFePON₄

La préparation des pérovskites consiste à disperser les nanoparticules de pérovskites ou du matériau ferroélectrique dans la solution de biopolymère déjà préparée par agitation à l'aide d'un agitateur magnétique (Figure 17). Ainsi cette solution de pérovskites sera déposée par spin coating.

II.2.6. Préparation et dépôt de Pérylène

C'est un photoconducteur organique qui présente des noyaux aromatiques(Figure 17) dans sa structure, ayant un maximum d'absorption à 434 nm ^[14]. Par ailleurs l'utilisation de molécules aromatiques est due au fait que les doubles liaisons de ces molécules entraînent un déplacement d'électrons lors de la mésomérie et qui dit déplacement d'électrons parle de circulation de courant. En plus, elles ont une capacité d'absorption dans une large partie du visible et de l'infrarouge.

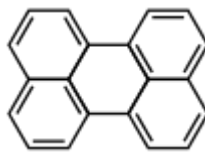


Figure 17 : Structure du pérylène ^[14].

La préparation du pérylène consiste à effectuer une agitation à l'aide d'un agitateur magnétique (Figure 18) après avoir mélangé du pérylène dans de l'eau distillée dans un bécher (Figure 18). Ensuite la solution obtenue sera déposée par spin coating sur la couche de TiO₂/biopolymère/pérovskites.



Figure 18 : Dispersion de pérovskites (a) et de pérylène(b) à l'aide d'un agitateur magnétique.

II.2.7 Fabrication des contacts

A ce niveau, on accroche un fil grâce à un scotch au bord du verre ITO n'ayant pas de dépôt (Figure19). Ces contacts permettent le montage de la cellule dans un circuit électrique soit en série afin d'effectuer les mesures I-V.

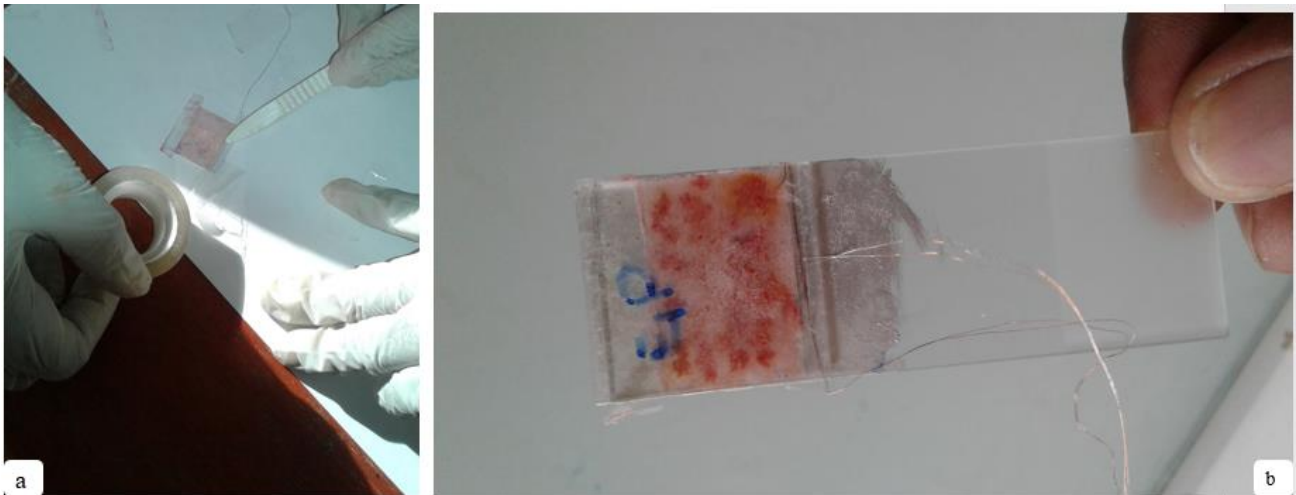


Figure 19 : (a) mise en place du fils de contact (b) cellules solaire.

Conclusion

Cette expérience nous a permis de maîtriser la méthode de dépôt à la tournette (spin coating) avec l'étude succincte des différentes étapes de dépôt. Au terme de cette étude nous avons pu fabriquer des cellules solaires hybrides et de connaître en même temps certaines propriétés physico-chimiques des différents matériaux utilisés tels que le TiO_2 , les pérovskites et le biopolymère.

Maintenant que nous avons fabriqué les cellules, nous les évaluerons à partir des caractérisations optique et électriques et les résultats obtenus seront suivi d'une discussion.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction

Le présent chapitre comprend les analyses qui ont été effectuées à l'aide des résultats que nous avons obtenus en laboratoire. Ce chapitre est divisé en deux sections principales qui traiteront successivement des performances photovoltaïques des cellules solaires hybrides à base de pérovskite et de biomatériaux fabriquées. Nous allons débiter par la caractérisation optique basée sur l'observation au microscope et la spectroscopie UV-visible au spectrophotomètre. Et terminer par la caractérisation électrique basée sur les mesures de variation du courant en fonction de la tension avec l'aide de l'appareil appelé Keithley.

III.1. Caractérisation optique

III.1.1 Observation au microscope optique

Les cellules obtenues sont observées au microscope optique (Figure 20).



Figure 20 : Photo du microscope optique.

L'observation au microscope optique des échantillons E1P (ITO/TiO₂/Biopolymère-PZN-4.5-PT+1% Mn) et E1F (ITO/Biopolymère-Céramique LiFePO₄) est représentée respectivement sur les figures 20 et 21.

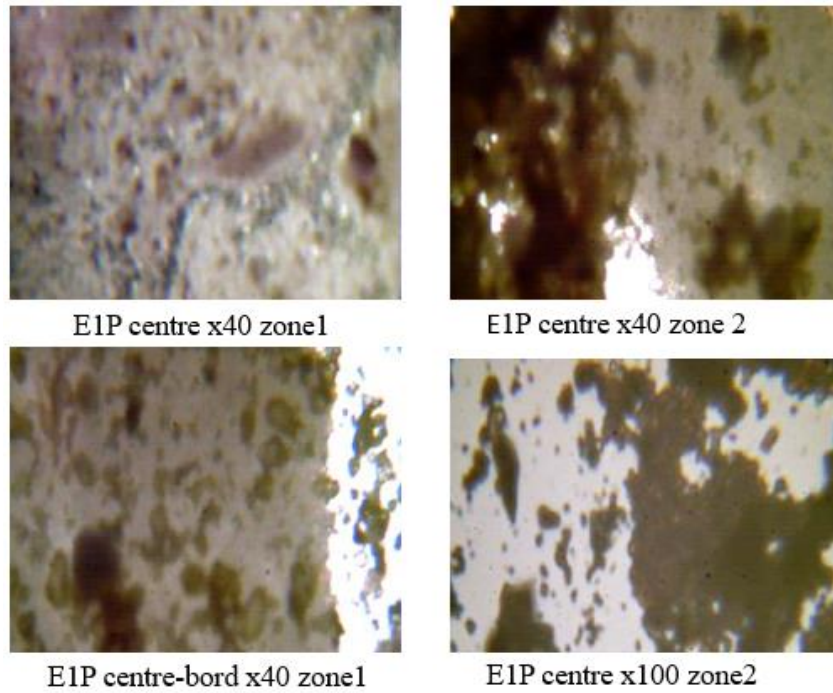


Figure 21 : Images de l'échantillon E1P, obtenues au microscope optique.

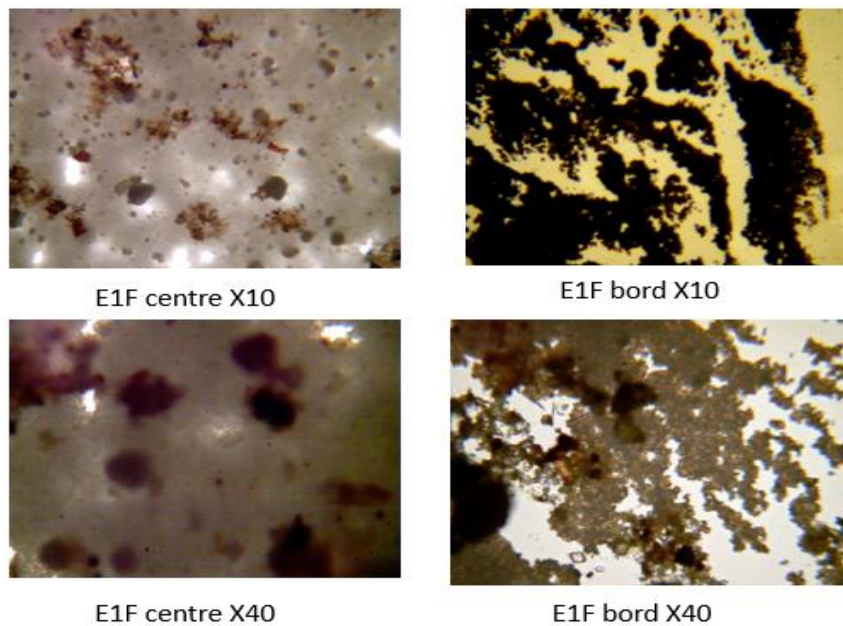


Figure 22 : Images de l'échantillon E1F, obtenues au microscope optique.

On constate que les surfaces des images observées au microscope optique sont assez hétérogènes avec la présence de nanoparticules sur l'ensemble de la surface. Au niveau des images de grossissement 40 de certaines zones (E1P centre x40 zone1) on voit des espaces non homogènes. Ceci pourrait être expliqué par le fait que ce sont des particules qui ne sont pas solubles dans la solution et sont dispersées de manière aléatoires. Cependant on remarque qu'elles couvrent l'ensemble de la surface du substrat.

III 1.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est essentiellement basée sur les mesures de transmittance (T) et d'absorbance (A). Dans notre cas la mesure de transmittance est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV1200, input voltage AC220 V/ 50 Hz, Product ID: 201511080, model : RDL 80255 (Figure 22.a). Ce spectrophotomètre se compose d'une source lumineuse (une lampe à incandescence) pour les longueurs d'ondes du spectre visible (400 – 800 nm). Le système de mesure se compose d'une voie munie d'une photodiode de détection qui reçoit le faisceau lumineux ayant traversé l'échantillon. La transmittance de l'échantillon à la longueur d'onde λ est égale au rapport de l'intensité $I(\lambda)$ traversant l'échantillon et l'intensité $I_0(\lambda)$ du faisceau de référence:

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (8)$$

Lorsque l'échantillon est monté dans le spectrophotomètre (Figure 22.b) la valeur de la transmittance est obtenue en fonction de la longueur d'onde sélectionnée.



Figure 23 : Photo du spectrophotomètre.

III.1.2.1 Détermination de l'énergie de gap (E_g)

Pour le calcul de l'énergie de gap (E_g), on considère que l'intensité lumineuse reçue par la photodiode suit la loi de Berr-Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (9)$$

Avec x : épaisseur parcourue par l'onde dans le matériau, I_0 : intensité incidente et α : coefficient d'absorption du matériau.

On sait que la relation qui lie la réflectance (R), l'absorbance (A) et la transmittance (T) est :

$$R + T + A = 1 \quad (10)$$

En considérant que la réflectance est négligeable ($R \sim 0$), nous pouvons déterminer l'absorbance après avoir mesuré la transmittance :

$$T = 1 - A \quad (11)$$

Ainsi nous pouvons calculer le coefficient d'absorption α à partir de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{0,01 * A}{e} \quad (12)$$

Avec e : épaisseur et A l'absorbance de la cellule.

Dans le domaine de forte absorption, la relation reliant le coefficient d'absorption α et l'énergie des photons $h\nu$ est:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^m \quad (13)$$

Où A est une constante; E_g est le gap optique exprimé en eV ; $h\nu$ est l'énergie photonique en eV ; $m = 2$ [15] pour un gap indirect et $m = \frac{1}{2}$ [15] dans le cas d'une transition directe. Les pérovskites ayant un gap indirect $m = 2$ [15] nous pouvons tracer la représentation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$) des échantillons E1P (PZN-4.5PT + 1% Mn) et E1F (LiFePON₄), (Figure 23).

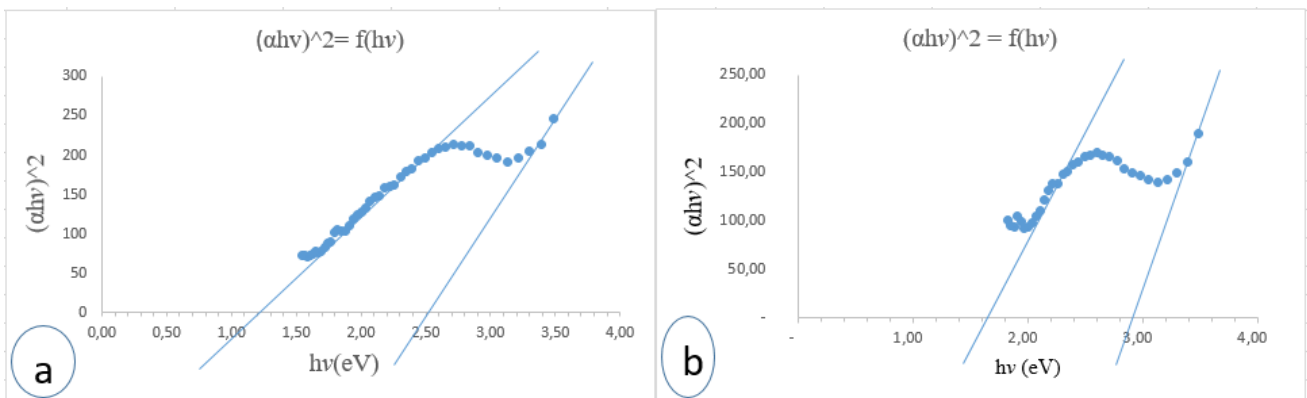


Figure 24 : Courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ des échantillons E1P (a) et E1F (b).

Sur cette figure 24, on obtient des courbes qui présentent des pentes linéaires qui, par extrapolation permettent d'extraire la valeur de l'énergie de gap. Donc l'intersection de ces pentes avec l'axes abscisses ($h\nu$) (pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$) donne directement la valeur de l'énergie de gap (tableau 1).

Les valeurs des énergies de gap sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs des énergies de gap des échantillons E1P et E1F.

Echantillons	Eg ₁ (eV)	Eg ₂ (eV)
PZN-4.5-PT+1% Mn (E ₁ P)	1,2	2,5
Cera-LiFePON ₄ (E ₁ F)	1,6	3,0

Les énergies de gap, $E_{g2} = 2,5$ eV pour E1P et $E_{g2} = 3,0$ eV pour E1F, pourraient être dus à la complexité des couches de TiO₂ et pérovskite (PZN-4.5PT + 1 % Mn) qui ont respectivement des énergies de gap égales à 3,02 eV et 3,75 eV [1] qui sont déposées.

Les valeurs des énergies de gap $E_{g1} = 1,2$ eV pour E1P et $E_{g1} = 1,6$ eV pour E1F sont proches de celle du silicium ($E_g = 1,12$ eV).

Une des conséquences de l'abaissement de cette énergie de gap est la capacité de la cellule solaire à absorber des photons de longueur d'onde appartenant au visible (400 nm - 800 nm) comme dans le cas de la cellule à simple jonction qui a un gap compris entre 1 et 1,7 eV [7]. Cela ouvre aussi la voie à leur utilisation en tant que matériaux absorbeurs pour photovoltaïque dans le domaine visible.

III.1.2.3 Détermination de l'énergie de la queue d'URBACH (Eu)

L'énergie de la queue d'Urbach E_u est un paramètre, caractéristique du désordre dans le matériau. À température ambiante, les valeurs mesurées de l'énergie d'Urbach du silicium sont données dans le tableau 2 [16] :

Tableau 2 : Valeurs des énergies d'Urbach du silicium.

Dopage	Energie d'Urbach
N	0,065 eV <math> < E_u < 0,085 eV
Non dopé	0,030 eV <math> < E_u < 0,065 eV
P	0,080 eV <math> < E_u < 0,095 eV

Cette énergie est liée aux largeurs des queues de bandes de valence et de conduction et dépend de l'absorption du matériau selon la loi suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (14)$$

Nous pouvons alors tracer la courbe $\ln\alpha = f(h\nu)$ (Figure 23) pour déterminer la valeur de l'énergie de la queue d'Urbach. Sur cette figure 25 nous observons des pentes linéaires.

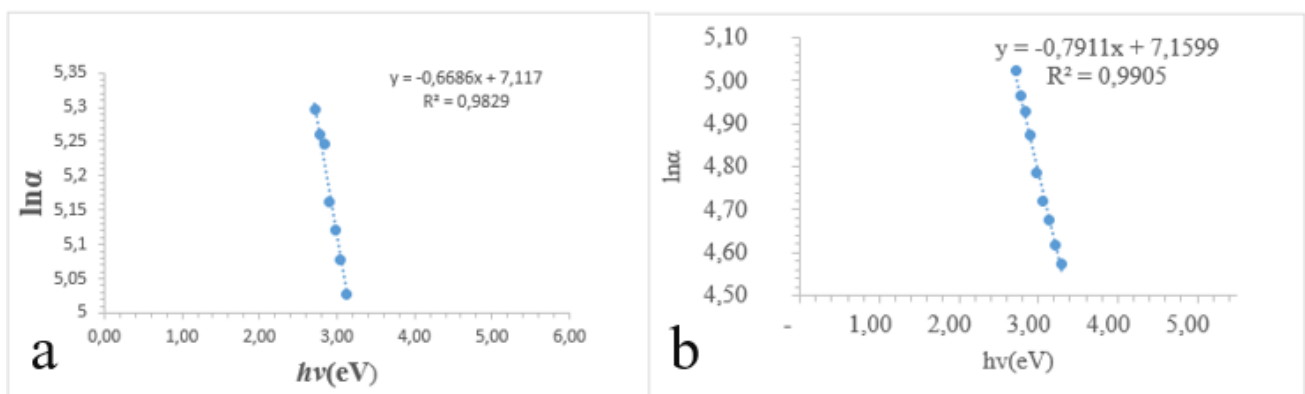


Figure 25 : Courbes $\ln\alpha = f(h\nu)$ des échantillons (PZN-4.5PT + 1% Mn) (a) et LiFePON₄) (b).

Pour déterminer l'énergie d'Urbach il suffit d'ajouter la courbe de tendance. Et L'inverse du coefficient directeur ($1/E_0$) de l'équation de la courbe de tendance donne la valeur de l'énergie de la queue d'Urbach. Ainsi les valeurs des énergies d'Urbach sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 : Energies d'Urbach de (PZN-4.5PT + 1% Mn) et (LiFePON₄).

Echantillons	E_U (eV)
PZN-4.5-PT + 1% Mn (E _{1P})	1,49
Cera-LiFePON ₄ (E _{1F})	1,26

On remarque que les énergies de la queue d'Urbach trouvées pour E_{1P} ($E_u = 1,49$ eV) et E_{1F} ($E_u = 1,16$ eV) sont très grandes comparées à celles du silicium (Tableau 3). Ceci pourrait être expliqué par la présence de plusieurs composants (TiO₂/biopolymère/pérovskite) qui pourrait entrainer un mauvais choix de la pente.

Après cette caractérisation optique des création contacts ont été créé afin de monter la cellule dans un circuit électrique (Figure 26) pour étudier ses caractéristiques électriques.

III.2 Caractérisation électrique I-V

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un appareil Keithley 2612B piloté par un ordinateur (Figure 26) sous un programme TSP express nous permettant de choisir les valeurs tensions minimale et maximale et le nombre de points d'acquisitions.

Le processus consiste à soumettre les cellules à des tests pour étudier le comportement électrique sous-ombre et sous-lumière de chaque échantillon réalisé.

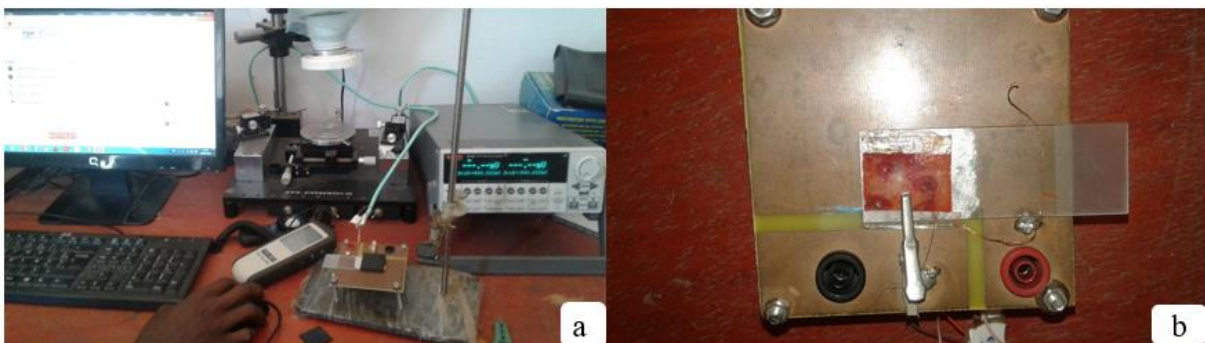


Figure 26 : montage de la cellule dans un circuit électrique sous ombre(a) et sous lumière(b).

Ainsi, nous pouvons tracer les caractéristiques I-V sous deux conditions, à savoir sous ombre et sous éclairage. Les deux mesures qui ont été effectués sont espacées d'environ un mois.

Sur cette figure 27 nous avons représenté les caractéristiques I-V de la mesure 1 (figure 27.a) sous une lumière d'une puissance de 5.2 W/m^2 et de la mesure 2 (figure 27.b) sous une lumière de 500 W/m^2 .

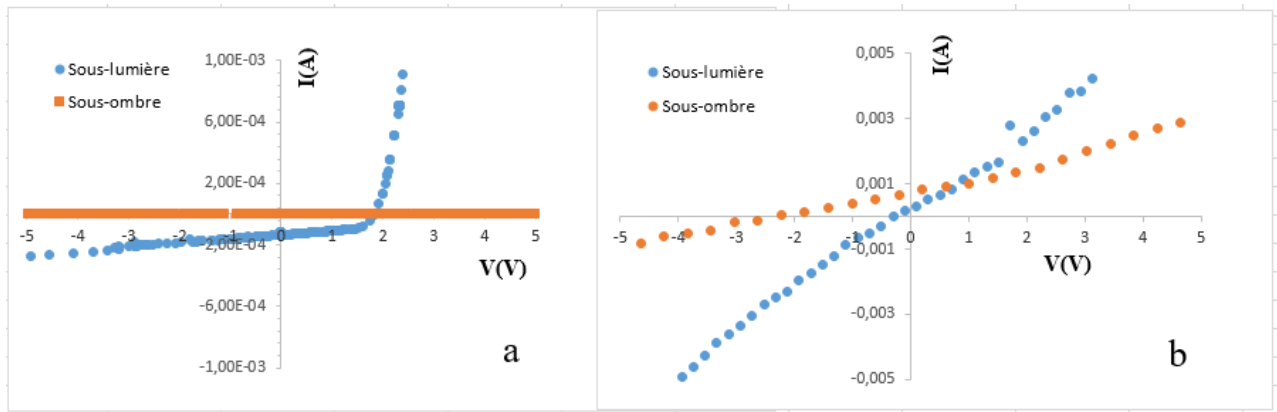


Figure 27 : Courbes I-V de EIP (a : mesure 1 ; b : mesure 2).

On peut diviser le graphe en quatre zone selon le produit $I \times V$:

Zone 1 : $V < 0$ et $I > 0$, la puissance est alors négative. Ce qui pourrait correspondre à aucun régime de fonctionnement.

Zone 2 : $V > 0$ et $I > 0$, la puissance est alors positive. Ce qui correspond à un comportement d'une diode qui laisse passer le courant suite à l'application d'une polarisation.

Zone 3 : $V < 0$ et $I < 0$, la puissance est positive. Le courant mesuré est issu uniquement des charges photogénérées. C'est le cas d'un photodétecteur.

Zone 4 : $V > 0$ et $I < 0$, la puissance est négative. C'est le comportement d'une cellule qui fournit de l'énergie au circuit extérieur: C'est l'effet photoélectrique.

Le comportement de la courbe sous-ombre 1 sur la figure 27 pourrait être expliqué par l'absence de photons injectés. Ainsi on peut déterminer le courant de court-circuit I_{CC} (courant de court-circuit), le V_{CO} (tension de circuit ouvert), I_m (courant maximum) et V_m (tension maximale) à partir des courbes I-V obtenues sous-lumière (Tableau 4).

Tableau 4 : Valeurs des caractéristiques électriques de EIP (PZN-4.5PT + 1 % Mn).

Caractéristiques	$I_{cc}(\mu A)$	$I_m(\mu A)$	$V_{co}(V)$	$V_m(V)$	FF(%)	$S(m^2)$	$\eta(\%)$
Mesure 1	135	82	1,830	1,610	53,4	0,0004	6,340
Mesure 2	309	160	0,303	0,101	17,2	0,0004	0,008

On constate que le rendement de 6,34 % est loin du rendement record (25,2 % ^[5] en laboratoire) pour les cellules au silicium (22,1 % non stable) pour les pérovskites mais en accord à celui trouvé dans la littérature pour les cellules solaires pérovskites ferroélectriques (comme notre cas) qui est compris entre 0,09 et 12 % ^[1]. On remarque que les valeurs de rendement varient en fonction de la puissance

utilisée. Ces valeurs passent pour l'échantillon E1P de 6,34 % à 0,008 % respectivement pour les puissance 5,2 et 500 W/m². Donc l'augmentation de la puissance pourrait diminuer le rendement de la cellule. Ceci pourrait être expliqué par l'effet de l'éclairement sur la polarisation qui est proportionnelle à V_{co} c'est-à-dire l'accumulation de charges. En effet, certaines ferroélectriques ont leur polarisation qui diminue en présence de lumière.

Cette figure 28 représente la courbe I-V de l'échantillon 2 de la pérovskite PZN-4.5PT + 1 % Mn.

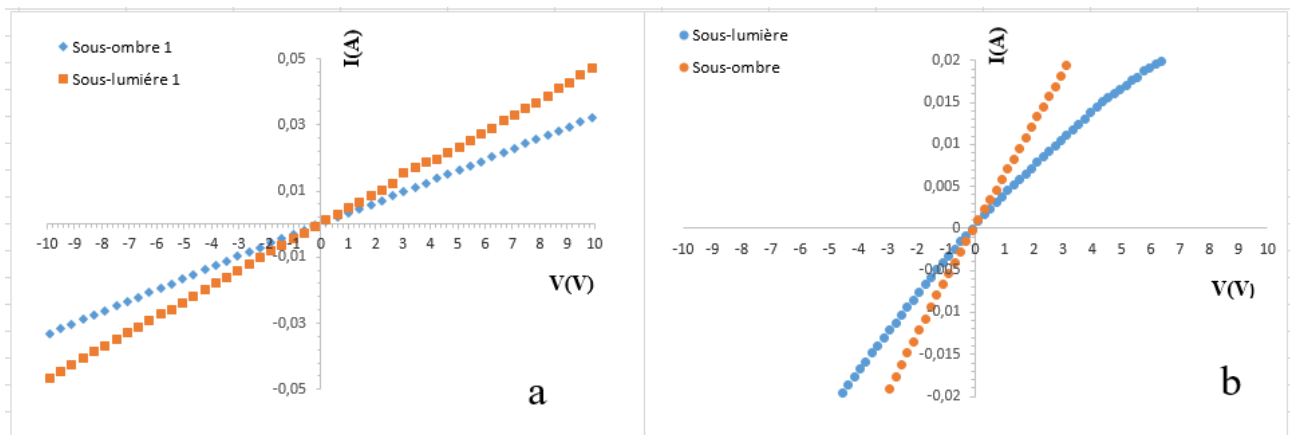


Figure 28 : Courbes I-V de l'échantillon E2P (a: mesure 1 ; b: mesure 2).

On constate un faible décalage entre les courbes obtenues sous lumière et sous ombre pour les toutes deux mesures. Ceci pourrait être expliqué soit :

- ✓ Par le fait que les électrons au bord de la bande de conduction sont très actifs et font des collisions entre eux.
- ✓ Ou par l'accumulation de charges de la cellule.

Ainsi à partir de la courbe I-V obtenue sous lumière (d'une puissance 5,2 W/m² pour la mesure 1 et de 500 W/m² pour la mesure 2) on a déterminé les valeurs des caractéristiques électriques consignées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs des caractéristiques électriques de E2P (PZN-4.5PT + 1 % Mn).

Caractéristiques	I _{cc} (μA)	I _m (μA)	V _{co} (V)	V _m (V)	FF(%)	S(m ²)	η(%)
Mesure 1	250	100	0,05	0,045	3,6	0,0004	0,022
Mesure 2	380	100	0,09	0,08	23,39	0,0004	0,004

Pour l'échantillon E2P le rendement passe de 0,022 % à 0,004 % respectivement pour les puissance 5,2 et 500 W/m². Donc l'augmentation de la puissance pourrait diminuer le rendement de la cellule. Mais ceci pourrait être expliqué par l'effet de l'éclairement sur la polarisation qui est proportionnelle

à V_{co} c'est-à-dire l'accumulation de charges. En effet, certaines ferroélectriques ont leur polarisation qui diminue en présence de lumière.

Pour la céramique $LiFePON_4$ les courbes I-V obtenues ont les mêmes allures pour tous les deux échantillons (voir Figure 29).

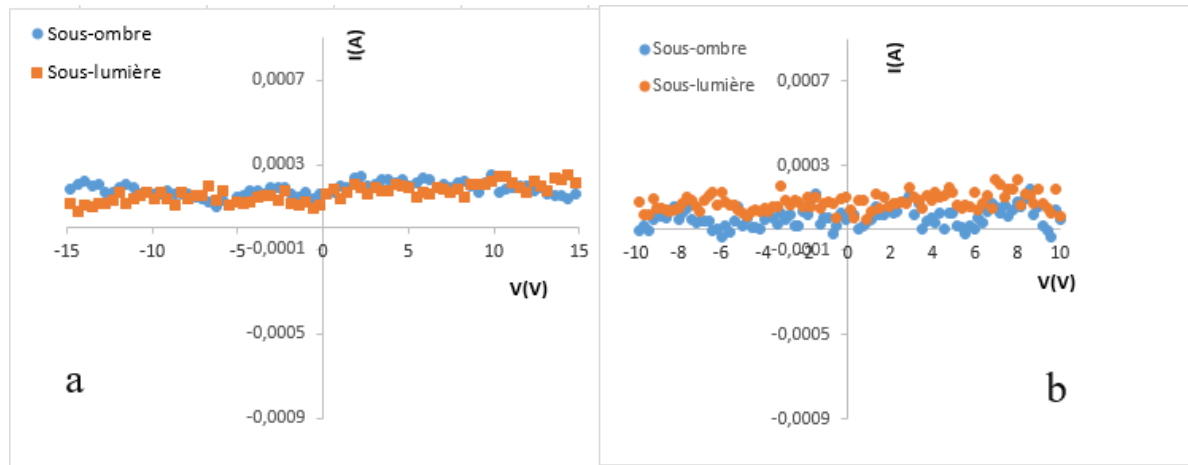


Figure 29 : Courbes I-V de E2F (a: mesure 1 ; b: mesure 2).

Sur cette figure 29 on constate que le courant varie légèrement en fonction de la tension. Dans ce cas on peut diviser les caractéristiques I-V des mesures (a) et (b) en deux zone:

Zone 1 : $V < 0$ et $I > 0$, la puissance est alors négative. Ce qui correspond à aucun régime de fonctionnement.

Zone 2 : $V > 0$ et $I > 0$, la puissance est alors positive. Ce qui correspond à un comportement d'une diode qui laisse passer le courant suite à l'application d'une polarisation. Ces courbes ne nous permettent pas de déterminer les caractéristiques électriques. Ainsi après ajout de pérylène nous avons obtenues la figure 30.

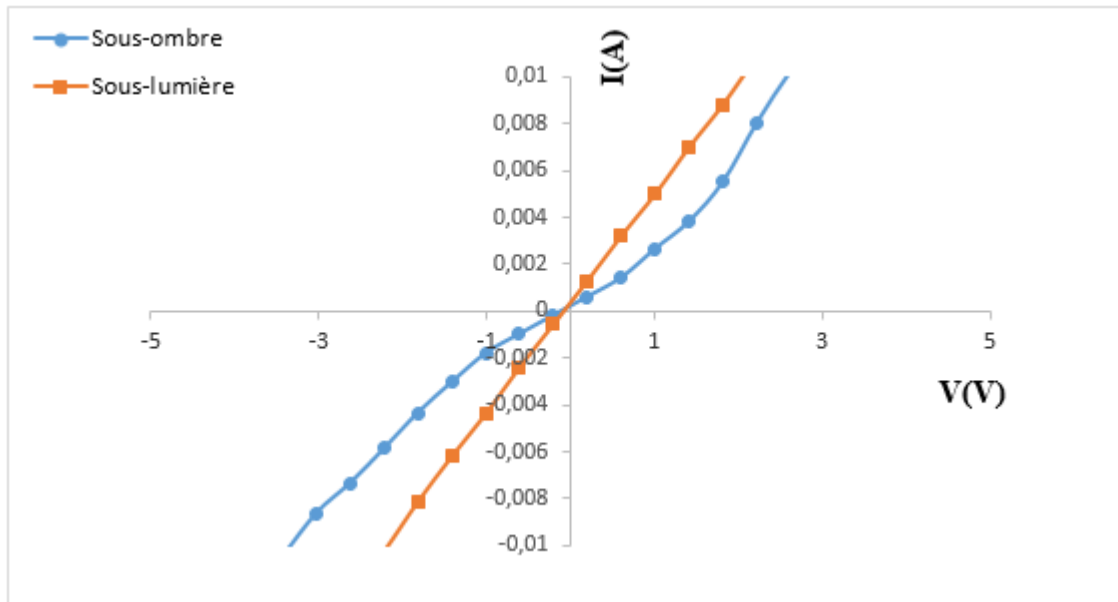


Figure 30 : Courbes I-V de E2F après ajout de pérylène.

On constate également qu'après ajout de pérylène le courant varie largement en fonction de la tension. Dans ce cas on observe un décalage de la courbe vers la zone 3 ($V < 0$ et $I < 0$, la puissance est positive) qui montre la présence du courant issu uniquement des charges photogénérées. C'est le cas d'un photodétecteur.

Cette grande différence pourrait être expliquée par l'apport du pérylène. Ce qui nous a permis de déterminer les caractéristiques électriques (tableau 6) à partir de la courbe obtenue sous lumière d'une puissance de 200 W/m^2 .

Tableau 6 : Valeurs des caractéristiques électriques de l'échantillon E2F (LiFePON_4).

Caractéristiques	$I_{cc}(\mu\text{A})$	$I_m(\mu\text{A})$	$V_{co}(\text{V})$	$V_m(\text{V})$	FF(%)	$S(\text{m}^2)$	$\eta(\%)$
Mesure après ajout de pérylène	130	610	0,202	0,040	9,29	0,0004	0,0325

L'ajout du pérylène nous a permis de calculer le rendement (0.035%). Malgré que ce rendement est faible par rapport à celui des pérovskites ferroélectriques qui est compris entre 0,09 et 12 % ^[1] on peut conclure que le pérylène est un matériau transporteur d'électrons. En effet le pérylène comporte des noyaux aromatiques (figure 17). Donc les doubles liaisons de ces noyaux aromatiques entraînent un déplacement d'électrons lors de la mésomérie et qui dit déplacement d'électrons parle de circulation de courant.

Conclusion

A l'issue de cette étude de caractérisations optique et électrique nous avons obtenues des résultats important. Ces résultats ont permis d'évaluer la performance des cellules fabriquées. Au terme de l'analyse qui a été effectuer nous pouvons tirer une conclusion générale en comparant ces résultats par rapport à ceux de la littérature.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était élaborer des cellules solaires hybrides à base de pérovskite (PZN-4.5PT + 1 % Mn) et de la Céra-LiFePON₄.

A l'issue de la procédure de fabrication (méthode de dépôt à la tournette) utilisée nous avons pu évaluer les cellules en se basant sur les caractérisations optiques et électriques.

La caractérisation optique, basée sur les mesures de transmittance (T) et d'absorbance (A) a permis de déterminer les énergies de gap (E_g) et de la queue d'Urbach (E_u). Pour l'échantillon E1P (PZN-4.5PT + 1 % Mn) E_{g1} = 1,2 eV, E_{g2} = 2,5 eV et E_u = 1,49 eV. Pour l'échantillon E1F (Céra-LiFePON₄) E_{g1} = 1,6 eV et E_{g2} = 3,0 eV. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature dont le gap est compris entre 1,6 eV et 3,2 eV ^[1] même si on note quelques dissemblances au niveau des énergies d'Urbach qui sont très élevées comparées à celles de la littérature.

Les caractéristiques électriques obtenues sous-lumière ont permis de déterminer les rendements meilleurs 0,022 % pour l'échantillon E2P (PZN-4.5PT + 1 % Mn), 0,0325 % pour l'échantillon E2F (LiFePON₄) et 6,34 % pour l'échantillon E1P (PZN-4.5PT + 1 % Mn). Ces résultats sont en accord avec ceux des pérovskites ferroélectriques dont le rendement est compris entre 0,09 et 12 % ^[1].

Ces importants résultats confirment que le matériau pérovskite PZN-4.5PT + 1 % Mn est plus performant que la pérovskite céramique LiFePON₄ dans le domaine d'application photovoltaïque.

Cependant il est nécessaire d'effectuer l'élaboration dans un environnement contrôlé (comme en salle blanche) avec un matériel de plus haute qualité pour envisager un rendement meilleur que le nôtre. Mais aussi pour mieux évaluer les performances de ces cellules effectuer avec d'autres appareils comme le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET) la caractérisation microstructurale qui permet d'obtenir à la fois des renseignements relatifs à la morphologie, à la répartition des constituants, et des informations cristallographiques et compositionnelles.

Il est aussi nécessaire d'aller plus loin dans les études des variations de l'énergie d'Urbach en particulier en étudiant leur variation dans les différentes couches déposées.

Références bibliographiques

- [1] : NDIOUKANE R. (22/02/2019). Elaboration et caractérisation de matériaux à base de pérovskites inorganiques pour des applications photovoltaïques et électroniques, Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ), Sénégal.
- [2] : <https://www.climato-realistes.fr> (Energie, le rapport « BP statistical review » 2018, consulté le 01/04/2019).
- [3] : <https://lewebpedagogique.com> (énergies renouvelables et énergies fossiles, consulté le 01/04/2019).
- [4] : Mambrini T. (2014) Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies. Thèse, université de Paris Sud.
- [5] : <http://atlante.fr/blog/la-perovskite-la-pierre-philosophale-du-photovoltaïque/> (consulté le 01/04/2019)
- [6] : <http://www.enerzine.com/rendement-record-pour-des-cellules-solaires-en-silicium-et-perovskite/> (rendement record des cellules silicium et pérovskite, consulté le 22/05/2019).
- [7] : Martinuzzi S. (2007) Un « dossier photovoltaïque » dans Reflets de la physique, Université P. Cézanne – Aix Marseille III.
- [8] : Ziani A. (15/12/2009). Etude de nouveaux matériaux : Films minces pérovskites Oxynitrures, de la photocatalyse à la microélectronique. Thèse, Université de Rennes 1, France.
- [9] : <https://www.cosmodixi.fr/planetes/soleil.php> (rayonnement solaire et photovoltaïque, consulté le 01/04/2019).
- [10] : Giudicelli E. (20/06/2016), Evaluation d'une filière technologique de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-V)-Sb pour applications aux très fortes concentrations solaires. Thèse, Université de Montpellier.
- [11] : GARUZ R, 22 Septembre 2015, caractérisations optiques (LBIC, LBIV) et validation d'encres pour des cellules et des modules solaires photovoltaïques organiques, Thèse, Université de Limoges.
- [12] : <http://french.news.cn> (record des cellules solaires organiques, consulté le 03/02/2019).
- [13] : EL JOUAD Z. (18/10/2016), Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, thèse, l'Université d'Angers, France.
- [14] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/pérylène> (Consulté le 16/06/2019).
- [15] : Sarakha L, 13 Février 2012, Transferts d'énergie dans des titanates dopées Pr 3+ et application au développement d'afficheurs électroluminescents par pulvérisation cathodique, thèse, université Blaise Pascal, France.

[16] : RÉAUX D. 30 juin 2017 Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si :H/c-Si) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface, thèse, université de paris saclay. France.