

Les cellules solaires à base de matériaux pérovskites - Structures et performances

Ourida Ourahmoun *

Laboratoire des Technologies Avancée, LATAGE
Faculté de Génie Electrique et d'Informatique, Université Mouloud
Mammeri de Tizi-Ouzou, UMMTO, B.P. N°17 15000, Tizi-Ouzou, Algérie

(reçu le 13 Décembre 2018 - accepté le 30 Décembre 2018)

Abstract - *In this article, we present a new generation of photovoltaic cells based on perovskite materials. Different parameters affect the performances of this cells such as architecture, the type of material used for the active layer, the techniques of fabrication and preparation of different layers. The precursors used in the preparation of the titanium dioxide transport layer TiO_2 influence the efficiency of the cells. The use of graphene oxide as hole transport layer improves the parameters and stability of perovskite cells. The work function of the hole transport layer can be controlled by the variation of a chemical dopant such as gold(III) chloride AuCl_3 and boron. A yield of 15.77 % is obtained by doping graphene with 10 mM AuCl_3 . This doped layer is used as protective layer, it is used to improve the efficiency and the stability of the cells. The doping of the perovskite layer with copper bromide also improves cell performances.*

Résumé - *Dans cet article, nous présentons la nouvelle génération de cellules photovoltaïques à base de matériaux pérovskite. Différents paramètres influent sur les performances des cellules tels que l'architecture, le type du matériau utilisé pour la couche active, les techniques d'élaboration et de préparation des différentes couches. Le précurseur utilisé dans la préparation de la couche de transport d'électrons dioxyde de titane TiO_2 influent sur le rendement des cellules. L'utilisation de l'oxyde de graphène comme couche de transport de trous améliore le rendement et la stabilité des cellules, de nouvelles architectures d'électrode sont proposées. Le travail de sortie du graphène GR peut être contrôlé par variation de la concentration d'un dopant chimique, tel que le trichlorure d'or, AuCl_3 et le bore. Un rendement de 15.77 % est obtenu en dopant le graphène par 10 mM de AuCl_3 . Cette couche dopée est utilisée comme couche protectrice, elle permet d'améliorer l'efficacité de conversion et la stabilité des cellules. Le dopage de la couche pérovskite avec le bromure de cuivre améliore aussi le rendement des cellules.*

Mots clés: Cellules Photovoltaïques - Pérovskites - Architecture - Graphène - Dopage.

1. INTRODUCTION

La pérovskite est l'un des matériaux prometteurs du moment et pourrait remplacer le silicium des panneaux solaires. La pérovskite peut être déposée en solution, cela permet la réalisation des cellules photovoltaïques de grandes surfaces. La commercialisation des cellules à pérovskites repose sur l'amélioration du coût de l'installation par rapport aux technologies silicium et organiques.

Avec l'utilisation de matériaux absorbeur de lumière et matériaux d'électrodes déposés avec des techniques basses températures, telles que la pulvérisation, impression [1], rouleau à rouleau (roll to roll) et le spin coating [2].

Les pérovskites ont récemment attiré beaucoup d'attention en raison de leur coefficient d'absorption élevé, grande mobilité de porteurs de charges, une longueur de diffusion de porteurs élevée et rendement important. La formule générale de la pérovskite est ABX_3 .

* ourahmounourida@yahoo.fr

Dans les cellules à base de matériaux à pérovskites, les matériaux semi-conducteurs organiques et inorganiques de type P sont utilisés comme matériau pour transporter les trous (HTM) [3]. Le spiro-OMeTAD est utilisé dans les structure mésoscopique et le PEDOT : PSS est utilisé dans l'architecture inversée. Le dioxyde de titane TiO_2 est utilisé comme matériau de transport d'électrons (ETM). Dans ce travail, nous présentons les récents progrès réalisés dans le domaine des cellules solaires à base de pérovskites.

Cette étude présente l'avancement des cellules solaires pérovskites. L'importance du choix du matériau pour le transport de trous et pour le transport des électrons, matériau des électrodes, ainsi que des approches visant à améliorer la stabilité du dispositif sont présentées.

Nous discutons les paramètres influant sur les performances des cellules à pérovskites, tels que le type de la couche active, le type des couches de transport d'électrons et de trous et l'effet du dopage des différentes couches sur le rendement de conversion des cellules. Un autre point présenté est l'intérêt d'utiliser le graphène dans la technologie des cellules à pérovskites et l'effet du dopage du graphène sur le rendement des cellules.

2. STRUCTURE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A PEROVSKITES

Une cellule solaire à pérovskite est constituée d'un substrat verre/FTO sur lequel est déposé l'oxyde d'étain dopé au fluor FTO, et sur FTO est déposé le dioxyde de titane TiO_2 . Le TiO_2 sert à améliorer le transport d'électrons. La couche active est constituée d'un matériau pérovskite.

Pour améliorer le transport de trous, une couche de spiro-OMeTAD est déposée entre l'électrode en Or et la couche active.

La structure obtenue est représentée sur la figure 1. **A**, la topographie réalisée avec le microscope électronique à balayage MEB d'une cellule à pérovskite de type verre/FTO/ TiO_2 /Pérovskite/Spiro-OMeTAD/Au est représentée sur la figure 2. **b** [4] Différentes architectures et structures de cellules à pérovskites peuvent être réalisées comme le montre la figure 2. On trouve des structure mésoscopiques figure 2. **a**, planaires figure 2. **b** ou inversées figure 2. **c**.

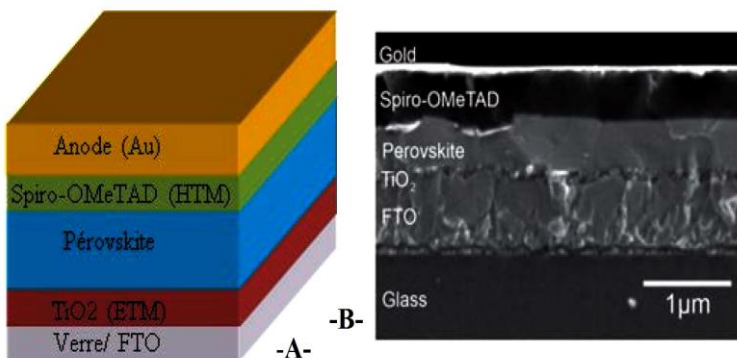


Fig. 1: Structure d'une cellule photovoltaïque à pérovskites
(A) structure et (B) Image MEB montrant l'architecture d'une cellule solaire à hétérojonction planaire à base de matériaux pérovskites [4]

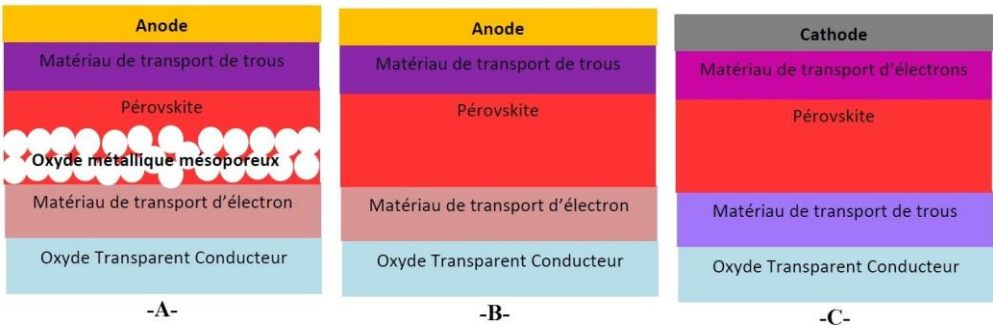


Fig. 2: Les différentes structures d'une cellule à pérovskites
(A) mésoscopique, (B) planaire et (C) inversée

3. SCHEMA EQUIVALENT D'UNE CELLULE A PEROVSKITES

Une cellule solaire à pérovskites peut être modélisée par un schéma équivalent comme le montre la figure 3. Elle est constituée d'un générateur de courant I_{ph} en parallèle avec une diode D . La résistance série R_s représente les interfaces entre électrodes et couche de pérovskite. La résistance parallèle R_{sh} représente les phénomènes de recombinaison des matériaux pérovskites.

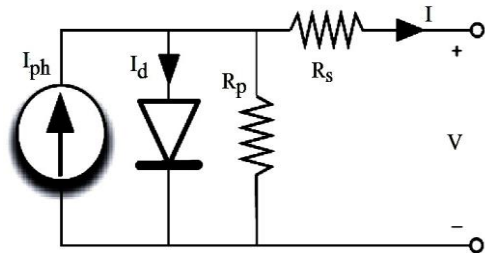


Fig. 3: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque à base de matériaux pérovskites

4. COMPARAISON DES PERFORMANCES DE QUELQUES CELLULES A PEROVSKITES

Les performances des cellules photovoltaïques à base de matériaux pérovskites dépendent de plusieurs paramètres, tels que l'architecture de la cellule, les matériaux utilisés pour la couche active, les couches interfaciales pour la transport d'électrons ETM et pour le transport de trous HTM et le type d'électrodes ainsi que les techniques et les conditions de fabrications.

Le **tableau 1** donne les performances de quelques cellules de la nouvelle génération à base de matériaux pérovskites.

Tableau 1: Comparaison des performances des cellules à base de matériaux pérovskites

Structure de la cellule	J _{CC}	V _{CO}	FF	η	Ref
FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /spiro-OMeTAD/Au	15.3	0.8	55	6.7	[4]
FTO/SnO ₂ /TiO ₂ /MAPbI _{3-x} (Ac) _x /Au	23.68	1.06	68	17.07	[5]

FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Po-Spiro OmeTAD/Au	22.3	0.98	68.2	15.4	[6]
FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ : ITIC/Po-Spiro-OmeTAD/Au	23.74	1	72.8	17.59	[6]
FTO/TBD-TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	20.5	1.05	63.1	13.9	[7]
FTO/TT-TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	23.2	1.1	68	17.4	[7]
ITO/SnO ₂ /MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Au	22.01	1.05	69	15.98	[8]
ITO/SnO ₂ /MAPbI ₃ -(Gua _{1-x} MA _x)PbI ₃ /spiro-OMeTAD	22.46	1.1	75	18.54	[8]
FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /rGO/FTO (rGO pur)	15.86	0.71	45	5.10	[9]
FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /B-rGO/FTO (10% de bore	15.91	0.71	56	7.09	[9]
FTO/TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /B-rGO/FTO (20% de Bore)	16.74	0.88	60	8.96	[9]
ITO/PEDOT:PSS/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (MAPbI ₃)/PCBM/BCP/Al.	18.94	1.01	74.01	14.6	[10]
ITO/AuCl _{3-GR} /PEDOT:PSS/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (MAPbI ₃)/PCBM/BCP/Al.	20.13	1.01	77.53	15.77	[10]

La réalisation de cellule à hétérojonction volumique BHJ-pérovskite par ajout de 0.2% de ITIC (3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis (4 hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b'] dithiophene) dans la pérovskite présente un rendement de conversion de 17.6 %, ceci est dû à l'amélioration du courant de court-circuit 23.7 mA/cm² comparé à la cellule de référence sans ITIC. L'ajout de ITIC joue un rôle important dans l'amélioration de la qualité du film pérovskite comme l'amélioration de l'absorption et la réduction de la rugosité 12.3 nm des films pérovskites, et la mobilité des électrons $\mu_e = 1.43 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}$.

L'ajout de ITIC améliore la stabilité thermique des cellules solaires à base de matériaux pérovskites [6]. Le précurseur utilisé pour la préparation des couches de transport d'électrons TiO₂ affecte la qualité de l'ETM et le rendement des cellules. Des couches de transport d'électrons TiO₂ (ETM) sont préparées par différents précurseurs de titanate de tétrabutyle (TT) et diisopropoxyde bis (acétylacétonate) de titane (TDB). Le TT est plus approprié pour préparer du TiO₂ de haute qualité. Les cellules solaires à base de pérovskite dont l'ETM à base de TT-TiO₂ présentent un meilleur rendement PCE = 17.4 % [7]. TT-TiO₂ ETM possède une qualité d'interface supérieure, ceci est due la recombinaison des porteurs réduite entraînant une augmentation des performances photovoltaïques [7].

La présence de molécule de guanidinium (Gua) à l'interface entre le film pérovskite MAPbI₃ et la couche de transport de trous spiro-OMeTAD améliore les propriétés photovoltaïques, en particulière la tension de circuit ouverts V_{co} , ainsi que la stabilité des dispositifs photovoltaïques. Un rendement de conversion de 18.54 % et un V_{co} de 1.1 V sont obtenus. Les molécules de Gua permet d'éliminer les pertes de porteurs de charge non radiative dans les cellules hybrides pérovskites [8].

L'ajout de bromures de cuivre CuBr ou CuBr₂ aux matériaux pérovskites CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x améliore le rendement des cellules. Un rendement de conversion de 7.33 % est obtenue pour une cellule de référence avec CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x. le rendement des cellules avec CuBr est de 9.01 % et le rendement des cellules avec CuBr₂ est de 11.2 % [11].

Des études ont montré la possibilité d'utiliser l'oxyde de graphène GO et l'oxyde de graphène réduit rGO pur ou dopé avec du bore B-rGO en tant que matériaux pour le transport de trous, des cellules de type FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/B-rGO/FTO avec une surface active de 01 cm² ont été réalisées. Les résultats montrent que des films minces

de rGO pur, dopés au bore à 10 % et 20 % peuvent être utilisés comme HTM, les rendement obtenus pour ces films sont 5.1 %, 7.09 % et 8.96 % respectivement [9].

Une nouvelle architecture d'électrodes peut être utilisée, figure 4A. Cette architecture consiste à insérer une couche protectrice de graphène dopé entre l'anode et la couche de transport de trous. Une couche protectrice à base de AuCl_3 -Gr est utilisée entre l'ITO et le PEDOT : PSS pour améliorer le transport de trous. Un rendement de 15.77 % est obtenu en dopant le graphène par 10mM de AuCl_3 . Cette couche protectrice permet d'améliorer aussi la stabilité des cellules [10].

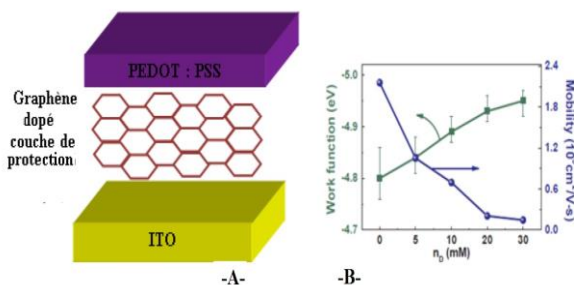


Fig. 2: -(A) Structure de l'électrode avec la couche protectrice de graphène dopé avec AuCl_3 et (B) travail de sortie et mobilité du graphène pur et du graphène dopé avec AuCl_3 pour diverse concentration N_D [10]

D'autres architectures d'électrode multicouche de type oxyde transparent conducteur/Métal/oxyde transparent conducteur (O/M/O) peuvent être réalisées pour améliorer le rendement des cellules à pérovskite. Du fait que l'utilisation des électrodes multicouches a montré des rendements améliorés dans le cas des cellules organiques.

5. CONCLUSION

L'amélioration des performances des dispositifs photovoltaïques à base de matériaux pérovskites nécessite le développement de nouveaux matériaux, optimisation de la structure des cellules et les technologies de fabrication associées. Des recherches plus profondes dans ce domaine peuvent ouvrir de nouvelles voies pour accroître le rendement de conversion et permettent une compréhension plus complète du principe de fonctionnement de ces dispositifs.

L'utilisation de l'oxyde de graphène, rGO permet la possibilité de réaliser des cellules à pérovskites à grande surface avec rendement élevé. L'insertion d'une couche protectrice entre l'anode d'ITO et la couche de transport de trous PEDOT:PSS améliore les performances des cellules à pérovskites.

Une des solutions pour augmenter la durée de vie des cellules à pérovskites et améliorer leur stabilité est l'encapsulation des diapositifs, ceci dans le but d'arrêter la diffusion de l'oxygène, de l'eau et les impuretés dans la cellule.

Il existe deux types d'encapsulation: encapsulation classique qui utilise les matériaux plastiques simples, tels que le polystyrène et le PMMA et l'encapsulation fonctionnelle à base de matériaux fluorescents mélangés dans une matrice polymère. L'encapsulation fonctionnelle a deux avantages: bloquer la diffusion de l'oxygène et de l'eau dans la couche active et augmenter le rendement par effet down conversion. Donc le problème de la dégradation et de stabilité des cellules doit être résolu pour assurer une bonne reproductibilité et une longue durée de vie avec des rendements de conversion élevés.

REFERENCES

- [1] C. Tian, A. Mei, S. Zhang, H. Tian, S. Liu, F. Qin, and S. Xie, '*Oxygen management in carbon electrode for high-performance printable perovskite solar cells*', *Nano Energy*, Vol. 53, pp. 160 - 167, 2018.
- [2] P.P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, and S.G. Mhaisalkar, '*Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells*', *Materials today*, Vol. 17, N°1, pp. 16 - 23, 2014.
- [3] M.Z. Mutalib, F. Aziz, A.F. Ismail, W.N.W. Salleh, N. Yusof, J. Jaafar, and N.A. Ludin, '*Towards high performance perovskite solar cells: A review of morphological control and HTM development*', *Applied Materials Today*, Vol. 13, pp. 69 - 82, 2018.
- [4] G.E Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely and H.J. Snaith, '*Morphological control for high performance, solution processed planar heterojunction perovskite solar cells*', *Advanced Functional Materials*, Vol. 24, N°1, pp. 151 - 157, 2014.
- [5] Y. Xiao, L. Yang, G. Han, Y. Li, M. Li, and H. Li, '*Effects of methylammonium acetate on the perovskite film quality for the perovskite solar cell*', *Organic Electronics*, Vol. 65, pp. 201 - 206, 2019.
- [6] R. Singh, and V.K. Shukla, '*ITIC-based bulk heterojunction perovskite film boosting the power conversion efficiency and stability of the perovskite solar cell*', *Solar Energy*, Vol. 178, pp. 90 - 97, 2019.
- [7] X. Li, J. Zhang, X. Zhu, J. Yu, and K. Fan, '*Effects of Ti precursors on the performance of planar perovskite solar cells*', *Applied Surface Science*, Vol. 462, pp. 598 - 605, 2018.
- [8] S. Wang, Y. Zhu, W. Sun, X. Miao, Z. Ma, C. Yang and C. Wang, '*Large guanidinium cation enhance photovoltage for perovskite solar cells via solution-processed secondary growth technique*', *Solar Energy*, Vol. 176, pp. 118 - 125, 2018.
- [9] D. Selvakumar, G. Murugadoss, A. Alsalmeh, A.M. Alkathiri and R. Jayavel, '*Heteroatom doped reduced graphene oxide paper for large area perovskite solar cells*', *Solar Energy*, Vol. 163, pp. 564 - 569, 2018.
- [10] J.I. Kim, C.W. Jang, J.H. Kim, S. Kim and S.H. Choi, '*Use of AuCl₃-doped graphene as a protecting layer for enhancing the stabilities of inverted perovskite solar cells*'. *Applied Surface Science*, Vol. 455, 2018.
- [11] H. Tanaka, Y. Ohishi and T. Oku, '*Fabrication and Characterization of the copper bromides-added CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite solar cells*', *Synthetic Metals*, Vol. 244, pp. 128 - 133, 2018.