

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE  
N° : .....



DOMAINE : SCIENCE ET TECHNOLOGIE  
FILIERE : ELECTRONIQUE  
OPTION : MICRO-ELECTRONIQUE

**Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique**

**Par:** Bourezg Abla  
Belkaibech Manel

**Intitulé**

**ÉTUDE PAR SIMULATION  
DES PERFORMANCES D'UNE CELLULE  
SOLAIRE COUCHE MINCE A BASE DE CZTS**

**Soutenu devant le jury composé de:**

GUERMAT Noubel	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
TABBAKH Mostefa	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
KEBAILI Farida	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2021 / 2022**

# **REMERCIEMENTS**

« *Au nom d'Allah le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux* »

Nous remercions **Allah**, le tout puissant de nous avoir Pour nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce mémoire. Symbole de notre accomplissement scientifique.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **Tabbakh Mostefa**, notre encadreur, pour ses conseils et ses recommandations tous le long de la rédaction et des recherches de ce manuscrit.

Nous sommes très reconnaissantes aux membres du jury, le professeur Mr. **Guermat Noubel**, et Mlle **KEBAILI Farida**, qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail. Nous les remercions pour le temps et l'attention qu'ils ont consacrée à la lecture de notre manuscrit et pour les nombreuses améliorations qu'ils y ont apportées.

Nous plus sincères remerciements à tous nos enseignants de la spécialité micro-électronique chacun par son nom.

Nos vifs remerciements à nos collègues du département d'électronique et plus spécialement ceux de la spécialité **micro-électronique** de l'université de Mohamed Boudiaf de M'sila promotion **2022**.

Pour finir, nous tenons à remercier toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

*Abla & Manel*

# *Dédicace*

*A mes très chers parents.*

*A mes frères et sœurs*

*A toute Ma famille **BOUREZG**,*

*A tous Mes camarades*

*A tous ceux que je connais et qui me sont chers*

*Je dédie ce travail.*

***Bourezg Abla***

# *Dédicaces*

*Ce mémoire est dédié*

*A ma mère, source d'amour et de tendresse*

*A mon père que dieu me le garde et le protège*

*A mon très cher frère*

*A ma très chère sœur*

*A Tous ceux qui me sont chers.*

*Blekaibech Manel*

# *Dédicace*

*A mes très chers parents.*

*A mes frères et sœurs*

*A toute Ma famille **BOUREZG,***

*A tous Mes camarades*

*A tous ceux que je connais et qui me sont chers*

*Je dédie ce travail.*

***Bourezg Abla***

# *Dédicaces*

*Ce mémoire est dédié*

*A ma mère, source d'amour et de tendresse*

*A mon père que dieu me le garde et le protège*

*A mon très cher frère*

*A ma très chère sœur*

*A Tous ceux qui me sont chers.*

*Blekaibech Manel*

## Résumé

Le développement et l'exploitation des cellules solaires sont liées au coût et à la disponibilité des matériaux utilisés. En effet, le coût de production d'un panneau solaire est très cher, de plus les matériaux utilisés sont soit toxiques soit rares. Les cellules à base de sulfure de cuivre, de zinc et d'étain semblent prometteuses, présentant des matériaux non toxiques et disponibles, il ne reste que de réduire le coût et d'augmenter le rendement.

Dans ce travail de mémoire, nous nous intéressons à l'étude et la simulation d'une cellule couche mince à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) à partir du logiciel de simulation et de calcul SCAPS. Nous évaluons le rendement électrique  $\eta$  pour deux différentes cellules à base de CZTS. La première possède une structure typique CZTS/CdS/i-ZnO, la deuxième est du type CZTS/ZnS/i-ZnO. La différence consiste dans la couche tampon. L'étude s'intéressera à l'influence de l'épaisseur, le dopage et le gap des deux couches (absorbeur et tampon) dans le but de trouver le meilleur rendement avec les paramètres les moins coûteux. Les résultats obtenus (en moyenne 24% pour une épaisseur d'absorbeur de 2000nm et de 80nm pour la couche tampon) sont intéressants.

**Mots Clés:** Cellule solaire, couches minces,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , CdS, ZnS, rendement, SCAPS.

## Abstract

The development and the use of solar cells are linked to the cost and availability of the materials used. Indeed, the production cost of a solar panel is very expensive, moreover the materials used are either toxic or rare. Cells based on copper, zinc and tin sulphide seem promising, presenting non-toxic and available materials, it only remains to reduce the cost and increase the yield.

In this work, we are interested in the study and simulation of a thin film cell based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). We evaluate the electrical efficiency  $\eta$  for two different CZTS-based cells using SCAPS simulator. The first has a typical CZTS/CdS/i-ZnO structure, the second is of the CZTS/ZnS/i-ZnO type. The difference is in the buffer layer. The study will focus on the influence of the thickness, the doping and the gap of the two layers (absorber and buffer) in order to find the best performance with the least expensive parameters. The results obtained (on average 24% for an absorber thickness of 2000nm and 80nm for the buffer layer) are interesting.

**Keywords:** Solar cell, Thin layer,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , CdS, ZnS, efficiency, SCAPS.

## ملخص

يرتبط تطوير واستخدام الخلايا الشمسية بتكلفة وتوفر المواد المستخدمة. في الواقع ، تكلفة إنتاج الألواح الشمسية باهظة الثمن ، علاوة على أن المواد المستخدمة إما سامة أو نادرة. تبدو الخلايا القائمة على النحاس والزنك وكبريتيد القصدير واعدة ، وتقدم مواد غير سامة ومتاحة ، ويبقى فقط لتقليل التكلفة وزيادة العائد.

في هذه المذكرة، نهتم بدراسة ومحاكاة خلية غشاء رقيق على أساس  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) باستعمال برنامج المحاكاة SCAPS. نقوم بتقييم الكفاءة الكهربائية  $\eta$  لخليتين مختلفتين تعتمدان على CZTS. الأول له هيكل نموذجي CZTS / CdS / i-ZnO ، والثاني من نوع CZTS/ZnS/i- ZnO . الفرق في الطبقة العازلة. تركز الدراسة على تأثير السماكة والتشابه والفجوة بين الطبقتين (المتصلة والعازلة) من أجل إيجاد أفضل أداء مع أقل المعايير تكلفة. النتائج التي تم الحصول عليها (في المتوسط 24٪ لسلك امتصاص nm2000 و nm 80 للطبقة العازلة) مثيرة للاهتمام.

**الكلمات المفتاحية:** الخلايا الشمسية، أفلام رقيقة،  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Cds, ZnS، المرودية، المحاكاة

SCAPS

## Liste des symboles

**AM 1.5:** Spectre de la lumière solaire.

**a-Si:H:** Silicium amorphe hydrogéné.

**CdS:** Sulfure de Cadmium.

**CdTe:** Tellure de Cadmium.

**CZTS:** Cuivre, Zinc, Tellure, Selenium.

**CIS:** Diséléniure d'indium de cuivre.

**Eg:** Energie de gap.

**EQE:** Rendement quantique extern.

**FF:** Facteur de forme.

**Icc:** Courant de court-circuit.

**Im:** Courant maximal.

**Iph:** Courant photogénéré.

**OTC:** Oxyde Transparent Conducteur.

**RS:** Résistance série.

**Pm:** Puissance maximal.

**VCO:** Tension en circuit-ouvert.

**ZnO:** Oxyde de Zinc.

**Se:** Selenium.

**SR ( $\lambda$ ):** Réponse Spectral.

$\lambda$ : la longueur d'onde.

$\eta$ : Rendement de conversion électriques.

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau III.1: Les propriétés électriques des composes CZTSSe</b>	<b>36</b>
<b>Tableau IV.1. Propriétés des couches CZTS, CdS/ZnS et i-ZnO</b>	<b>45</b>
<b>Tableau IV.2 Récapitulatif des performances des deux cellules CZTS</b>	<b>55</b>

## LISTE DES FIGURES

	Pages
<b>Figure I.2. : Représentation des bandes d'énergie.</b>	<b>6</b>
<b>Figure I.3 : Dopage de type N.</b>	<b>6</b>
<b>Figure 1.4 : Dopage de type P.</b>	<b>7</b>
<b>Figure I.5. : Structure d'une jonction P-N.</b>	<b>8</b>
<b>Figure I.6 : Principe de l'effet photovoltaïque.</b>	<b>8</b>
<b>Figure I.7 : Génération de paire électron-trou. EC est l'énergie du bas de la bande de conduction et EV, l'énergie du haut de la bande valence.</b>	<b>9</b>
<b>Figure I.8 : Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque.</b>	<b>10</b>
<b>Figure I.9: Schéma électrique d'une cellule photovoltaïque idéal.</b>	<b>11</b>
<b>Figure I.10: Schéma électrique d'une cellule photovoltaïque réelle.</b>	<b>11</b>
<b>Figure I.11 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.</b>	<b>12</b>
<b>Figure I.1 : Evolution de la production d'électricité (en mégawatts) PV depuis 2000.</b>	<b>19</b>
<b>Figure1. 9 les étapes de fabrication des cellules PV.</b>	<b>21</b>
<b>Figure I.2 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts.</b>	<b>24</b>
<b>Figure I-15 La structure standard des cellules solaires PVs en couches minces.</b>	<b>26</b>

<b>Figure III.1 : Évolution du nombre d'articles publiés sur <math>\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4</math> pour la période 2010-2019.</b>	<b>32</b>
<b>Figure (III.3) : Schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS</b>	<b>33</b>
<b>Figure III.3 : Familles de semi-conducteurs binaire et ternaire dont le CZTS est issu.</b>	<b>33</b>
<b>Figure III.4 : Représentation des structures cristallines de <math>\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4</math> de type (a) Kësterite et (b) Stannite</b>	<b>34</b>
<b>Figure III.5: Structure Kasterite dans laquelle CZTS se cristallise. Elle est dérivée de la structure sphalérite par dupliquer la cellule unitaire</b>	<b>34</b>
<b>Figure III.6 : Structure de bande d'énergie du : gap indirect A et gap direct B</b>	<b>35</b>
<b>Figure IV.1 : Effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur les performances de la cellule CZTS/Cds/i-ZnO.</b>	<b>46</b>
<b>Figure IV.2 : Effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur les performances de la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO.</b>	<b>47</b>
<b>Figure IV.3 : Influence de la variation de la densité de dopage sur les performances de la cellule CZTS/CdS/i-ZnO.</b>	<b>49</b>
<b>Figure IV.4 : Influence de la variation de la densité de dopage sur les performances de la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO</b>	<b>50</b>
<b>Figure IV.5 : Influence de la variation de l'énergie de gap sur les performances de la cellule CZTS/CdS/i-ZnO</b>	<b>51</b>
<b>Figure IV.6 : Influence de la variation de l'énergie de gap sur les performances de la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO</b>	<b>52</b>
<b>Figure IV.7 : Influence de la variation de l'épaisseur de la couche tampon sur les performances de la cellule CZTS/CdS/i-ZnO</b>	<b>53</b>
<b>Figure IV.8 : Influence de la variation de l'épaisseur de la couche tampon sur les performances de la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO</b>	<b>54</b>

# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

DEDICACES

RESUME

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION GENERALE 4

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.

I.1. INTRODUCTION 5

I.2. LES SEMI-CONDUCTEURS 5

I.2.1. Le dopage de type N 6

I.2.2. Le dopage de type P 7

I.2.3. Jonction PN 7

I.3. PRINCIPE DE L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE 8

I.4. CIRCUIT ELECTRIQUE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUES 10

I.4.1. Cellule solaire idéale 10

I.4.2. Cellule solaire réelle 11

I.4.3. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire 12

I.5. Evaluation des performances d'une cellule photovoltaïque 13

I.5.1. Courant de court-circuit  $I_{SC}$  13

I.5.2. Tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  13

<b>I.5.3.Facteur de forme FF</b>	<b>14</b>
<b>I.5.4.Rendement de conversion <math>\eta</math></b>	<b>14</b>
<b>I.5.5. Efficacité quantique</b>	<b>14</b>
<b>I.6. CONCLUSION</b>	<b>15</b>
<b>I.7. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I</b>	<b>16</b>

## **CHAPITRE II : CELLULE SOLAIRE COUCHE MINCE.**

<b>II.1. INTRODUCTION</b>	<b>18</b>
<b>II.1.2.HISTORIQUE DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE</b>	<b>18</b>
<b>II.2. PROCESSUS DE FABRICATION DUN PANNEAU PHOTOVOLTAÏQUE</b>	<b>19</b>
<b>II.2. LES TECHNOLOGIES DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES</b>	<b>20</b>
<b>II.2.1. Les cellules de première génération ou à silicium</b>	<b>20</b>
<b>II.2.2. Deuxième génération (couches minces)</b>	<b>21</b>
<b>II.2.3. Troisième génération (Cellules multicouches, cellules organiques)</b>	<b>22</b>
<b>II.3. DEFINITION D'UNE COUCHE MINCE</b>	<b>23</b>
<b>II.4. TECHNIQUES D'ELABORATION DE COUCHES MINCES</b>	<b>23</b>
<b>II.4.1.Technique d'évaporation sous vide</b>	<b>24</b>
<b>II.4.2.Pulvérisation cathodique (Sputtering)</b>	<b>24</b>
<b>II.4.3.Electrodéposition</b>	<b>25</b>
<b>II.4.4. Spray pyrolysis</b>	<b>25</b>
<b>II.5. STRUCTURE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN COUCHE MINCE</b>	<b>25</b>
<b>II.6. CONCLUSION</b>	<b>27</b>
<b>II.7. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II</b>	<b>28</b>

## **CHAPITRE III : ELEMENTS D'UNE CELLULE A BASE DE CZTS.**

<b>III.1. INTRODUCTION</b>	<b>31</b>
<b>III.2. INTERETS DU CZTS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE</b>	<b>31</b>
<b>III.3. LES PRINCIPALES COMPOSANTES DE LA CELLULE A BASE DE CZTS</b>	<b>32</b>
<b>III.4. LA COUCHE ABSORBEUR A BASE DE CZTS</b>	<b>33</b>
<b>III.4.1 Structure cristalline de CZTS</b>	<b>33</b>
<b>III.4.2. Bande interdite</b>	<b>35</b>
<b>III.4.3. Propriétés électriques</b>	<b>36</b>
<b>III.4.4. Propriétés optiques</b>	<b>37</b>
<b>III.5. LA COUCHE TAMPON</b>	<b>38</b>
<b>III.5.1. Le sulfure de cadmium CdS</b>	<b>38</b>
<b>III.5.2. Le sulfure de Zinc ZnS</b>	<b>39</b>
<b>III.6. LA COUCHE INTRINSEQUE ET FENETRE</b>	<b>39</b>
<b>III.6.1. L'oxyde de zinc ZnO</b>	<b>39</b>
<b>III.7. Conclusion</b>	<b>40</b>
<b>III.8. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III</b>	<b>41</b>

## **CHAPITRE IV : SIMULATION ET DISCUSSION DES RESULTATS.**

<b>IV.1. INTRODUCTION</b>	<b>44</b>
<b>IV.2. LE LOGICIEL SCAPS</b>	<b>44</b>
<b>IV.3. STRUCTURE DE LA CELLULE CZTS</b>	<b>45</b>
<b>IV.4. ETAPES A SUIVRE</b>	<b>46</b>
<b>IV.5. ETUDE DE LA CELLULE SOLAIRE A BASE DE CZTS</b>	<b>46</b>
<b>IV.5.1. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante</b>	<b>46</b>
<b>a) Cellule CZTS/CdS/i-ZnO</b>	<b>46</b>
<b>b) Cellule CZTS/ZnO/i-ZnO</b>	<b>47</b>

<b>IV.5.2. Effet de la densité de dopage NA de la couche absorbante</b>	<b>49</b>
a) Cellule CZTS/CdS/i-ZnO	49
b) Cellule CZTS/ZnS/i-ZnO	50
<b>IV.5.3. Effet de variation de l'énergie de GAP</b>	<b>51</b>
a) Cellule CZTS/CdS/i-ZnO	51
b) Cellule CZTS/ZnS/i-ZnO	52
<b>IV.5.4. Effet de l'épaisseur de la couche tampon</b>	<b>53</b>
a) Cellule CZTS/CdS/i-ZnO	53
b) Cellule CZTS/ZnS/i-ZnO	54
<b>IV.6. RECAPITULATIF DES PERFORMANCES DES DEUX CELLULES CZTS</b>	<b>55</b>
<b>IV.7. CONCLUSION</b>	<b>55</b>
<b>IV.8. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV</b>	<b>56</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>57</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

---

Ces dernières années, le changement climatique et le développement durable des ressources énergétiques ont été davantage mis en avant avec des conventions internationales mettant en évidence le non durabilité des énergies fossiles tel que le charbon et le pétrole ainsi que l'influence négatif sur l'environnement. Dans le même temps la consommation d'énergies ne cesse d'augmenter, ce qui réduit les ressources pétrolier et influe négativement sur notre planète. Plusieurs solutions sont à envisagés, la plus écologique et plus disponible et sans nulle soute l'énergie solaire. Une énergie renouvelable et non polluante [1].

L'énergie solaire est la plus prometteuse des énergies renouvelables, car elle peut potentiellement couvrir la consommation d'énergie mondiale. Cependant, le photovoltaïque aujourd'hui n'a pas encore atteint ce que l'on appelle la parité réseau, ce qui signifie que l'électricité provenant de cellules solaires est plus chère que l'énergie provenant de sources conventionnelles comme le charbon ou le gaz. Par conséquent, d'autres recherches sont essentielles pour augmenter l'efficacité des cellules solaires et les rendre moins chères [1,2].

Une cellule solaire est un dispositif optoélectronique qui, par effet photoélectrique, convertit directement la lumière du soleil en électricité. Son but est de produire de l'énergie électrique. Le noyau d'une cellule solaire est la jonction p-n semi-conductrice. Une fois la lumière du soleil absorbée, une paire électron-trou est créée et séparée par la jonction produisant un flux de courant et une tension aux bornes des contacts. Différents matériaux présentent différents niveaux de photoconductivité. La propriété de photoconductivité du matériau dépend de la bande interdite d'énergie du matériau et de la recombinaison électron-trou qui s'y produit. Si le matériau a une bande interdite à haute énergie, des photons à haute énergie sont nécessaires pour déplacer les électrons de la bande de Valance.

Plus de 85% de l'industrie photovoltaïque (PV) est actuellement dominée par la technologie à base de silicium monocristallin et polycristallin (multicristallin) dite de première génération, vu la stabilité et le rendement record de cellules solaires PV à base de ces deux matériaux semi-conducteurs de l'ordre 25,0% et 21,3% respectivement, ainsi que le haut développement de la physique et la technologie du silicium notamment en microélectronique [1-5].

Cependant, cette technologie repose sur un matériau absorbant à bande interdite indirecte, nécessitant ainsi une couche épaisse pour absorber une fraction importante du rayonnement solaire incident (entre 100  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$  en supposant qu'il n'y a pas de piégeage de la lumière incorporée dans la conception de la cellule). En outre, puisque les joints de grains sont actifs en tant que centres de recombinaison dans les technologies à base de Si, des substrats monocristallins parfaits sont

## INTRODUCTION GENERALE

---

nécessaires pour obtenir des modules solaires de haut rendement, ce qui contribue à l'élévation du coût de ces dispositifs photovoltaïques. D'où, comme une alternative à ces technologies photovoltaïques, les développements PV récents ont tendance de se concentrer sur les technologies photovoltaïques en couches minces.

Les cellules solaires à couche mince ont une épaisseur de seulement quelques micromètres, ce qui signifie que beaucoup moins de matériau est utilisé (économise de l'énergie et de l'argent). D'autres économies possibles résultent du processus de production plus facile, ce qui signifie qu'il est largement automatisable. Par exemple, le matériau absorbant directement appliqué sur le substrat (par pulvérisation, évaporation ou similaire), de sorte qu'un processus compliqué et consommateur de matériau comme le sciage de tranches de silicium à partir de lingots peut être omis.

Jusqu'à présent, trois matériaux à couches minces sont devenus des cellules solaires produites industriellement : le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe) et le cuivre-indium-gallium-sélénium/sulfure (CIGS), dont le CIGS a atteint les rendements les plus élevés et peut rivaliser avec du silicium polycristallin [5]. Certes aussi le CIGS devra faire face à quelques difficultés. Un problème est que l'indium est un élément rare et pourrait s'épuiser dans les 10 à 20 prochaines années, alors que le prix augmente déjà rapidement [1-5]. Cela signifie que des recherches supplémentaires doivent être effectuées, et une approche est le matériau CZTS, qui est le sujet de ce projet.

Ce mémoire a pour thème l'étude et la simulation dans un but d'optimisation par rapport aux paramètres physiques et géométriques des deux couches formant l'hétérojonction : Tampon (ZnS/CdS) / Absorbeur, d'une cellule solaire photovoltaïque en couches minces. Pour cette étude une seule couche d'absorbeur à base de CZTS et deux types de matériaux pour la couche tampon sont étudiés en utilisant le simulateur de cellule solaire SCAPS. L'étude se concentre sur l'étude de l'influence de l'épaisseur, la concentration en dopage et l'énergie de gap afin d'obtenir les paramètres optimisés d'une cellule couche mince CZTS. L'étude des performances se fera sur l'étude des caractéristiques électriques qui sont le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$ , le Facteur de forme FF, Le rendement de conversion la cellule solaire étudiée ( $\eta$ ).

Le mémoire est organisé en quatre chapitres comme suit :

- ❖ Le premier chapitre: on fait appel aux notions générales sur la cellule photovoltaïque, matériaux semi-conducteurs.

## INTRODUCTION GENERALE

---

- ❖ Le second chapitre est une recherche bibliographique sur les technologies de la cellule photovoltaïque, les couches minces CZTS; leur technique de dépôt et leur différentes propriétés.
- ❖ Dans le troisième chapitre, Les principales composantes de la cellule à base de CZTS, La couche absorbeur à base de CZTS leur structure cristalline , la couche tampan .
- ❖ Pour finir notre étude, nous présenterons dans le dernier chapitre un bref aperçu sur le logiciel de simulation SCAPS et simulerons les différents paramètres de la cellule CZTS/(CdS/ZnS)/ZnO et nous discuterons les résultats obtenus.

## INTRODUCTION GENERALE

---

### BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION GENERALE

- [1] Meena Dhankhar, Om Pal Singh, V. N. Singh ; Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods ; Renewable and Sustainable Energy Reviews, **40** (2014) 214–223.
- [2] BENMIR Abdelkader, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couche mince à hétérojonction : CdS/CIGS et CdS/CZTS, Doctrat en science, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA. 27-Apr-2017.
- [3] Saeed Mahmud Ullah, Simulation of CZTS thin film solar cell for different buffer layers varying different electrical parameters for high efficiency performance, University of Dhaka, 2011.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop ; Solar cell efficiency tables (version 48) ; Prog. Photovolt: Res. Appl., **24** (2016) 905–913.
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Erneuerbare Energien*. [http://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/institut/system/publications/broschuere\\_ee\\_innov\\_zukunft.pdf](http://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/institut/system/publications/broschuere_ee_innov_zukunft.pdf). Version: 2004

# CHAPITRE

# I

## I.1. INTRODUCTION

Dans ce premier chapitre nous allons nous intéresser à une étude générale sur le principe de fonctionnement d'un semi-conducteur, le dopage, le circuit électrique équivalent, la caractéristique courant-tension (IV) permettant d'évaluer les performances et le comportement électriques d'une cellule solaire.

## I.2. LES SEMI-CONDUCTEURS

Le semi-conducteur est un matériau de type cristallin, ces propriétés électriques peuvent être semblables à celle des corps conducteurs ou identique à celle des isolants. En effet, La conductivité du semi-conducteur est isolante au zéro absolu, et conductrice à température ambiante.

Ce changement de caractéristique entre la conduction et l'isolation est lié à la pureté, l'orientation et l'irrégularité, de sa température et d'autres propriétés physiques et chimiques de la structure du semi-conducteur [1, 2].

Tous les atomes ont des électrons qui sont distribuée selon des bandes d'énergie distinctes. L'énergie de bandes peut être haute ce qui correspond à des électrons quasi-libre appelé **bande de conduction**. Quand la bande est de faible énergie elle correspond à la **bande de valence**, l'électron participe au maintien de la structure cristalline. C'est ainsi qu'on différencie entre les isolants et les conducteurs. Cette différence d'énergie qui existe entre les bandes est appelée le "**gap**". Lorsque les bandes d'énergie des atomes sont vides ou pleines, le matériau est un **isolant**.

La possibilité de présence du courant dans un circuit électrique est en relation directe avec la capacité des électrons à se déplacer. Cependant, un électron ne peut se mouvoir que s'il existe des trous dans trajectoire. L'électron de déplace d'un atome à un autre en utilisant les place vide (un trou) dans la bande d'énergie de l'atome.

Des phénomènes extérieurs au semi-conducteur peuvent influencer sa conductivité telle que la température ou le rayonnement électromagnétique ; Si par exemple une augmentation de la température appliquée aux semi-conducteurs purs (intrinsèques) est suffisante pour fournir l'énergie nécessaire au passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction [3, 4].

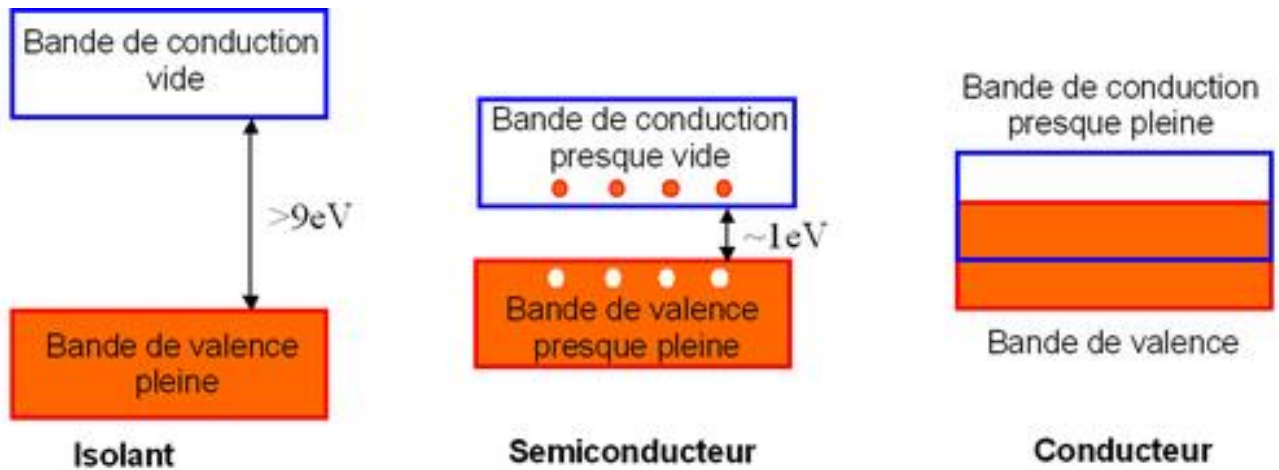


Figure I.2. : Représentation des bandes d'énergie [2]

La conductivité des semi-conducteurs peut aussi être influencée par dopage. L'intérêt du dopage est d'obtenir une structure avec un excès ou un déficit d'électrons. Cette opération consiste à introduire une petite quantité d'impuretés (exemple : atomes de Bore ou phosphore) dans le matériau semi-conducteur. On obtient ainsi un semi-conducteur **extrinsèque** de type n (pour négatif) ou p (pour positif), selon l'impureté introduite [5].

### I.2.1. Le dopage de type N

Un dopage de type N, consiste à augmenter la densité en électrons dans le semi-conducteur intrinsèque en y introduisant des atomes riches en électrons tels que le phosphore, l'arsenic et l'antimoine. L'intégration de ce type d'atome dans un semi-conducteur intrinsèque Ce qui modifie la structure et le rend extrinsèque et permettra d'obtenir quatre liaisons covalentes et un électron libre. Le nouveau semi-conducteur dopé est de type N, il est chargé négativement. L'électron libre peut être facilement excité vers la bande de conduction [5].

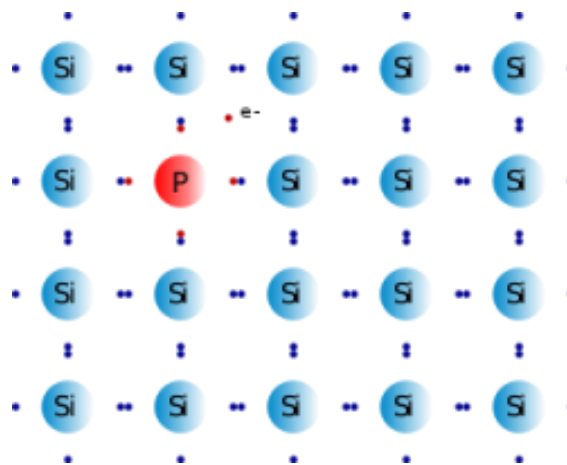


Figure I.3 : Dopage de type N

### I.2.2. Le dopage de type P

Si on augmente le nombre des trous le semi-conducteur sera chargé positivement et on obtiendra un dopage de type P. Le dopage de type P est obtenu en incluant d'autres atomes pauvres en électrons, comme le Bore ou d'autres éléments chimiques de sa colonne. Le Bore possède trois électrons dans la bande de valence, ce qui implique que seulement trois liaisons covalentes seront réalisées avec le Silicium qui lui rappelant le possède quatre électrons dans cette bande, ce qui créera un trou dans cette structure. La présence de ce trou permettra aux électrons de déplacé [5].

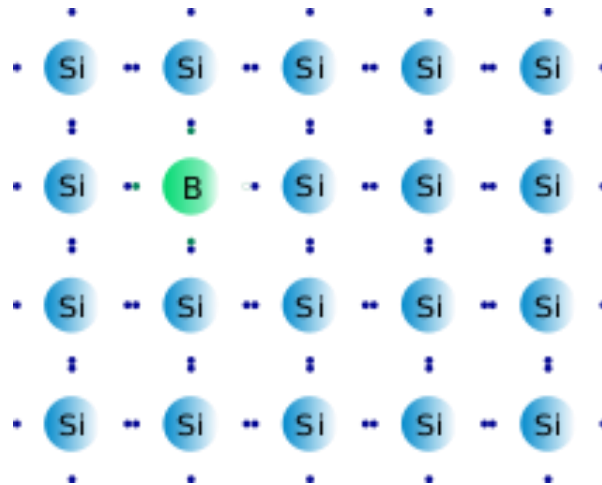
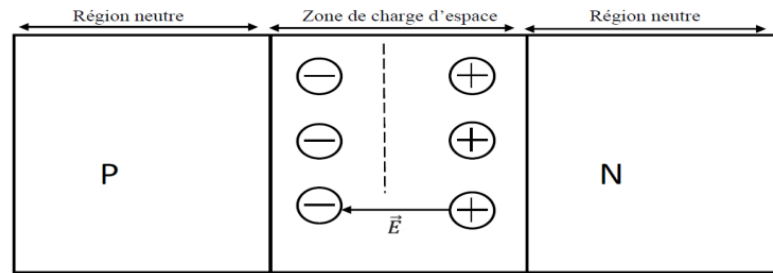


Figure 1.4 : Dopage de type P

### I.2.3. Jonction PN :

Afin de pouvoir contrôler la direction et la quantité de courant circulant dans un circuit, il suffit d'utiliser un semi-conducteur avec une jonction. Pour obtenir cette jonction, on assemble des semi-conducteurs dopés différemment, cela facilite la formation de pair électron-trou grâce à faible différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. On appel cette jonction une jonction PN.

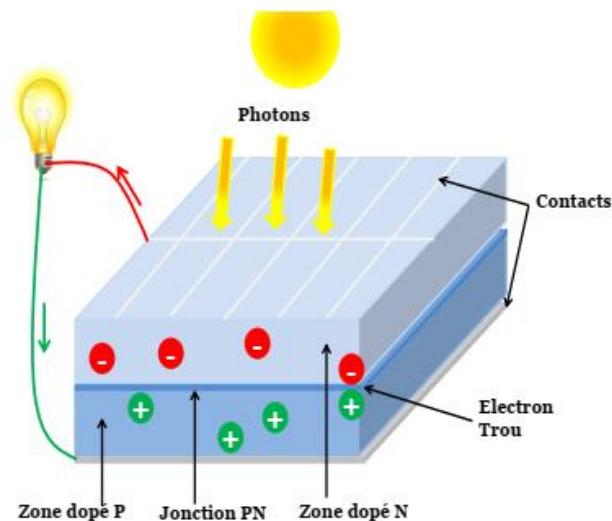
La mise en contact de deux dopages différents, entraine une migration des électrons existant dans le matériau de type N vers le matériau de type P. Cette migration conduit à un changement de polarité des régions N et P ; La région initialement dopée N devient chargée positivement, et la zone initialement dopée P chargée négativement. Ce changement de polarité pousse les électrons à retourner vers la zone N et les trous vers la zone P ce qui créer des zone neutre vers les extrémités de la jonction et une zone non nulle nommée la zone de charge d'espace (ZCE) [6, 7].



**Figure I.5.** : Structure d'une jonction P-N

### I.3. PRINCIPE DE L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE

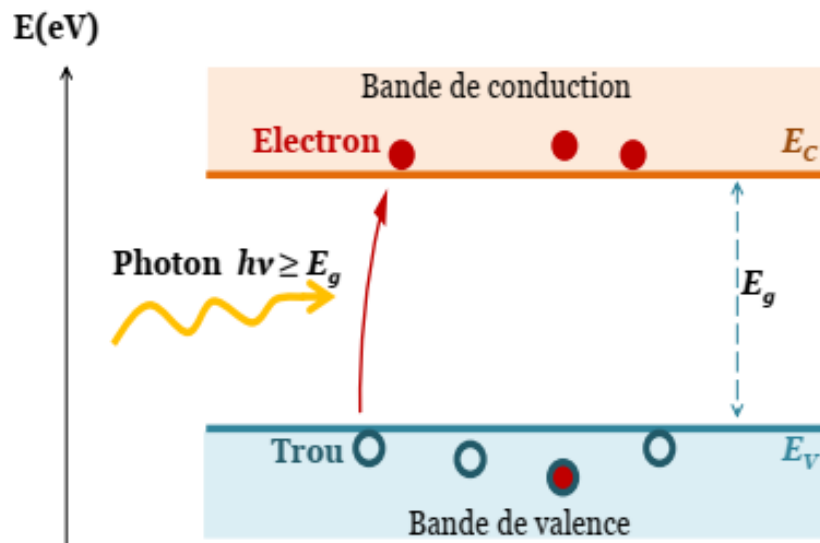
Le principe de la cellule solaire est de convertir l'énergie solaire (rayonnement) instantanément en une énergie électrique. Cette conversion est possible grâce aux propriétés électriques du semi-conducteur. Les premières cellules solaires sont basées sur l'utilisation du silicium comme élément principale du semi-conducteur. La cellule devient un générateur de courant continu [8].



**Figure I.6** : Principe de l'effet photovoltaïque

L'exposition d'un semi-conducteur à la lumière, implique l'absorption des photons ayant une énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite. Cette absorption excite les électrons de la bande de valence et leur permet de passer vers la bande de conduction créant ainsi des paires électron-trou. Ces paires doivent se séparer sinon leur recombinaison est automatique et rapide libérant un phonon, selon l'énergie absorbée, et un photon. Le circuit électrique réalisé avec la cellule photovoltaïque permet de réduire les recombinaisons. En effet, la cellule photovoltaïque permet de diriger les électrons et les trous chacun vers une région du semi-conducteur. Induisant une différence de potentiel dans le circuit électrique appelé photo-courant. La jonction PN du semi-conducteur

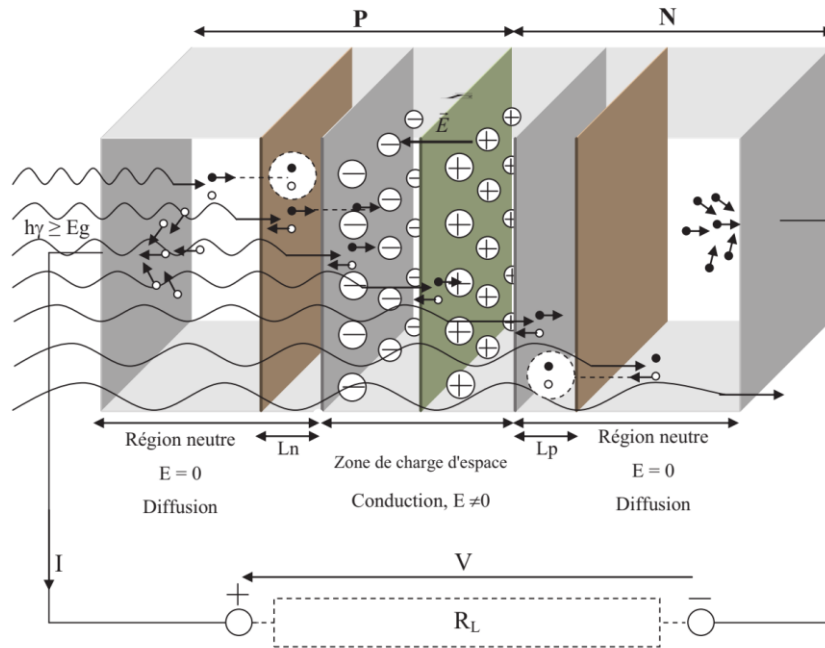
permet de faire une extraction sélective des électrons et des trous et de créer un champ électrique permanent (voir figure I.2) [9]



**Figure I.7 :** Génération de paire électron-trou.  $E_C$  est l'énergie du bas de la bande de conduction et  $E_V$ , l'énergie du haut de la bande de valence

En résumé le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est expliqué selon les étapes suivantes [10] :

- Absorption du photon avec une énergie de gap égale ou supérieur du semi-conducteur, libérant un électron négatif pouvant se mouvoir, et laissant à sa place un trou positif ;
- Cette libération engendre un déplacement, sous l'effet du champ électrique crée par la jonction PN les porteurs de charge se déplacent vers la zone n pour les électrons et vers la zone p pour les trous;
- La migration des porteurs de charge se traduit par l'apparition d'un champ électrique induisant l'apparition d'une différence de potentiel entre la zone N et la zone P ;
- La mise en place d'un circuit électrique fermé avec une résistance de charge permet l'apparition d'un courant électrique ;
- Le circuit électrique englobant la cellule solaire et la résistance de charge converti l'énergie lumineuse en énergie électrique.



**Figure I.8 :** Schéma explicatif du fonctionnement d’une cellule solaire photovoltaïque [7]

## I.4 CIRCUIT ELECTRIQUE D’UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUES :

### I.4.1 Cellule solaire idéale

La cellule solaire étant un semi-conducteur fonctionnant en générateur de courant. Le schéma équivalent de la cellule solaire idéale est un circuit comportant une diode idéale en parallèle avec une source de courant. La modélisation mathématique d’une cellule photovoltaïque idéale donne la caractéristique de la jonction est :

$$I = I_s \left( e^{\frac{qv}{kT}} - 1 \right) \tag{I.1}$$

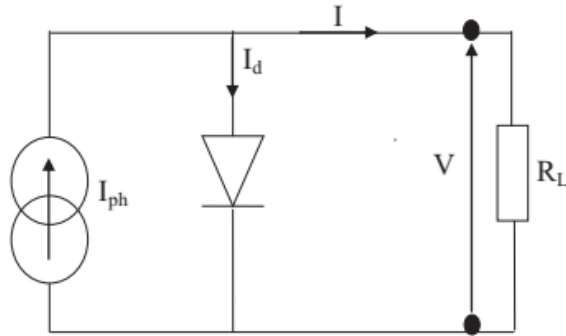
Un photo-courant  $I_{ph}$  apparaît en sens contraire au courant direct lors de l’exposition de la cellule solaire à la lumière

La mise en place du circuit électrique avec une résistance de charge  $R_L$ , Le courant sous lumière vaut [9] :

$$I = I_{ph} - I_s \left( e^{\frac{qv}{kT}} - 1 \right) \tag{I.2}$$

et la tension  $V$  est donnée par :

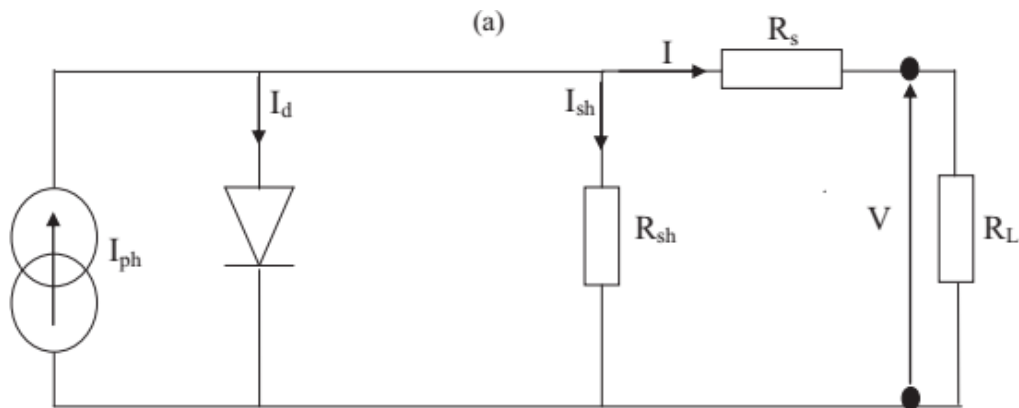
$$V = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph} + I_s}{I_s} - I\right) \tag{I.3}$$



**Figure I.9:** Schéma électrique d'une cellule photovoltaïque idéal.

**I.4.2. Cellule solaire réelle :**

Des modèles réaliste tenant compte des limitations des cellules (pertes engendrées par la résistivité des couches et la présence de courants de fuite), ont été introduits incluent une résistance série  $R_s$  et parallèle  $R_{sh}$  pour calculer le courant fourni à la résistance charge. Ce modèle est représenté par le schéma électrique de la figure I.10 [13].



**Figure I.10:** Schéma électrique d'une cellule photovoltaïque réelle.

La résistance en série prend en compte l'impédance des électrodes et des matériaux, celle-ci influe sur la tension  $V$  aux bornes de la cellule photovoltaïque et devient différentes de celle aux bornes de la jonction [7].

La deuxième résistance shunt,  $R_{sh}$  modélise le courant de fuite résultant des pertes de surface et des pertes dues au défaut dans le matériau aux bornes de la jonction PN [7], en conséquence le courant  $I_{ph}$  sera dérivée et ne pourra être délivrée à la charge.

L'équation de la caractéristique I-V de la cellule photovoltaïque dans le cas réel s'écrit [7] :

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh} ; \tag{I.4}$$

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left[ e^{\frac{V+R_s I}{Q U}} - 1 \right] - \frac{V+R I}{R_{sh}} ; \quad (I.5)$$

$$I = I_{ph} - I_s \exp\left(\frac{q(V+R_s I)}{a k T}\right) - \frac{V+R I}{R_{sh}} ; \quad (I.6)$$

En conclusion, dans le cas réel, il est impératif de minimiser la valeur de  $R_s$  et faire en sorte que  $R_{sh}$  ne soit pas trop faible.

### I.4.3. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire :

L'évolution du courant en fonction de la tension aux bornes de la cellule photovoltaïque représente la caractéristique IV de la cellule étudiée. La caractéristique IV évolue en fonction de paramètres bien définie, tel que l'ensoleillement ou/et la température de surface. L'ensoleillement ou l'éclairement d'une cellule est une condition essentielle pour obtenir la caractéristique IV. La courbe de la figure I.11 représente la caractéristique courant-tension représentant l'ensemble des configurations électrique d'une cellule photovoltaïque. La courbe obtenu donne des caractéristique essentiel sur :

- La tension à vide :  $V_{co}$ . Cette valeur représenterait la tension générée par une cellule éclairée non raccordée.
- Le courant court-circuit:  $I_{cc}$ . Cette valeur représenterait le courant généré par une cellule éclairée raccordée à elle-même.
- Le point de puissance maximal: MPP (en anglais : *maximal power point*) obtenu pour une tension et un courant optimaux :  $V_{opt}$ ,  $I_{opt}$  (parfois appelés aussi  $V_{mpp}$ ,  $I_{mpp}$ ).

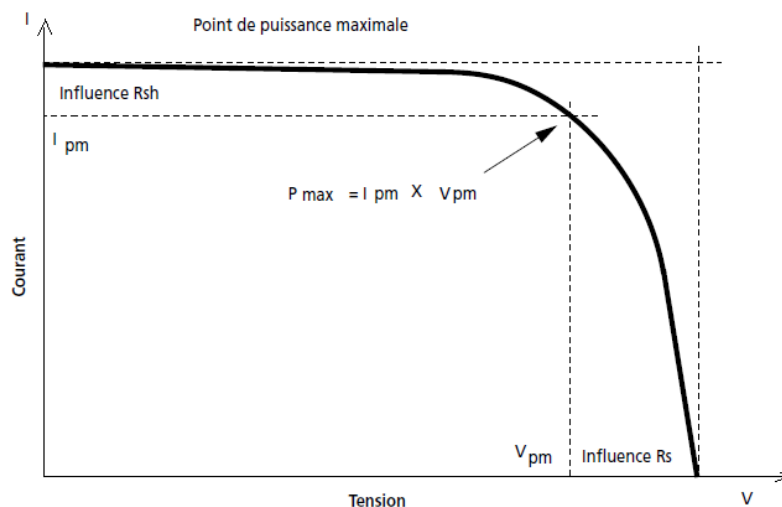


Figure I.11 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

### I.5. Evaluation des performances d'une cellule photovoltaïque :

A partir de la caractéristique courant-tension sous un éclairement donné, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque [13]. On peut définir [18] :

- le courant de court-circuit  $I_{sc}$ ,
- la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ ,
- le Facteur de forme (FF), ou facteur de remplissage,
- le rendement de conversion,
- L'efficacité quantique,
- Réponse spectrale,  $SR(\lambda)$ ,
- Puissance maximale,  $P_m$ .

#### I.5.1. Courant de court-circuit $I_{SC}$ :

Le courant de court-circuit est le courant obtenu en court-circuitant la cellule solaire ( $V=0$ ) sous éclairement. Ce courant croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule, il dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température. On peut écrire:

$$I_{sc} = I(V=0) ; \quad (I.7)$$

Pour une cellule solaire idéale le courant de court-circuit est égal au courant photovoltaïque  $I_{ph}$ .

#### I.5.2. Tension de circuit ouvert $V_{oc}$ :

La tension de circuit ouvert est la tension mesurée aux bornes de la cellule avec un courant nulle, c'est-à-dire quand le circuit n'est pas relié à une charge ou que cette charge est de résistance infinie. La valeur de la tension de circuit ouvert varie en fonction du type de cellule solaire (jonction PN, jonction schottky), de la nature des matériaux de la couche active et des contacts de la couche active-électrode. Elle dépend de plus de l'éclairement de la cellule [9].

On peut facilement avoir l'expression de  $V_{co}$ :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s} - 1\right) ; \quad (I.8)$$

Avec :

- $I_{sc}$  : courant de court-circuit, courant lorsque  $V = 0$ .
- $I_s$  : courant de saturation
- $K$  : constante de Boltzmann ( $1,381.10^{-23}$  Joule/Kelvin).

- T : Température de la jonction p-n des cellules.
- q: Charge d'électron ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C).

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

Le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert représente le maximum du courant et de la tension d'une cellule solaire. Le facteur de forme (FF) est le point où les deux maxima se rencontrent. C'est le rapport entre la puissance maximum fournie par la cellule PV, définie par le produit de  $V_{oc}$  et  $I_{sc}$ .

$$EF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad ; \quad (I.9)$$

Ce paramètre compris entre 0 et 1, est exprimé en pourcentage (%). Graphiquement, il représente la surface plus ou moins rectangulaire de la caractéristique  $I-V$  de la cellule solaire. Si visuellement la surface est un carré le facteur de forme serait égale à 1. Cependant, le facteur de forme prend des valeurs entre 0.6 et 0.85 [13,14].

### I.5.4. Rendement de conversion $\eta$ :

Le rendement est un paramètre primordial pour l'étude du comportement de la cellule photovoltaïque, Il suffit de connaître sa valeur pour évaluer les performances de la cellule. Il consiste dans le rapport entre la puissance maximale et le rayonnement incident. Le rendement peut être optimisé en optimisant les valeurs du facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert [7]

$$\eta = P_m / P_i \quad ; \quad (I.10)$$

Où : est la puissance incidente du rayonnement solaire au sol.

### I.5.5. Efficacité quantique;

L'efficacité quantique appelé efficacité quantique externe (**IPCE ou EQE**) est le rapport du nombre de d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents sur une surface sensible à la lumière (photo réactive). Elle permet de caractériser la cellule photovoltaïque et de définir sa sensibilité. Le calcul de l'efficacité quantique se fait dans des conditions de court-circuit et pour chaque la longueur d'onde selon la formule suivante :

$$IPCE = \frac{I_{sc}}{P_i \lambda} \cdot \frac{hc}{q} = \frac{1240 \cdot I_{sc}}{P_i \lambda} \quad ; \quad (I.11)$$

Où :

$\lambda$  est la longueur du faisceau incident (en nm),

Isc la densité du courant de court-circuit de la cellule ( $\text{mA.m}^{-2}$ ),

Pi la puissance incidente ( $\text{W.m}^{-2}$ ).

### **I.6. CONCLUSION :**

Ce premier chapitre donne des notions théoriques afin de se familiariser au domaine photovoltaïque. Au début, un aperçu historique sur les cellules photovoltaïques ainsi que les rendements atteint durant l'évolution de technologies relatives aux cellules solaires. Ensuite, nous avons étudié les notions propres au semi-conducteur, tous cela afin de mieux comprendre le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Pour finir nous avons présenté les paramètres essentiels permettant d'évaluer les performances d'une cellule solaire à partir de la caractéristique courant-tension

---

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I**

- [1] Henry Mathieu et Hervé Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6e édition, Dunod, Paris, 2009.
- [2] A. Benyoucef, Thèse de doctorat de Technologie de Belfort-Monbeliard et de l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie (2008).
- [3] Ben Abderrazak Ghania, Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS. Master Spécialité Physique des photovoltaïques Université Med Khider Biskra. 2014
- [4] KARA MOHAMED Wahiba, Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ , Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, 2012
- [5] Abaidia Abdelghafour et Dahman Abde Rahman, « Simulation d'une cellule solaire phonolitique à base d'hétérojonction : a-si:H(n)/c-si(p) », mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [6] H. Mathieu. «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», Dunod, Paris, 2009.
- [7] BENMIR Abdelkader, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couche mince à hétérojonction : CdS/CIGS et CdS/CZTS, Doctrat en science, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA. 27-Apr-2017.
- [8] Nichapour OleKsiy (simulation, fabrication et analyse de cellule photovoltaïque à contacte arrières interdigitées) Thèse de doctorat. L'institut national des sciences appliquées de Lyon 2005.
- [9] Abdoulwahab Adaine. Optimisation numérique de cellules solaires à très haut rendement à base d'InGaN. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2018. Français.
- [10] M. Oukachmih, Thèse de Doctorat, Laboratoire de Génie Electrique, Université de Paul Sabatier, Toulouse France (2003).
- [11] GHEZALI Nawel, KEBAILI Soraya, ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS TERNAIRES, Master Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arridj. 2019.
- [12] Z. Pinter, Thèse de doctorat L'institut national des sciences appliquées de Lyon, France (2002).

[13] Medjelled Yamina (Effet de la Résistance Série sur les Performances d'une Cellule Photovoltaïque à Multi jonction sous concentration solaire. Approximation de forte injection) Mémoire de Magister, 2012.

[14] NOURI Achouak, BOUALLEM Zineb," Etude de l'effet de la couche mince CdZnS dans la cellule solaire CZTS ", Mémoire de Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2016/2017.

# CHAPITRE

## II

---

---

## II.1. INTRODUCTION

Les cellules photovoltaïques de type couches minces apparaissent comme une solution économique et efficace en comparaison avec les cellules à base de silicium. Il existe d'autres technologies et d'autres matériaux pour l'élaboration des cellules photovoltaïques, elles sont regroupées en famille appelé génération. Chaque génération présente des avantages du point de vue des propriétés physiques ou des technologies mise en œuvre pour leur réalisation.

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu sur les familles des cellules photovoltaïques en générale, ensuite nous allons décrire quelques techniques d'élaboration des couches minces, ensuite nous donnons un aperçu sur la structure d'une cellule à couches minces en décrivant les caractéristiques de chaque couche.

## I.2. HISTORIQUE DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE :

La découverte de l'effet photovoltaïque pour la première fois était en 1839, par les scientifiques Alexandre Edmond Becquerel et son père Henri Becquerel, on mesurant les effets de la lumière et son intensité par l'intermédiaire de courants électriques. Cet effet fut obtenu en exposant à la lumière du soleil une cellule solaire [1].

Mais, ce n'est qu'en 1883 que la première cellule solaire fut construite par Charles Fritts elle était à base de sélénium et d'or et donné un rendement approximative de 1 % [2].

Les recherches sur les matériaux pour la conversion de l'énergie photovoltaïque a conduit en 1932 à découvrir le séléniure de cadmium par Audebert et Stora. Plus-tard, en 1941, Russel Ohl décrète les premières cellules solaires à jonction PN basés sur les semi-conducteurs [3]

Ce rendement fut amélioré en 1954 et atteint 6% après l'utilisation du silicium les chercheurs Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller [4]. Cependant, les recherches ne se sont intéressées à l'énergie photovoltaïque (PV) qu'après quelques années et plus précisément avec le commencement de la conquête spatiale, où des panneaux solaires autonomes étaient la source d'énergie idéale comme source d'alimentation pour les satellites.

Le rendement de la cellule solaire n'a cessé d'augmenter depuis sa découverte, pour atteindre en 1985 un rendement de plus de 20% ensuite en 1998 un taux de 24,4% pour le silicium monocristallin (c-Si) [3].

Au début 21<sup>ème</sup> siècle, l'intérêt pour l'énergie PV n'a cessé d'augmenter encouragé par le développement rapide de l'industrie et sa consommation grandissante de matières fossiles et la mise en place d'accord internationale pour limiter le réchauffement climatique et favorisant ainsi à la

recherche d'une source propre, non polluante et non périssable. Ce qui à contribuer au développement des technologies PV et la production d'électricité PV mondiale qui est passée de moins de 2000 mégawatts en 2000 à près de 140000 en 2013 [5].

Malgré le développement considérable de la production de l'énergie PV à travers le monde mais elle ne contribue que par 0.5% à la production l'énergie électrique mondial. L'Allemagne est considérée comme le leader mondial dans la production photovoltaïque, conduisant l'Europe à produire plus de 50% de l'énergie PV Mondiale [6]. De nos jours, 85% de l'industrie de production de l'énergie photovoltaïque est basé sur le silicium (mono/poly cristallin), avec un rendement de 25,0% et 21,3% respectivement [7].

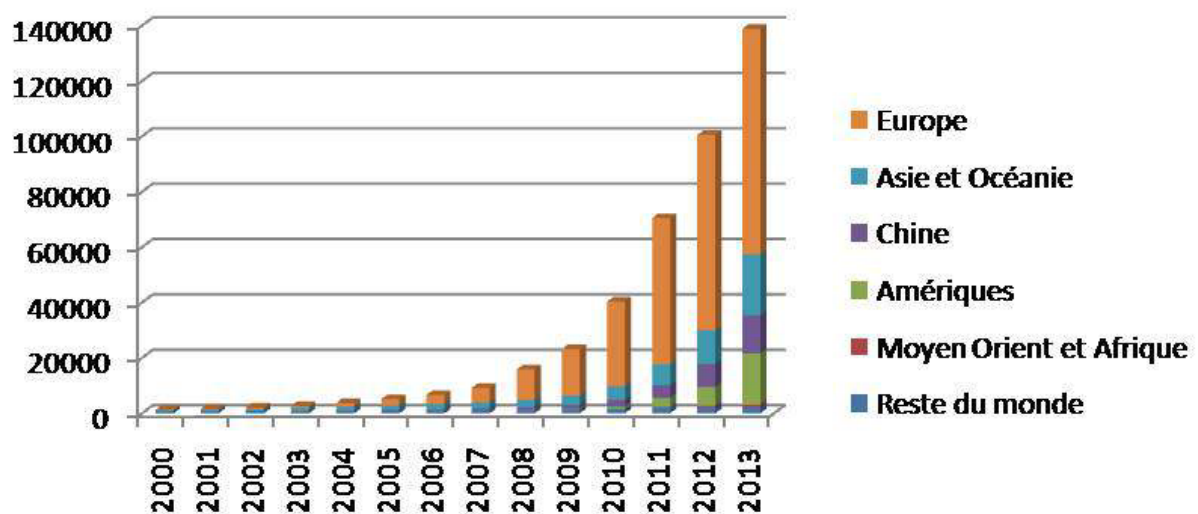


Figure I.1 : Evolution de la production d'électricité (en mégawatts) PV depuis 2000.

## II.2. PROCESSUS DE FABRICATION DUN PANNEAU PHOTOVOLTAÏQUE

Pour réaliser un panneau à base de cellule photovoltaïque il faut passer par plusieurs étapes, elle commence par l'extraction et la purification du silicium et on termine par l'assemblage des cellules solaires en une seule structure qui est le panneau photovoltaïque, éléments essentiel du système photovoltaïque. On y retrouve les étapes suivantes [8] :

- **Etape 1** : Elaboration du silicium de grade solaire à partir du silicium métallurgique.
- **Etape 2** : Cristallisation de ce silicium solaire pour former des plaques.
- **Etape 3** : Transformation de ce silicium cristallisé en composant actif pour devenir une cellule photovoltaïque.

- 
- **Etape 4** : Assemblage des cellules photovoltaïques en module photovoltaïque.
  - **Etape 5** : Groupement de plusieurs modules pour réaliser un système photovoltaïque intégré en toiture comprenant également une structure porteuse, des composants électroniques et électriques.

Il est donc important de connaître les matériaux et la technologie actuellement utilisés pour la réalisation d'un panneau solaire à base de couche mince. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux familles des cellules photovoltaïques, ensuite aux techniques utilisées pour obtenir des couches minces.

## II.2. LES TECHNOLOGIES DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

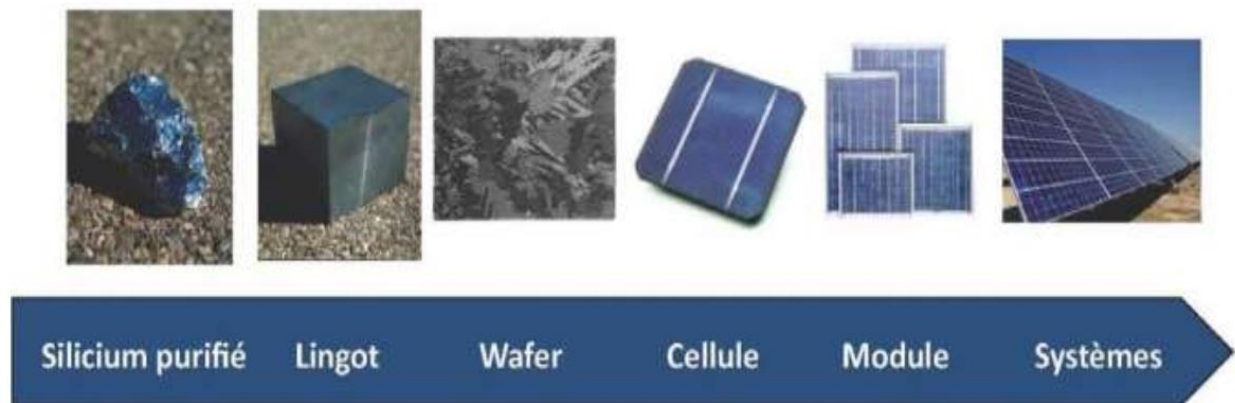
L'évolution de la technologie des cellules photovoltaïques a permis à l'industrie de l'énergie électrique de présenter sur le marché deux types de cellules ; les cellules en silicium cristallin et les cellules en couches minces. Cependant, pour des raisons de coût et de rendement, 85% à 90% du marché mondial est détenu par les cellules solaires à base de silicium. Les recherches pour réduire le coût et améliorer le rendement ne cessent de croître. En fonction des recherches, les cellules photovoltaïques sont séparées en trois grandes familles dites générations. Les critères de comparaison entre ces générations sont [9, 10]:

- Structure.
- Dimensions.
- Coût de production.
- Rendement électrique et quantique.

### II.2.1 Les cellules de première génération ou à silicium

Il existe deux méthodes utilisées dans le processus de fabrication du silicium. Le résultat des deux méthodes est soit un silicium monocristallin (mono c-Si) ou soit multi cristallin (multi c-Si). Le processus de fabrication représenté sur la figure \*\*\*\*\* basé sur le principe de purification et solidification et production des lingots de silicium (wafers) avec un taux de pureté de 99.99%. Cette technique reste très énergivore et coûteuse [10, 11,12]

1. La silice : matière première d'une cellule photovoltaïque.
2. Extraction purification du silicium photovoltaïque.
3. Obtention des lingots de silicium.
4. Obtention des wafers photovoltaïques.
5. Le dopage et jonction P-N.



**Figure1. 9** les étapes de fabrication des cellules PV.

Les cellules de première génération présentent des avantages non négligeables, comme la stabilité à long terme, un taux d'absorption spectrale élevé, une mobilité importante des porteurs de charge tous cela permet d'atteindre des rendements de conversion allant de 12% à 25% selon le type de silicium utilisé. Elle varie entre 14% à 25% pour les cellules monocristallines et de 12% à 20% pour les cellules poly cristallines. Le deuxième critère qui joue sur l'utilisation de la première technologie est le coût de production. Le coût de fabrication des cellules photovoltaïques est très important. Les cellules à base de silicium mono cristallin sont très chères car elle nécessite un cristal pur. Le deuxième type de cellule poly-cristallin est moins cher mais moins utilisés [11, 12].

### II.2.2 Deuxième génération (couches minces)

La deuxième génération de cellule photovoltaïque a vu le jour avec le développement des technologies de fabrication dite dépôt de couche mince. Cette technologie repose sur la déposition de matériaux couches minces par des procédés spécifique sur un substrat. Les couches obtenues sont d'une épaisseur allant du nanomètre à des dizaines de micromètres, ce qui est plus mince par rapport à l'épaisseur des cellules de première génération (l'épaisseur est comprise entre 200 et 350  $\mu\text{m}$ ). La réduction de l'épaisseur vise à réduire le coût de production ainsi que la quantité de matériaux utilisés pour l'élaboration d'une seule cellule, sans autant réduire le rendement de ces cellules. Le matériau déposé doit pouvoir absorber l'essentiel du rayonnement solaire tous en prenant en compte l'épaisseur. Un autre intérêt industriel et commercial de choix, apparait lors de la réduction de l'épaisseur et l'obtention de cellule couches minces, c'est les applications en modules flexibles, avec de faibles illuminations ou avec des températures élevées [12, 14, 15]

Plusieurs matériaux peuvent et sont utilisées dans la production des cellules de deuxième génération. Nous pouvons citer :

- 
- le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H),
  - le silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu$ c-Si :H),
  - le Tellure de Cadmium (CdTe),
  - le disélénure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS),

L'inconvénient majeur de cette génération est son faible rendement en comparaison avec la première génération. On peut ajouter à cet inconvénient le problème de toxicité des matériaux comme le Cadmium Cd pour le CdTe et le CdS, ou la rareté d'autres éléments tels que l'Indium In dans le semi-conducteur CIGS [15, 16]

### II.2.3 Troisième génération (Cellules multicouches, cellules organiques)

La première et la deuxième génération de cellules photovoltaïque est soumise à la limite Shockley-Queisser. Qui consiste dans L'efficacité d'une cellule est relié à la différence entre la bande interdite et le photon incident. En d'autre terme, le silicium avec un gap de 1.1eV interagit avec la lumière rouge, mais la lumière bleu est perdue. Si on prend un matériau avec un gap plus haut, la lumière bleu est convertie mais au déprimant des photons de moindres énergie. Afin de remédier à cela la troisième génération regroupe de nouvelles technologies permettant de surmonter cette perte d'énergie. Ces technologies comprennent les cellules multicouches (hétérojonctions) en silicium amorphe ou en arséniure de gallium, les cellules solaires organiques comme les hétérojonctions en volume (BHJ) et les systèmes hybrides organique inorganique comme les hétérojonctions en volume associant un polymère et des nanocristaux d'oxyde ou de sulfure métallique [16].

Les cellules photovoltaïques multicouches est l'empilement de différentes cellules l'une sur l'autre, chacune avec des propriétés différentes (exploiter les différentes bandes d'énergie). Cette structure permet un balayage plus large du spectre solaire. Cette technologie est dans le marché industriel principalement pour des applications spatiales. Les rendements obtenus sous concentration sont très prometteurs (au-delà de 30 %) [17].

Les cellules organiques utilisent les découvertes de la chimie organique, les cellules sont des molécules ou des polymères. Elle présente actuellement un rendement trop faible, avec une stabilité non encore satisfaisante. L'avantage désiré de ce type de cellule est le coût de production qui serait bien plus intéressant comparé aux cellules au silicium.

Les pérovskites est un matériau hybride ; un matériau organique, et un autre inorganique. Les résultats en laboratoire est prometteur, mais leur instabilité présente un inconvénient majeur. Comme les cellules organiques l'avantage des cellules pérovskites seraient le coût de production, ajouter à cela la légèreté, la souplesse et la maniabilité [17, 18].

---

---

### II.3. DEFINITION D'UNE COUCHE MINCE

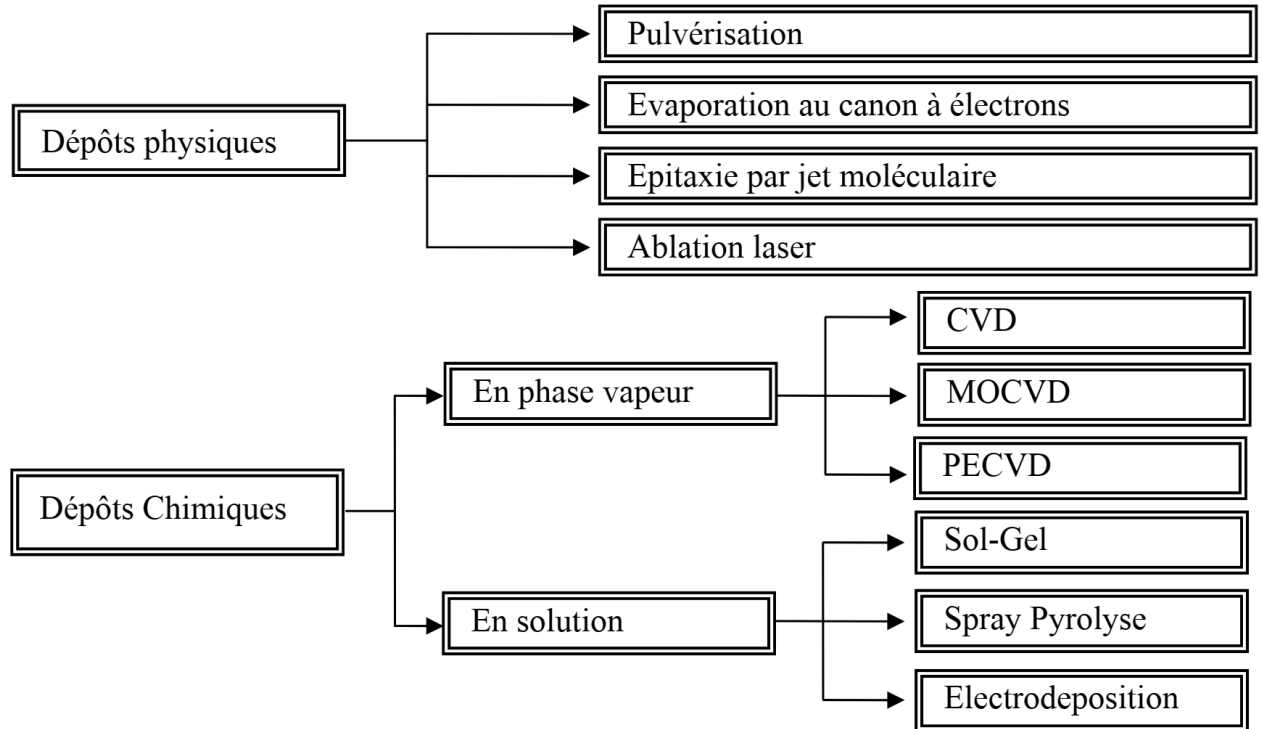
Les cellules solaires du type couches minces on vue le jour pour réduire les frais de production des cellules. Une couche mince est une fine couche d'un matériau semi-conducteur de type P ou N déposé sur un substrat. L'épaisseur de la couche mince varie de quelque nanomètre à quelque micromètre. La réduction de l'épaisseur permet une meilleure maitrise de la propriété électrique et optique de la cellule solaire [19].

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). [19].

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

### II.4. TECHNIQUES D'ELABORATION DE COUCHES MINCES

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes physiques et méthodes chimiques. Parmi les méthodes physiques, il y a les techniques de dépôt classiques de la microélectronique telles que la pulvérisation sous toutes ses formes, l'évaporation par faisceau d'électrons, par laser ou bien par faisceau d'ions. Les méthodes chimiques sont utilisées dans deux types de dépôts : en solution ou en phase vapeur. La figure I.2, résume le classement de toutes ces méthodes [19, 20, 21]. Un des avantages de ces techniques est qu'on peut optimiser au mieux l'utilisation de la matière première [21].



**Figure I.2 :** Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts [19].

#### II.4.1. Technique d'évaporation sous vide :

L'évaporation sous vide est l'une des plus importantes techniques utilisées pour la préparation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ . Le processus de chauffage peut être mène de différentes façons (effet Joule, induction, faisceau d'électrons, ablation laser,...).

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer; le matériau ainsi évaporé est déposé par voie de condensation sur le substrat. L'évaporation est réalisée sous vide faible (en général  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  torr) pour que, d'une part, tout risque de pollution soit limité et que, d'autre part, l'évaporation du matériau de source soit facilitée (réduction de la trajectoire d'évaporation). La vitesse de dépôt dépend de la température de la source et de la distance entre le creuset et le substrat et aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Plusieurs moyens d'évaporation des matériaux à déposer existent dont nous décrirons, ci-après, les types les plus utilisés pour la déposition de ZnO en couches minces [20, 21].

#### II.4.2. Pulvérisation cathodique (Sputtering) :

La pulvérisation cathodique communément appelée Sputtering en anglais a été largement utilisée par les chercheurs pour déposer des couches minces de métaux et céramiques de bonne

---

qualité. Elle repose sur la création d'un plasma localisé autour d'une «cible» du matériau à déposer (la cathode), à l'aide d'un gaz porteur neutre (généralement l'argon) qui subit une décharge de courant direct (DC dans le cas des cibles métalliques) ou en radiofréquence (RF dans le cas des diélectriques) dans une enceinte à basse pression [23, 24].

#### **II.4.3. Electrodeposition :**

L'électrodeposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôler la composition de la solution fait espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus, le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes déposées sur de grandes surfaces peuvent être obtenues [25, 26, 27, 28].

Ce procédé est largement utilisé en industrie pour les revêtements sur de grandes surfaces, comme dans l'industrie automobile, la galvanisation et l'anticorrosion.

#### **II.4.4. Spray pyrolysis :**

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol ou spray pyrolysis consiste à faire réagir un précurseur ou un mélange de précurseurs liquides sous forme d'aérosol de fines gouttelettes sur un substrat par chauffage. Ce processus comporte plusieurs étapes [174]: (i) la génération de microgouttelettes du précurseur liquide, (ii) l'évaporation du solvant, (iii) la condensation du soluté, (iv) la décomposition et la réaction du soluté, et (v) le frittage des particules solides. C'est une technique largement utilisée pour l'élaboration des poudres ou des films en raison de sa simplicité, sa rentabilité et la possibilité de déposer sur une large surface.

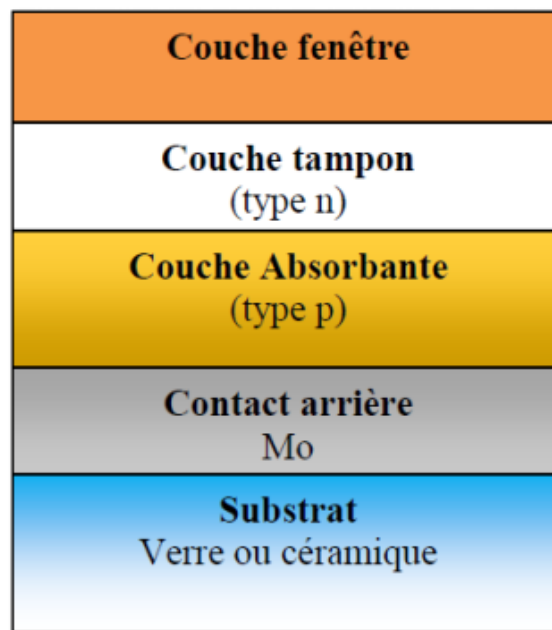
Les propriétés des films élaborés par spray pyrolysis dépendent du débit d'aérosol, de la température du substrat, de la taille des gouttelettes et du rapport anion-cation, tandis que l'épaisseur de ces films dépend de la distance entre le substrat et la buse de pulvérisation, la température du substrat, la concentration et la qualité de la solution précurseur à pulvériser [26, 27, 28, 29].

### **II.5. STRUCTURE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN COUCHE MINCE**

Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS sont constituées de plusieurs couches de matériaux aux propriétés et structures différentes. L'empilement le plus couramment rencontré est représenté sur la figure I.4. Le substrat est une plaque de verre d'environ 3 mm d'épaisseur, sur lequel

est déposé un contact métallique en molybdène (Mo) (de quelques centaines de nm à  $1\mu\text{m}$ ) sur ce substrat est déposé une couche de  $1,5$  à  $2,5\ \mu\text{m}$  de Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub>, il s'agit du semi-conducteur de type P, appelé absorbeur, dans lequel les photons sont absorbés en créant des paires électrons-trous.

Généralement, dans une cellule solaire en couches minces, il existe quatre couches principales sont : une couche fenêtre, la couche tampon, la couche absorbante et le contact arrière [28]. Comme présenté dans la figure (II.15). Les propriétés requises pour les couches tampons, alternatives existantes, et les différents moyens de dépôt sont décrits dans le paragraphe suivant.



**Figure I-15** La structure standard des cellules solaires PVs en couches minces [28].

**Un substrat :** Une couche mince est toujours solidaire d'un support appelé substrat. Il influence les propriétés structurales et physiques de la couche déposée. Le matériau le plus utilisé pour le substrat est une couche de verre sodé, ainsi que des substrats flexibles ou métalliques sont utilisés, d'épaisseur allant de  $1$  à  $3\ \text{mm}$  [21]. Il existe des types de substrat ; substrat isolant amorphe (comme le verre) ou un substrat monocristallin (comme un monocristal de silicium).

**Un contact ohmique arrière :** constitué d'une fine couche de molybdène (Mo) d'environ  $0,2$ - $1\ \mu\text{m}$ .

**Une couche absorbeur :** elle est souvent composée d'un semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de  $1$  à  $3\ \mu\text{m}$  et doit être caractérisée par [27,28, 29]:

1. Un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible ( $\text{CZTS} - 10^4\ \text{cm}^{-1}$ )
2. Une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de  $1$ - $1,7\ \text{eV}$  ( $\text{CZTS}$ - $1,5\ \text{eV}$ ).
3. Une conductivité de l'ordre de  $1$ - $10^{-2}\ (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

---

**Une couche tampon (buffer layer)**

Il est préférable d'introduire une fine couche (10-50 nm), dite couche tampon (ou fenêtre optique), entre les deux composés (une jonction semi-conducteur absorbant/oxyde) pour optimiser les performances de la cellule. Elle doit être caractérisée par [28]:

1. un gap d'une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV permettant une transition souple entre la bande interdite de la couche absorbante et celle de la couche d'oxyde transparent conducteur.
2. une conductivité de type n de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$  plus faible que celle de la couche absorbante pour former la jonction avec la couche absorbante.
3. une morphologie très homogène afin d'éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.

**Une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)**

Cette couche est constituée d'un matériau transparent et conducteur avec une conductivité supérieure à  $10^3 (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$  de telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces formées de matériaux binaires de SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, connue sous le nom ITO plus de ZnO [28]. La couche ITO qui est conductrice peut remplacer le contact ohmique supérieur.

**Un contact ohmique avant (grille métallique)**

Généralement, c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3  $\mu\text{m}$  et parfois une couche antireflet (MgF<sub>2</sub>) est ajoutée [29].

**II.6. CONCLUSION**

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude d'une manière générale les cellules à couches minces. Pour mieux comprendre ce type de cellule, nous avons donné un aperçu sur les différentes générations de cellule solaire et où se situent les couches minces par rapport aux autres familles. Ensuite nous nous sommes intéressés à quelques techniques de déposition de couches minces utilisées dans les laboratoires et industriellement. La dernière partie du chapitre étudie la structure standard d'une cellule à couche mince sans prendre en compte les matériaux utilisés pour la cellule.

Dans le chapitre qui suit, nous allons faire l'étude d'une cellule solaire du type couche mince à base du matériau CZTS. Sujet de notre mémoire ainsi que les différents matériaux utilisés avec lui pour obtenir une cellule solaire optimisée pour un meilleur rendement.

---

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II**

---

- [1] O. Zaberca, F. Oftinger, J. Y. Chane-Ching, L. Datas, A. Lafond, P. Puech, A. Balocchi, D. Lagarde, and X. Marie. Surfactant-free CZTS nanoparticles as building blocks for low-cost solar cell absorbers. *Nanotechnology*, 23(18) :185402, 2012.
- [2] R. E. Hester. Vibrational Spectra of Molten Salts. IV. Infrared Spectra of Metal Thiocyanate Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 48(2) :825, 1968.
- [3] ABDALLAH ZOHRA, BOUBEKEUR FATIMA, Etude des kesterites (CZTS), pour des applications photovoltaïques, MASTER PHYSIQUE DES MATERIAUX, UNIVERSITE d'ADRAR, 2016.
- [4] L. S. Brooks. The Vapor Pressures of Tellurium and Selenium. *Journal of the American Chemical Society*, 74(1) :227–229, 1952.
- [5] K. K. Nanda, S. N. Sarangi, S. N. Sahu, S. K. Deb, and S. N. Behera. Raman, spectroscopy of CdS nanocrystalline semiconductors. *Physica B : Condensed Matter*, 262(1-2) :31–39, 1999.
- [6] M. Abdulkhadar and B. Thomas. Study of raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS. *Nanostructured Materials*, 5(3) :289–298, 1995.
- [7] BENMIR Abdelkader, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couche mince à hétérojonction : CdS/CIGS et CdS/CZTS, Doctrat en science, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA. 27-Apr-2017.
- [8] ABDALLAH ZOHRA, BOUBEKEUR FATIMA, Etude des kesterites (CZTS), pour des applications photovoltaïques, MASTER PHYSIQUE DES MATERIAUX, UNIVERSITE d'ADRAR, 2016.
- [9] DJAAFAR Fatiha, Etude et Modélisation des Performances des Cellules Photovoltaïques à Multi Couches à Base des Semi-conducteurs Inorganiques. Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2018.
- [10] Samira GUITOUNI, Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, UNIVERSITÉDES FRÈRESMENTOURI–CONSTANTINE1, 2017.
- [11] Boussaadia, K. (2019). Etude De La Dégradation De Rendement Électrique D'une Cellule Photovoltaïque [Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila].

- 
- [12] Khouni Walid, Simulation et optimisation des structures a base des nouveaux matériaux pour le photovoltaïque, Mémoire de Master, Université Saad Dahleb Blida 1, 2020.
- [13] ZELLAGUI RAHIMA, l'effet de l'incorporation de Zn sur les propriétés physiques des couches minces CdS pour cellules solaires de type (Cd, Zn) S/Cu<sub>2</sub>SnZnS<sub>4</sub>, Doctorat, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, 2021.
- [14] Charles Roger. Developpement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques. Université de Grenoble, 2013. Français. ffNNT : 2013GRENI050ff. fftel-00965592ff
- [15] Florian OLIVA, Modélisation, caractérisation et optimisation des procédés de traitements thermiques pour la formation d'absorbeurs CIGS, Doctorat, Ecole nationale supérieur des mines Saint Etienne France, 2014.
- [16] BENHARRAT Lyes, Élaboration et Caractérisation des Couches Minces Tampon CdS et ZnS préparées par CBD Automatisée pour des Applications aux Cellules Solaires, Mémoire de Magistère, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, 2014
- [17] Djerboua, N. & Bettiche, H. (2020). Amélioration De L'absorption D'une Cellule Photovoltaïque Par Le Biais De Clusters Métalliques Intégrés [Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila].
- [18] Omar Farouk, B. (2017). Etude Et Simulation D'une Cellule Photovoltaïque À Base Des Semi-conducteurs Iii-v [Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila].
- [19] Herissi, Labidi. (2008). Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt. 10.13140/RG.2.2.22422.70728.
- [20] Ahlam, L. & Halima, B. (2019). Etude Et Simulation D'une Cellule Solaire À Base Des Éléments Chalcogènes [Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila].
- [21] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani and S. Miyajima, Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo, pp. 647, (1999).
- [22] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong and J.H. Yun, "Determination of band gap energy (E<sub>g</sub>) of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films: on the discrepancies of reported band gap values", Appl. Phys. Lett. 97 021905, (2010).
-

[23] SANA HARIECH, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.

[24] HAMROUN Ali, ZIANI Samir, Utilisation de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> de Zinc ZnO comme couche antireflet pour une cellule solaire à base silicium. Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2015

[25] Lilia Baghriche, ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY ULTRASONIQUE, DOCTORAT, UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE, 2009.

[26] TASSOULT Houda, Effet des défauts intrinsèques dans les absorbeurs CIGS sur les performances des cellules solaires en couches minces. DOCTORAT EN SCIENCES, NIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1, 2018.

[27] Kamal Baba. Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc - Application aux cellules photovoltaïques.. Génie des procédés. Université paris 13, 2013. Français. fftel-01679044ff

[28] MESBAHI MOUNA, ETUDE DES COUCHES ABSORBANTES A BASE DE CUIVRE ET DE ZINC DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUE, thèse de doctorat, Université de Tébessa, 2018.

[29] Belalem Abdeldjabar, Sandali Walid, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> , MASTER, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2017.

# CHAPITRE

## III

### III.1. INTRODUCTION

À l'inverse des cellules solaires à base de silicium, la structure à couche mince permet de produire une cellule photovoltaïque avec un faible poids et un faible coût de production, ce qui entraina un élargissement du cercle des applications. La cellule couche mince dépend du matériau absorbeur utilisé dans la couche absorbante.

Dans ce troisième chapitre, nous étudions le matériau CZTS. L'étude commencera par une définition technique du CZTS, ensuite, on présentera les propriétés du CZTS, comme sa structure cristalline et ses propriétés électrique et optique. La dernière partie de ce chapitre donnera un aperçu sur les techniques utilisées pour réaliser une cellule à couche mince à base de CZTS.

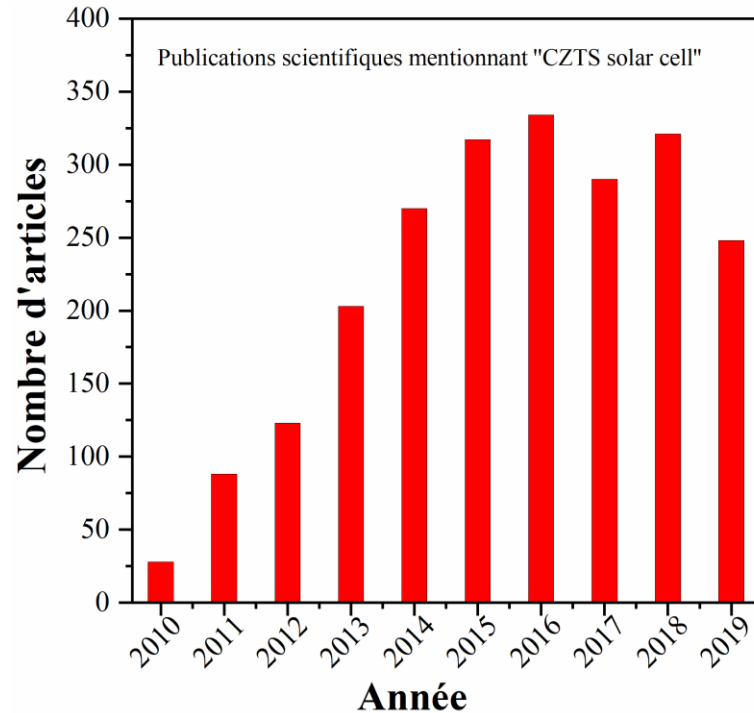
### III.2. INTERETS DU CZTS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE

La cellule à couche mince la plus prometteuse, est une cellule à base du Cuivre Zinc Etain soufre (Copper Zinc Tin Sulfide, de formule  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ ), connue sous l'abréviation (CZTS) [1]. Les éléments du CZTS sont disponibles dans la croûte terrestre et sont sans danger pour l'environnement. Il faut préciser que le CZTS sa disponibilité et sa non toxique le rend plus attractive et idéal pour le photovoltaïque, contrairement aux éléments des cellules photovoltaïque à base de couche absorbante GIGS contenant du gallium et de l'indium [2,3].

Les cellules solaires à base CZTS utilisent une couche absorbeur dopé P, à base de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et de sélénium. Les composants de la cellule ne sont ni des éléments rare ni éléments toxique. La structure hétérojonction est obtenu par ajout d'un semi-conducteur dopé n. Les cellules à base des CZTS comme couche absorbante présente des taux de rendements très intéressants aussi, un frais de production réduit, et une source d'énergie non polluantes [4, 5]. Les composants formant le CZTS sont des éléments du tableau périodique colonne I-II-IV-VI, ce qui donne un semi-conducteur quaternaire de type I2-II-IV-VI4.

Le CZTS possédé de très bonnes propriétés photovoltaïques que ce soit pour le gap direct-bande, une valeur élevé du coefficient d'absorption, et une énergie de bande idéal pour le photovoltaïque, allant de 1.4 à 1.5 eV.

Tout cela conduit les recherches à s'intéresser aux matériaux kēsterites, L'évolution du nombre de publications par année portant sur le CZTS est illustrée sur la figure III.1 [6, 7, 8]

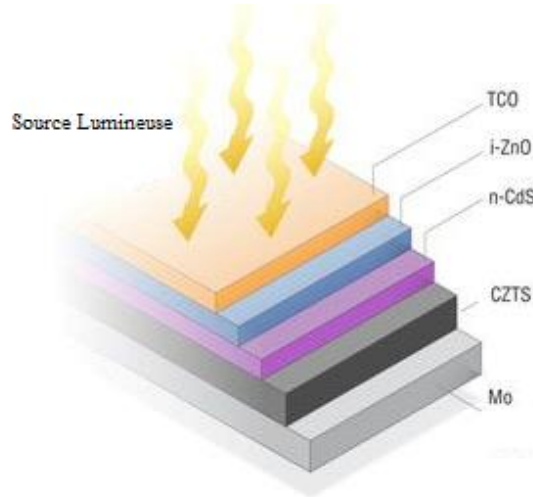


**Figure III.1 :** Évolution du nombre d'articles publiés sur  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  pour la période 2010-2019 (base de données : Web of science).

### III.3. LES PRINCIPALES COMPOSANTES DE LA CELLULE A BASE DE CZTS :

La composition d'une cellule solaire à base de CZTS est réalisée de la même façon que toutes les cellules solaires à couche mince quel que soit le composant principal de la cellule. Elle est constituée d'un empilement de couche décrit de haut (coté source de la lumière) vers le bas (figure III.2) :

- d'un verre de protection ;
- d'une couche conductrice transparente d'oxyde de zinc intrinsèque (elle est parfois précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium, de 400 nm d'épaisseur).
- d'une couche de sulfure de cadmium (CdS), ou sulfure de zinc (ZnS) ou d'un composé mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes  $\text{Zn}(\text{S}, \text{O}, \text{OH})$ . D'une épaisseur de 70 nm, ils sont naturellement dopés n.
- d'une couche absorbante ; la couche de CZTS (épaisseur variable : environ 1,5  $\mu\text{m}$ ).
- d'un conducteur inférieur, généralement du molybdène (épaisseur de 300 nm).
- un substrat.

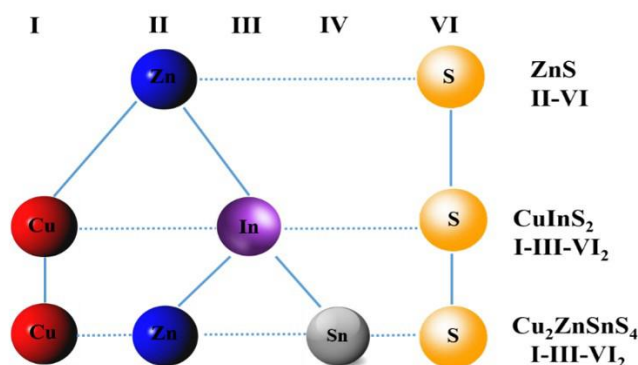


**Figure (III.3) :** Schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [9].

### III.4. LA COUCHE ABSORBEUR A BASE DE CZTS

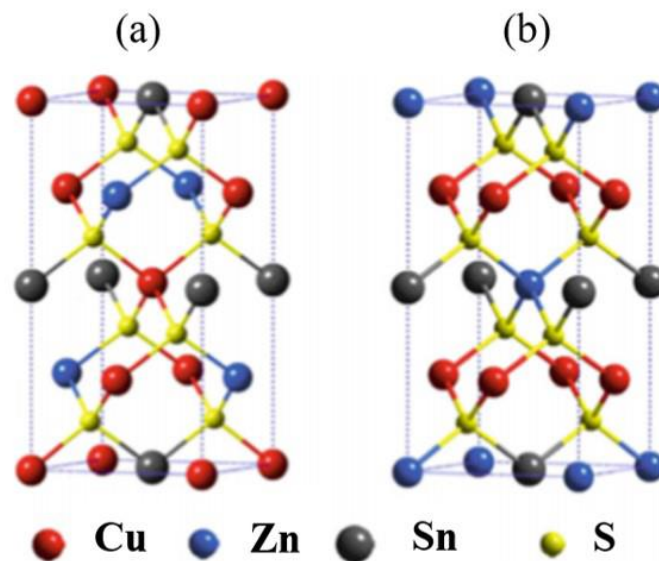
#### III.4.1 Structure cristalline de CZTS

Comme nous venons de le mentionner le CZTS est un élément composé quaternaire des régions du tableau périodique I-II-IV-VI de formule  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ . On peut l'obtenir par substitution des éléments de la structure chalcopyrite du  $CuInS_2$  (CIS), avec un bivalent Zn et Sn tétravalent qui se forme dans la structure kesterite. Ce qui revient à dire : remplacer la moitié des atomes d'indium par les atomes du zinc et l'autre moitié par l'étain, ce qui entraîne une réduction du coût de production. L'utilisation du CdS avec le CZTS implique son remplacement par le ZnS, parce que le ZnS accorde la bande interdite. La figure III.3 montre le schéma des substitutions consécutives possibles. [9].



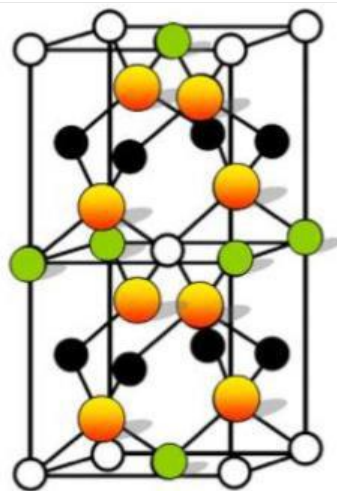
**Figure III.3 :** Familles de semi-conducteurs binaire et ternaire dont le CZTS est issu.

La cristallisation du matériau CZTS peut donner un des deux type de structures cristallines: k esterite-KS (groupe d'espace  $I\bar{4}$ ) et stannite-ST (groupe d'espace  $I\bar{4}2m$ ) [10,11]. Les mailles cristallographiques de ces structures sont illustrées dans la figure III.4.



**Figure III.4 :** Représentation des structures cristallines de  $Cu_2ZnSnS_4$  de type (a) K esterite et (b) Stannite [12].

Une autre possibilité de substitution est réalisable en utilisant la structure CIGS. En effet le CZTS est dérivée de cette structure par substitution iso électronique de deux In ou de Ga par un atome Zn et un atome Sn. Le résultat est un élément CZTS avec des propriétés similaires à l'élément CIGS. La structure cristalline de CZTS est représentée sur Figure III.5 qui est connu comme la structure k esterite. La structure de k esterite est connue pour être la phase la plus stable de l'élément CZTS [13].



**Figure III.5:** Structure K esterite dans laquelle CZTS se cristallise. Elle est dérivée de la structure sphalérite par dupliquer la cellule unitaire [14].

Actuellement, le meilleur rendement est celui des cellules solaires CZTS pauvres en Cu et riches en Zn, ce qui favorise la croissance d'autres phases au cours de la formation de l'élément CZTS. Modifier les proportions des composants du CZTS modifie les propriétés de celui-ci ; exemple la faible concentration de Zn et la concentration plus élevée du Cu, la couche CZTS devient plus un semi-conducteur de type-p [15].

### III.4.2 Bande interdite

Les semi-conducteurs peuvent être classés en deux familles, à gap direct ou indirect. La majorité des éléments des colonnes III-V du tableau périodique forment des semi-conducteurs à gap direct. Tandis que le silicium (colonne IV) est un matériau à gap indirect. Le taux d'interaction entre le semi-conducteurs et la lumière incidents et régit par la largeur de la bande interdite  $E_g$  [16]. En effet, la longueur d'onde de la lumière nécessaire pour générer de l'énergie électrique est déterminée par la bande interdite du semi-conducteur. La relation reliant la bande interdite et la longueur d'onde est [16]:

$$\lambda(\mu\text{m}) = hc / E_g = 1,24 / E_g(\text{eV})$$

Et l'énergie du photon est donnée par :

$$E_{\text{ph}}(\text{eV}) = 1,24 / \lambda(\mu\text{m})$$

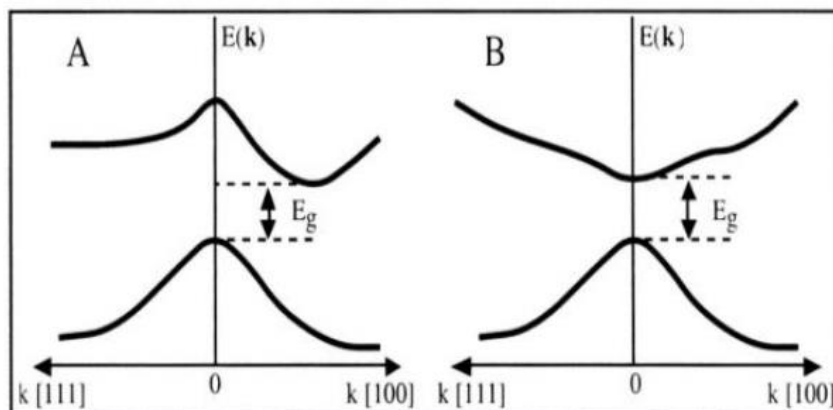
Où :

$\lambda$ : la longueur d'onde en  $\mu\text{m}$ .

$h$ : la constante de Planck,

$c$ : la vitesse de la lumière dans le vide

$E_g$ : l'énergie du gap en eV



**Figure III.6** : Structure de bande d'énergie du : gap indirect A et gap direct B [16]

Le CZTS est un semi-conducteur de type p d'un gap direct de 1.5 eV théoriquement et une transparence optique faible. Pour moduler la bande interdite on ajoute le sélénium Se, on obtient le matériau CZT(S,Se) [16].

La largeur de la bande interdite peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E_g(x) = (1 - x)E_g(\text{CZTSe}) + xE_g(\text{CZTS}) - bx(1 - x) \quad (2.3)$$

Où :

x : Représente le taux  $[S]/([S]+[Se])$ .

b : paramètre d'ajustement appelé "bowing parameter" où  $b=0.1V$

### III.4.3. Propriétés électriques

Il suffit d'influencer un semi-conducteur par un champ électrique ou magnétique pour que les porteurs de charge à se déplacent. La direction des déplacements se fait en fonction des impuretés ou les défauts du réseau cristallin ou des collisions des porteurs de charge avec les ions.

Un ajout en soufre relativement faible dans un matériau permettrait l'optimisation des performances électriques [17]. Le taux élevé de cuivre à la surface du matériau est réduit par sa réaction avec le soufre. La plupart des valeurs rapportées de résistivité des couches minces de CZTS sont variées de  $(10^{-31} \text{ à } 10^{-1}) \text{ cm} \cdot \Omega$ , mais il y a aussi des valeurs de résistivité plus élevées que  $(10^4) \text{ cm} \cdot \Omega$ , ont été également rapportées. On a rapporté que la concentration des porteurs de charge varie entre  $(10^{16} \text{ à } 10^{21}) \text{ cm}^{-3}$ . Les résultats de mesure de l'effet de hall ont prouvé que la mobilité dans les couches de CZTS a changé simplement de  $(0.1 \text{ à } 30) \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , alors que la plupart des valeurs éditées étaient dans la gamme de  $(1 \text{ à } 10) \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .

La densité de porteur, la mobilité et la résistivité des matériaux CZTS et CZTSe sont présentés dans le Tableau III.1. Ces résultats sont pour des films minces préparés à l'aide de diverses méthodes, telles que la pulvérisation cathodique, la Co-évaporation et le dépôt par spray ultrasonique. En général, la couche CZTS est déposée sur des substrats isolants pour empêcher les pertes par effet hall dues à la conduction parallèle qui existerait avec des substrats conducteurs [17].

Composé	Densité de porteur (cm <sup>3</sup> )	Mobilité (cm <sup>2</sup> /Vs)	Résistivité (Ω cm)
CZTS	8.2×10 <sup>18</sup>	6.3	0.16
CZTS	8.0×10 <sup>18</sup>	6.0	0.13

CZTS	$>5 \times 10^{19}$	$<0.1$	$>1.3$
CZTS			$0.02 - 2$
CZTSe	$2.1 \times 10^{17}$	$39.7$	$0.74$
CZTSe			$0.1 - 0.8$

**Tableau III.1:** Les propriétés électriques des composés CZTSSe.

#### III.4.4 Propriétés optiques :

Le CZTS utilisé dans les cellules solaires comme couches absorbantes a une bande interdite directe dans la plage de 1,4 à 1,5 eV, ce qui est d'une efficacité presque optimale au sommet du spectre solaire. De plus, il a un coefficient d'absorption élevé ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la région visible. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être calculé à partir de la mesure expérimentale de la réflectance R et de la transmittance T en utilisant la relation III.1:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{1-R(\lambda)}{T(\lambda)} \right) \quad (\text{III.1})$$

Où, x est l'épaisseur du film.

De plus, la bande interdite d'énergie peut être calculée en extrapolant la droite de l'absorption au carré  $(\alpha hv)^2$  par rapport à l'énergie du photon incident (hv) en utilisant l'équation III.2. Ceci est communément appelé un tracé Tauc.

$$(\alpha hv) = c(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.2})$$

Où, c'est une constante, hv est l'énergie photonique incidente et  $E_g$  est la bande interdite d'énergie [24]. Ceci est une conséquence de la dépendance énergétique de la densité des états.

Les recherches sur les couches minces à base de CZTS ont démontré l'efficacité de cet élément et qu'il possède de bonnes propriétés optiques. Néanmoins, les propriétés optiques sont influencées par la technique et les conditions d'élaboration. Les paramètres pouvant influencer la valeur du gap dans les structures kesterite sont:

- La température ;
- L'épaisseur de la couche ;
- la composition de la couche.

---

---

### III.5. LA COUCHE TAMPON

Après l'élaboration de la couche absorbeur type P, on ajoute une fine couche de type N, appelé couche Tampon (buffer layer en anglais). Son épaisseur varie selon les techniques d'élaboration et cela influe sur le rendement de la cellule photovoltaïque.

La fonction principale d'une couche tampon dans une hétérojonction est de former une jonction avec la couche absorbante tout en admettant une quantité maximale de lumière dans la région de jonction et la couche absorbante [18]. De plus, cette couche doit avoir des pertes d'absorption minimales et doit être capable d'extraire les porteurs photogénérés avec des pertes de recombinaison minimales et de transporter les porteurs photogénérés vers le circuit externe avec une perte résistive minimale. Pour un débit optique élevé avec une perte résistive minimale, la bande interdite de la couche de tampon doit être aussi élevée que possible et la couche doit être aussi mince que possible pour maintenir une faible résistance série [18, 19]

Les éléments utilisés pour élaborer une mince couche tampon à additionné à la couche absorbante pour obtenir une cellule solaire sont des éléments du groupe périodique II et VI. Une formé la couche tampon est un semi-conducteurs II-VI à large gap. Le zinc (Zn), cadmium (Cd) sont du groupe II tandis que l'oxygène (O), soufre (S), sélénium (Se), tellure (Te) sont du groupe VI. Ce qui donne les éléments suivants ; oxydes (ZnO, CdO), sulfures (ZnS, CdS), séléniures (ZnSe, CdSe), tellurures (ZnTe, CdTe). Ils présentent une large gamme spectrale qui s'étend entre 1.5 eV et 3.8 eV. Dans ce qui suit on s'intéresse aux films minces CdS, ZnS, et ZnO pour leurs propriétés et leur utilisation dans ce manuscrit [20, 21].

#### III.5.1. Le sulfure de cadmium CdS

Le sulfure de cadmium ou le cadmium sulfide, est un matériau couramment utilisé comme couche tampon pour les cellules solaires. C'est un composé chimique inorganique de soufre et de cadmium de formule CdS. C'est un matériau standard utilisé fréquemment dans la fabrication des cellules solaires pour sa facilité d'élaboration. La technique d'élaboration la plus utilisé est la méthode de dépôt de bain chimique (CBD). Elle consiste à immerger l'échantillon dans une solution chauffée à 80 °C pendant 11 min sous agitation. Le CdS présente une bonne stabilité à température ambiante. Ajouter à la couche absorbante CZTS il permet de :

- 1) optimisation de l'alignement des bandes entre CZTS et couche fenêtre ZnO [22] ;
- 2) réduction de la densité de défauts de surface à l'interface [22],
- 3) durée de vie plus longue des porteurs de charge [23] ;

4) protection de la surface de la couche absorbante pendant le dépôt par pulvérisation cathodique de ZnO [23].

Cependant, ce matériau présente certains inconvénients notamment du point de vue de ses propriétés optiques (il possède un faible gap  $\sim 2.4$  eV [24]). Ajouter à cela la forte toxicité du cadmium pour l'environnement, la recherche de matériaux alternatifs reste une priorité des recherches scientifiques [25].

### III.5.2. Le sulfure de Zinc ZnS

Comme le CZTS, le sulfure de zinc ZnS est un élément semi-conducteur non toxique pour l'environnement, de type N et avec un large gap (le seuil fondamental d'absorption du ZnS est dans l'ultraviolet) qui le rend transparent. Les propriétés électrique, optique et mécanique font de semi-conducteur un composant essentiel pour une cellule solaire hétérojonction à base de CZTS. Du point de vue optique le large gap du ZnS ( $E_g = 3.65$  eV), il est transparent au-dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm (ou à 400 et 440 nm), et permet aux photons d'énergie plus élevée d'être transmis avec absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante. Ce qui fait de lui une très bonne alternatif pour la couche CdS

D'un autre côté, L'élément ZnS possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi-conducteurs (entre 1800 et 1900 C°), ce qui rend difficile d'établir son diagramme d'équilibre [20, 26, 27].

## III.6. LA COUCHE INTRINSEQUE ET FENETRE

### III.6.1. L'oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents utilisé pour de nombreuses applications en optoélectronique. Son principal avantage se réside dans son non toxicité et dans son abondance sur terre. Il présente à 300° une large bande interdite d'environ 3.3eV. Ce qui lui permet une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets ( $\approx 380$  nm). On trouve dans la bibliographie trois méthodes très utilisées pour l'élaboration du ZnO, on citera : la méthode hydrothermique, croissance à partir de la phase gazeuse et la croissance à partir du ZnO en fusion. Les différentes techniques d'élaboration, les conditions d'élaboration et de traitements, conduisent à varier l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Il en résulte une variation de l'indice de réfraction entre 1,9 et 2,2.

L'extraction des photons (luminescence) à partir du ZnO se fait à partir d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV). La luminescence varie de  $\lambda=360$  nm pour l'ultraviolet au visible  $\lambda=550$  nm.

La structure du ZnO présente des atomes de zinc dans des sites interstitiels et des lacunes d'oxygène, ceci permet la conduction électrique. La conductivité de ZnO à l'état intrinsèque est de type n. La concentration des porteurs en électrons de ZnO peut varier entre  $10^{15}$  et  $10^{17}$ . cm<sup>-3</sup> [27, 28, 29].

### III.7. Conclusion :

Dans ce troisième chapitre, nous avons présenté la cellule solaire à base de CZTS. Le début du chapitre est consacré à démontrer l'intérêt d'utiliser le CZTS comme élément principale dans la réalisation d'une cellule solaire. Ensuite, nous avons donné un aperçu sur la structure, les propriétés électrique et optique de la couche absorbante à base de CZTS. Étant donné qu'une cellule solaire est constituée de plusieurs couches, une présentation est faite sur les éléments utilisés pour élaborer la couche tampon, intrinsèque et fenêtres.

Dans le chapitre qui suit, nous allons travailler sur le simulateur SCAPS, afin d'étudier les différentes configurations possible pour obtenir la cellule solaire optimisé à base de CZTS.

---

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III**

---

- [1] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films 186, 259-262;1990.
- [2] B.A. Andersson, Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 8 (2000) 61–76.
- [3] C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen, Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 2072–2077.
- [4] H. WANG, International journal of Photoenergy, 801292 (2011) 1-10.
- [5] <http://www.La recherche dans le photovoltaïque : matériau CZTS et photovoltaïque troisième génération>.
- [6] Belalem Abdeldjabar, Sandali Walid, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , MASTER, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2017.
- [7] Ahlam, L. & Halima, B. (2019). *Etude Et Simulation D'une Cellule Solaire À Base Des Éléments Chalcogènes* [Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila].
- [8] Bouafia, H. (2018). *Etude Et Simulation D'une Cellule Photovoltaïque À Base Des Chalcopyrites* [Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila].
- [9] Rachel Hoffman, 2009, “Materials for CZTS Photovoltaic Devices”, Chemical Engineering, Cornell University.
- [10] Hall, S.R.Szymanski, J.T. Stewart, Kesterite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{SnS}_4$  and Stannite  $\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Zn})\text{SnS}_4$ , structurally similar but distinct minerals, The Canadian mineralogist. 16 (1978) 131-137.
- [11] S.Schorr Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides, Thin Solid Films. 515 (2007) 5985–5991.
- [12] M.S. Kumar, S.P. Madhusudanan, S.K. Batabyal, Substitution of Zn in Earth-Abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  based thin film solar cells –A status review, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 185 (2018) 287–299.
- [13] Maeda, T.; Nakamura, S. ; Wada, T.: Electronic Structure and Phase Stability of In –Free Photovoltaic Semiconductors,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  by First-principles Calculation.I: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1165 (2009).

- 
- [14] Bernardini, G. P. ; Borrini, D. ; Caneschi, A. ; Benedetto, F. D. ; Gatteschi, D. ; Ristori, S. Romanelli, M.: EPR and SQUID magnetometry study of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (stannite) and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (kesterite). In: *Physics and Chemistry of Minerals* S. 453-461 (2000).
- [15] Hindawi Publishing Corporation. « A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells ». *International Journal of Photoenergy*. Volume 2014.
- [16] Mekhloufi hithem, Elkinai walid, Etude et simulation d'une cellule solaire double jonction cascade à base de couches minces CZTS-CZTSe, Mémoire de Master, Université SAAD DAHLAB de BLIDA, 2020.
- [17] H.Flammersberger, « Expérimental study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for Solar celles », *Teknikvenskaper*, Dpt.Engineering sciences, Examen sarbete (2010).
- [18] Schurr, R. ; Hölzing, A. ; Jost, S. ; Hock, R. ; Voß, T. ; Schulze, J. ; Kirbs, A. ; Ennaoui, A. ; Lux-Steiner, M. ; Weber, A. ; Kötschau, I. ; Schock, H.-W.: The crystallisation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 2465–2468
- [19] McCandless BE, Hegedus SS. Proc. of the 22th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (1991) 967–972
- [20] BENHARRAT Lyes, Élaboration et Caractérisation des Couches Minces Tampon CdS et ZnS préparées par CBD Automatisée pour des Applications aux Cellules Solaires, Mémoire de Magistère, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, 2014
- [21] T. M. Friedlmeier, H. Dittrich and H.W. Schock. Growth and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films for photovoltaic applications. In *Institute of Physics Conference Series*, 152, B, p. 345–348, 1998. Paper presented at the 11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11, Salford, 8–12 1997
- [22] T. K. Todorov, K. B. Reuter and D. B. Mitzi. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Advanced Materials*, 22(20), E156–E159, 2010
- [23] H. Matsushita, T. Ichikawa and A. Katsui. Structural, thermodynamical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  quaternary compounds. *Journal of Materials Science*, 40(8), 2003–2005
- [24] R.P.B. Viloan, D. Lundin, J. Keraudy, U. Helmersson, Tuning the stress in TiN films by regulating the doubly charged ion fraction in a reactive HiPIMS discharge, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 103302.
-

[25] Y.S. Fang, K.A. Chiu, H. Do, L. Chang, Reactive sputtering for highly oriented HfN film growth on Si (100) substrate, Surf. Coatings Technol. 377 (2019) 124877.

[26] MEDJNOUN Kahina, Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU, 2015.

[27] Ahmed Abderrahim BENSEKHRIA, Élaboration de couches minces de ZnO:V transparentes conductrices à basse pression et à pression atmosphérique pour applications photovoltaïques, Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître es Sciences en science de l'énergie et des matériaux, Université du Québec, 2020.

[28] BELKHALFA HAKIM, Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES, 2010

[29] HAMROUN Ali, ZIANI Samir, Utilisation de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> et l'oxyde de Zinc ZnO comme couche antireflet pour une cellule solaire à base de silicium, Université Mouloud Maameri Tizi-ouzou, 2015.

# CHAPITRE

## IV

### IV.1. INTRODUCTION

Les cellules solaires CZTS (Copper Zinc Tin Sulfide) utilisent un absorbeur fait de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et de sélénium, de formule  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ . Il n'y a donc ni élément rare ni élément toxique. L'ajout d'un autre semi-conducteur dopé n est bien sûr nécessaire pour former une hétérojonction [1].

Dans ce chapitre, notre étude consiste à étudier l'influence des différents paramètres de notre cellule solaire à base de CZTS. Notre cellule hétérojonction possède un absorbeur à base du matériau CZTS, une couche tampon dont nous allons étudier différents matériaux (CdS, ZnS et ZnO) afin d'optimiser la structure. L'étude est faite en prenant en compte les paramètres géométriques, électriques et optiques.

### IV.2. LE LOGICIEL SCAPS

Dans le cadre de nos travaux de recherche pour l'élaboration de notre mémoire, nous utilisons le logiciel de simulation SCAPS (solar Cell Capacitance Simulator). SCAPS est un simulateur uni dimensionnel, conçu pour simuler et étudier les caractéristiques des cellules solaire. Il a été développé dans par le département d'électronique et des systèmes d'information (ELIS) à l'université de Gent en Belgique en collaboration avec LabWindows/CVI de National Instruments. Le logiciel SCAPS permet d'étudier la structure d'une cellule solaire constituées de plusieurs couches, avec un maximum de 07 couches intermédiaires sans compté les contacts avant et arrière. Il permet de configurer les propriétés électriques, optiques et physiques des différents matériaux, permettant une meilleure simulation et des résultats plus proches à l'expérimentation [2,3].

Parmi ces principaux avantages [2, 3] :

- Les fichiers d'entrée sont accessibles à l'utilisateur en format texte tel que les données spectrales et les paramètres décrivant le dispositif.
- Possibilité d'introduire des interfaces et prise en compte du phénomène de recombinaison en celle-ci.
- Introduction de résistances en série, et obtention des caractéristiques capacité-tension et capacité –fréquence.
- C'est un logiciel qui présente une grande vitesse d'exécution.

---



---

**IV.3. STRUCTURE DE LA CELLULE CZTS**

Dans notre étude, nous utilisons une cellule à base de CZTS ayant la structure (n-ZnO/n-(CdS/ZnS)/p-CZTS /p-MoS<sub>2</sub>) où le MoS<sub>2</sub> joue le rôle de contact arrière, le CZTS la couche absorbante de type p, le (CdS/ZnS) la couche tampon de type n et le ZnO la couche fenêtre aussi de type n. Les paramètres des différentes couches que nous avons utilisés dans la simulation sont illustres dont le tableau IV.1, les différentes valeurs sont prises de la littérature [1, 3-8].

	<b>i-ZnO</b>	<b>CdS</b>	<b>ZnS</b>	<b>CZTS</b>
<b>Epaisseur (µm)</b>	Variable 0.01 à 1	Variable 0.01 à 1	Variable 0.01 à 1	Variable 0.2 à 3
<b>Band de gap (eV)</b>	3.3	2.4	3.5	1.45
<b>Affinité électronique (eV)</b>	4.4	4.2	4.5	4.5
<b>Constante diélectrique</b>	9	9	10	10
<b>Nc (cm-3)</b>	2.2×10 <sup>18</sup>	2.2×10 <sup>18</sup>	1.8×10 <sup>18</sup>	2.2×10 <sup>18</sup>
<b>Nv (cm-3)</b>	1.8×10 <sup>19</sup>	1.8×10 <sup>19</sup>	1.8×10 <sup>19</sup>	1.8×10 <sup>19</sup>
<b>Vitesse thermique des électrons(cm/s)</b>	107	107	107	107
<b>Vitesse thermique des trous (cm/s)</b>	107	107	107	107
<b>Mobilité d'électron (cm<sup>2</sup>/V.s)</b>	100	100	100	100
<b>Mobilité des trous (cm<sup>2</sup>/V.s)</b>	25	25	25	25
<b>ND (cm-3)</b>	1×10 <sup>18</sup>	Variable 1×e <sup>15</sup> à 1×e <sup>20</sup>	Variable 1×e <sup>15</sup> à 1×e <sup>20</sup>	0
<b>NA (cm-3)</b>	0	0	0	Variable 1×e <sup>15</sup> à 1×e <sup>19</sup>

**Tableau IV.1. Propriétés des couches CZTS, CdS/ZnS et i-ZnO**

#### IV.4. ETAPES A SUIVRE

L'étude des différentes structures consistera à étudier la cellule CZTS/Cds/i-ZnO, ensuite la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO. Les étapes à suivre pour les deux parties seront comme suit :

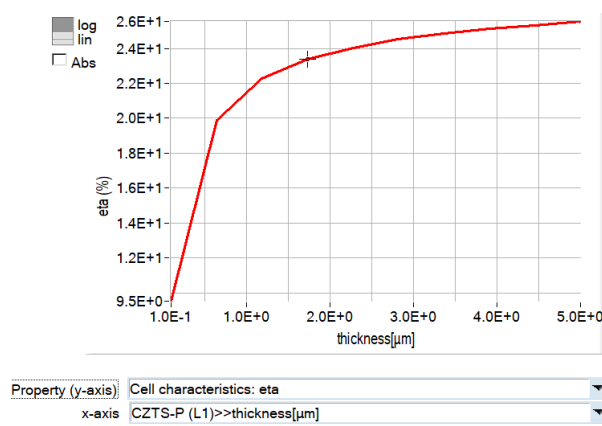
- 1- Etude de l'influence de l'épaisseur de la couche absorbante
- 2- Etude de la densité de dopage NA de la couche absorbante
- 3- Effet de variation de l'Energie de gap de la couche absorbante
- 4- Etude de l'influence de l'épaisseur de la couche tampon

#### IV.5. ETUDE DE LA CELLULE SOLAIRE A BASE DE CZTS

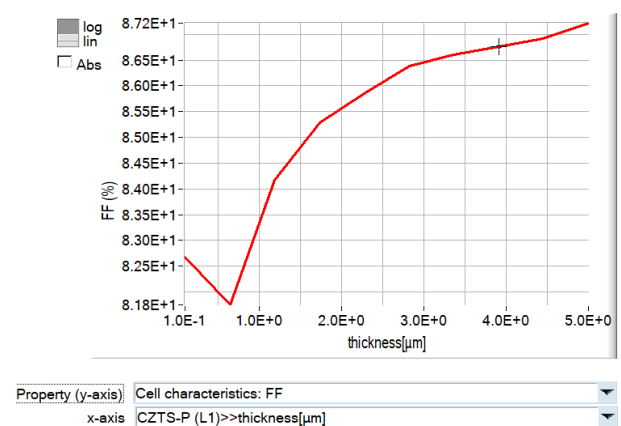
##### IV.5.1. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante

Afin d'obtenir le meilleur rendement possible de la cellule solaire, il est souhaitable d'optimiser l'épaisseur. Pour cela on fait varier l'épaisseur de l'absorbeur à base du matériau CZTS de 100nm à 5000nm, en fonction des matériaux de la couche tampon avec la même épaisseur, soit 100nm, pour les deux matériaux Cds et ZnS. Avec un rayonnement standard AM 1.5G. Les autres paramètres matériels des différentes couches restent inchangés.

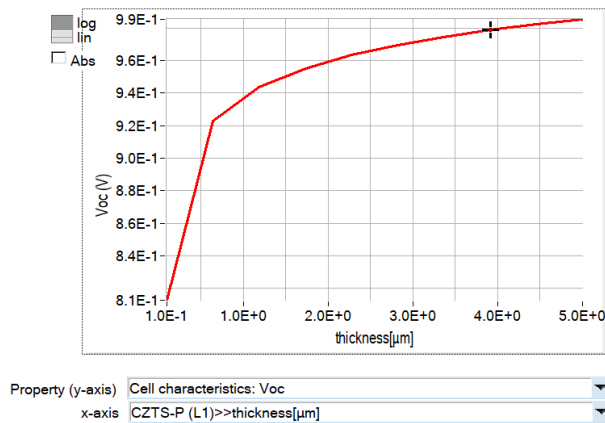
##### a- Cellule CZTS/CdS/i-ZnO



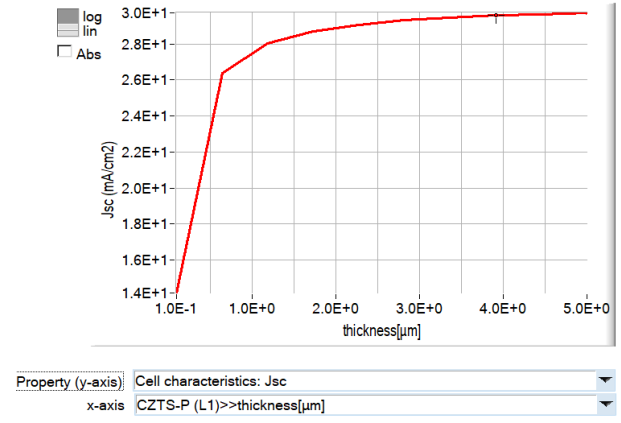
(a) Rendement de la cellule



(b) Facteur de forme de la cellule



(c) Tension circuit ouvert de la cellule

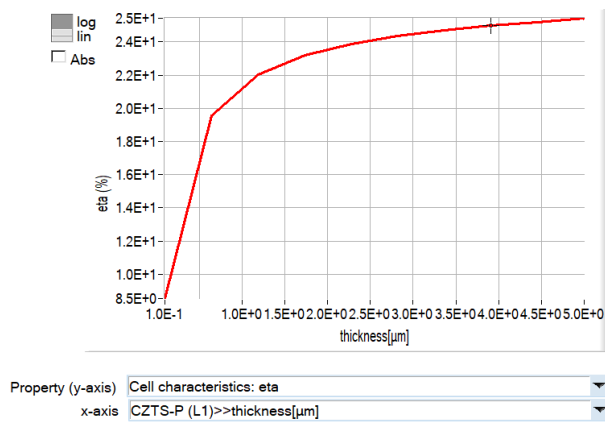


(d) Courant de court-circuit de la cellule

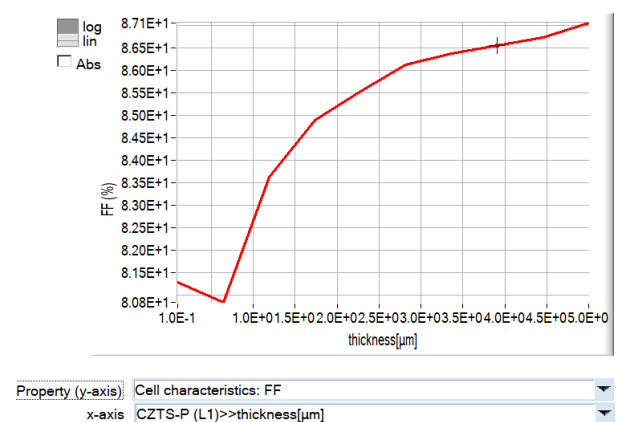
Figure IV.1 : Effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur

a- le rendement ( $\eta$ ), b- le facteur de forme(FF), c-tension circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), et d- le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) de la cellule CZTS/Cds/i-ZnO

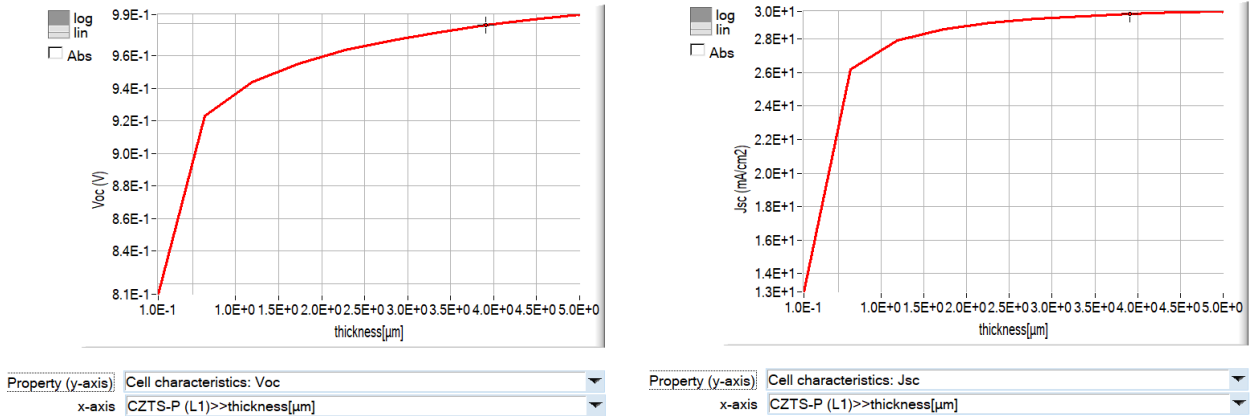
b- Cellule CZTS/ZnO/i-ZnO



(a) Rendement de la cellule



(b) Facteur de forme de la cellule



(c) Tension circuit ouvert de la cellule

(d) Courant de court-circuit de la cellule

Figure IV.2 : Effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur

a- le rendement ( $\eta$ ), b- le facteur de forme(FF), c-tension circuit ouvert (Voc), et d- le courant de court-circuit (Jsc) de la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO

La performance de la cellule avec une épaisseur de couche d'absorbeur CZTS variée est illustrée à la figure IV.1 et IV.2. On peut constater que le Jsc et le Voc de la cellule solaire augmentent également avec l'épaisseur croissante de la couche CZTS. Ceci est principalement dû au fait que la couche absorbante plus épaisse absorbera plus de photons avec une longueur d'onde plus longue, ce qui contribuera à son tour à la génération de paires électron-trou.

Selon les différentes figures, nous pouvons voir que l'efficacité de la cellule solaire augmente avec l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTS, mais elle a un taux d'augmentation beaucoup plus lent lorsque l'épaisseur de la couche est supérieure à 2000 nm, car cela améliore également le taux de recombinaison. Nous concluons que l'épaisseur de 2000 nm est suffisante pour absorber la plupart des photons incidents.

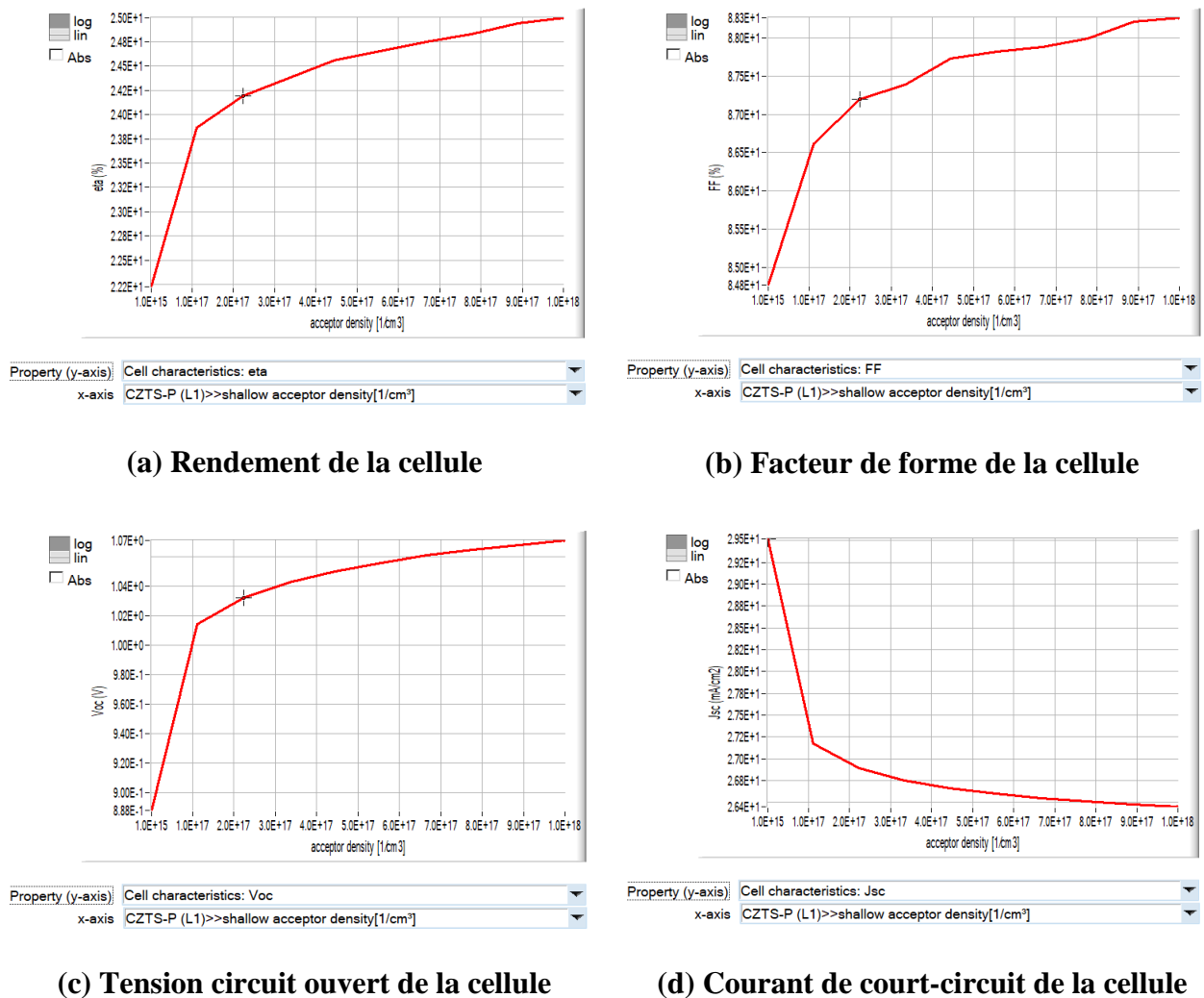
Nos résultats de simulation mettent clairement en évidence le fait que l'épaisseur *de 2000 nm* serait suffisante pour une absorption presque complète du rayonnement AM 1.5G, en raison du coefficient d'absorption élevé et de la bande interdite directe du matériau utilisé pour cette présente étude.

**IV.5.2- EFFET DE LA DENSITE DE DOPAGE NA DE LA COUCHE ABSORBANTE**

Afin d'étudier l'influence du dopage de la couche absorbante sur les performances de notre cellule, nous avons fait varier la densité de dopage NA de  $2 \times 10^{15}$  à  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [5].

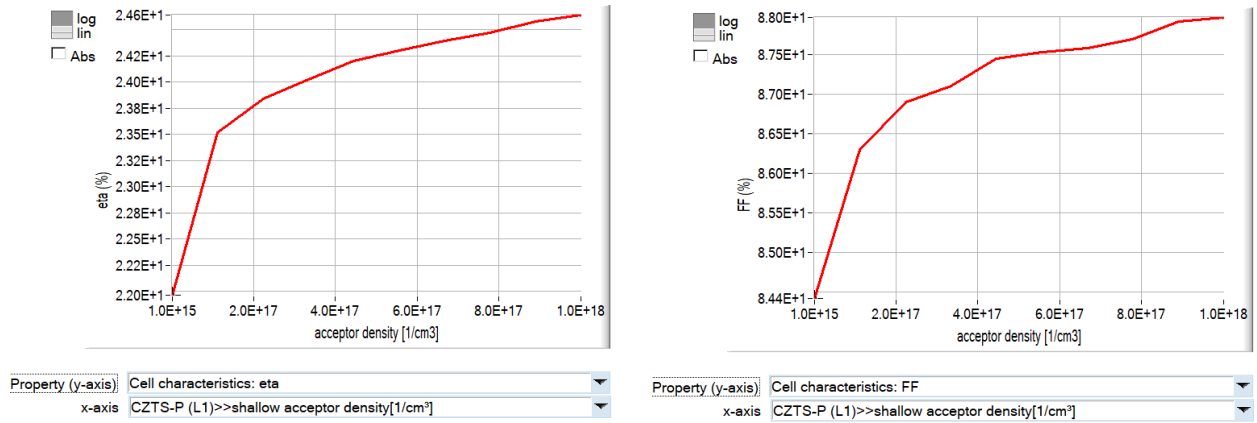
L'influence des densités de porteurs (NA) dans la couche absorbante CZTS sur les caractéristiques J-V des cellules est illustrée à la figure IV.3 et IV.4. Nous pouvons observer que le courant de court-circuit  $J_{sc}$  diminue avec l'augmentation du dopage de la couche absorbante, tandis que la tension circuit ouvert  $V_{oc}$  augmente.

**a- Cellule CZTS/CdS/i-ZnO**



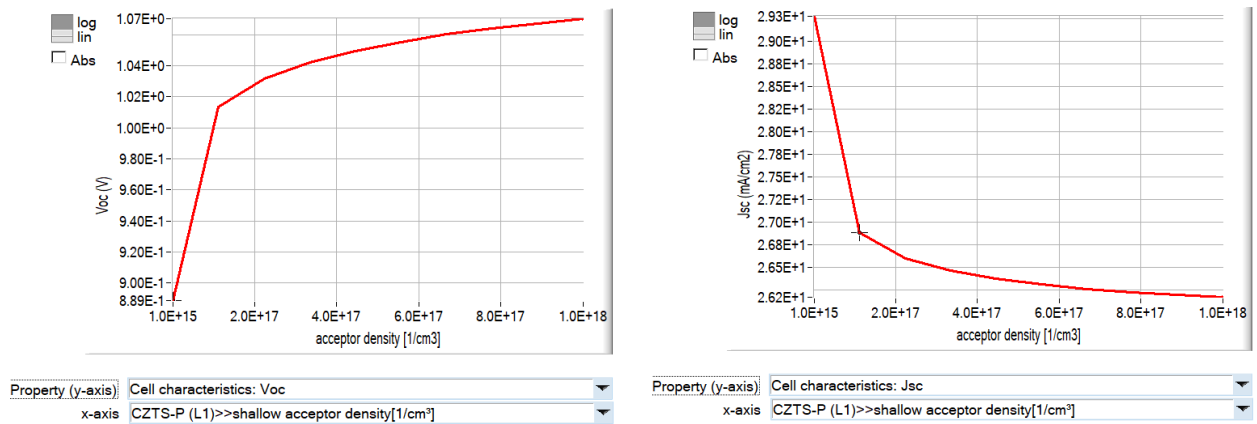
**Figure IV.3 : Influence de la variation de la densité de dopage sur les performances : a- le rendement ( $\eta$ ), b- le facteur de forme(FF), c-tension circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), et d- le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) de la cellule CZTS/CdS/i-ZnO**

**b- Cellule CZTS/ZnS/i-ZnO**



**(a) Rendement de la cellule**

**(b) Facteur de forme de la cellule**



**(c) Tension circuit ouvert de la cellule**

**(d) Courant de court-circuit de la cellule**

**Figure IV.4 : Influence de la variation de la densité de dopage sur les performances :**

**a- le rendement ( $\eta$ ), b- le facteur de forme(FF), c-tension circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), et d- le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) de la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO**

Le phénomène d’augmentation de la tension et de diminution du courant, en fonction de l’augmentation du dopage est dû à la densités des porteurs qui est plus élevées et qui contribue au processus de recombinaison et en conséquence réduire la probabilité de collecte d’électrons générés par des photons et l’efficacité quantique des photons à grande longueur d’onde sera également réduite. Les photons de grande longueur d’onde seront absorbés profondément dans la couche CZTS, par conséquent, l’efficacité collectée des électrons qui y sont créés dépend davantage de l’effet de diffusion. Dans les films CZTS, la résistivité et les densités de porteurs dépendent du rapport Cu/(Zn+Sn). Les films riches en Cu et pauvres en Zn ont des densités de porteurs extrêmement élevées et une faible résistivité, qui ne conviennent pas à la fabrication de cellules solaires.

IV.5.3. EFFET DE VARIATION DE L'ENERGIE DE GAP

Nous avons également évalué dans cette étude l'impact de différentes énergies de gap de la couche absorbante CZTS sur la performance de la cellule. L'énergie de gap a été variée de 1.1 eV à 1.6 eV [1]. Nous avons tracé sur la figure 5 la variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'énergie de gap de l'absorbeur.

a- Cellule CZTS/CdS/i-ZnO

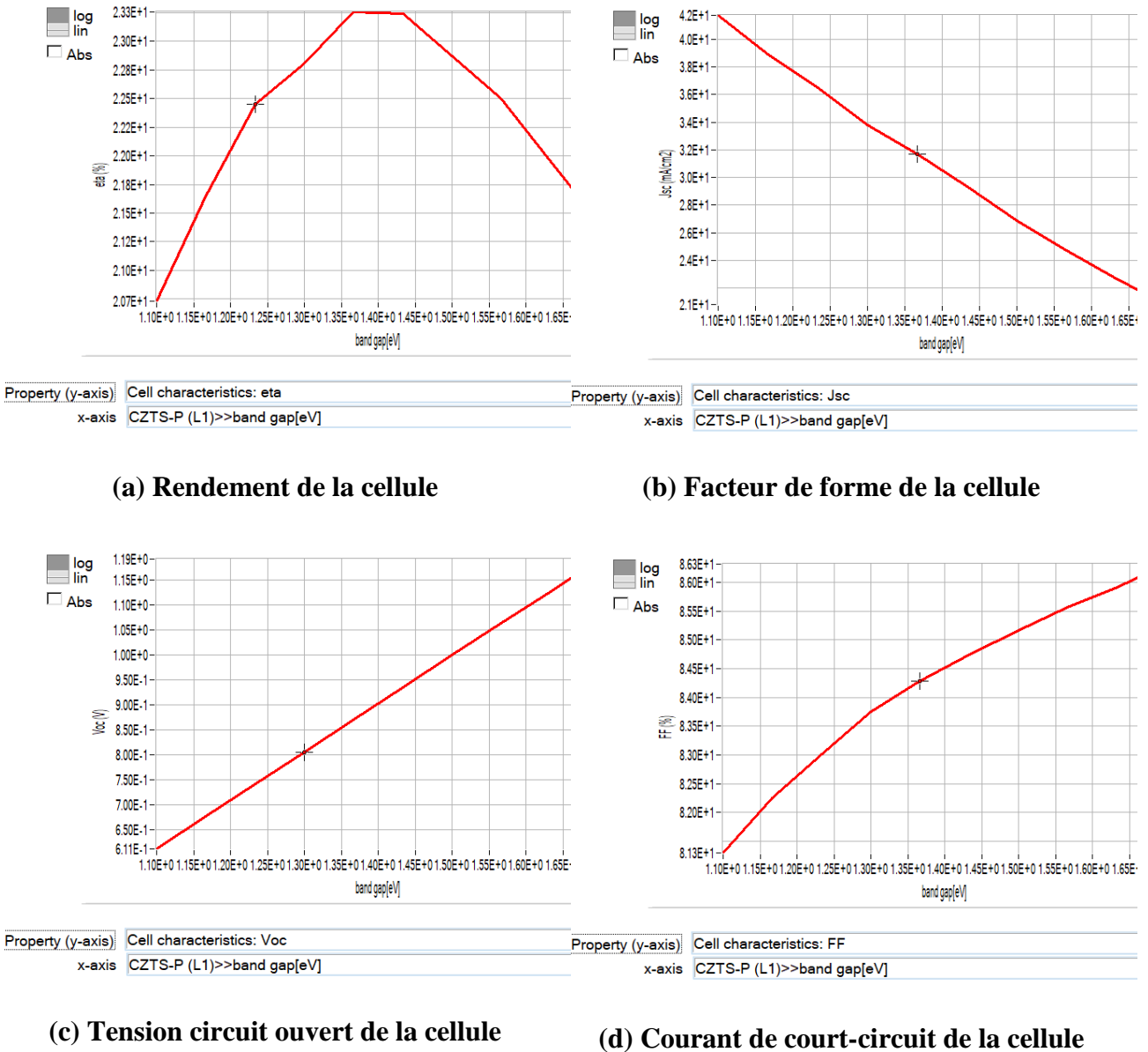
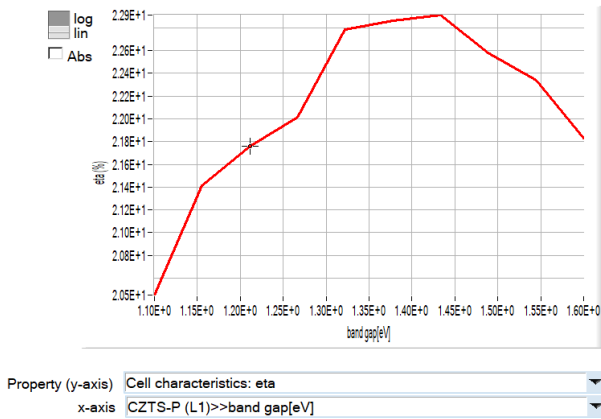


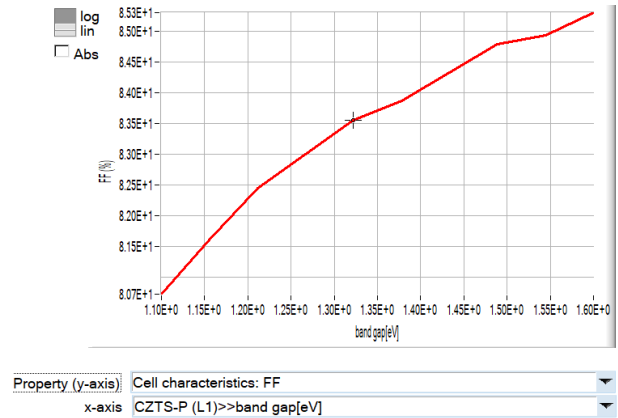
Figure IV.5 : Influence de la variation de l'énergie de gap sur les performances de la cellule CZTS/CdS/i-ZnO

a- le rendement ( $\eta$ ), b- le facteur de forme(FF), c-tension circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), et d- le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ )

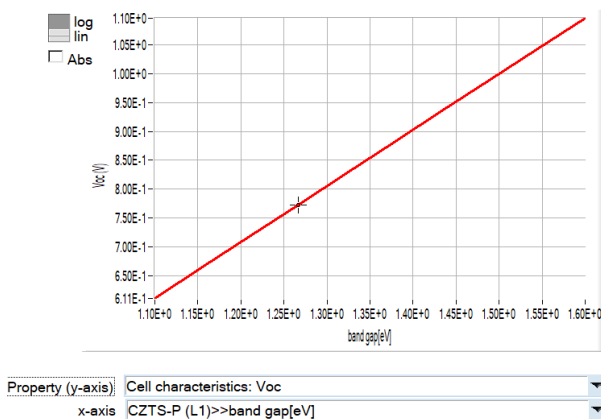
**b- Cellule CZTS/ZnS/i-ZnO**



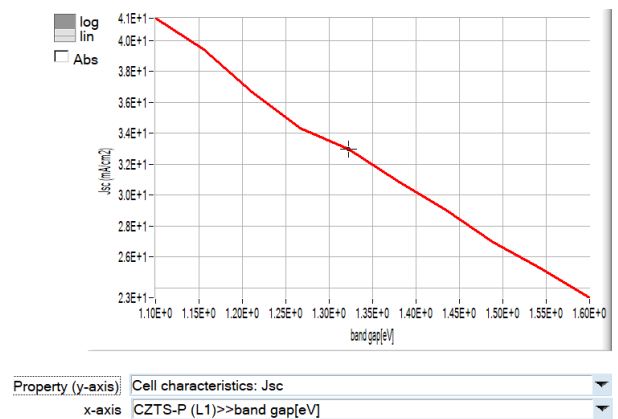
**(a) Rendement de la cellule**



**(b) Facteur de forme de la cellule**



**(c) Tension circuit ouvert de la cellule**



**(d) Courant de court-circuit de la cellule**

**Figure IV.6 : Influence de la variation de l'énergie de gap sur les performances de la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO**

**a- le rendement ( $\eta$ ), b- le facteur de forme(FF), c-tension circuit ouvert (Voc), et d- le courant de court-circuit (Jsc)**

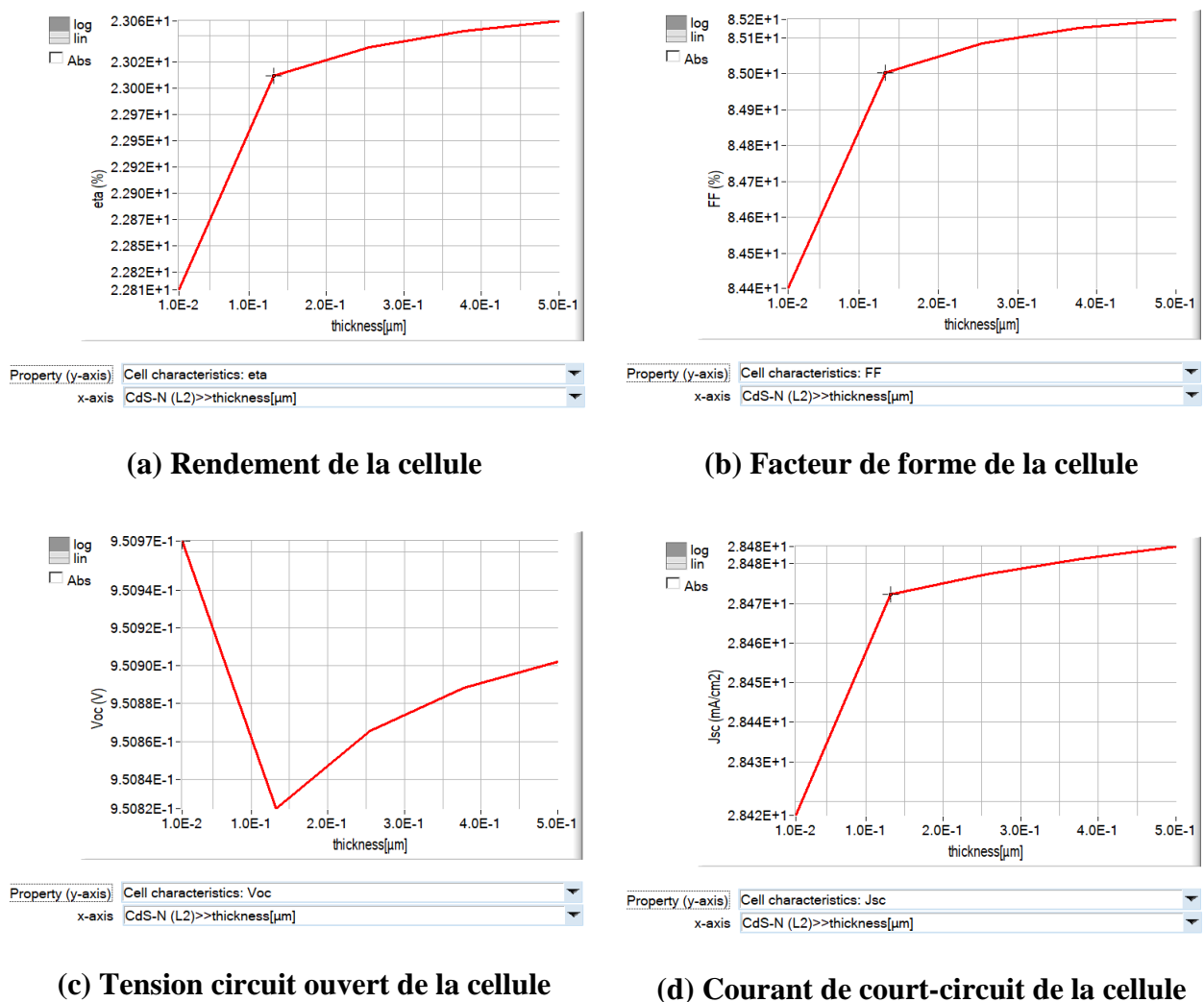
Nous pouvons remarquer que la tension Voc croît substantiellement avec l'augmentation du gap alors que le courant JSC décroît de façon linéaire. L'augmentation du Voc revient à l'accroissement du champ électrique généré au niveau de la jonction CZTS/CdS dû à l'élargissement du gap. Cette augmentation du champ électrique est favorable à la collecte des porteurs photo-générés, ce qui se traduit par la diminution du taux de recombinaison. Le rendement  $\eta$  augmente jusqu'à un gap de 1.35 eV puis diminue au-delà de cette valeur, avec une valeur optimale de 22.9% pour une énergie de gap  $E_g = 1.35\text{eV}$ . Cela est dû au fait que les absorbeurs à gap large n'absorbent

pas les photons à grandes longueurs d'onde, ce qui implique une faible quantité de paires électrons-trous photo-générés, donc une faible quantité de porteurs libres, ce qui réduit les valeurs du  $J_{sc}$ .

**IV.5.4. EFFET DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE TAMPON**

Dans cette partie de la simulation, nous étudions l'influence de l'épaisseur de la couche tampon sur les performances de d'une cellule solaire à base de CZTS. L'épaisseur des différentes couches tampons est variée de 10 à 500 nm.

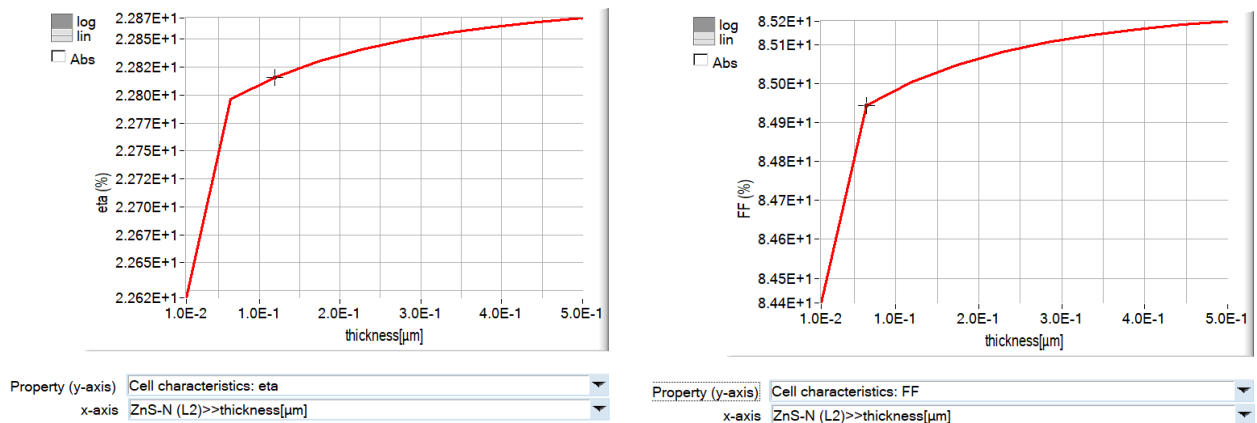
**a- Cellule CZTS/CdS/i-ZnO**



**Figure IV.7 : Influence de la variation de l'épaisseur de la couche tampon sur les performances de la cellule CZTS/CdS/i-ZnO**

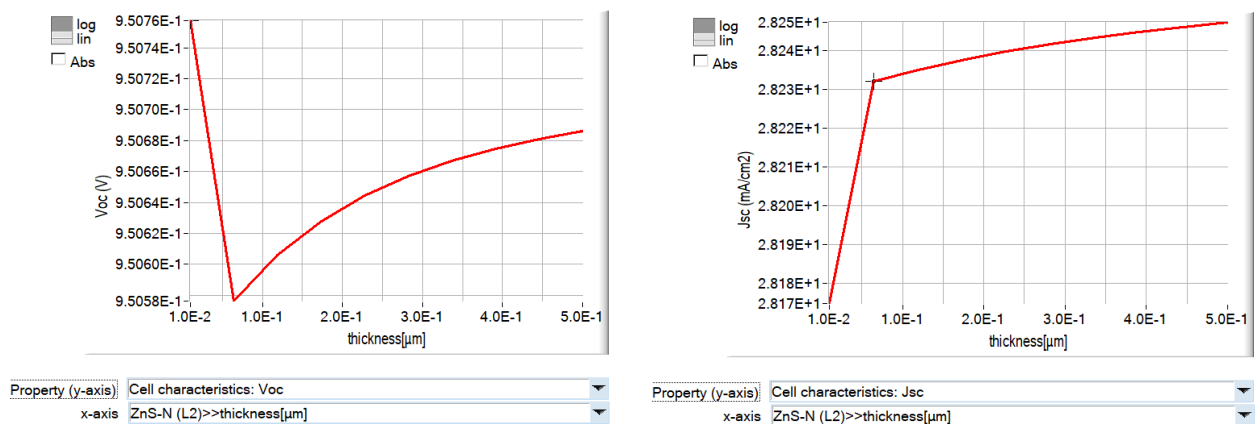
**a- le rendement ( $\eta$ ), b- le facteur de forme(FF), c-tension circuit ouvert (Voc), et d- le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ )**

**b- Cellule CZTS/ZnS/i-ZnO**



**(a) Rendement de la cellule**

**(b) Facteur de forme de la cellule**



**(c) Tension circuit ouvert de la cellule**

**(d) Courant de court-circuit de la cellule**

**Figure IV.8 : Influence de la variation de l'épaisseur de la couche tampon sur les performances de la cellule CZTS/ZnS/i-ZnO**

**a- le rendement ( $\eta$ ), b- le facteur de forme(FF), c-tension circuit ouvert (Voc), et d- le courant de court-circuit (Jsc)**

L'analyse des courbes de rendement, de facteur de forme, de tension circuit ouvert et de courant de court-circuit indique que si l'épaisseur de la couche tampon augmente les performances de la cellule varient lentement et deviennent non significatif par rapport aux variations selon l'épaisseur. L'épaisseur entre 10 et 150 nm donne des valeurs intéressantes.

---



---

**IV.6.RECAPITULATIF DES PERFORMANCES DES DEUX CELLULES CZTS**

L'objectif principal de ce projet était le développement de systèmes photovoltaïques à couches minces à base de CZTS avec des propriétés appropriées pour leur application dans des cellules solaires à haut rendement.

	rendement (%)	Facteur de Forme (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)
<b>CZTS/CdS/i-ZnO</b>	24	85.5	29	0.96
<b>CZTS/ZnS/i-ZnO</b>	23.6	84.8	28.4	0.95

**Tableau IV.2 Récapitulatif des performances des deux cellules CZTS**

Afin d'obtenir ces résultats, les meilleures valeurs optimales possibles que nous avons utilisées sont une épaisseur de couche absorbante de 2000 nm, une épaisseur de couche tampon de 80 nm, une densité de porteurs absorbants de  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . En simulant tous les paramètres, nous avons constaté que la cellule solaire avec CdS a le rendement le plus élevé (rendement = 24 %, FF = 85.5 %, J<sub>sc</sub> = 29 mA/cm<sup>2</sup> et V<sub>oc</sub> = 0,96 V) en comparaison avec une cellule CZTS avec une couche tampon ZnS. Il faut noter que ces deux cellules possèdent des performances très proches (Tableau IV.2).

**IV.7.CONCLUSION**

Ce chapitre est consacré à l'étude et la simulation d'une cellule solaire à base de CZTS, l'étude se fait en simulant la structure avec deux différents matériaux pour la couche tampon le CdS et le Zns. Une fois les paramètres de simulation collecter après la recherche bibliographique, nous avons simulé les deux structures de cellules solaire CZTS en utilisons le logiciel SCAPS.

Nous avons pour cela étudié l'influence de l'épaisseur, de la densité de dopage NA et de l'énergie de gap de la couche absorbante CZTS ensuite nous avons étudié les performances des cellules avec la variation de l'épaisseur de la couche tampon. Nous avons constaté un rendement allons de 23 à 24 % pour la cellule avec une couche tampon ZnS et Cds respectivement. Les résultats obtenus permettent de sélectionner les paramètres les plus optimisé. Une épaisseur de la couche absorbante de 2000nm, avec un dopage de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , et une énergie de gap de 1.35 eV. Les résultats obtenus démontrent l'efficacité des deux cellules et leurs performances très proches, ce qui conduit à dire que seul le coût et la disponibilité des matériaux sont les critères de sélection pour l'élaboration de la cellule.

---

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV**

---

- [1] W. HENNI, W. RAHAL, D. RACHED, H. M. YSSAAD, Compréhension Des Phénomènes Electriques Permettant L'optimisation De La Couche Active Des Cellules Solaires Czts. Communication science et technologie, ENPO – Maurice AUDIN ASJP/EISSN 2773-3483. 2021.
- [2] Simulation programme SCAPS-1D for thin film solar cells developed at ELIS, University of Gent, <https://scaps.elis.ugent.be/>.
- [3] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells", Thin Solid Films, 361-362, 527-532 (2000).
- [4] Abdellah Benami, Effect of CZTS Parameters on Photovoltaic Solar Cell from Numerical Simulation, Journal of Energy and Power Engineering 13 (2019) 32-36 doi: 10.17265/1934-8975/2019.01.003
- [5] BOUDJERAD Fatiha, Amélioration du Rendement Énergétique de Cellules Photovoltaïques en Couches Minces à base de CZTS, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.
- [6] S. Yasin, Z. Abu Waar and T. Al Zoubi, Development of high efficiency CZTS solar cell through buffer layer parameters optimization using SCAPS-1D, Materials Today: Proceedings, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.064>
- [7] S. Fadili, B. Hartiti, Z. El khalidi, A. Kotbi, A. Ridah and P. Thevenin, NUMERICAL SIMULATION OF SOLAR CELLS BESED CZTS BUFFER LAYER (ZnO1-XSX) USING SCAPS-1D SOFTWARE, Journal of Fundamental and Applied Sciences, ISSN 1112-9867, 2017.
- [8] Saeed Mahmud Ullah, Simulation of CZTS thin film solar cell for different buffer layers varying different electrical parameters for high efficiency performance, Dept. of Electrical & Electronic Engineering, University of Dhaka, 2014.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

---

CZTS est l'abréviation de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , c'est-à-dire qu'il s'agit d'un semi-conducteur composé de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre, qui sont dans chaque cas pour le moment des éléments suffisamment abondants, aucun d'entre eux n'étant nocif pour l'environnement dans les quantités utilisées. Bien qu'il s'agisse d'un matériau relativement nouveau, des résultats prometteurs indiquent déjà que le CZTS pourrait être utilisé comme matériau d'absorption des cellules solaires.

Les cellules solaires CZTS (Copper Zinc Tin Sulfide) utilisent un absorbeur fait de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et de sélénium, de formule  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ . Il n'y a donc ni élément rare ni élément toxique. L'ajout d'un autre semi-conducteur dopé n'est bien sûr nécessaire pour former une hétérojonction.

L'objectif principal de ce projet est l'étude et la simulation d'une cellule solaire à couches minces à base de CZTS avec des propriétés appropriées pour leur application dans des panneaux photovoltaïques à haut rendement.

Ce mémoire est divisé en quatre parties. Chaque partie est consacré à l'étude d'une facette de la cellule solaire et ainsi mieux comprendre le principe et le fonctionnement d'une cellule solaire à base de CZTS. Les premiers chapitres donnent un aperçu général sur le rayonnement solaire et l'effet photovoltaïques sans oublier le principe des cellules solaires et des semi-conducteurs à base de silicium. Le troisième chapitre étudie principalement la cellule CZTS. La partie simulation est analysée dans le dernier chapitre où nous pouvons voir les différents effets lors de la variation de l'épaisseur, l'énergie de gap ou de la concentration de dopage.

Dans le travail de simulation réalisé, nous nous sommes intéressés aux cellules solaires à base de CZTS. Nous avons étudié l'influence de l'absorbeur CZTS par le logiciel SCAPS, sur la performance de la cellule  $\text{ZnO}/(\text{CdS} \text{ ou } \text{ZnS})/\text{CZTS}$  étudiée. A cet effet, nous avons simulé les paramètres de sortie de la cellule solaire en essayant de trouver les paramètres optimaux.

Nous avons dans ce but étudié l'effet de l'énergie du gap, de la densité de dopage et de l'épaisseur de l'absorbeur sur la caractéristique I-V de la cellule. Cette étude nous a permis d'obtenir un rendement moyen de 23.5% pour une énergie de gap de 1.35eV, une épaisseur de 2 $\mu\text{m}$ , et une densité de dopage de  $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Une étude comparative des matériaux utilisés pour les couches minces à base de Kesterite (CZTS) a été systématiquement analysée et les performances des cellules pour différentes couches tampons ont été étudiées à l'aide du logiciel de simulation SCAPS. L'épaisseur optimale pour l'absorbeur et la couche tampon s'est avérée être respectivement de 2000 nm et 80 nm. Donnons un résultat de 23 à 24 % pour la cellule avec une couche tampon ZnS et CdS respectivement.