

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE Technologie
DEPARTEMENT Electronique
N° :



FILIÈRE : Electronique
OPTION : Microelectronique

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

MADANI Hossem et SOLTANI souhib

THÈME

Etude comparative entre différentes structures
de cellules solaires à hétérojonction

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. BOURAS Mounir	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Président
Dr. HADJAB Moufdi	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Dr. BOUDOUR Samah	UDCMA-CRTI-Sétif	Co-Rapporteur
Dr. BENNACER Hamza	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020 /2021



A mes très chers parents.

A mes très chers frères et sœurs.

A tous mes amis.

Je dédie ce mémoire.

Hossem

Remerciement

Je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et témoigner ma profonde gratitude à *Dr. Moufdi HADJAB*, Maître de conférences (B) à l'université de M'sila, qui m'a honoré de son encadrement et qui a accepté la lourde tâche de promoteur. Je lui exprime également ma profonde reconnaissance pour son dévouement d'avoir bien voulu me faire profiter pleinement de ses compétences scientifiques et encore de ses idées par les quelles il m'a orienté pour l'accomplissement de ce travail.

Je tiens également à remercier *Dr. BOURAS Mounir*, Maître de conférences à l'université de M'sila qui m'a fait l'honneur d'être le président du jury de mémoire. J'adresse aussi mes vifs remerciements à *Dr. BENNACER Hamza*, Maître de conférences A, qui m'a fait l'honneur d'être les examinateurs de ce travail.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, nous aimerions leur dire merci.

Dédicace	i
Remerciements	ii
Sommaire	iii
Liste des Symboles et Abréviations	vi
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1
Chapitre I. Les cellules photovoltaïques	
I.1. Introduction	5
I.2. Cellule photovoltaïque	5
I.3. Le principe de fonctionnement	5
I.4. Les différents types de cellules photovoltaïques	6
I.4.1. Les cellules de 1 ^{ère} génération : Silicium cristallin	6
I.4.1.1. Les cellules en silicium monocristallin	7
I.4.1.2. Les cellules en silicium polycristallin	8
I.4.2. Les cellules de 2 ^{ème} génération : CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin	8
I.4.2.1. Avantages	9
I.4.2.2. Inconvénients	10
I.4.3. Les cellules de 3 ^{ème} génération	10
I.4.3.1 Cellules Photovoltaïques multi jonctions	11
I.4.3.2 Cellules photovoltaïques organiques	12
I.4.3.2.1 Les cellules de type Schottky	13
I.4.3.2.2 Les cellules hétérojonction de type bicouche	13
I.4.3.2.3 Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés	13
I.5. Les caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque	14
I.5.1 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	14
I.5.1.1 Cellule solaire idéale	14
I.5.1.2 Modèle réel d'une cellule photovoltaïque	15
I.5.1.3 Courant de court-circuit I_{sc}	16
I.5.1.4 Tension de circuit ouvert V_{oc}	16
I.5.1.5 Puissance maximale P_m	16
I.5.1.6 Le facteur de forme (FF)	17
I.5.1.7 Le rendement de conversion	18
I.6. Structure des panneaux photovoltaïques	18
I.6.1 Une série de cellules photo voltaïques (sous module ou branche)	18
I.6.2 Module (panneau) photovoltaïque	19
I.7. String et champ photovoltaïque	19
I.8. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque	22
I.8.1 Avantages	22
I.8.2 Inconvénients	22
I.9. Conclusion	23
I.10. Références du Chapitre I	24

Chapitre II. Le matériau CZTS pour la réalisation des cellules photovoltaïques

II.1.	Introduction	27
II.2.	Les matériaux absorbeur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	27
II.3.	Les cellules solaires à base de CZTS	28
II.3.1	Substrat	29
II.3.2	Le contact métallique arrière	30
II.3.3	La couche tampon	31
II.3.4	La couche d'oxyde transparent conducteur (window layer)	32
II.4.	Propriétés du CZTS	33
II.4.1	Structure cristalline	33
II.4.2	Propriétés électriques	35
II.4.3	Propriétés optiques	36
II.5.	Le diagramme de phase	37
II.6.	Défauts ponctuels dans le CZTS	39
II.7.	Évolution de rendement des cellules solaires à base du CZTS	39
II.8.	Méthodes de préparation de couches minces de CZTS	41
II.8.1.	Les techniques sous vide	41
II.8.2.	Les techniques de dépôts par immersion	41
II.8.2.1	Electrodéposition	41
II.8.3	Les méthodes de dépôts non électrolytiques	41
II.8.4	La technique du spray pyrolyse	42
II.8.5	La synthèse et le dépôt pate	42
II.8.6	Le dépôt d'encre à base de nanoparticules	42
II.8.7	La technique sol gel	42
II.8.8	Pulvérisation cathodique (Sputtering)	43
II.9.	Avantages et inconvénients d'une cellule CZTS	43
II.9.1	Avantages	43
II.9.2	Inconvénient	43
II.10.	Conclusion	43
II.11.	Références du Chapitre II	44

Chapitre III. Le matériau CZTS pour la réalisation des cellules photovoltaïques

III.1.	Introduction	46
III.2.	Présentation du simulateur AMPS-1D	46
III.2.1	Fonctionnalité de simulateur wxAMPS-1D	46
III.2.1.1.	Interface	46
III.3.	Structure de la cellule étudiée	48
III.4.	Résultats de simulation et discussion	49
III 4.1	Diagrammes énergétiques	51
III.4.2	Effet de température	52
III.5.3	Effets de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS	54
III.5.4	Effets de dopage de la couche absorbante N_A	55
III.5.5	Effets de l'épaisseur de la couche tampon CdS	55
III.5.6	Effets de dopage de la couche tampon N_d	58
III.5.7	Effet de la largeur de la bande interdite 'gap' de la couche absorbante CZTS	60
III.5.8	calcul de l'efficacité quantique externe EQE	61

III.5.9 caractéristiques J-V	63
III.5.10 Caractéristiques P-V	64
III.6. Conclusion	67
III.7. Références du chapitre III	68
Conclusion générale	69

Liste des symboles et des abréviations

J	La densité de courant	mA/cm ²
V	Le voltage	Volt
QE	Le rendement quantique (Réponse spectrale)	%
Λ	La longueur d'onde de la lumière absorbée par la pile solaire	μm
J _{CC}	La densité de courant de court-circuit	mA/cm ²
V _{CO}	La tension de circuit ouvert	volt
FF	Le facteur de forme	%
E	Energie	eV
η	Le rendement de conversion photovoltaïque	%
I _{ph}	Le photo-courant	mA
EF	L'énergie de Fermi	eV
T	Température absolue	°K
E _c	Energie du bas de la bande de conduction	J ou eV
E _v	Energie du haut de la bande de valence	J ou eV
R _{sh}	La résistance parallèle (shunt)	Ω
R _s	La résistance série	Ω
AM 1.5	Spectre de la lumière solaire	/
N _c	La densité d'états équivalente dans la BC, ramenée en E _c	cm ⁻³
N _v	La densité d'états équivalente dans la BV, ramenée en E _v	cm ⁻³
P _{max}	la puissance maximale fournie par la cellule	Watt/cm ²
U _n et U _p	les taux nets de recombinaison des électrons et des trous respectivement.	cm ⁻³ s ⁻¹
E _g	L'énergie de bande interdite	eV
N _d	Dopage de l'absorbeur CZTS	cm ⁻³
N _a	Dopage de la couche tampon CdS.	cm ⁻³
ZnO	Oxyde de Zinc	
CdS	Sulfure de Cadmium	
Mo	Molybdénium	
Al	Aluminium	
AMPS-1D	Analysis of Microelectronic and Photonic Structures-One Dimensional	
CZTS	Soufre d'étain de zinc de cuivre	
TiO ₂	Dioxyde de titane	

Figure I.1	Cellule solaire monocristalline	05
Figure I.2	Le principe de la cellule photovoltaïque	06
Figure I.3	Etape de fabrication des cellules	07
Figure I.4	Cellules en silicium monocritallin	07
Figure I.5	Cellules en silicium polycristallin	08
Figure I.6	modules verre-verre au Telluride de Cadmium, efficacité de 9 à 11%.	09
Figure I.7	Façade en CIGS au Pays de Galles, efficacité de 8.5%.	09
Figure I.8	Cellules photovoltaïques multi-jonctions	11
Figure I.9	Cellules photovoltaïques organiques	12
Figure I.10	Diagramme d'une cellule à hétérojonction	13
Figure I.11	Diagramme de bande à l'équilibre pour une hétérojonction : Fenêtre (n) / Absorbeur (p)	13
Figure I.12	Schéma électrique d'une cellule solaire idéale	14
Figure I.13	Schéma électrique réel d'une cellule photovoltaïque	15
Figure I.14	Caractéristiques courant tension.	17
Figure I.15	Les courbes $I = f(V)$.	17
Figure I.16	Module constitué de Ncs cellules connectées en séries.	19
Figure I.17	Module constitué de Nssm sous modules montés en séries.	19
Figure I.18	champ photovoltaïque composé de Nst strings en parallèle	20
Figure I.19	Caractéristique $I(V)$ et $P(V)$ pour N_s module(s) en série.	20
Figure I.20	Caractéristiques relatives aux modules en parallèle	21
Figure I.21	Caractéristique IV et PV d'une connexion mixte série et parallèle	21
Figure II.1	Le coût et l'abondance des éléments Cu, Zn, Sn et S	27
Figure II.2	Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de Cu_2ZnSnS_4	29
Figure II.3	Évolution du nombre d'articles publiés sur Cu_2ZnSnS_4 pour la période 2010-2019 (base de données : Web of sciences)	29
Figure II.4	Substrat céramique en nitrure de silicium pour l'électronique	30
Figure II.5	Empilement standard d'une cellule à base de (CZTS)	31
Figure II.6	Figure II.6. (a) Structure schématique des cellules solaires CZTSe avec une section transversal de dispositif (b) SEM image de la cellule avec la couche absorbante CZTSe, les couches tampons CdS/ZnS et le contact avant i-ZnO/ITO	32
Figure II.7	Diagramme d'une cellule à base de (CZTS)	33
Figure II.8	Familles de semi-conducteurs binaire et ternaire dont le CZTS est issu	33
Figure II.9	Représentation des structures cristallines de Cu_2ZnSnS_4 de type (a) Kesterite et (b) Stannite	34

Figure II.10	Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS	37
Figure II.11	Diagramme de phases 1 du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	38
Figure II.12	Diagramme de phases 2 du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	38
Figure II.13	Graphique représentant les meilleurs rendements de cellules en fonction de leurs compositions en cations métalliques	39
Figure II.14	Évolution de l'efficacité maximale des cellules PVs à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ au cours de la période 1996-2018	40
Figure III.1	L'interface d'accueil de l'AMPS-1D	47
Figure III.2	La fenêtre des conditions environnementale	47
Figure III.3	L'interface des paramètres électriques d'entrée	48
Figure III.4	Schéma simplifié de la cellule en couches minces à base de CZTS	49
Figure III.5	Diagramme énergétique des deux cellules solaires en couches minces	51
Figure III.6	Les performances simulées ; η , FF, J_{sc} , Voc, des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et $\text{TiO}_2/\text{CdS/CZTS}$ en fonction des variations de la température	53
Figure III .7	Les performances simulées ; η , FF, J_{sc} et Voc, des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et $\text{TiO}_2/\text{CdS/CZTS}$ en fonction des variations de l'épaisseur de la couche absorbante W (CZTS) sous illumination.	54
Figure III .8	Les performances simulées ; (a, b) η et FF, (c, d) J_{sc} et Voc, des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et $\text{TiO}_2/\text{CdS/CZTS}$ en fonction des variations de dopage de la couche absorbante NA (CZTS).	56
Figure III .9	Les performances simulées; η et FF, J_{sc} et Voc, des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et $\text{TiO}_2/\text{CdS/CZTS}$ en fonction des variations de l'épaisseur de la couche CdS	57
Figure III .10	Les performances simulées; (a, b) η et FF, (c, d) J_{sc} et Voc, des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et $\text{TiO}_2/\text{CdS/CZTS}$ CIGS en fonction des variations de dopage de la couche tampon Nd	59
Figure III .11	Les performances simulées; (a, b) η et FF, (c, d) J_{sc} et Voc, des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et $\text{TiO}_2/\text{CdS/CZTS}$ CIGS en fonction des variations la largeur de la bande interdite ' gap' de la couche absorbante CZTS	60
Figure III .12	Spectre de l'efficacité quantique externe des deux types de cellules solaires en fonction des longueurs d'ondes pour différentes épaisseurs de la couche absorbante W (CZTS) sous illumination	62

Figure III .13	Caractéristiques courant tension pour différentes épaisseurs de la couche CZT.	64
Figure III .14	Représentation de la puissance délivrée par la cellule en fonction de la tension pour différentes largeurs de la bande interdite de CZTS	65
Figure III .15	leur caractéristique J-V et P-V de cellule à base de CZTS	66
Figure III .16	Comparaison des deux cellules	66

Tableau I.1	Comparaison entre les cellules monocristallin et les cellules polycristallin	08
Tableau I.2	Carte d'identité pour Cellules Photovoltaïques multi-jonctions	11
Tableau I.3	Carte d'identité pour cellules photovoltaïques organiques	12
Tableau I.4	Différentes valeurs de rendement pour différentes cellules	18
Tableau II. 1	Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S	27
Tableau II. 2	Le positionnement du constituant de l'atome le composé CZTS	34
Tableau II. 3	Les propriétés électriques de CZTS	35
Tableau II. 4	les energie de gap de CZTS	36
Tableau III. 1	Les paramètres physiques d'entrée pour les matériaux des couches ZnO, CdS, CZTS et TiO ₂	50
Tableau III. 2	Les performances des cellules pour T=300 K	53
Tableau III. 3	Les performances des cellules pour les valeurs optimales de l'épaisseur de CZTS	55
Tableau III. 4	Les performances des cellules pour les valeurs optimales du dopage N _A .	56
Tableau III. 5	Les performances des cellules pour les valeurs optimales de l'épaisseur de CdS.	58
Tableau III. 6	Les performances des cellules pour les valeurs optimales du dopage N _d .	59
Tableau III. 7	Les performances des cellules pour E _g =1.6 eV.	61

Introduction générale

De nos jours, l'énergie est quelque chose d'indispensable à notre quotidien car elle est l'étincelle qui permet d'accomplir toute activité humaine. Elle est aussi un facteur de développement et le pilier de l'économie. Actuellement, environ 80% d'énergie utilisée dans le monde est de sources limitées et épuisables tels que les gisements de combustible fossile (pétrole, gaz et charbon). Aujourd'hui la situation énergétique mondiale est devenue préoccupante sous l'effet de la croissance économique et la croissance démographique, d'une autre part les demandes énergétiques du monde s'élèvent continuellement.

C'est pourquoi, il est impératif de trouver un autre moyen pour prendre la relève et diversifier le bouquet énergétique. Une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique et l'humanité est le développement d'une autre forme d'énergie dite "énergie renouvelable". Le principal avantage de ces énergies renouvelables est qu'elles sont quasi illimitées et permanentes, en plus elles ne sont pas nocifs aux humains et n'ont pas l'effet polluant car c'est des sources naturelles, ce qui réduit l'émission de dioxyde de carbone (CO₂). La seconde génération développe des cellules en couches minces, au pouvoir d'absorption important, qui nécessite moins de matériau (quelques μm d'épaisseur) que les cellules au silicium (environ 0,2mm). A cet effet, la recherche de nouvelles sources est devenue un sujet capital dans le but de passer des énergies de stocks à des énergies renouvelables dans de nombreux domaines. D'abord dans la production d'énergie nucléaire, ensuite dans le domaine des sources d'énergie telles que la production d'électricité par le vent "l'éolien" ou la transformation d'énergie solaire "le photovoltaïque".

Au sein de la filière solaire, l'énergie photovoltaïque se différencie de l'énergie solaire thermodynamique, car elle produit directement de l'électricité et ne nécessite pas un ensoleillement direct. Cependant cette technologie est largement dominée par le silicium qui souffre toujours d'un faible rendement et d'un coût relativement cher. L'originalité de l'énergie photovoltaïque telle qu'on l'entend ici est de transformer directement l'énergie solaire en électricité. Le module photovoltaïque est constitué de cellules photovoltaïques associées en série ou en parallèle pour les installations solaires. Plusieurs filières se sont développées : la première génération s'est basée sur les cellules à base de silicium, les rendements maximum en laboratoire sont de 20% pour les cellules à base de silicium poly-cristallin et 25% pour les cellules à base de silicium monocristallin et offrent de nombreux autres avantages. Elles peuvent être déposées sur des substrats. Le Cuivre, le Zinc, l'étain, le soufre et le sélénium forment ensemble des matériaux semi-conducteurs de choix, puisqu'ils sont faits d'éléments courants et non toxiques. Le CZTS possède des propriétés optiques et électroniques similaires à celles de CIGS, tout en ayant l'avantage d'être composé d'éléments abondants, par ailleurs les constituants de base de CZTS

seraient moins coûteux que ceux de la filière CIGS.

Notre travail aborde l'étude des caractéristiques électriques de la cellule solaire en couches minces à base de CZTS. La structure hétérojonction ($\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$) et ($\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$) est constituée par le composé CZTS de type p, qui représente l'absorbeur de la cellule (c'est à dire la zone où les paires électrons-trous sont générées sous illumination). Une jonction PN est formée entre la couche absorbante CZTS de type p et la couche tampon CdS de type n. Le ZnO et Le TiO_2 est appelé couche fenêtre, car elle doit autoriser le passage du rayonnement dans la cellule solaire. La simulation de la cellule solaire sera faite par un logiciel de simulation numérique : wxAMPS-1D.

.La présentation de cette étude a été répartie en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on fait appel aux notions générales sur les cellules photovoltaïques. Le second chapitre présentera les propriétés des couches minces CZTS, leurs différentes propriétés optiques et électriques, Les résultats de simulation seront présentés et discutés en détail dans le troisième chapitre.

CHAPITRE I.

Les cellules photovoltaïques

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons une vue d'ensemble sur les cellules solaires, leur principe de fonctionnement, différents types et propriétés électriques et le Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque et on termine par les avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque

I.2. Cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui est exposé à la lumière (énergie des photons) produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. La tension obtenue est une fonction de la lumière incidente. La cellule photovoltaïque délivre une tension continue.

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) (voir la figure I.1) et plus rarement d'autres semi-conducteurs : sélénure de cuivre et d'indium ($\text{CuIn}(\text{Se})_2$ ou $\text{CuInGa}(\text{Se})_2$), tellure de cadmium (CdTe), etc. Elles se présentent généralement sous la forme de fines plaques d'une dizaine de centimètres de côté, prises en sandwich entre deux contacts métalliques, pour une épaisseur de l'ordre du millimètre. Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée [1].



Figure I.1. Cellule solaire monocristalline en Si.

I.3. Le principe de fonctionnement

Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque est fondé sur les propriétés de semi-conducteurs qui percutés par les photons, mettent en mouvement un flux d'électrons. Les photons sont des particules élémentaires qui transportent l'énergie solaire à 300 000 km/s et qu'Albert Einstein appelait dans les années 1920 les « grains de lumière ». Lorsqu'ils frappent un élément

semi-conducteur comme le silicium, ils arrachent des électrons à ses atomes. Ces électrons se mettent en mouvement, de façon désordonnée, à la recherche d'autres « trous » où se repositionner.

Mais pour qu'il y ait un courant électrique, il faut que ces mouvements d'électrons aillent tous dans le même sens. Pour les y aider, on va associer deux types de silicium. La face exposée au soleil est « dopée » avec des atomes de phosphore qui comportent plus d'électrons que le silicium, l'autre face est dopée avec des atomes de bore qui comportent moins d'électrons. Cette double face devient une sorte de pile : le côté très chargé en électrons devient la borne négative (N), le côté avec moins d'électrons devient la borne positive (P). Entre les deux il se crée un champ électrique.

Quand les photons viennent exciter les électrons, ceux-ci vont migrer vers la zone N grâce au champ électrique, tandis que les « trous » vont vers la zone P. Ils sont récupérés par des contacts électriques déposés à la surface des deux zones avant d'aller dans le circuit extérieur sous forme d'énergie électrique. Un courant continu se crée. Une couche anti-reflet permet d'éviter que trop de photons se perdent en étant réfléchis par la surface. Voir le schéma [2]:

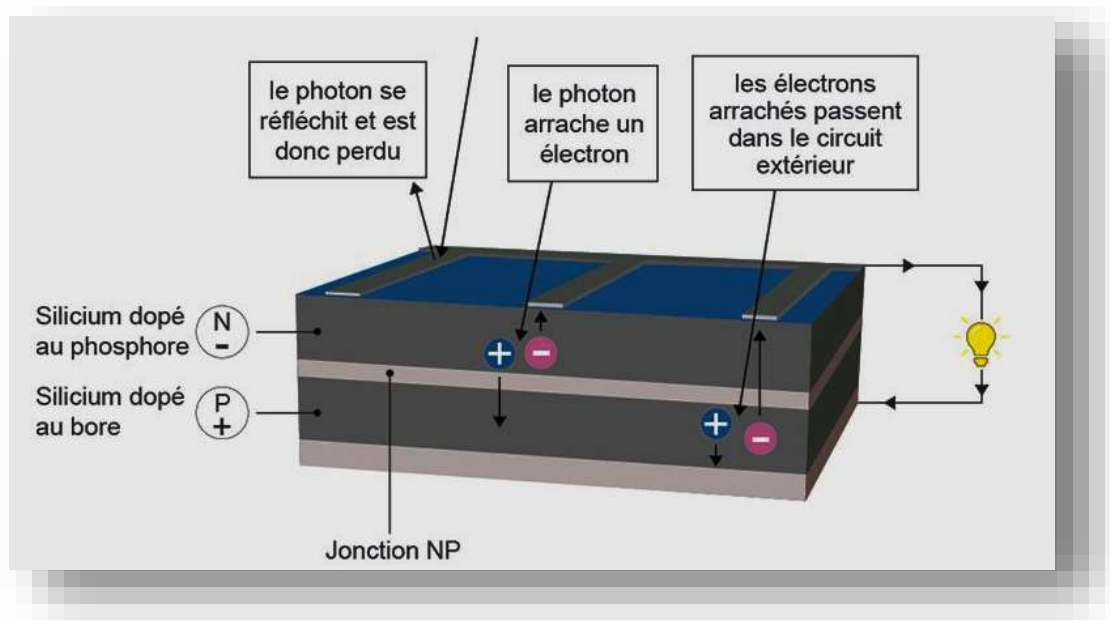


Figure I.2. Le principe de la cellule photovoltaïque

I.4. Les différents types de cellules photovoltaïques

I.4.1. Les cellules de 1^{ère} génération : Silicium cristallin

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction P-N et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Le silicium est fondu puis refroidi afin d'obtenir un cristal qui sera découpé en fines tranches (les wafers) pour

obtenir la cellule photovoltaïque. Cette méthode de production est très énergivore et donc très chère. Elle nécessite par ailleurs un silicium de grande pureté. On différencie les cellules en silicium monocristallin et en silicium polycristallin [3].

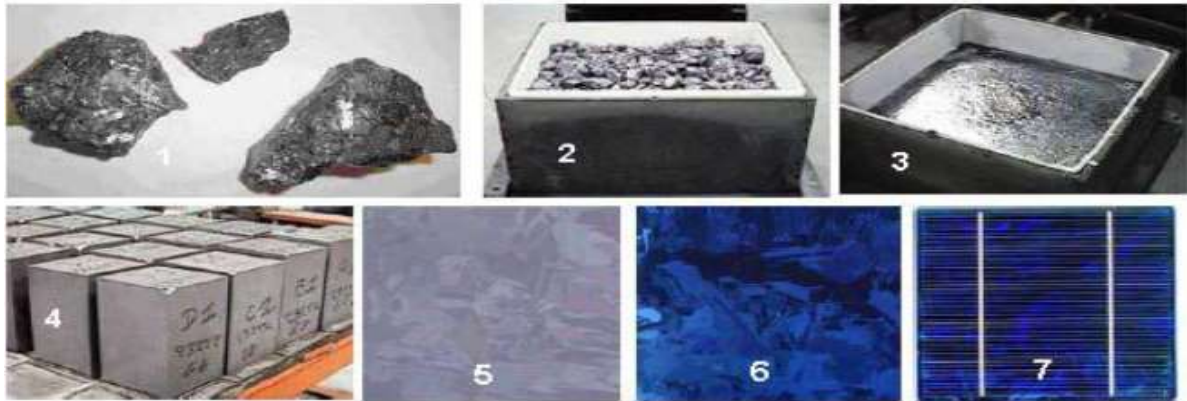


Figure I.3. Etape de fabrication des cellules : (1) minerai de Silicium – (2) raffinage (pour augmenter la pureté) – (3) Silicium en fusion donnant des lingots (4) après solidification – (5) wafer obtenu par sciage du lingot – (6) traitement de surface par procédés physico chimiques et (7) cellule finie avec électrodes.

I.4.1.1. Les cellules en silicium monocritallin

Ce type de cellule photovoltaïque est l'une des plus répandues. Elle est obtenue à partir de silicium monocristallin, appliqué en une tranche simple. Elle permet de composer des panneaux solaires qui vont produire de l'électricité servant à alimenter une habitation ou le réseau public, par exemple [4].

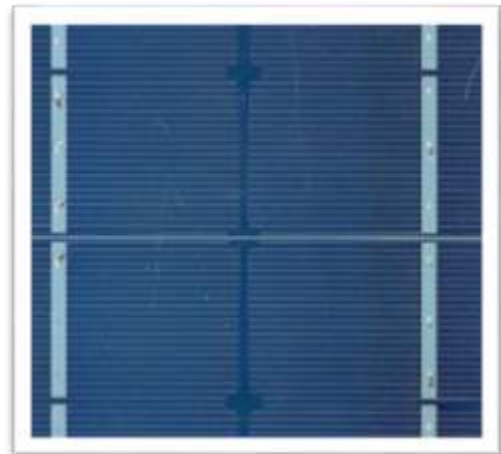


Figure I.4. Cellules en silicium monocritallin

I.4.1.2. Les cellules en silicium polycristallin



L'avantage de ce type de cellules est facilement reconnaissable grâce à ses cristaux bleus, cette cellule photovoltaïque se compose d'une seule tranche de silicium. Elle est de forme carrée. On la trouve souvent dans les installations domestiques, agricoles ou industrielles. [4]

Figure I.5. Cellules en silicium polycristallin

Tableau I. 1. Comparaison entre les cellules monocristallin et les cellules polycristallin [7].

2 types de cellules cristallines	cellules polycristallines	cellules monocristallines
fabrication	refroidissement du silicium en fusion dans creusets à fond plats $\Rightarrow$ des cristaux orientés de manière irrégulière se forment, qui donne l'aspect caractéristique bleuté présentant des motifs dûs aux cristaux.	contrôle strict et progressif du refroidissement du silicium, nécessite une forte surveillance. $\Rightarrow$ obtention de cristaux très purs
rendement	10 à 15% $\Rightarrow$ 110 à 150 Wc/m ² (Wc: watt-crête, puissance max du dispositif)	12 à 19% $\Rightarrow$ 120 à 190 Wc/m ²
avantages	rapport performance/prix	très bon rendement
inconvénients	- coût élevé - rendement plus faible sous éclairciment réduit - les électrons porteurs de charge, générés par la lumière du soleil, sont partiellement perdus dans le volume du silicium à cause de la présence d'impuretés résiduelles	

I.4.2. Les cellules de 2^{ème} génération : CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin

Les couches minces : constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans cette génération, on distingue le silicium amorphe (a-Si), le disélénium de cuivre indium (CIS), le tellure de cadmium (CdTe), entre autres,...

Dans le cas de couches minces, la couche de semi-conducteur est directement déposée sur un substrat (ex : verre, plastique,...).

La production de ce type de cellules est moins coûteuse que celle de 1^{ère} génération puisqu'elles consomment moins de matériaux semi-conducteur et ne nécessitent pas de passer par l'étape de transformation en « wafers ».



Figure I.6. Modules verre-verre au Telluride de Cadmium, efficacité de 9 à 11%.



Figure I.7. Façade en CIGS au Pays de Galles, efficacité de 8.5%.

I.4.2.1. Avantages [5]

- Plus fines, entre 200 et 350 μm .
- Moins coûteuses que la première génération puisqu'elles consomment moins de matériau semi-conducteur.
- Moins polluantes à la fabrication.
- Fonctionnent avec un éclairage faible.

- Moins sensible à l'ombrage et aux élévations de température.
- Possibilité de créer des panneaux souples qui sont plus faciles à installer.

I.4.2.2. Inconvénients [5]

- diminution croissante de la performance de la cellule.
- rendement faible à cause de la difficulté de déplacement de l'énergie dûe à l'organisation des atomes.
- les atomes de silicium ne forment pas toujours des liaisons covalentes, cela perturbe donc les propriétés électroniques du matériau.
- Nécessité d'ajouter des atomes d'hydrogène pour palier à ce manque de liaisons. Les atomes d'hydrogène établissent des liaisons avec les électrons restés libres, et réduisent ainsi le nombre de liaisons pendantes.

Notons que le diséléniure de cuivre qui est au stade de la production industrielle et offre un rendement de 10 à 12% pour les modules commerciaux ne présente pas les problèmes de toxicité du cadmium. Les réductions de coût attendu à moyen terme pour cette technologie sont donc très promoteurs [3].

I.4.3. Les cellules de 3^{ème} génération

La troisième génération vise à passer la limite maximale de rendement des cellules actuelles, qui est d'environ 30% [3].

I.4.3.1 Cellules Photovoltaïques multi jonctions

Les cellules multi-jonction sont composées de différentes couches qui permettent de convertir différentes parties du spectre solaire et ainsi d'obtenir les meilleurs rendements de conversion [6].

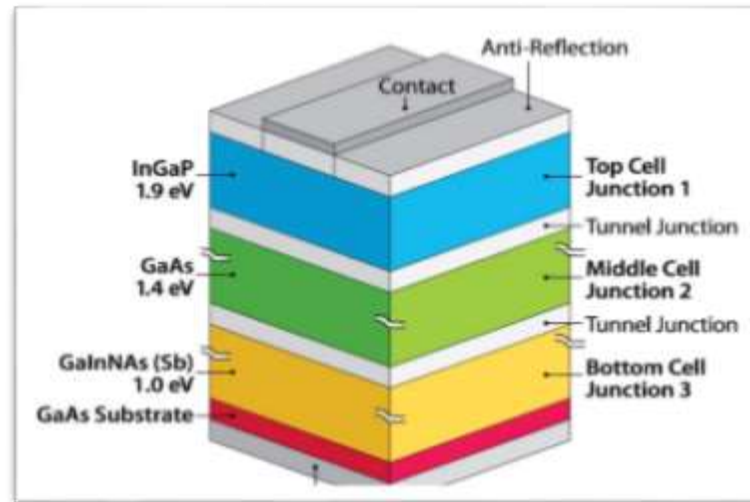


Figure I.8. Cellules photovoltaïques multi-jonctions.

Tableau 2. Carte d'identité pour cellules photovoltaïques multi-jonctions [7]

Caractéristiques	Les cellules multi-jonctions sont composées d'un grand nombre de semi-conducteurs possédant chacun un spectre limité. Si l'on choisit des matériaux qui possèdent des longueurs d'ondes très proches les unes des autres, cela permettra aux cellules d'absorber un spectre plus grand et complet qui permettrait d'obtenir un rendement jusqu'à 50%! Les cellules multi-jonctions vont permettre d'inventer de nouvelles techniques de production d'électricité à travers les panneaux solaires. Un semi-conducteur comme le silicium ne peut produire de l'électricité qu'à partir d'une certaine longueur d'onde de rayon solaire. Grâce aux nouvelles méthodes scientifique on prévoit une exploitation possible des rayons solaires de près de 80% grâce à ces cellules multi-jonctions. Cela constituerait un grand progrès au niveau du rendement des panneaux photovoltaïques de nos jours.
Avantages	<u>Rendement record</u> : environ 40% et maximum 50 %
Inconvénients	- développé pour les applications spatiales, ce type de cellule n'est pas encore commercialisable - nécessitent l'utilisation de métaux rares - leur coût de fabrication est élevé

I.4.3.2 Cellules photovoltaïques organiques

Les cellules photovoltaïques organiques sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques.

Leur développement constitue une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, sans conteste la principale barrière pour cette technologie, mais on espère aussi qu'elles seront plus fines, flexibles, faciles et moins chères à produire, tout en étant résistantes.

Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient en effet du faible coût des semi-conducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le proc [8].

Tableau 3. Carte d'identité pour cellules photovoltaïques organiques [7].

Composition	Le semi-conducteur utilisé est un polymère comme par exemple le polyacétylène.
Histoire	La première cellule photovoltaïque organique a fait son apparition en 1985 et avait un pourcentage d'efficacité d'environ 1 %.
Caractéristiques	• Leur développement constitue une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque. • plus fines, flexibles, faciles et moins chères à produire, tout en étant résistantes • <u>Rendement</u> : 8 % à 10%.
Avantages	• une forte absorption optique • des substrats variés • des techniques de dépose assez simple.
Inconvénients	• la longévité n'est toujours pas maîtrisée.

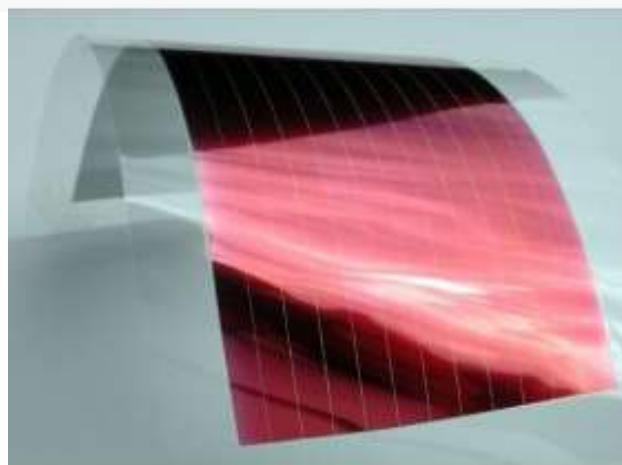


Figure I.9. Cellules photovoltaïques organiques

Les cellules organiques peuvent être de plusieurs types :

I.4.3.2.1 Les cellules de type Schottky

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur.

I.4.3.2.2 Les cellules hétérojonction de type bicouche

Deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n, sont en contact formant une jonction p-n. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

I.4.3.2.3 Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés

Dans ce type de cellule, des semi-conducteurs p et n sont mélangés intimement au sein d'une même couche. La surface de contact entre les semi-conducteurs p et n est multipliée par plusieurs ordres de grandeur par rapport aux cellules bicouches, ce qui permet d'augmenter le nombre d'excitons dissociés [9].

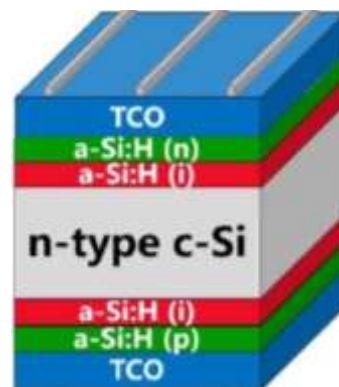


Figure I.10. Diagramme d'une cellule à hétérojonction

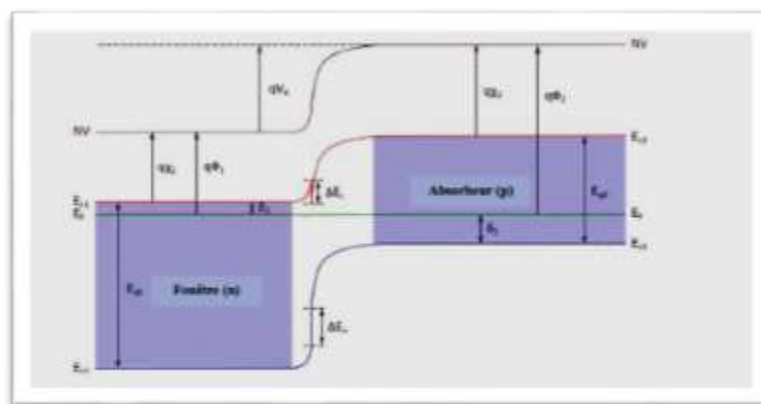


Figure I.11. Diagramme de bande à l'équilibre pour une hétérojonction : Fenêtre (n) / Absorbeur (p)

I.5. Les caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque

Après un rappel de la physique de la cellule PV, cette partie traite de ses caractéristiques électriques principales.

I.5.1 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

I.5.1.1 Cellule solaire idéale

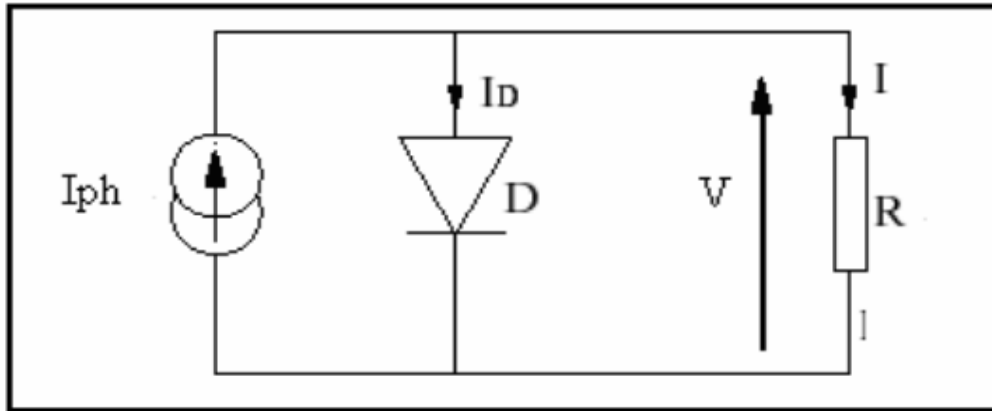


Figure I.12. Schéma électrique d'une cellule solaire idéale

$$I = I_{ph} - I_D \quad \text{Eq. I.1}$$

I_{ph} : photo- courant générée.

I_D : Courant traversant la diode.

Si la caractéristique de la jonction est de la forme : $I = (e^{\frac{qV}{kT}} - 1)$.on peut admettre qu'enprésence de lumière il y a apparition d'un photo -courant supplémentaire, I_{ph} dont le sens est opposeau courant direct.En branchant un circuit extérieur sur la cellule claire, on recueille ce courant. Le courant sous lumière vaut [10]:

$$I = I_{ph} - (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad \text{Eq. I.2}$$

Et la tension V est donnée par :

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

- q : charge de l'électron.
- I_{ph} : photo- courant générée.
- K : la constante de Boltzmann.
- V_T : tension thermique.
- I_s : courant de saturation.
- V_D : tension à la borne de la diode.
- T : température absolue (en kelvin).

I.5.1.2 Modèle réel d'une cellule photovoltaïque

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords... doivent être pris en considération. Le modèle mathématique du générateur photovoltaïque est basé sur le circuit équivalent. Ce circuit est représenté sur la figure (I-11) par un générateur de courant I_{ph} , une diode et deux résistances R_s et R_{sh} .

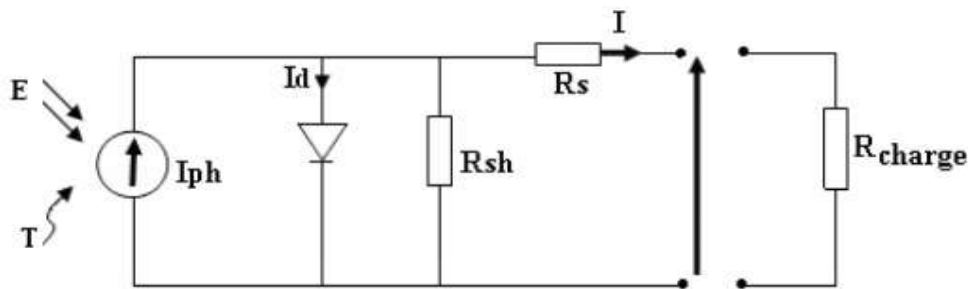


Figure I.13. Schéma électrique réel d'une cellule photovoltaïque

Selon le schéma équivalent d'une cellule solaire dans la figure (I.12), on a [11] :

$$I = I_{ph} - I_D - I_p \quad \text{Eq. I.4}$$

$$I_p = \frac{V_D}{R_{sh}} = \frac{V + I.R_s}{R_{sh}} \quad \text{Eq. I.5}$$

$$I = I_{ph} - \left[\exp\left(\frac{V + I.R_s}{A.V_t} - 1\right) \right] - \frac{V + I.R_s}{R_{sh}} \quad \text{Eq. I.6}$$

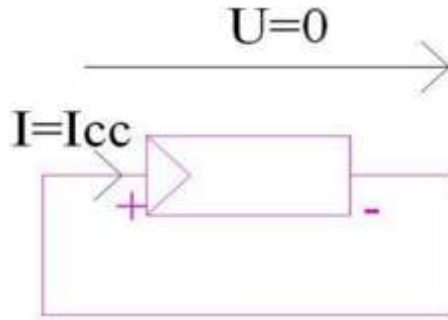
R_s : est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux.

R_{sh} : est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques.

A : Facteur de qualité.

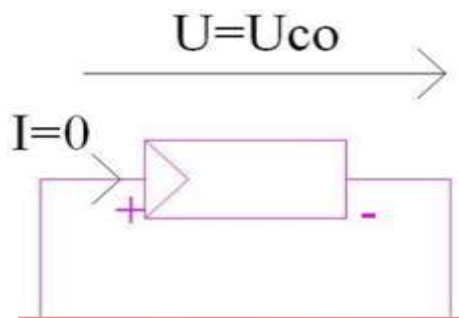
I.5.1.3 Courant de court-circuit I_{sc}

Il s'agit du courant qui traverse la cellule photovoltaïque lorsque celle-ci est court-circuit, c'est-à-dire lorsque le pôle + est relié au pôle - (la tension à ses bornes est alors nulle). La puissance fournie par la cellule $P = U \times I$ est nulle.



I.5.1.4. Tension de circuit ouvert V_{co}

C'est la tension aux bornes de la cellule lorsque celle-ci est en circuit ouvert, c'est-à-dire lorsque le pôle + et le pôle - sont isolés électriquement de tout autre circuit électrique (le courant la traversant est alors nul). Dans ce cas, la puissance fournie par la cellule $P = U \times I'$ est nulle.



I.5.1.5 Puissance maximale P_m

La puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit $V.I$ est maximum. Si V_m et I_m sont la tension et le courant pour lesquels on a ce maximum, la puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de côté V_m et I_m [12]

$$P_m = I_m V_m \quad \text{Eq.I.7}$$

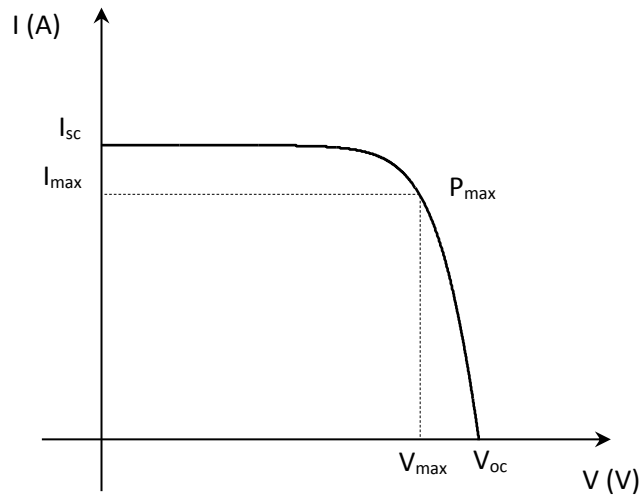


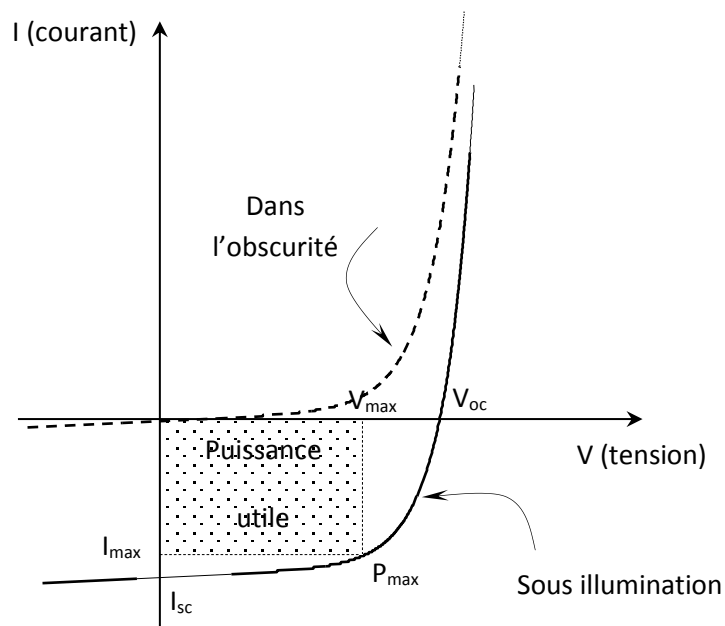
Figure I.14. Caractéristiques courant tension.

I.5.1.6 Le facteur de forme (FF)

Ce paramètre est défini par :

$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Eq.I.8}$$

Le facteur de forme est un paramètre important pour définir la qualité d'une cellule. C'est le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer la cellule et la puissance formée par le rectangle $I_{sc} \times V_{oc}$.

Figure I.15. La courbes $I = f(V)$.

I.5.1.7 Le rendement de conversion [13]

Le rendement de conversion photovoltaïque est défini comme le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule PV et la puissance du rayonnement solaire incident :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_i} \quad \text{Eq.I.9}$$

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

Tableau I.4. Différentes valeurs de rendement pour différentes cellules

Matériau	Rendement de module *	Surface de modules nécessaire pour 1 kWc
Si Monocristallin	14 à 18 -> 22 %	5 à 8 m ²
Si Polycristallin	13 à 19 %	6 à 8 m ²
Couche mince CdTe ou CIGS	12 à 15 %	7 à 10 m ²
Si amorphe	7%	14 m ²

* Eclairement de 1 000 W/m² avec température de cellules de 25°C et AM = 1,5

I.6. Structure des panneaux photovoltaïques

Généralement les cellules photovoltaïques sont associées pour constituer un panneau. Ces derniers sont regroupés en série ou bien en parallèle selon la puissance demandée pour protéger les modules PV contre le point chaud (hot-spot) à cause d'un déséquilibre d'éclairement il faut monter une diode au silicium "diode de by-pass" en parallèle tête-bêche (Figure I.16) sur une branche en général de dix-huit cellules en série, cette diode sera conductrice dans le cas de l'ombrage d'une ou plusieurs cellules dans une branche et bloquée dans le cas normal.

I.6.1 Une série de cellules photo voltaïques (sous module ou branche)

On dénomme sous module ou bien branche l'ensemble de cellules en séries connectées en parallèle avec une diode de protection (Figure I.16).

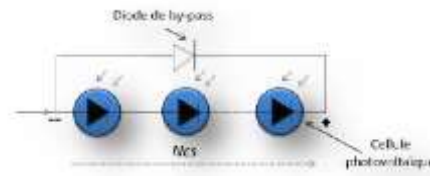


Figure I.16. Module constitué de N_{cs} cellules connectées en séries.

Avec : N_{cs} nombre de cellules en séries.

I.6.2 Module (panneau) photovoltaïque

Le module est constitué d'un groupe de sous modules connectés en série pour avoir une tension plus ou moins élevée

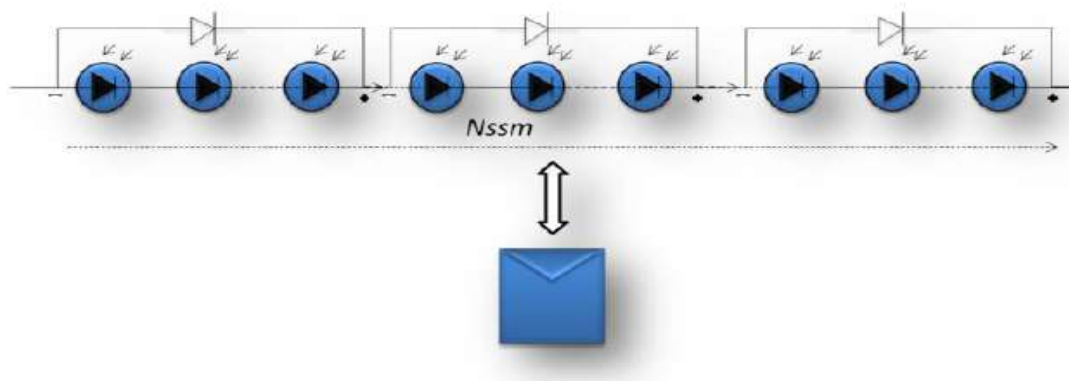


Figure I.17. Module constitué de N_{ssm} sous modules montés en séries.

N_{ssm} : Le nombre total des sous-modules connectés en série.

I.7. String et champ photovoltaïque [14]

Suivant la puissance du panneau, le string est constitué de plusieurs modules connectés généralement en série. Ces strings sont connectés en parallèle pour former un champ photovoltaïque. Pour éviter qu'une branche de cellules connectées en série ne reçoive de l'énergie d'autres strings connectés en parallèle, il faut installer dans chacune des branches des diodes en série (diode anti retour) comme indiquée dans la Figure I.16.

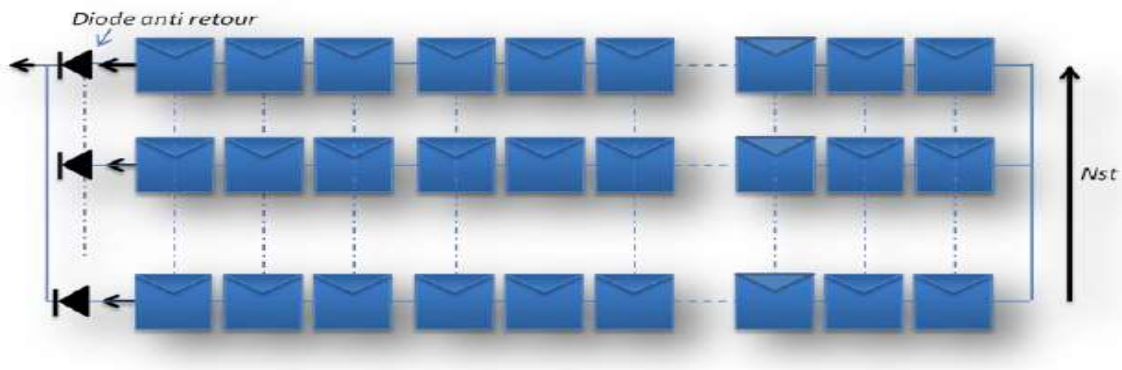


Figure I.18. Champ photovoltaïque composé de N_{st} strings en parallèle

Avec : N_{st} le nombre de strings branchés en parallèle.

La figure I.19 présente les caractéristiques $I(V)$ et $P(V)$ pour l'association en série de N_{ps} panneaux, avec N_{ps} est le nombre de modules connectés en série.

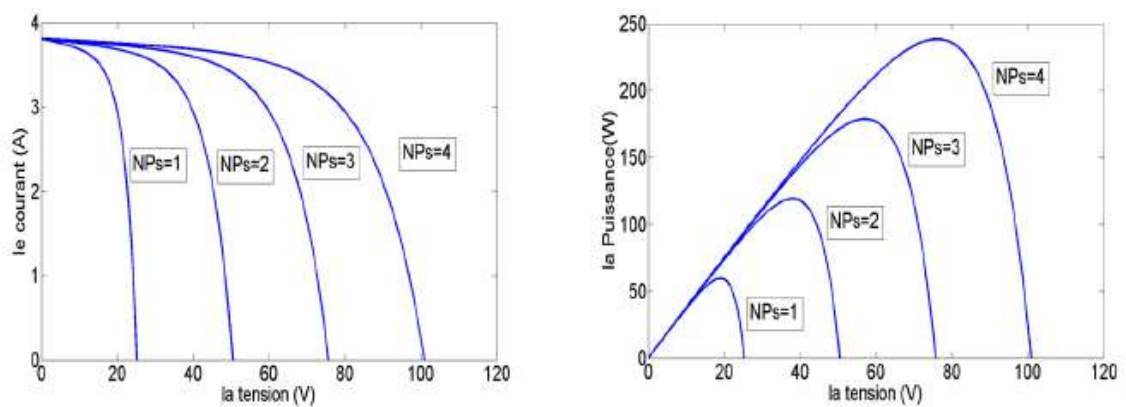


Figure I.19. Caractéristique $I(V)$ et $P(V)$ pour N_s module(s) en série.

La Figure I.17 représente les caractéristiques $I(V)$ et $P(V)$ relatives à l'association en parallèle de NP_p panneaux.

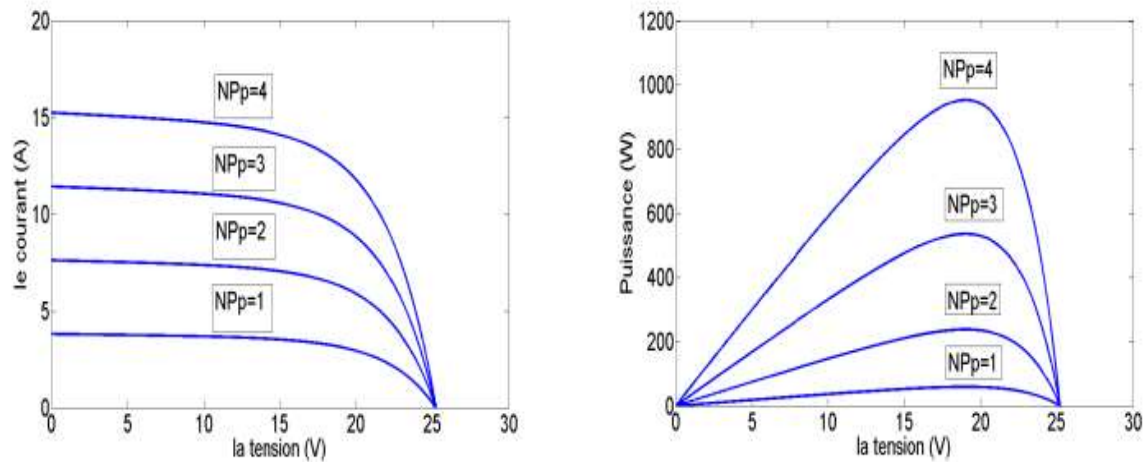


Figure I.20. Caractéristiques relatives aux modules en parallèle

Pour avoir une satisfaction en courant et en tension, on est parfois obligé d'utiliser un groupement mixte, c'est-à-dire série-parallèle, la Figure II.6 montre les caractéristiques $I(V)$ et $P(V)$ pour un branchement mixte :

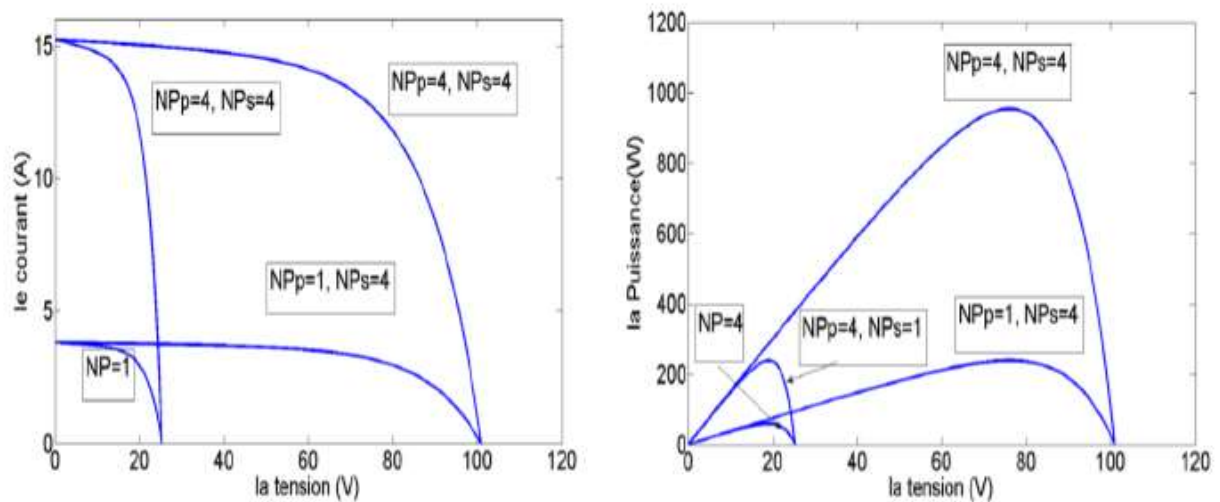


Figure I.21. Caractéristique IV et PV d'une connexion mixte série et parallèle

Avec : NP_p le nombre de panneaux en parallèles.

I.8. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

I.8.1. Avantages

- Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs.
- Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt ;
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique, car le produit final est non polluant, silencieux, peu de déchet.

I.8.2 Inconvénients [15]

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé ;
- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions ;
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %) ;
- Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs diesel que pour des faibles demandes d'énergie en régions isolées ;
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis.

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu des cellules photovoltaïques et de leur principe de fonctionnement, et nous avons abordé leurs différents types et leurs caractéristiques les plus importantes. Le développement technologique est en réalité un long processus qui s'élabore à partir d'une chaîne de savoir-faire, ou chaque génération ajoute sa contribution aux acquis développés par ses prédécesseurs.

I.10. Références du Chapitre I

- [1] http://www.grenoble-isere.com/etudes-et-territoires/pdf_filieres/Photovoltaïque_Etude2010_V14-Fr.pdf (dernier accès 21/04/2021)
- [2] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/1067/1/ChapitreI.pdf> (dernier accès 21/04/2021)
- [3] <https://www.ef4.be/fr/pv/composants-dun-systeme/cellules-photovoltaïques.html> (dernier accès 10/04/2021)
- [4] <https://total.direct-energie.com/particuliers/parlons-energie/dossiers-energie/energie-renouvelable/les-differents-types-de-cellules-photovoltaïques> (dernier accès 15/04/2021)
- [5] Rébecca Bou, Anna Brochier, Diane Pavat, Mylène Robin, Les différentes générations de cellules photovoltaïques
http://www.acgrenoble.fr/lycee/triboulet.romans/IMG/pdf/diapo_photovoltaïque.pdf (dernier accès 07/05/2021)
- [6] https://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaïques
- [7] Rébecca Bou; Anna Brochier ; Diane Pavat ; Mylène Robin Les différentes générations de cellules photovoltaïques.
- [8] Sonniger Rekord: Durchbruch für die Hybrid-Solarzelle [archive], article du centre de recherche sur les matériaux (FMF), 1^{er} février 2010
- [9] BOUDJERAD Fatiha, Amélioration du Rendement Énergétique de Cellules Photovoltaïques en Couches Minces à base de CZTS Mémoire de Master, le 03 juillet 2013
- [10] H. Mathieu, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", 2ème Edition, Masson, 1990.
- [11] C. Boccaletti, G. Di Grazia, G. Fabbri, E. Nistic; Energy models for stand-alone power systems; Department of Electrical Engineering - University of Rome "la Sapienza", Rome, Italy 2007.
- [12] Abdelkarim GHEZAL aspects techniques des projets Solaires PV raccordés au réseau
https://energypedia.info/images/d/dd/Module_2_Formation_BE_VF.pdf

- [13] Thomas Mambrini, Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies
Thèse de Doctorat (2014)
- [14] KHENFER Riad, Détection et isolation de défauts combinant des méthodes à base de données appliquées aux systèmes électro-énergétiques, Thèse de Doctorat (2015)
- [15] Ben Abderrazak Ghania, Mémoire de fin d'étude en MasterIntitulé : Etude par simulation numérique de la cellule solaire à base de CZTS par SCAPS
Université Med Khider Biskra Année Universitaire 2013-2014

CHAPITRE II

Le matériau CZTS pour la réalisation des cellules photovoltaïques

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons la structure d'une cellule solaire à base de CZTS, le rôle et les caractéristiques des différentes couches constituant la cellule. Ensuite nous présentons les propriétés fondamentales du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, à savoir sa structure cristalline afin d'en accroître les performances. Enfin, nous donnons un aperçu sur les différentes méthodes de déposition des couches minces pour les cellules solaires à base de CZTS.

II.2. Les matériaux absorbeur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) est un composé semi-conducteur quaternaire qui appartient à la famille $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, est obtenu par la substitution de sélénium avec le soufre, l'indium métal rare avec du zinc et de l'étain dans le composé ternaire CIS et ils possèdent une toxicité extrêmement faible sont abondants dans la croûte terrestre, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Le coût et l'abondance des éléments sont représentés sur la Figure II.1.

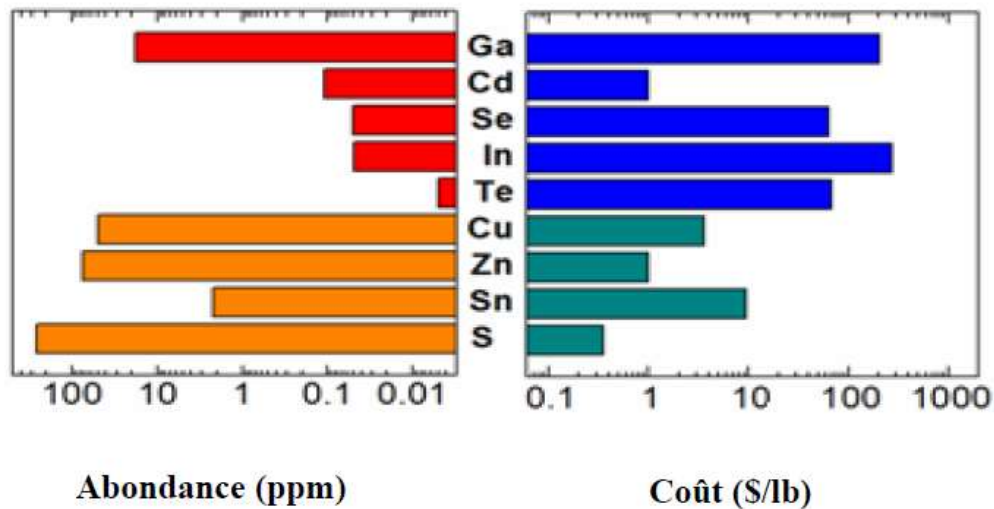


Figure II.1. Le coût et l'abondance des éléments Cu, Zn, Sn et S

Le film CZTS possède des propriétés optiques avec des caractéristiques prometteuses [1]:

- Un gap direct (1.5 eV) proche de la valeur optimale pour les applications photovoltaïques.
- Haut coefficient d'absorption optique (10^4 cm^{-1}).
- Conductivité de type p.
- Efficacité de conversion théorique élevée d'environ 30%.

Dans le tableau I.1, nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S, utilisés dans la synthèse de matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Tableau II.1. Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S

Paramètres	Cu	Zn	Sn	S
Masse atomique (g/mole)	63.546	65.409	118.71	32.07
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Ne] 3s ² 3p ⁴
Température de fusion (°C)	1083.4	419.5	231.9	115.2

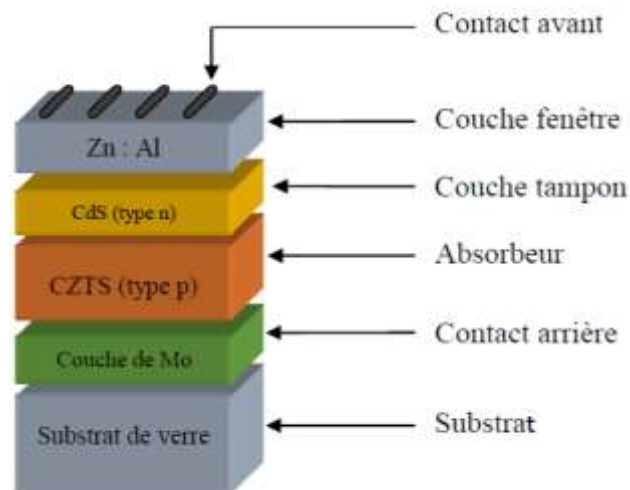
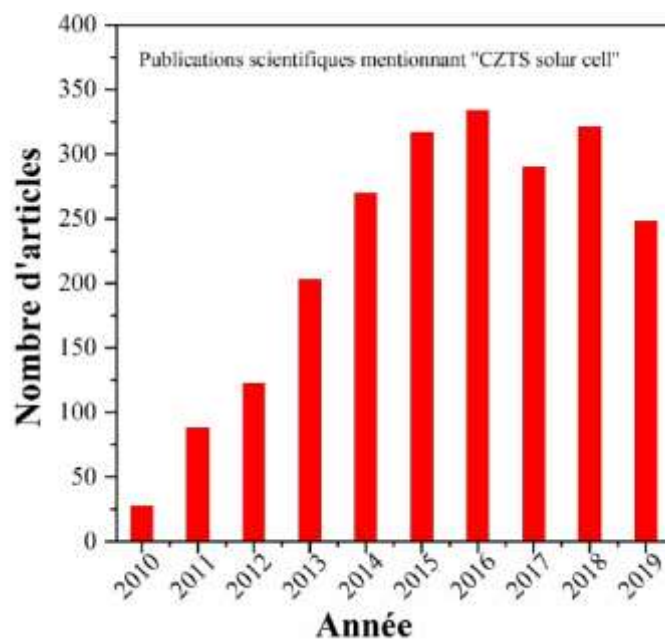
II.3. Les cellules solaires à base de CZTS

Le cuivre, le zinc, l'étain, le soufre et le sélénium forment ensemble un matériau semi-conducteur de choix, puisqu'il est fait d'éléments courants et non toxiques. Dommage que le rendement affiché par les cellules CZTS ne soit pas plus élevé... Il devrait augmenter dans les années à venir. Le CIGS et le CdTe auront-ils bientôt un remplaçant de premier ordre ?

De nouvelles cellules sont déjà en cours de développement en prévision de la pénurie probable d'indium. Cependant, remplacer les cellules au CIGS représente un véritable défi tant cet absorbant est efficace. Une alternative exploitant le principe de la jonction p-n se démarque néanmoins depuis la fin des années 2000 : la cellule CZTS.

Cuivre-zinc-étain- soufre (CZTS) est un semi-conducteur avec d'excellentes propriétés photovoltaïques tels que gap direct-bande, le coefficient d'absorption élevé, et possède une énergie de bande optimale de 1.4 à 1.5 eV fortement souhaitée en matière photovoltaïque.

En outre, les cellules utilisent CZTS abondante (terres rares métaux libres) matériau non toxique et peu coûteux. La disponibilité de cuivre, de zinc, de l'étain et du soufre sur la croûte de notre terre sont de 50 ppm, 75 ppm, 2.2 ppm et 260 ppm respectivement. Pendant ce temps, la disponibilité de l'indium est de 0,049 ppm sur la croûte de la terre qui est Relativement très faible par rapport au zinc et de l'étain [2].

Figure II.2. Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Figure II.3. Évolution du nombre d'articles publiés sur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour la période 2010-2019 (base de données : Web of sciences)

II .3.1 Substrat

Un substrat est une base matérielle, un support, un socle en électronique, un substrat est un support de silicium pur, ou un matériau sur lequel ou dans lequel sont fabriqués les éléments d'un dispositif ou d'un circuit électronique en électronique, pour la fabrication de semi-conducteur (circuit intégré, transistor, diode), un support de silicium pur est utilisé. Le silicium est utilisé en galette ultrafine (ou wafer), sur laquelle sont gravés les composants. Dans la technologie couche

mince, ce substrat de silicium sert cette fois, de sous-couche d'ancrage sur laquelle l'on vient déposer une ou plusieurs couches de matériaux actifs [3].

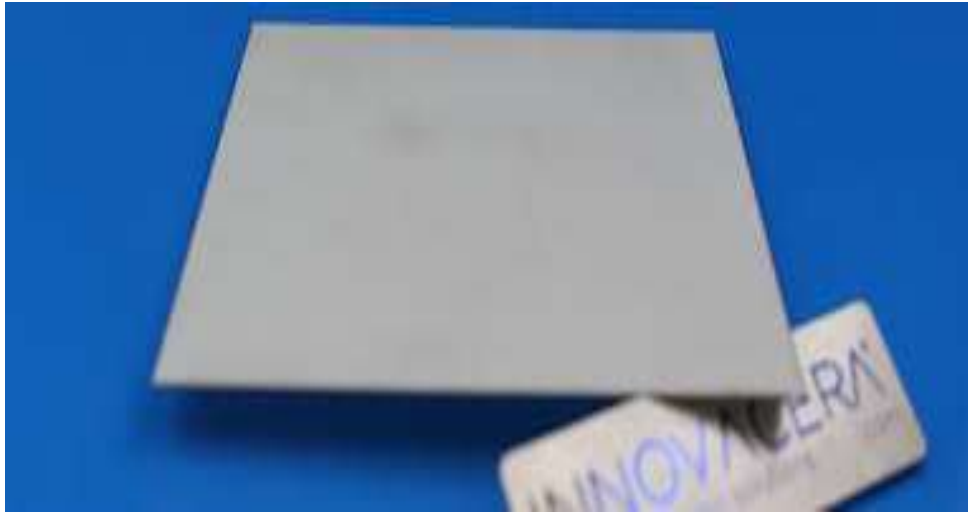


Figure II.4. Substrat céramique en nitrure de silicium pour l'électronique

II.3.2 Le contact métallique arrière

Le contact arrière d'une cellule solaire est placé entre le bas de la couche absorbante et le dessus du substrat comme on le voit sur la Figure II.3. La couche de contact arrière est conçue pour collecter les supports lorsqu'ils sont produits dans la couche absorbante. Le contact arrière dans les cellules solaires est généralement constitué d'un métal à faible résistivité et sert de fil positif ou d'anode de la cellule [4]. Le molybdène (Mo) est l'énorme préférence en tant que matériau pour l'électrode de contact arrière à base de CIGS photovoltaïque. C'est en raison de sa stabilité à la température de traitement est améliorée après résistance de contact au photovoltaïque à base de CIGS. Le molybdène (Mo) a un aspect argenté, et il a le 6^{ème} point de fusion le plus élevé de tous les éléments. La valeur de résistivité du molybdène (Mo) est presque $5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$. Le molybdène (Mo) est déposé sur du verre sodo-calcique (SLG) sous vide techniques telles que l'approche du canon à électrons et la technique de pulvérisation à un prix abordable. Le dispositif photovoltaïque basé sur CuInS_2 (CIS) utilise également du molybdène (Mo) comme électrode de contact arrière. L'interface CIGS / Mo avait un contact ohmique avec MoSe_2 . Raud et Nicolet travaillent sur le Mo / Se, Mo / In, et une paire de diffusion Mo / Cu a montré que Se réagissait avec Mo pour former du MoSe_2 avec une quantité moindre à une température de recuit de près de 600°C . Tong et al., ont étudié l'approche de recuit thermique sous vide basée sur le molybdène (Mo) contacts arrière pour augmenter les propriétés cristallines des films de molybdène (Mo) et CuInS_2 (CIS) absorbeur qui conduit à renforcer le rendement photovoltaïque en couche mince à base de CZTS a été

fabriqué en utilisant du molybdène (Mo) comme électrode de contact arrière. Recuit thermique rapide technique basée sur l'électrode de contact arrière en molybdène (Mo) a amélioré la cristalline propriété de l'absorbeur CZTS évaporé avec une meilleure efficacité. Le premier choix est Substrat en feuille de molybdène (Mo) comme contact arrière en raison de son coefficient de linéarité bien adapté l'expansion est de $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ce qui est une meilleure plage d'expansion par rapport à d'autres substrats en feuille métallique. La pureté de la feuille de molybdène (Mo) sera élevée, donc pas besoin de couche barrière au niveau du photovoltaïque [5].

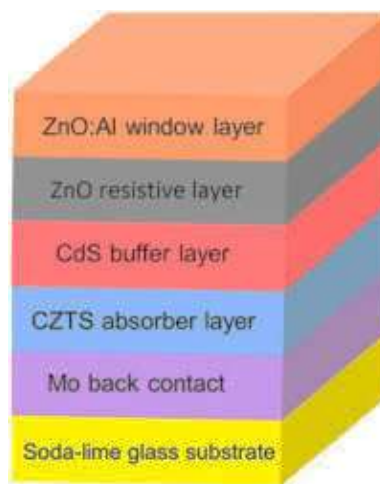


Figure II.5. Empilement standard d'une cellule à base de (CZTS)

II.3.3 La couche tampon

Les raisons pour le choix fréquent du CdS dans les cellules solaires ne peuvent pas être immédiatement apparentes. C'est pour cela que ça vaut la peine de l'expliquer avant de passer aux détails.

- **La bande interdite (gap)**

La valeur de la bande gap du CdS est 2.42 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de $0.52 \mu\text{m}$. Cela veut dire que la charge du spectre solaire est transmise tout à fait librement. Donc ceci le rend convenable comme une "couche fenêtre" au-dessus de l'absorbeur dans lequel la photo génération se crée où les porteurs minoritaires prennent place.

- **La résistivité**

Les CdS ont une très haute résistivité, mais quand ils sont déposés en couche mince par sublimation ou vaporisation élémentaire, un manque dans le dépôt de la couche de soufre implique l'obtention d'un semi-conducteur de type N.

Aussi, on peut agir sur l'épaisseur pour avoir une résistivité d'une valeur appropriée pour la cellule solaire. En plus, il est facile d'introduire un dopant afin d'avoir une résistivité efficace [6].

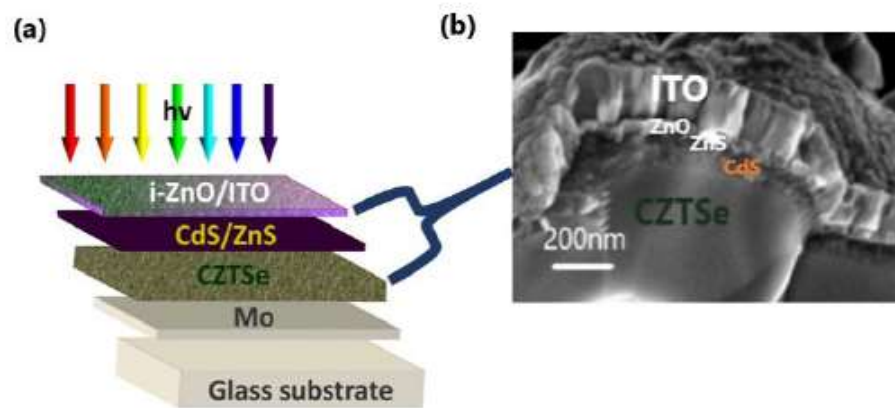


Figure II.6. (a) Structure schématique des cellules solaires CZTSe avec une section transversal de dispositif (b) SEM image de la cellule avec la couche absorbante CZTSe, les couches tampons CdS/ZnS et le contact avant i-ZnO/ITO [7].

II.3.4 La couche d'oxyde transparent conducteur (window layer)

Cette couche doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure à $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O_3 , de leur alliage ITO et de ZnO . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO , puis une couche dopée de $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou d'ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse [8].

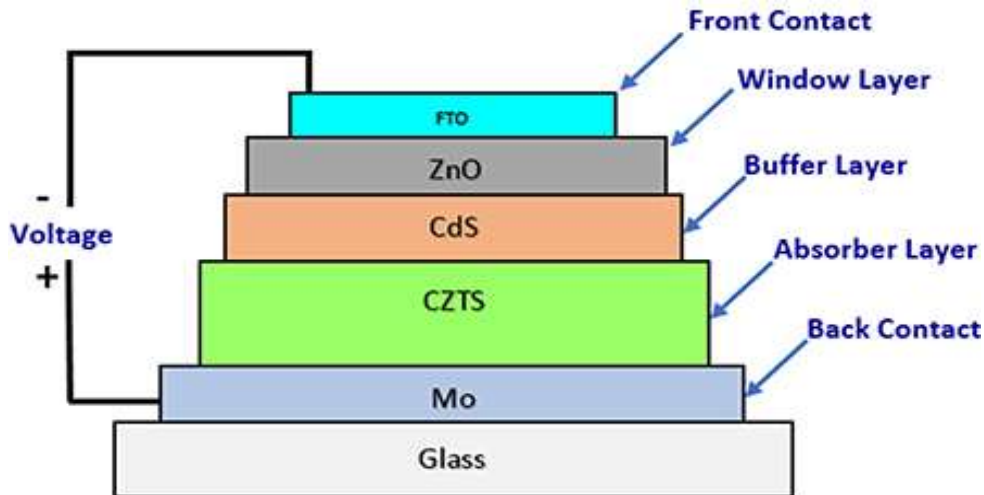


Figure II.7. Cellule photovoltaïque à base de (CZTS)

II.4. Propriétés du CZTS

II.4.1 Structure cristalline

Les semi-conducteurs à base de CZTS sont dérivés de la structure chalcopyrite du CuInS_2 (CIS), dans laquelle la moitié des atomes d'indium est remplacée par les atomes du zinc et l'autre moitié par l'étain. Quant au semi-conducteur CIS, il est dérivé du ZnS qui cristallise dans la structure sphalérite cubique (Zinc-Blende). Figure II.7 montre le schéma des substitutions consécutives possibles.

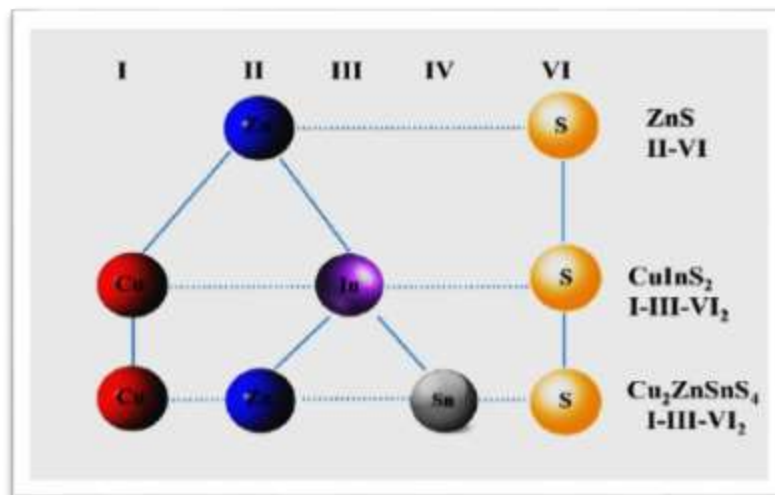


Figure II.8. Familles de semi-conducteurs binaire et ternaire dont le CZTS est issu.

Le matériau CZTS cristallise dans deux structures cristallines : k sterite-KS (groupe d'espace $I\bar{4}$) et stannite-ST (groupe d'espace $I4_2m$). Les mailles cristallographiques de ces structures sont illustrées dans la Figure II.8.

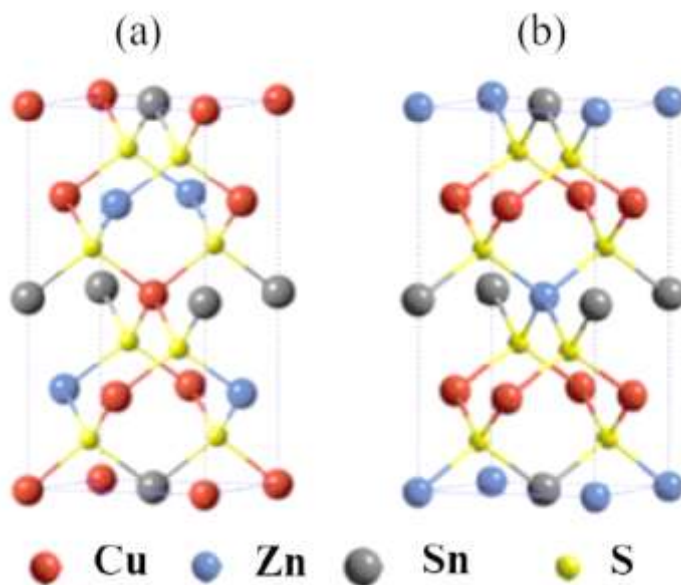


Figure II.9. Représentation des structures cristallines de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de type (a) Kesterite et (b) Stannite

Elles sont caractérisées par le même système cristallin tétragonal, mais avec un positionnement cationique de Cu et Zn différent. En effet, dans la structure KS, les couches cationiques de Cu et Zn s'alternent pour produire une séquence d'empilement de plans ([Cu-Sn] - [Cu-Zn] - [Cu-Sn] - [Cu-Zn]-), alors que dans la structure ST, les couches de Zn et Sn s'alternent avec Cu-Cu pour former l'empilement (-[Zn-Sn] - [Cu-Cu] - [Zn-Sn] - [Cu-Cu]).

Par ailleurs, Il est fortement possible d'avoir la coexistence de KS et ST, car la différence entre leurs énergies de formations est faible (~ 3 meV / atome). En outre, des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) «Density Functionnal Theory» ont montré que la structure kesterite est plus stable que la structure stannite. Schorr et al [23] ont par la suite confirmé expérimentalement à travers la caractérisation de CZTS par la diffraction de neutrons que la structure kesterite est plus stable que la structure stannite. Cette étude a aussi révélé une distribution désordonnée de Cu et Zn, due à leurs rayons ioniques voisins, ce qui entraîne la formation d'une nouvelle structure dite «kesterite désordonnée». D'autre part, il a été démontré que la température critique T_c pour la transformation de la structure kesterite ordonnée en structure désordonnée est proche de 260°C . L'analyse de la structure cristalline de la phase kesterite au moyen des rayons X montre des pics de diffraction correspondant aux plans (002), (110), (101), (112), (103), (200), (105), (220/204), (312/116), (008), (211), (213), (224) et (332) avec une orientation préférentielle suivant le plan (112) (JCPDS N°00-026-0575). Les paramètres de maille «a» et «c» sont respectivement $5.427 \text{ \AA}$ et $10.871 \text{ \AA}$ [9].

Tableau II.2. Le positionnement du constituant de l'atome le composé CZTS

Kesterite (I-4)			Stannite (I-42m)		
Atomes	Sites	Positions	Atomes	Sites	Positions
Cu	2a	(0, 0, 0)	Cu	4d	(0, 0.5, 0.25)
Cu	2c	(0, 0.5, 0.25)	Sn	2b	(0.5, 0.5, 0)
Zn	2d	(0.5, 0, 0.25)	Zn	2a	(0, 0, 0)
Sn	2b	(0.5, 0.5, 0)	S	8i	(x, y, z)
S	8g	(x, y, z)			

II.4.2 Propriétés électriques

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé, les caractéristiques résultantes des mouvements de porteurs de charges sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité, etc.), désignent les principales caractéristiques électriques de ce type de matériau. D'une manière générale, la composition des matériaux photovoltaïques classiques, en particulier le silicium, procède souvent volontairement au dopage n et p de ces semi-conducteurs pour former la jonction p-n. Au contraire, le semi-conducteur CZTS présente une conduction de type. Son dopage résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau. Les impuretés ou défauts dans le réseau cristallin provoquent la collision des porteurs de charge avec les ions. Alors que le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important propre à l'état structural du matériau. Dans les systèmes multi-composants, le contrôle du dopage affecte également la concentration des défauts natifs et la stœchiométrie, une stœchiométrie inadéquate provoque une ségrégation de phase secondaire. Plus spécifiquement, un faible taux de cuivre avec un excès de zinc et d'étain s'avère bénéfique pour améliorer les performances électriques. Notant que la résistivité des films diminue avec une augmentation de la quantité de cuivre dans la solution de précurseur, cela implique que les films à faible résistivité ne conviennent pas à la fabrication de cellules solaires. Alors que la carence en zinc est favorable à la ségrégation des phases conductrices, Cu_xS et CTS (Cu_2SnS_3), provoquant des courts-circuits dans la cellule. En effet, le dopage du matériau CZTS se produit par des défauts internes ; Les atomes de Cu placés sur des atomes de Zn (Cu atomes, assis à la place de Zn atomes) provoquent

une p conductivité. La littérature a montré que la composition des couches CZTS, ainsi que les techniques de leur développement, influencent les valeurs de conductivité électrique et de mobilité des porteurs. La grande population de défauts intrinsèques peut entraîner des concentrations élevées de porteurs dans les échantillons, ce qui entraîne une modification de la conductivité [10].

Tableau II.3. Les propriétés électriques de CZTS

Composés	Densité de porteur (cm^{-3})	Mobilité (cm^2/Vs)	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	8.2×10^{18}	6.3	0.16
	8.0×10^{18}	6.0	0.13

II.4.3 Propriétés optiques

Il est connu que l'absorption dans les semi-conducteurs dépend de l'énergie du photon Incident et de la structure de bande du composé dont la transition est possible :

$$E_1 - E_2 = h\nu \quad \text{eq. II.1}$$

- $h\nu$: l'énergie du photon incident
- E_1 : un niveau énergétique de la bande de valence
- E_2 : un niveau énergétique de la bande de conduction

La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique α .

Les transitions entre les bandes d'énergie s'écrit par la relation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{eq. II.2}$$

- A : une constante.
- $n=1/2, 3/2$ ou 2 si la transition est : directe permise, directe interdite et indirecte permise respectivement.

Les études des composés CZTS montrent qu'il est un semi-conducteur de type p à gap directe avec un indice de réfraction 2.07 et un coefficient d'absorption d'environ 104 cm^{-1} . Le tableau II.4 résume les énergies de bande interdite (E_g) pour les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_4$ [11].

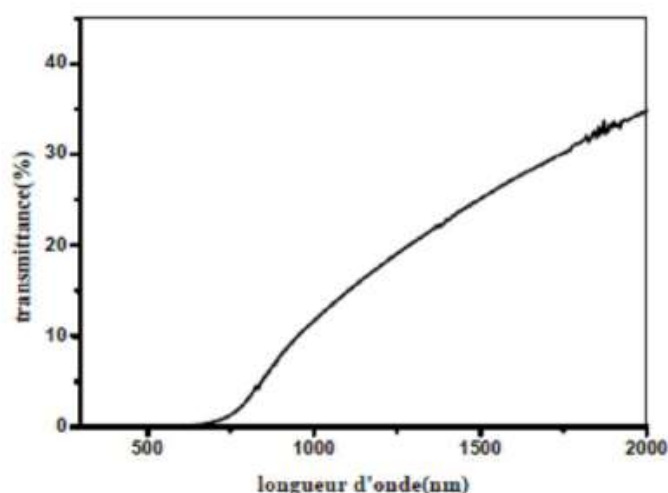


Figure II.10. Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS.

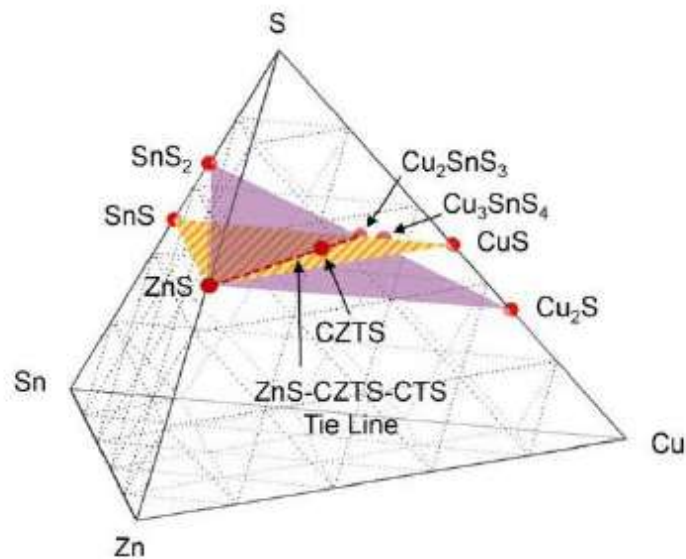
Tableau II.4. Les énergies de gap de CZTS

composé	Eg(eV)
Cu ₂ ZnSnS ₄	1.5
	1.49
	1.46-1.51

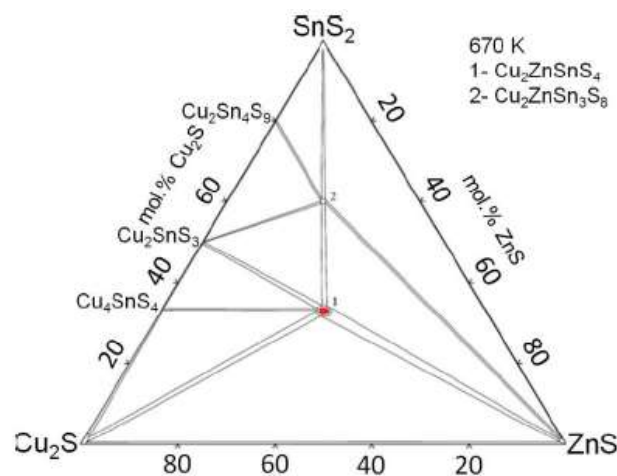
II.5. Le diagramme de phase

Le contrôle de la stabilité de la phase est un point essentiel pour le développement des couches absorbantes CZTS de haute qualité. Le CZTS peut être élaboré à l'état solide par réaction chimique à partir des précurseurs binaires Cu₂S, SnS₂ et ZnS ou à partir d'éléments purs.

La représentation du système quaternaire Cu-Zn-Sn-S est très complexe car les composés quaternaires exigent un diagramme à quatre dimensions en plus de la température qui est introduite comme variable supplémentaire. Cependant, en tenant compte qu'au cours de la synthèse, les composés binaires Cu₂S, SnS₂ et ZnS se forment avant la formation complète de la phase CZTS, on peut simplifier le problème par la considération d'un diagramme de phase pseudo ternaire dans lequel un équilibre parfait est supposé entre les métaux et le soufre. La figure II.11 exprime les deux pseudos diagrammes ternaires possibles (en violet et en jaune) qu'on peut trouver dans le diagramme quaternaire Cu-Zn-Sn-S.

Figure II.11. Diagramme de phases 1 du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Le pseudo diagramme de phase Cu_2S , SnS_2 et ZnS (en violet) est le plus utilisé lors des discussions sur les équilibres de phases dans le CZTS. Oleksyuk et al ont étudiés les équilibres de phases et ont présenté le diagramme de phase des échantillons CZTS synthétisés à partir d'éléments purs Cu-Zn-Sn-S, à une température de 400°C (figure 5). L'analyse du diagramme de phase exprime une étroite zone colorée en rouge localisé au centre. Cette région correspond au domaine pour lequel les potentiels chimiques des éléments constituant le CZTS permettent l'obtention de la phase pure. La variation de la stœchiométrie hors de cette région provoque la présence de phases secondaires. Les différentes phases secondaires susceptibles de se former pour toute déviation à la stœchiométrie sont représentées sur la Figure II -9 [12].

Figure II.12. Diagramme de phases 2 du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

II.6. Défauts ponctuels dans le CZTS [13]

Le CZTS est un semi-conducteur de type p. L'énergie de formation de la majorité des défauts accepteurs est plus faible que celle de la majorité des défauts donneurs. Le défaut majoritaire responsable de la conductivité de type p, est Cu_{Zn} . Ce défaut est différent de celui responsable de la conductivité de type p dans le composé CIS où le défaut majoritaire est VCu . De plus dans le matériau CZTS, la formation des défauts auto-compensés $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^{-} + \text{Zn}_{\text{Cu}}^{+}]^0$ sans formation de domaines pauvres en Cu contrairement à la formation des défauts $[2\text{V}_{\text{Cu}} + \text{In}_2 + \text{Cu}]^0$ dans le matériau CIS n'induit pas une forte séparation des porteurs. Chen et ses collaborateurs ont proposé d'élaborer le composé CZTS de composition sous stœchiométrique en cuivre et sur-stœchiométrique en zinc de manière à favoriser les complexes de défauts de type VCu et ZnCu . Néanmoins, élaborer du CZTS dans de telles compositions chimiques risque d'entraîner la formation de phases secondaires, la plus probable étant le ZnS . Les meilleurs rendements en fonction de la composition chimique en cations métalliques (Figure 13) ont été recensés par Delbós. Très clairement, les meilleurs rendements de cellules PV ont été obtenus pour des compositions sous stœchiométriques en cuivre et sur-stœchiométriques en zinc en accord avec les prévisions théoriques.

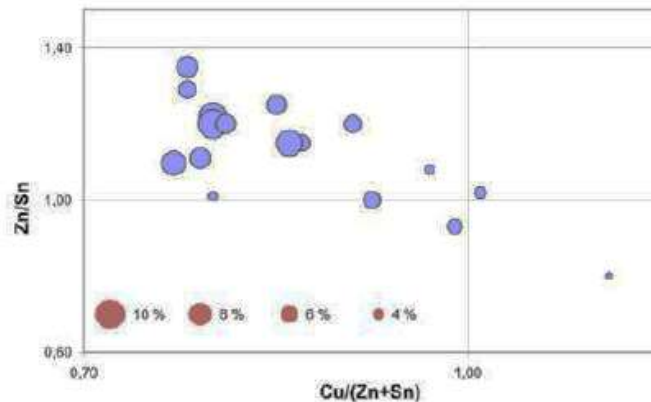


Figure II.13. Graphique représentant les meilleurs rendements de cellules en fonction de leurs compositions en cations métalliques.

II.7. Évolution de rendement des cellules solaires à base du CZTS [13]

Le premier rapport sur CZTS est apparu en 1978 dans lequel Hall et al présente le diagramme de diffraction des rayons X pour la kesterite et la stannite, et les ont établis pour être structuellement similaires mais des minéraux distincts. Le premier rapport sur la réponse photovoltaïque de CZTS est apparu en 1988, où Ito et Nakazawa de l'université de Shinshu, au Japon, ont fabriqué une hétéro diode basée sur la jonction entre CZTS et les couches minces d'oxyde de cadmium et d'étain (CTO) sur un substrat en acier inoxydable. La couche mince de

CZTS rapporté a été fabriquée en utilisant la pulvérisation par faisceau d'argon à partir de cibles de CZTS et le dispositif a donné une tension en circuit ouvert de 165 mV. Ces mêmes auteurs ont déterminé la bande interdite de CZTS qui est de 1.45 eV, une valeur optimale pour la couche absorbante d'une cellule solaire à seul jonction. En 1997, Katagiri et al. Présentent la première cellule photovoltaïque à base de CZTS pur. Celle-ci est constituée d'une couche tampon en CdS, un contact arrière en Mo et un contact avant en ZnO:Al et ont obtenu un rendement de 0,66% avec une tension en circuit ouvert de 400 mV. Cette cellule est fabriquée par sulfuration des précurseurs déposés par évaporation. En 2001 le même groupe établit un nouveau rendement égal à 2.63 % et en 2003 ont rapporté des cellules solaires à base de CZTS avec une conversion élevée de 5.45 %. L'augmentation du rendement résulte de l'utilisation d'une chambre de sulfuration améliorée (une chambre en acier inoxydable équipée d'une pompe turbo par rapport au four à tube en verre de quartz équipé d'une pompe rotative) qui a permis d'utiliser un vide plus élevé pendant la sulfuration ; cela a réduit la contamination du gaz résiduel. Par la suite, Katagiri et al. optimise leurs procédés de fabrication. Ils déposent les précurseurs sous vide et travaillent sur la gravure des oxydes métalliques restant en surface de la couche active à la fin du recuit. Ils obtiennent des dispositifs avec 6.7% de rendement. En 2014 Kato et al. de Solar Frontier développent du CZTS pur par sulfuration des précurseurs. En contrôlant la structure d'empilement des précurseurs ainsi que les conditions de sulfuration, ils obtiennent une cellule à base de CZTS avec 9.2% de rendement. Le rendement de 10 % est actuellement le record avec du soufre pur. Les cellules photovoltaïques à base de sélénium pur CZTSe sont aussi en cours de développement. En effet en quelques années seulement, le procédé est développé et les rendements des cellules à base de cet absorbeur atteignent successivement 10.1%, 11.1% puis 12.6%. La figure I.16. Représente la courbe de progression de rendement des dispositifs à base de CZTS.

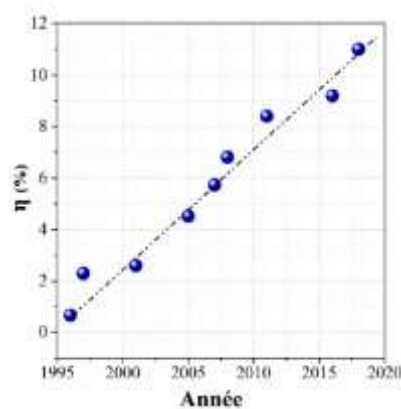


Figure II.14. Évolution de l'efficacité maximale des cellules PVs à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ au cours de la période 1996-2018 [14].

II.8. Méthodes de préparation de couches minces de CZTS

II.8.1 Les techniques sous vide

Les deux principales méthodes sous vide de préparation de ces composés sont la co-évaporation de sources élémentaires et le dépôt séquentiel des différents précurseurs métalliques. Ces techniques permettent actuellement d'obtenir les plus hauts rendements car elles produisent des films denses, très homogènes et d'une grande pureté. Le meilleur rendement obtenu par ces techniques pour les cellules à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est 6.8%.

II.8.2 Les techniques de dépôts par immersion

II.8.2.1 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.

Le dépôt $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ peut s'effectuer par électrolyses successives des sulfates de cuivre (CuSO_4) de zinc (ZnSO_4) et d'étain ($\text{Sn}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$) en présence de différents surfactants le sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) et l'Enpigen ®BB . Ces dépôts peuvent aussi être réalisés en utilisant un électrolyte commun aux trois sels métalliques. Une étape de sulfuration en atmosphère neutre ou réductrice est ensuite nécessaire. Ces deux procédés donnent des résultats similaires au niveau des performances de cellule de 3.2% et 3.4% $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ élaboré par électrodeposition.

II.8.3 Les méthodes de dépôts non électrolytiques

Un procédé proche de la CBD ainsi que des procédés de dépôts par SILAR ont été réalisés. Le procédé par bain chimique, utilise trois bains pour former successivement SnS , ZnS , et CuS . Un traitement thermique sous H_2S à 500°C termine la synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. La méthode de SILAR est élaborée, soit à partir d'une solution cationique (commune à tous les cations) et formée à partir de sulfates et/ou de chlorures soit à partir d'une solution cationique distincte (Sn^{2+}), et (Cu^{2+} , Zn^{2+}). La solution anionique est constituée soit de sulfure de sodium (Na_2S) soit de thioacetamide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$). Un traitement thermique de sulfuration à 500°C est également nécessaire. Les films produits possèdent une épaisseur d'environ 400nm pour 50 cycles. Les seuls rendements reportés sont mesurés à l'aide de cellule électrochimique et sont très faibles (0.4% et 0.12%).

II.8.4 La technique du spray pyrolyse

Divers travaux ont été publiés sur le dépôt par spray pyrolyse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. La solution contient des chlorures de cuivre (CuCl ou CuCl_2), du chlorure de zinc (ZnCl_2) ou l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), et du chlorure d'étain (SnCl_2 ou SnCl_4), ainsi que de la Thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) introduite en excès. La première synthèse utilisant cette méthode a montré une cristallisation du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sous sa forme stannite. Depuis des études d'optimisations sur le temps de dépôt, la nature des précurseurs, la température du substrat, le PH de la solution ou encore le taux de cuivre et de Thiourée dans la solution. Ont contribué à synthétiser la phase Késterite. On note, bien que la Thiourée soit introduite en excès, les films produits restent déficitaires en soufre. Ceci peut être dû à l'absence de recuit sous atmosphère soufrée et à la forte exo-diffusion du soufre provoqué par une température de substrat élevée.

II.8.5 La synthèse et le dépôt pate

Le procédé de raclage, consiste à étaler une pate sur un substrat à l'aide d'une lame. Il est ainsi possible de recouvrir une grande surface. L'épaisseur du film peut être ajustée en contrôlant la hauteur de la lame et la vitesse de déplacement. La viscosité élevée de la pâte est obtenue grâce à un mélange d'éthylcellulose et de terpinéol. Une pate synthétisée sur le même model (éthylcellulose et de terpinéol) à base de poudre de Cu, Zn, Sn et S a permis la réalisation d'une cellule de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de 0.6% de rendement.

II. 8.6 Le dépôt d'encre à base de nanoparticules

Concernant le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, une dispersion dans la toluène (C_6H_6) de nanocristaux de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formés à partir de divers précurseurs et d'oleylamine ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) ont permis la réalisation d'une cellule d'un rendement de 0.23%. Des cellules de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ d'un rendement de 0.74% ont également été réalisées par sélénisation à 500°C. Aussi des films constitués de nanocristaux de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ synthétisés à l'aide d'une méthode similaire ont été rapportés. Pour finir, le dépôt d'une encre synthétisée à partir de microparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a donné une cellule de 0.49% de rendement.

II.8.7 La technique sol gel

La synthèse sol-gel de films $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semble être plus développée bien que la première date de 2007. Les travaux du groupe de recherche de K.Tanaka et al. ont contribues à l'amélioration des rendements des cellules réalisées par cette méthode de 1.1% ,1.61% ,2.03% et dernièrement 2.23%. Les sols sont formées à partir des précurseurs d'acétate de cuivre, d'acétate de zinc et de chlorure d'étain dans du 2.methoxyethanol, avec la MEA comme complexant.

II.8.8 Pulvérisation cathodique (Sputtering) [15]

La pulvérisation permet de contrôler la vitesse de croissance des dépôts et a permis d'obtenir des couches minces uniformes. Malgré sa faible vitesse de dépôt, c'est une technique connue pour la production de couches minces de faibles surfaces et de bonne qualité.

Ito et Nakazawa, sont les premiers qui ont préparé des couches minces de CZTS par cette méthode. Les couches de CZTS préparées par cette méthode ont présenté une résistivité qui varie avec les paramètres de dépôt tel que le potentiel appliqué au substrat, la vitesse de dépôt, la pression d'argon et la fréquence.

II.9. Avantages et inconvénients d'une cellule CZTS**II.9.1 Avantages**

- Un gap de 1.5 eV.
- L'indice de réfraction est de 2.07.
- Le coefficient d'absorption est de l'ordre de 10^4 cm^{-1}
- Des éléments constitutifs de CIGS sont chers (In et Ga) et d'autres toxiques. En revanche, CZTS est un matériau semi-conducteur à base d'éléments abondants et donc à faible coût non-toxiques.

II.9.2 Inconvénient

L'inconvénient majeur des cellules CZTS est leur rendement qui est faible et pose actuellement un problème.

II.10. Conclusion

Le CZTS C'est un composé chimique qui comprend dans sa composition un groupe d'éléments (Cu Zn S Se) qui est utilisé dans l'élaboration des cellules photovoltaïques en raison de la disponibilité de ses éléments constitutifs et n'étant pas toxique. Durant ce chapitre, nous avons abordé plusieurs points essentiels, concernant le matériau CZTS pour application photovoltaïque. Après des généralités sur la structure de cellules solaires photovoltaïques basées sur le CZTS comme absorbeur, nous avons ainsi présenté les propriétés électriques et optiques, ensuite, nous avons insisté sur les avantages, les inconvénients et les méthodes d'élaboration des cellules photovoltaïque par ces semi-conductrices chalcopyrites et leurs utilisations dans la fabrication des cellules solaires en couches minces.

II.11. Références du Chapitre II

- [1] Chaouche Mouna, Synthèse et étude des matériaux semi-conducteurs quaternaires à large bande interdite : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thèse, Université de Annaba (2018)
- [2] Ben Abderrazak Ghani, Mémoire de fin d'étude en Master Intitulé : Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS, Mémoire (2014).
- [3] https://www.owlapps.net/owlapps_apps/articles?id=10031049 (dernier accès 21/04/2021)
- [4] Douglas A. Columbus, Design and optimization of copper indium gallium selenide solar cells for lightweight battlefield application, Thèse (2014)
- [5] Md. Fakhurul Islam, Nadhrah Md Yatim, Mohd Azman, A Review of CZTS Thin Film Solar Cell Technology (2021)
- [6] BOUZIANE Abdelmadjid et LENSARI Ammar, Cellule solaire pour un environnement clean, Mémoire de Master (2020)
- [7] Viviana Hernández-Calderón, et al., CdS/ZnSbilayerthin films used as buffer layer in 10%-efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells, ACS Appl. Energy Mater, (2020)
- [8] Daranfed Ouarda, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thèse de Doctorat en Sciences (2013)
- [9] Zakaria Oulad Elhmaidi, Élaboration de couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par ablation laser pulsée et leur intégration en cellules solaires à haut rendement de photo conversion, Thèse de Doctorat (2020)
- [10] Hanae Toura, Elaboration and characterization by electrochemical technique CZTS thin layers for photovoltaic application, Thèse de Doctorat, University of Kenitra (UIT) (2020)
- [11] Mesbahi Mouna, Etude des couches absorbantes à base de cuivre et de zinc dans les cellules photovoltaïques, Thèse de Doctorat (2018)
- [12] Romyssa Derghoum, Effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des couches minces $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Mémoire de Master (2020).
- [13] Vincent FONCRO, Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par impression d'encre, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2015)
- [14] Moufdi Hadjab, Etude et simulation des cellules photovoltaïques à rendement élevé, thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbès (2018)
- [15] 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 (2017)

CHAPITRE III

Résultats de simulation et discussions

III.1. Introduction

Dans ce présent travail, nous avons utilisé la simulation numérique pour étudier les caractéristiques des deux cellules solaires n-ZnO/n-CdS/p-CZTS et n-TiO₂/n-CdS/p-CZTS en utilisant le logiciel de simulation numérique AMPS-1D.

Nous avons étudié en premier temps l'effet de température de l'épaisseur des différentes couches (la couche tampon et la couche absorbante), N_a de CZTS et N_d de CdS sur le courant de court-circuit J_{sc} , la tension de circuit ouvert V_{oc} , le rendement η et le facteur de forme FF. Ensuite, l'effet de l'énergie de la bande interdite du CZTS sur les différents paramètres électrique de la cellule.

III.2. Présentation du simulateur AMPS-1D

L'AMPS-1D (Analysais of Microelectronic and Photonic Structures in one Dimension) est notre logiciel de simulation pour l'analyse et la conception des phénomènes de transport en microélectronique et dans les structures photonique. Sa capacité de mener tout type de défaut, l'énergie du gap et la distribution spéciale, son incorporation de la recombinaison S-R-H et bande à bande, son incorporation des statique de *Boltzmann* et de *Fermi-Dirac*, sa capacité de définir les propriétés variables des matériaux, son traitement globale des contacts et sa capacité de manier le transport dans les dispositifs sous polarisation, sous éclairnement ou les deux à la fois. Il traite numériquement les trois équations du dispositif (l'équation de poisson, équation de continuité pour les trous libres et celle pour les électrons libres) [1].

Ce logiciel a été développé en 1997 par le professeur Stephen Fonash de l'université de Pennsylvanie – USA [2, 3, 7, 12]. Ce code a été développé sous plusieurs versions en UNIX ou bien sous Windows. Pour nous, on a choisi d'utiliser la dernière version (2012) sous Windows7.

III.2.1 Fonctionnalité de simulateur wxAMPS-1D

III.2.1.1. Interface

L'interface d'utilisateur principale (Figure III.1) est presque la même que la version décrite précédemment [4] à l'exception d'un Section "Paramètres" sous le bouton Exécuter, permettant aux utilisateurs d'échanger les modèles de tunnel et ajustement numérique des paramètres. Dans la boîte de dialogue "Paramètres", les utilisateurs peuvent configurer la limite supérieure des temps d'itération, la précision de convergence et la plage de serrage qui est les variables maximales en une itération. La variation des variables est bloquée afin d'éviter la sur estimation générée par la Méthode de Newton.

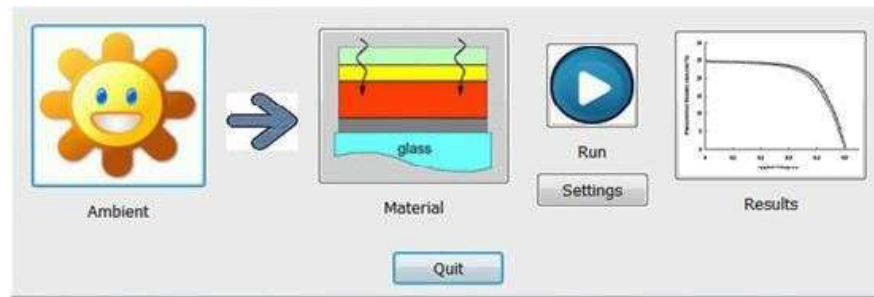


Figure III.1. L'interface d'accueil de wxAMPS-1D.

Pour faire démarrer la simulation parAMPS-1D, trois types de paramètres sont nécessaires : *i*) Conditions environnementales, *ii*) propriétés générales des matériaux et *iii*) les paramètres de modélisation.

***i*) Conditions environnementales**

Dans l'interface des conditions environnementales on peut jouer sur la température et la lumière. On a fixé la température à 300°K (température ambiante) avec le choix de l'obscurité ou l'éclairage pour examiner l'influence de ces paramètres sur les performances de la cellule PV. La figure (III.2) présente cette interface principale de wxAMPS-1D.

Figure III.2. La fenêtre des conditions environnementale.

ii) Propriétés générales des matériaux

Pour une simulation réussie, il faut stabiliser les paramètres d'entrée des propriétés physiques du matériau pour chaque couche de les structures (ZnO/CdS/CZTS), (TiO₂/CdS/CZTS), on mentionne l'épaisseur du matériau, les propriétés électriques (l'énergie de gap, la mobilité, l'affinité, dopage ...), les propriétés optiques et les défauts. L'interface des propriétés du matériau permet de découvrir l'effet de l'épaisseur et le dopage pour chaque couche sur les caractéristiques de la cellule pour obtenir un rendement maximale à travers les modifications dans cette interface.

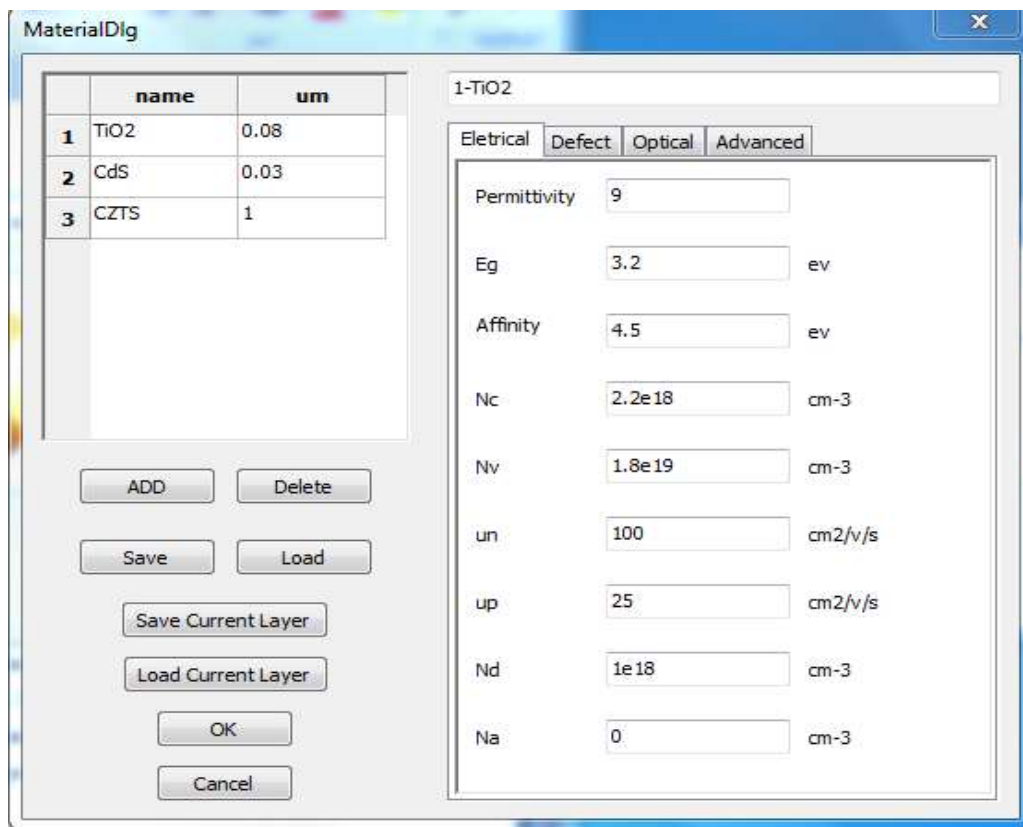


Figure III.3. L'interface des paramètres électriques d'entré.

iii) Paramètres de modélisation

Les paramètres de modélisation sont : le type de mode de fonctionnement, l'espacement de la grille pour les calculs numériques, la tension de polarisation pour laquelle la sortie (J-V) et (QE) devraient être générés [5-7].

III.3. Structure de la cellule étudiée

Pour effectuer une simulation sous l'environnement AMPS-1D, il est nécessaire de définir la structure (les couches) à simuler. Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices, dans notre étude, nous utilisons une cellule PV avec une

couche absorbante à CZTS de la structure (n-ZnO/n-CdS/p-CZTS) et la structure (n-TiO₂/n-CdS/p-CZTS). Le schéma simplifié de la structuré est représenté sur la figure (III.4).

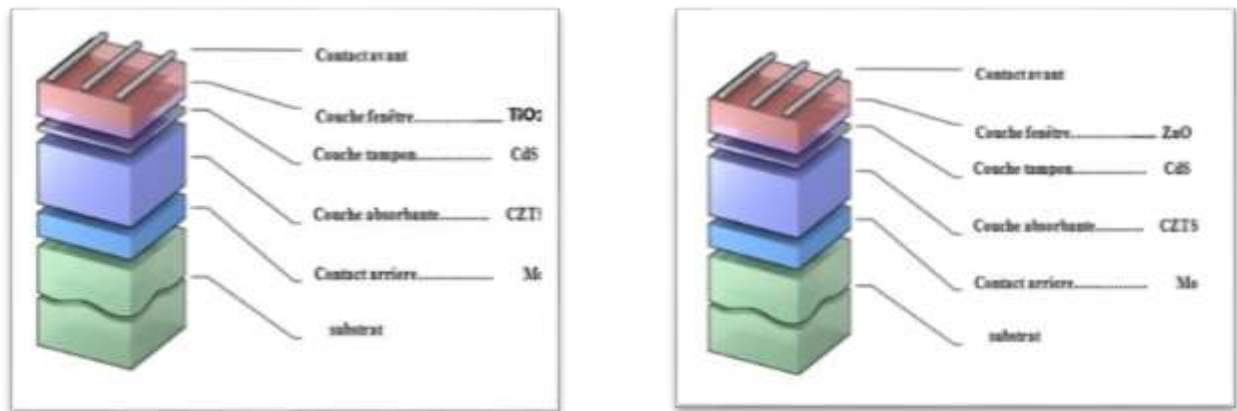


Figure III.4. Schéma simplifié de la cellule en couches minces à base de CZTS.

Dans ces deux structures à hétérojonction (n-ZnO/n-CdS/p-CZTS) et (n-TiO₂/n-CdS/p-CZTS) qui nous apercevions dans la figure (III.4), constitue des différents couches minces on mentionne : le substrat, le contact arrière, la couche absorbante (p-CZTS), la couche tampon (n-CdS), les deux couches fenêtres (n-ZnO) et (n-TiO₂) et le contact avant. Il existe trois couches principales dans cette cellule étudiée par le simulateur wxAMPS-1.

III.4. Résultats de simulation et discussion

Dans le travail qui suit nous allons faire une étude comparative entre les deux structures des cellules photovoltaïques d'hétérojonction. Nous remplaçons la couche fenêtre de TiO₂ avec celle de ZnO, et avoir -via les caractéristiques électriques obtenues par la simulation numérique- comment la performance est affectée en évaluant les principaux paramètres photovoltaïques qui sont ; le rendement de conversion électrique, le facteur de forme, la densité de courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert.

Pour cela, dans notre simulation, nous avons varié les paramètres de l'une tout en gardant constants ceux des deux autres couches. Les résultats obtenus dans cette opération sont présentés dans la section qui suit. Dans toutes nos simulations nous avons pris une surface d'attaque bien précise avec un rayonnement d'intensité 1000W/m². Par ailleurs les dimensions de notre cellule de référence sont celles qui ont été données dans le Tableau III.1.

Tableau III. 1. Les paramètres physiques d'entrée pour les matériaux des couches ZnO, CdS, CZTS et TiO₂

	n-ZnO	n-TiO ₂	p-CZTS	n-CdS
Permittivité diélectrique	9	9	10	9
Epaisseur (μm)	0.08	0.08	variable	variable
Bande de gap (eV)	3.16	3.2	variable	2.4
Affinité électronique (eV)	4.5	4.5	4.5	4.2
Densité des états effective dans la BC (N _c (cm ⁻³))	2.2e18	2.2e18	2.2 e18	2.2 e18
Densité des états effective dans la BV (N _v (cm ⁻³))	1.8 e19	1.8 e19	1.8 e19	1.8 e19
Mobilité d'électron μ _n (cm ² /V.s)	100	100	100	100
Mobilité du trou μ _p (cm ² /V.s)	25	25	25	25
Densité des donneurs N _d (cm ⁻³)	1 e18	1 e18	0	variable
Densité des accepteurs N _a (cm ⁻³)	0	0	variable	0

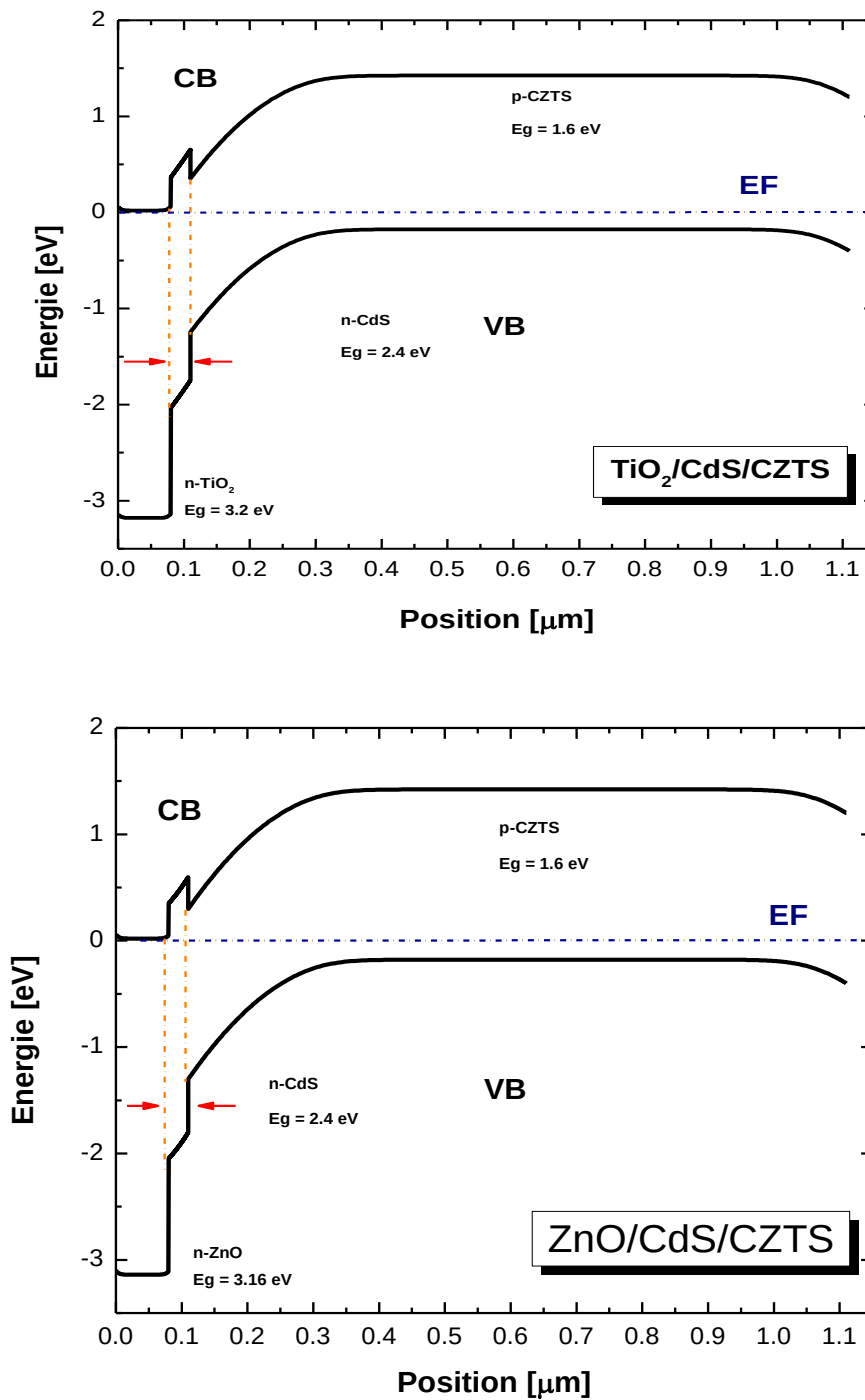


Figure III.5. Diagramme énergétique des deux cellules solaires en couches minces

III 4.1 Diagrammes énergétiques

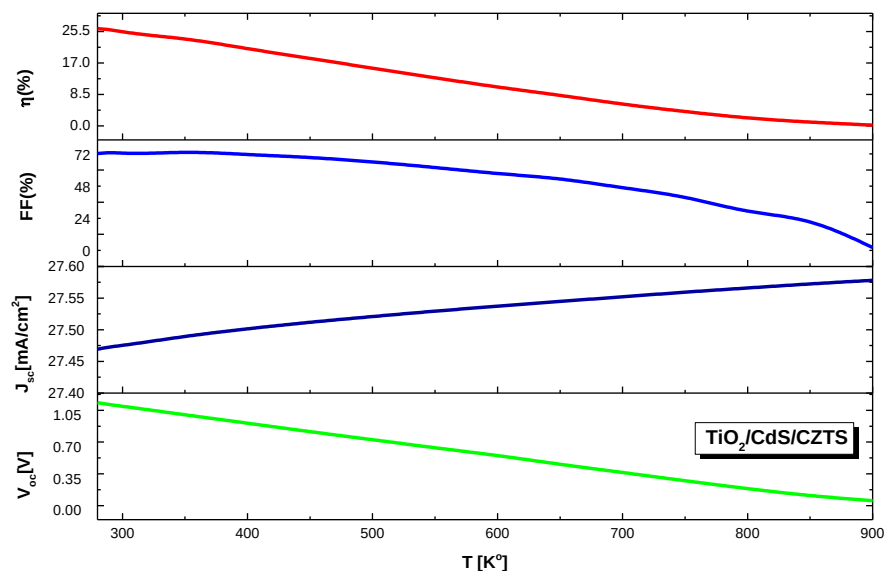
Les diagrammes de bandes énergétiques de bandes des deux types de cellules photovoltaïques $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$ et $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$ à l'obscurité et sous illumination sont illustrés dans la Figure V.4. Les photons ayant une énergie $h\nu$ inférieure à 3.16 et 3.2 eV vont passer à travers la couche fenêtre ZnO , TiO_2 .

Certains photons ayant une énergie entre 2.4-3.16 eV et 2.4-3.2 eV, respectivement, seront absorbés dans la couche tampon de CdS, qui sont introduite dans ces dispositifs pour des raisons technologiques, mais la plupart des photons atteignent la couche CZTS sont fortement absorbés dans la région de charge d'espace (SCR). Le CZTS, est un semi-conducteur à gap direct avec de très forte absorption, de telle sorte que la longueur d'absorption est très courte [11-13]. On constate que les pics aux interfaces CdS/CZTS diminuent et finissent par devenir une falaise sous l'influence des radiations solaires.

Par conséquent, à l'obscurité, la plupart des cellules solaires sont des diodes ordinaires p-n (diodes redresseurs de courant), et peuvent être décrites par la physique correspondante. Grâce à la fixation de la couche tampon CdS la discontinuité de la bande de conduction entre les couches tampons et la couche absorbante va d'une grande pointe à une grande falaise pour les interfaces CZTS/CdS.

III.4.2 Effet de température

La température est un paramètre important dans le comportement des cellules puisqu'elles sont exposées au rayonnement solaire. L'influence de la température sur les paramètres de performance de la cellule a été étudiée pour des températures allant de 280 à 900 °K avec un pas de 50 °K.



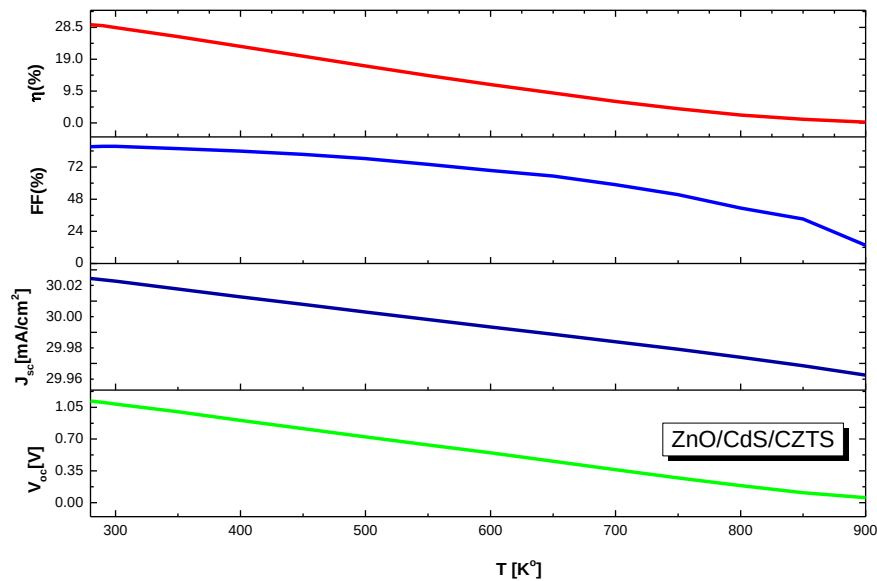


Figure III.6. Les performances simulées ; η , FF, J_{sc} , V_{oc} , des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et TiO_2 /CdS/CZTS en fonction des variations de la température.

Comme on peut le voir au Figure III.6, les valeurs de V_{oc} , FF et le rendement décroissent fortement avec l'augmentation de la température alors que J_{sc} reste presque fixe jusqu'à 450 °K puis il décroît lentement avec celle-ci. Lorsque la température augmente, la bande de gap devient plus étroite et ceci accélère le phénomène de recombinaison des paires électrons-trous entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) [7-8]. Les électrons dans la cellule gagnent plus d'énergie et deviennent par-là plus instables et plus susceptibles à se recombiner avec les trous avant d'atteindre la zone de charge et d'espace et être collectés. Ceci contribue à décroître les valeurs de tension et, de facteur de forme et de rendement de conversion [9]. C'est pour ça, on peut dire que le rendement optimal :

Tableau III.2. Les performances des cellules pour $T=300$ K.

n-TiO ₂ /n-CdS/p-CZTS	n-ZnO/n-CdS/p-CZTS
$\eta = 25.4308\%$	$\eta = 28.4377\%$
FF= 84.6603%	FF= 87.4377%
$J_{sc} = 27.4756 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc} = 30.0127 \text{ mA/cm}^2$
$V_{oc} = 1.0933 \text{ V}$	$V_{oc} = 1.0848 \text{ V}$

III.5.3 Effets de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS

On a choisi quelques valeurs de l'épaisseur de la couche CZTS à la gamme de 0.1 μm à 4 μm pour simuler la variation des paramètres photovoltaïques des cellules solaires.

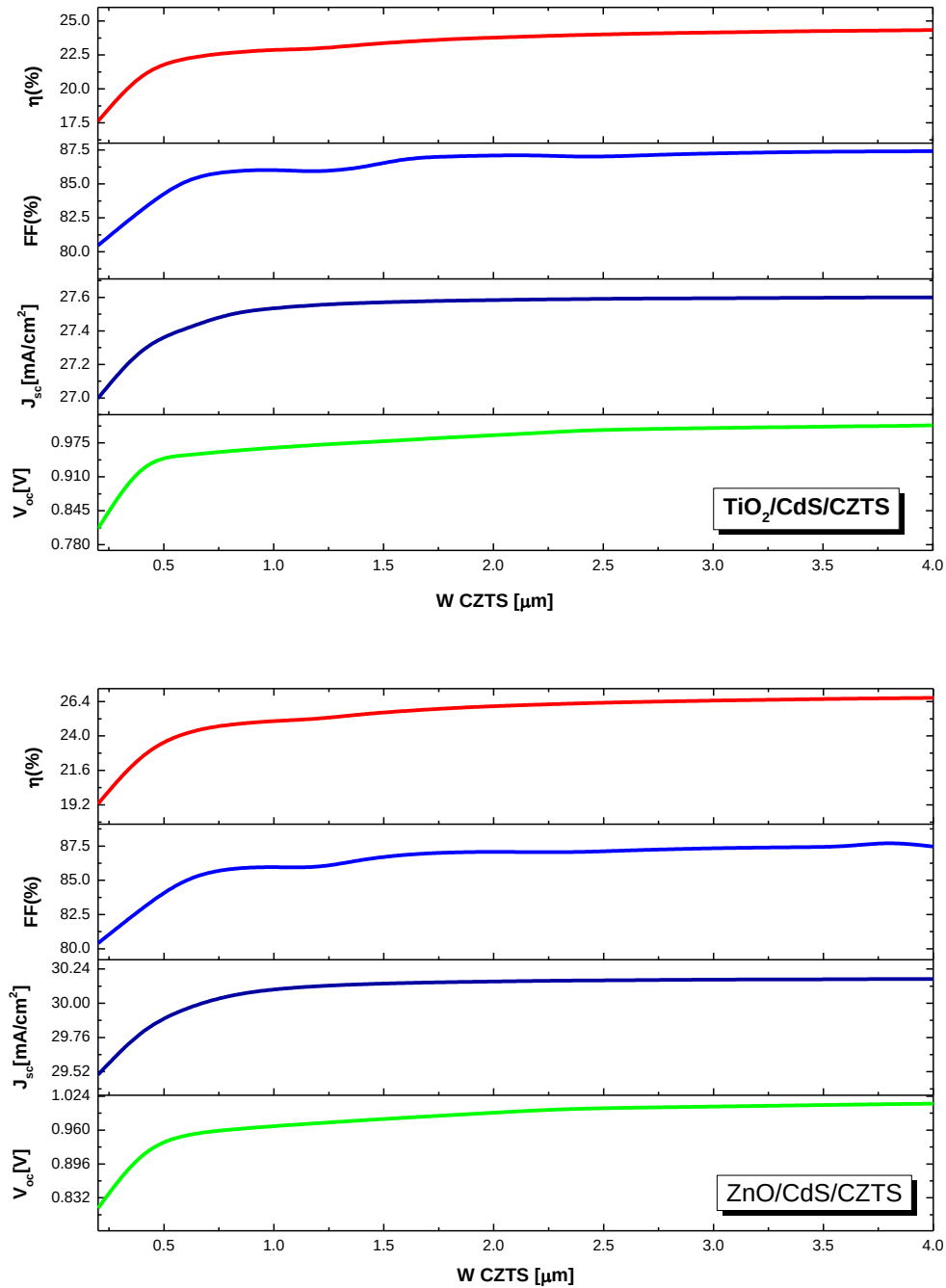


Figure III.7. Les performances simulées ; η , FF, J_{sc} et V_{oc} , des cellules solaires $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$ et $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$ en fonction des variations de l'épaisseur de la couche absorbante W (CZTS) sous illumination.

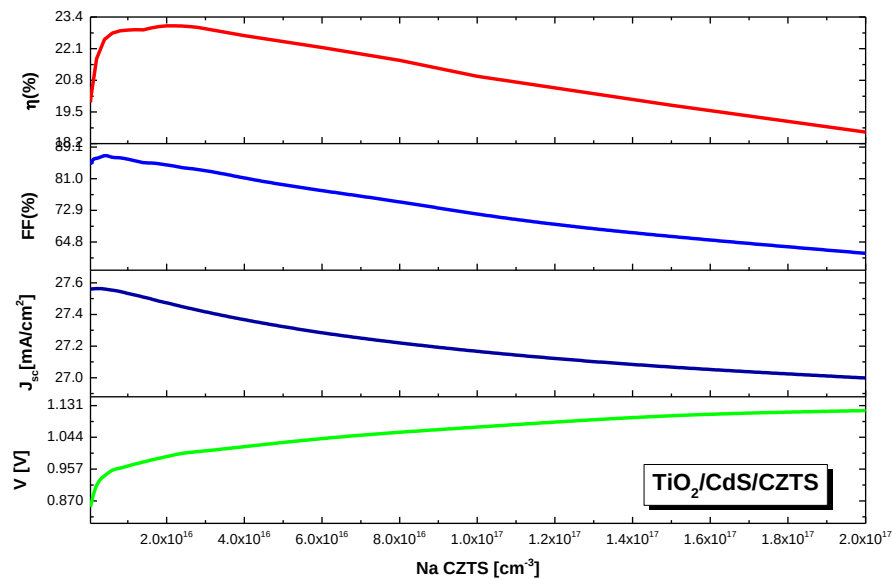
Comme on peut le voir au le figure (FigureIII.6), nous avant remarqué une augmentation rapide sur les paramètres électriques (η , FF, J_{sc} , V_{oc}), lentement pour l'épaisseur entre les deux valeurs : 0.1 μm et 1 μm , en suite il subit une augmentation faible à la valeur 4 μm , la valeur optimisé de l'épaisseur de la couche CZTS est 1 μm .

Tableau III.3. Les performances des cellules pour les valeurs optimales de l'épaisseur de CZTS

TiO ₂ /CdS/CZTS	ZnO/CdS/CZTS
$\eta = 22.868 \%$	$\eta = 25.0456 \%$
FF= 86.0181 %	FF=85.9984 %
$J_{sc} = 27.5339 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc} = 30.0994 \text{ mA/cm}^2$
$V_{oc} = 0.9655 \text{ V}$	$V_{oc} = 0.9676 \text{ V}$

III.5.4 Effets de dopage de la couche absorbante N_A

Dispositif à jonction p-n car elle gouverne les spécifications du dispositif et il est préférable si on veut obtenir des résultats pertinents de simulation [9]. Pour cela, nous avons varié la concentration de dopage N_a de la couche absorbante pour étudier leur effet sur les performances électriques de la cellule étudiée dans la gamme entre 4×10^{14} à $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs de densité de l'accepteur N_A de la couche CZTS est plus importantes pour tout.



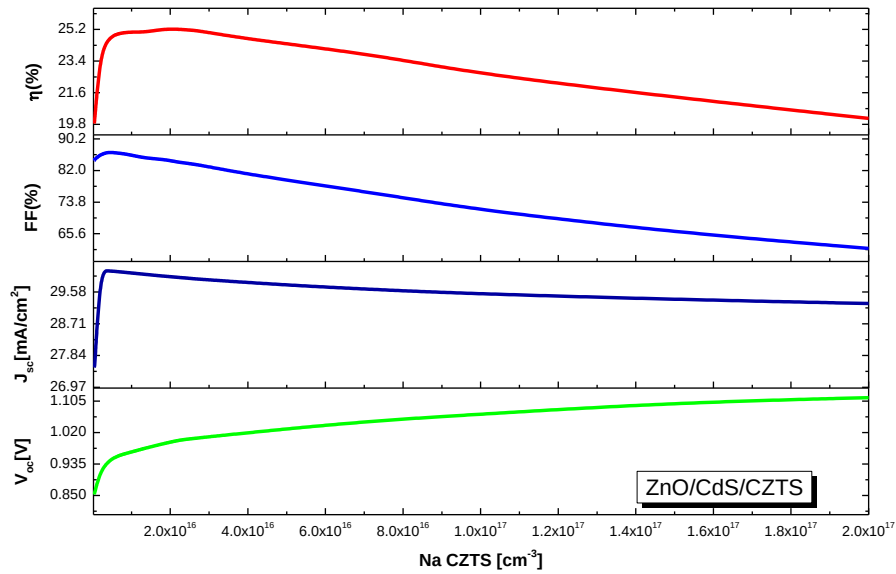


Figure III.8. Les performances simulées ; η , FF, J_{sc} et V_{oc} , des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et TiO_2 /CdS/CZTS en fonction des variations de dopage de la couche absorbante N_A (CZTS).

Comme on peut le voir au le figure (Figure III.7), nous avons remarqué une augmentation rapide sur les paramètres électriques (η , FF, J_{sc} , V_{oc}), lentement pour le dopage de la couche absorbante N_A (CZTS) entre les deux valeurs $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour la première cellule (TiO_2 /CdS/CZTS) et $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour la deuxième cellule (ZnO/CdS/CZTS) après ces deux valeurs ($2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) les paramètres η et FF et J_{sc} ils est décroissent.

Tableau III.4. Les performances des cellules pour les valeurs optimales du dopage N_A .

TiO_2 /CdS/CZTS	ZnO/CdS/CZTS
$\eta = 23.0341 \%$	$\eta = 25.2057 \%$
FF= 84.5718 %	FF= 84.192 %
$J_{sc} = 27.4743 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc} = 29.9806 \text{ mA/cm}^2$
$V_{oc} = 0.9914 \text{ V}$	$V_{oc} = 0.9986 \text{ V}$

III.5.5 Effets de l'épaisseur de la couche tampon CdS

L'épaisseur de la couche CdS est variée de $0.03\mu\text{m}$ à $0.5\mu\text{m}$ tandis que l'épaisseur de la couche en CZTS est fixe ($1\mu\text{m}$). Les variations de ce paramètre de la couche CdS.

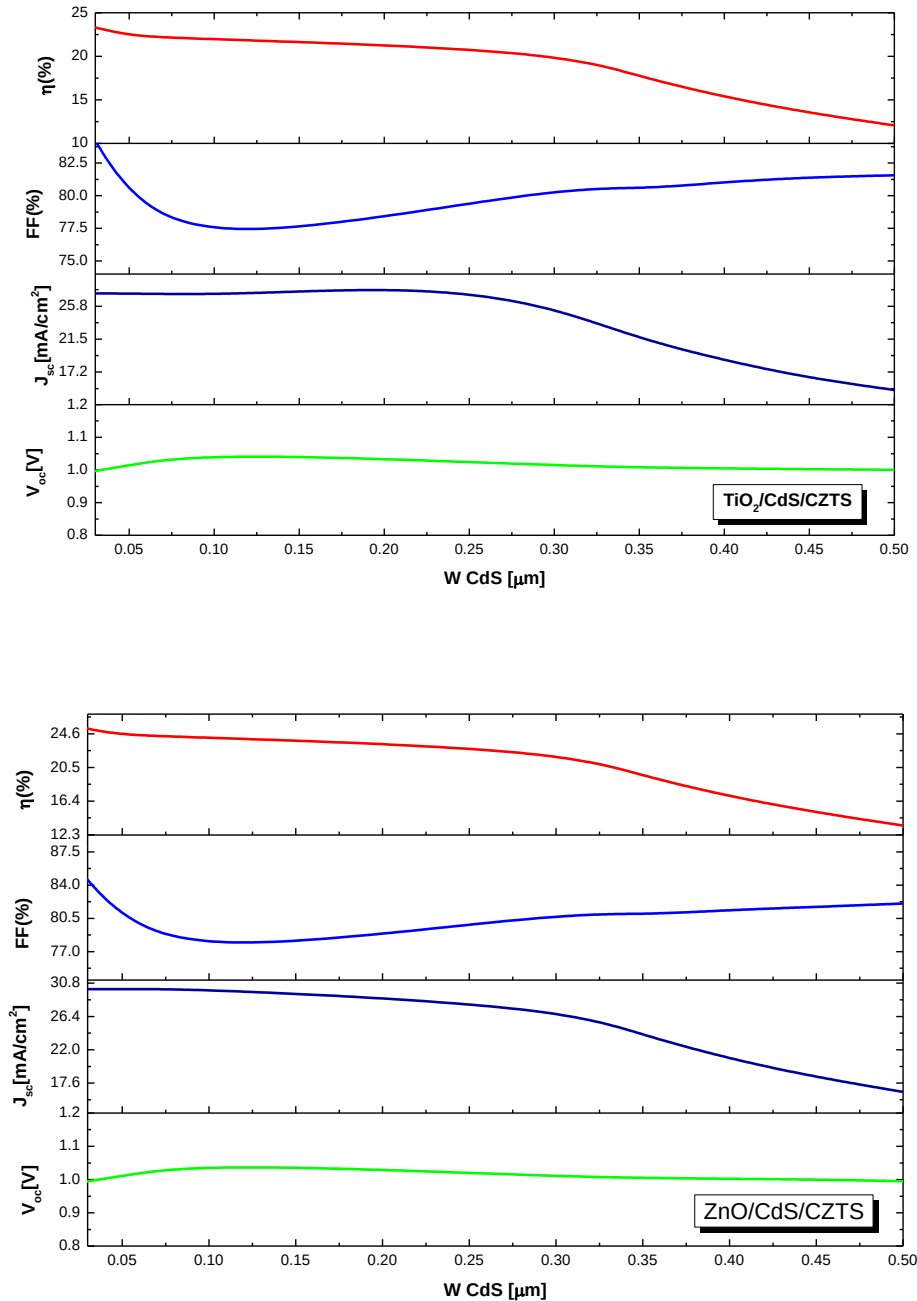


Figure III.9. Les performances simulées ; η , FF, J_{sc} et V_{oc} , des cellules solaires $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$ et $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$ CIGS en fonction des variations de l'épaisseur de la couche tampon CdS

Nous remarquons que la caractéristique I-V s'améliorées pour les petites épaisseurs de CdS. La variation du rendement avec ce paramètre de la couche CdS montre qu'il y a une

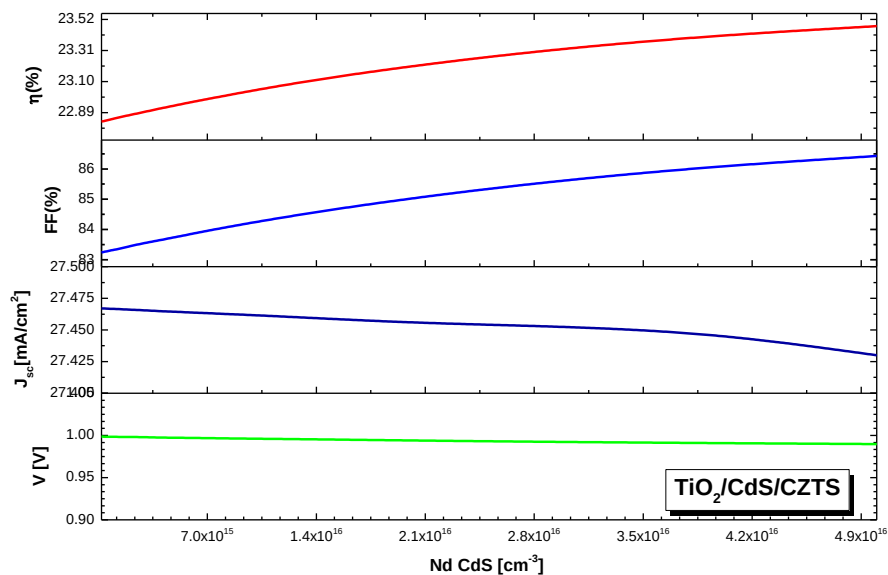
diminution du η , et J_{sc} avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CdS, néanmoins, la tension de circuit ouvert reste constante. Nous obtenons une épaisseur optimale de $0.03\mu\text{m}$.

Tableau III.5. Les performances des cellules pour les valeurs optimales de l'épaisseur de CdS.

TiO ₂ /CdS/CZTS	ZnO/CdS/CZTS
$\eta=23.406\%$	$\eta = 25.2132\%$
FF=84.2321%	FF= 84.5589%
$J_{sc}=27.4616 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc}= 29.9992 \text{ mA/cm}^2$
$V_{oc}=0.9961 \text{ V}$	$V_{oc}= 0.9939 \text{ V}$

III.5.6 Effets de dopage de la couche tampon N_d

Nous avons varié la concentration du dopage N_d de la couche de CdS dans la marge de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, pour la première cellule (TiO₂/CdS/CZTS) et $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour la deuxième cellule (ZnO/CdS/CZTS).



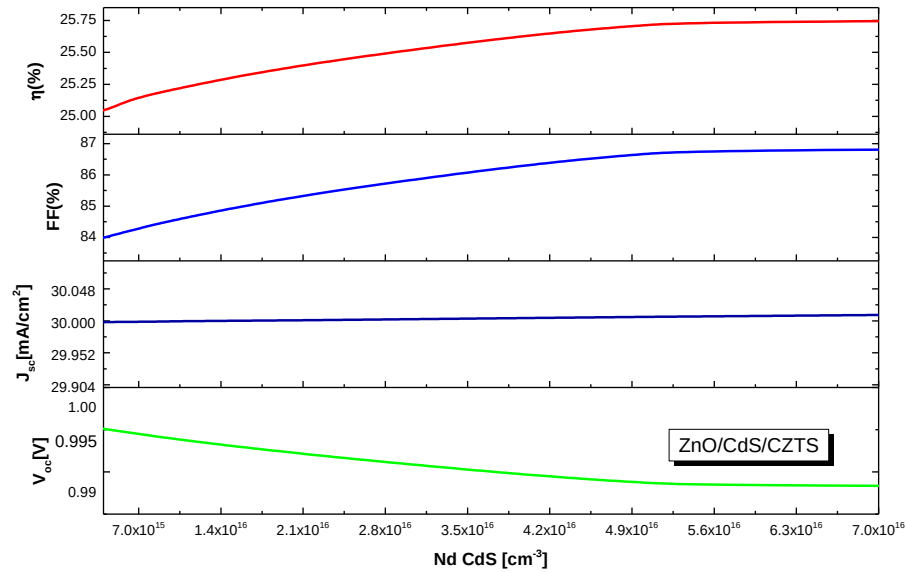


Figure III.10. Les performances simulées ; η , FF, J_{sc} et V_{oc} , des cellules solaires ZnO/CdS/CZTS et TiO₂/CdS/CZTS CIGS en fonction des variations de dopage de la couche tampon N_d

Les résultats obtenus (Figure. III.9) montrent que l'augmentation du dopage de la couche CdS influe positivement sur le rendement (η) et le facteur de forme (FF). Alors que, la tension de circuit ouvert (V_{co}) presque reste fixe et la densité de courant de court-circuit J_{sc} décroît pour le dopage $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour la première cellule et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ après ces valeurs la densité augmente mais avec des petits changements. Donc, la valeur optimale de dopage de couche CdS $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ TiO₂/CdS/CZTS et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Tableau III.6. Les performances des cellules pour les valeurs optimales du dopage N_d.

TiO ₂ /CdS/CZTS	ZnO/CdS/CZTS
$\eta=23.0023 \%$	$\eta=25.7153\%$
FF=84.0491 %	FF=86.678 %
$J_{sc}=27.4627 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc}=30.0058 \text{ mA/cm}^2$
$V_{oc}=0.9965 \text{ V}$	$V_{oc}=0.9887 \text{ V}$

III.5.7 Effet de la largeur de la bande interdite 'gap' de la couche absorbante CZTS

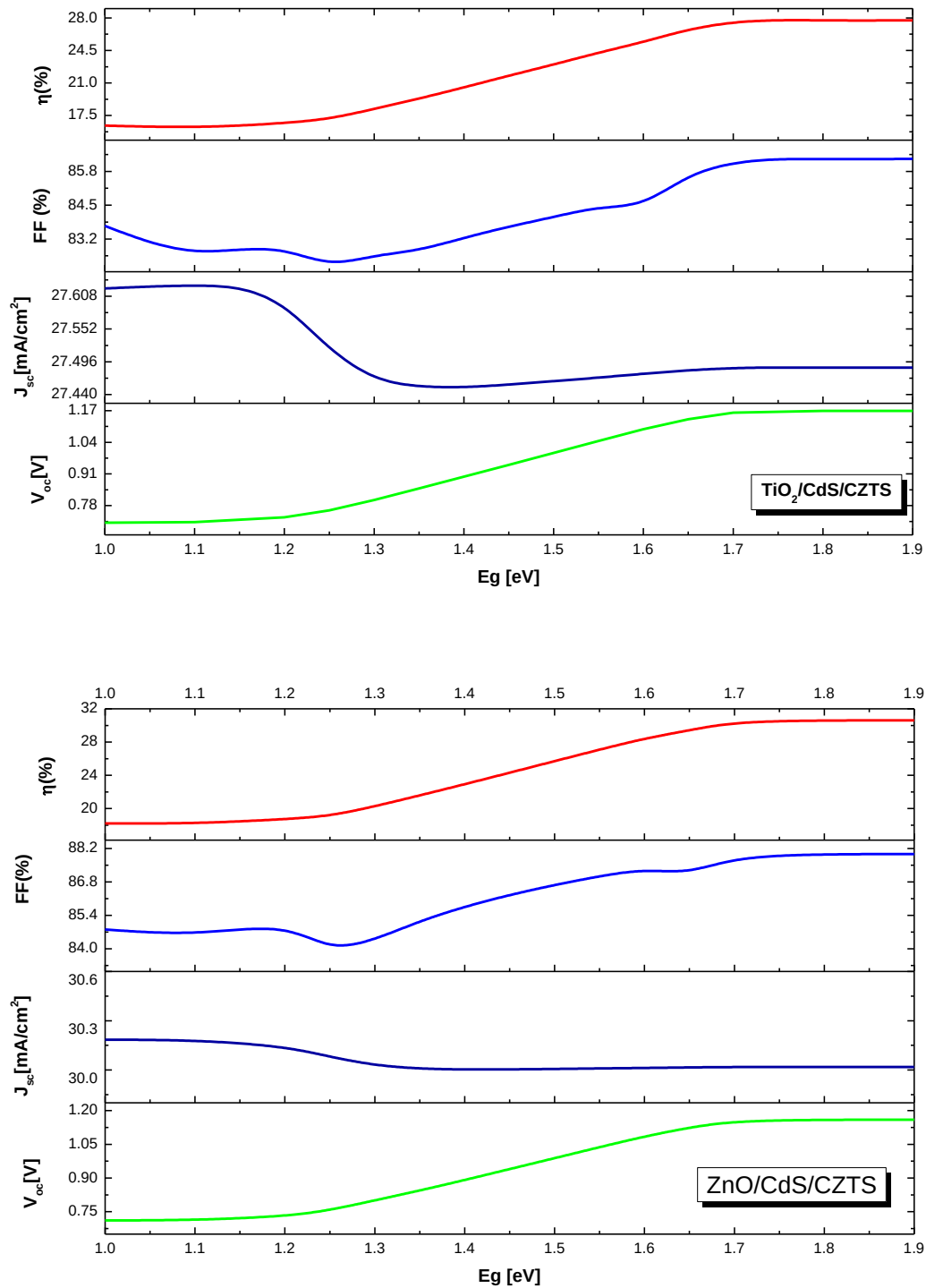


Figure III.11. Les performances simulées ; η , FF, J_{sc} et V_{oc} , des cellules solaires $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$ et $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$ CIGS en fonction des variations la largeur de la bande interdite 'gap' de la couche absorbante CZTS

Comme on peut le voir au le figure (FigureIII.7) nous avant remarqué un augmentation rapide sur les trois paramètres électriques (η , FF, Voc), jusqu'à la valeur $E_g = 1.6$ eV [10] après cette valeur de E_g les trois paramètres électriques (η , FF, Voc) est stabilisée et le densité de courant presque constant.

Tableau III.7. Les performances des cellules pour $E_g = 1.6$ eV.

TiO ₂ /CdS/CZTS	ZnO/CdS/CZTS
$\eta = 25.4012 \%$	$\eta = 28.4367\%$
FF= 84.6631 %	FF= 87.3445 %
Jsc= 27.4444 mA/cm ²	Jsc= 30.0117 mA/cm ²
Voc=1.0932 V	Voc=1.0848 V

III.5.8 calcul de l'efficacité quantique externe EQE

En outre, nous avons calculé l'efficacité quantique externe EQE, également appelée la réponse spectrale, SR [11], défini comme le rapport de la photo-courant produit par une cellule solaire sous illumination monochromatique d'une longueur d'onde donnée, à la valeur de l'irradiation spectrale à la même longueur d'onde, c.-à-d. le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents.

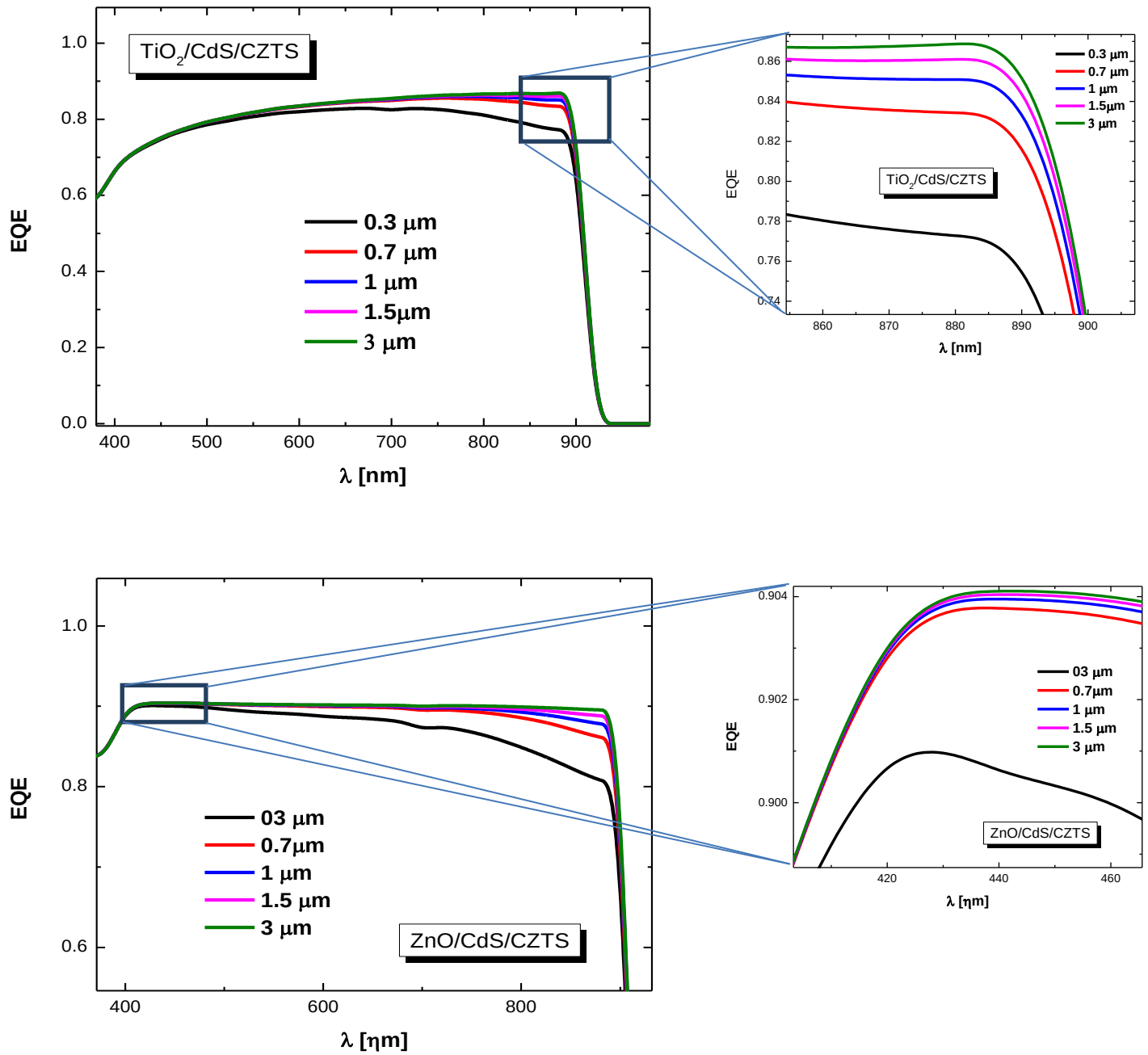
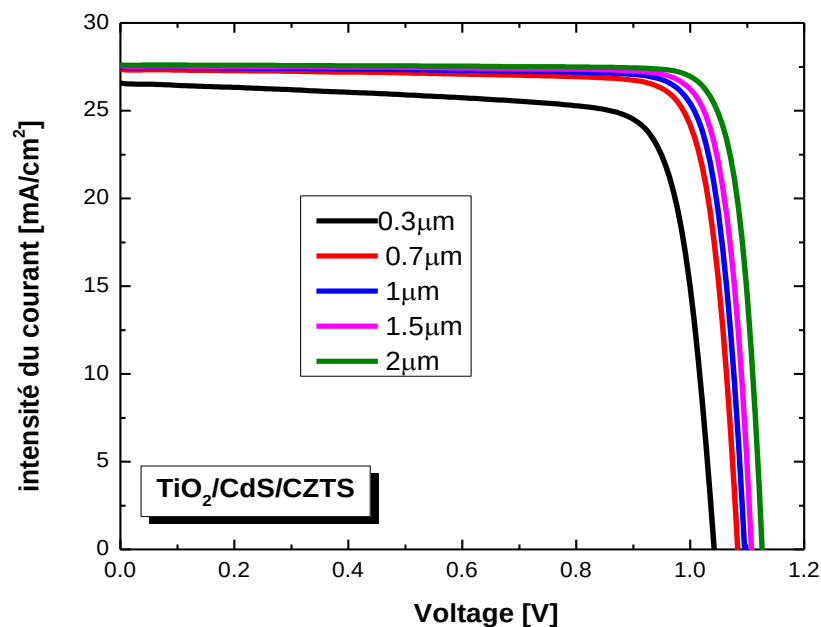


Figure III.12. Spectre de l'efficacité quantique externe des deux types de cellules solaires en fonction des longueurs d'ondes pour différentes épaisseurs de la couche absorbante W (CZTS) sous illumination

Par contre, l'efficacité quantique interne IQE (Internal Quantum Efficiency en anglais), qui est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents et absorbés. Dans la Figure III.12, on a tracé les caractéristiques de l'efficacité quantique externe EQE des deux cellules pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS. Dans cette figure, les réponses observées à des longueurs d'ondes inférieures à 445 nm et 380 nm et 885 nm et 380 nm, sont provoquées par l'absorption des photons dans la couche tampon CdS. La chute aux longueurs d'onde supérieures (~ 980 nm) correspond à une valeur de l'énergie du gap de la couche CZTS ($E_g = 1.6$ eV). Par conséquent, Les courbes de l'EQE possèdent des valeurs maximales de 90.4% à 442 nm (pour une valeur de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour la couche CZTS) et de 86.9% à 882 nm (pour une valeur de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour la couche CZTS) pour ZnO/CdS/CZTS et $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$, respectivement.

III.5.9 caractéristiques J-V

Les caractéristiques J-V pour différentes épaisseurs de la couche CZTS sont illustrées dans la Figure. III.12. On remarque que lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche CZTS, le courant de court-circuit augmente, et la tension de circuit ouvert augmente.



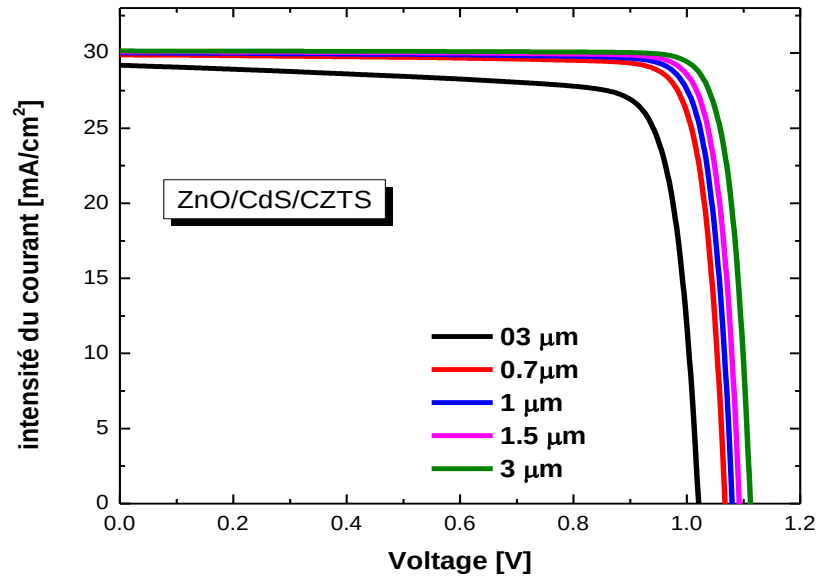
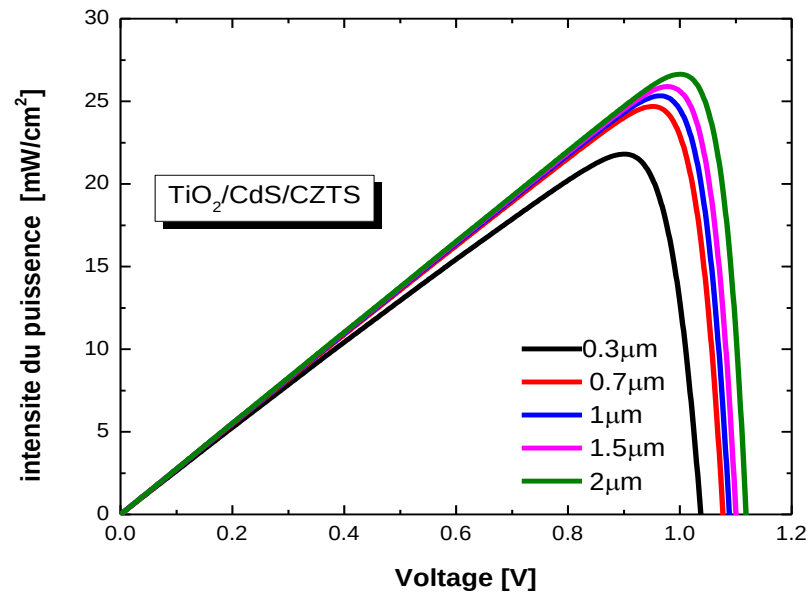


Figure III.13. Caractéristiques courant tension pour différentes épaisseurs de la couche CZTS

III.5.10 Caractéristiques P-V

Les variations de la puissance délivrée en fonction de la tension, pour différentes épaisseurs de la couche CZTS, sont représentées sur la Figure III.12. Ces courbes présentent des maximums correspondants aux puissances maximales P_{max} .



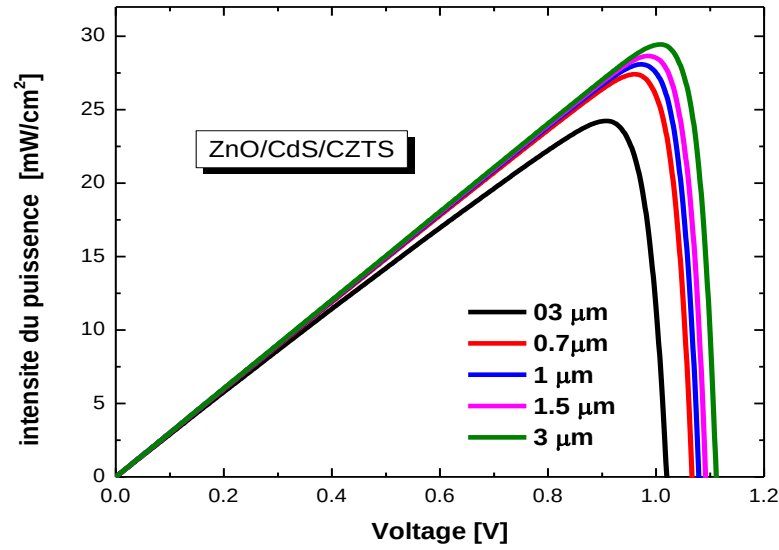
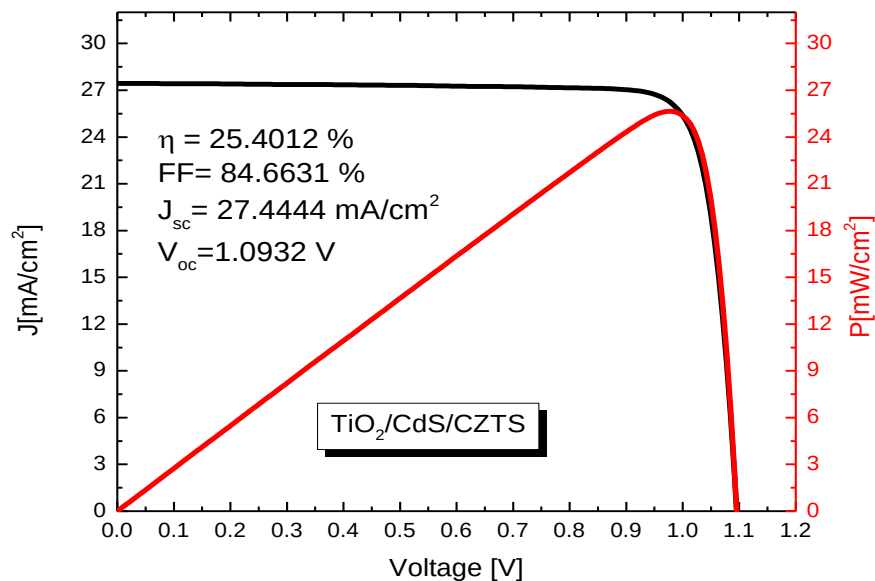


Figure III.14. Représentation de la puissance délivrée par la cellule en fonction de la tension pour différentes valeurs d'épaisseur de CZTS

D'après, la simulation par l'environnement AMPS-1D et l'optimisation des paramètres de chaque couche. On trouve que, l'épaisseur optimale de CZTS est $1\mu\text{m}$ à dopage Na de $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour la première cellule ($\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$) et $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ la deuxième cellule ($\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$) l'épaisseur de CdS est $0.03\mu\text{m}$ avec un dopage Nd de $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour la première cellule ($\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$) et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour la deuxième cellule ($\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$) $E_g = 1.6 \text{ eV}$ de CZTS. On obtenu les résultats indiqués dans la figure III.15, qui présente la caractéristique courant-tension (J-V) de les deux cellules solaires hétérojonction.



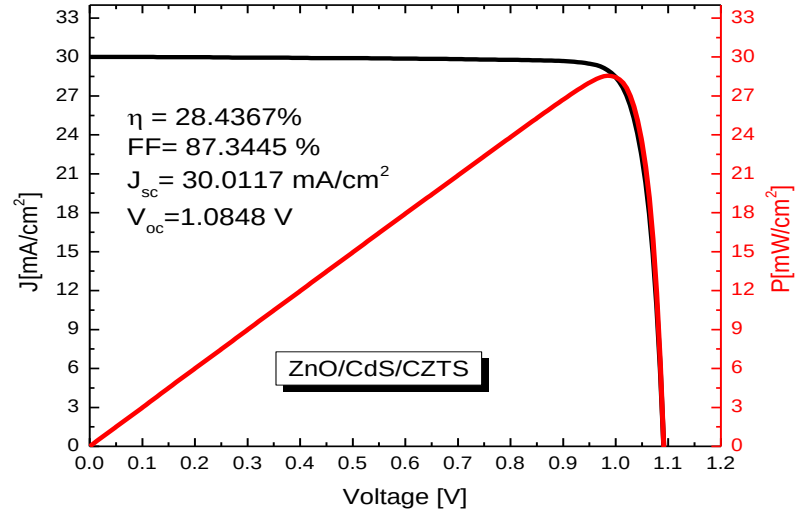


Figure III.15. Les caractéristiques J-V et P-V des cellules à base de CZTS

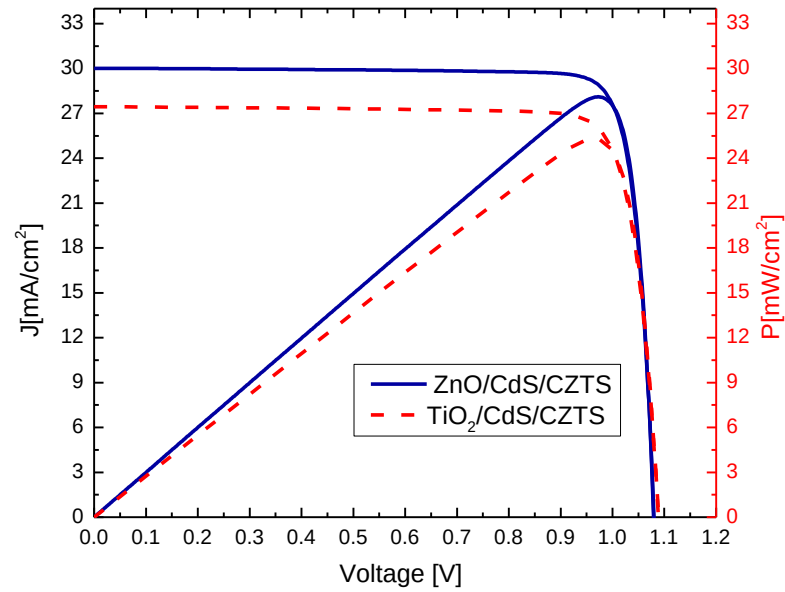


Figure III.16. Comparaison des deux cellules.

Les résultats obtenus lors de l'utilisation de ZnO comme couche fenêtre étaient meilleurs que Les résultats obtenus lors de l'utilisation de TiO₂

ZnO : $\eta = 28.4367\%$, $FF = 87.3445 \%$, $J_{sc} = 30.0117 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1.0848 \text{ V}$

TiO₂ : $\eta = 25.4012 \%$, $FF = 84.6631 \%$, $J_{sc} = 27.4444 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1.0932 \text{ V}$

III.6. Conclusion

Nous avons utilisé la version actualisée du logiciel original AMPS-1D pour mener notre étude paramétrique, le simulateur wxAMPS-1D. C'est un logiciel dont la manipulation est relativement simple et sa base de données est conforme aux résultats expérimentaux. Les résultats sont générés pour des cellules solaires en couches minces à hétérojonction de structures (n-TiO₂/n-CdS/p-CZTS et n-ZnO/n-CdS/p-CZTS). Nous avons étudié l'effet de la température, le dopage et l'épaisseur de la couche absorbante et la couche tampon des deux structures de cellules solaires en couche mince basées sur le CZTS pour différentes couches fenêtres. Par la suite nous avons étudié l'effet de ces paramètres sur les caractéristique électriques J-V et P-V d'une part, et sur la réponse spectrale d'autre part. D'après les résultats obtenus, on distingue que la structure basée sur l'exploitation de la couche fenêtre n-ZnO présente les meilleurs performances ($\eta = 28.4367\%$, $FF = 87.3445\%$, $J_{sc} = 30.0117 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1.0848 \text{ V}$). Par conséquent, l'oxyde de Zinc peut bien servir comme remplaçant viable dans les cellules solaires en couches minces basées sur le CZTS. En fin, nous croyons bien que nos résultats pourraient être très utiles pour ceux qui travaillent sur l'optimisation des cellules solaires de la filière CZTS.

III.7. Références du chapitre III

- [1] Nafissa Moussaoui, L'étude par simulation de l'influence du dopage sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires à base de silicium amorphe, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algerie.
- [2] Yiming Liu, Daniel Heinzl, Angus Rockett, Arevised version of the AMPS simulation code, Bourses d'Etat, Université de Nankai à Tianjin, Chine et l'Université de l'Illinois, Urbana, USA.
- [3] Djeghbala Afaf, Etude par simulation numérique de l'effet du Dopage et des épaisseurs sur les caractéristiques électriques d'une cellule solaire (p/n) en Silicium, Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider Biskra, 2013.
- [4] Y. Liu, D. Heinzl and A. Rockett, A revised version of the AMPS simulation code in Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 5th IEEE, 2010, 001943-001947.
- [5] Touafek Naïma, Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, thèse de doctorat, 2015.
- [6] Liu Heinzl, Rockett A, revised version of the AMPS simulation code, Université de Nankai à Tianjin, Chine et l'Université de l'Illinois, Urbana, Etats-Unis.
- [7] Moufdi Hadjab, Etude et simulation des cellules photovoltaïque à rendement élevé, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbes, 2018.
- [8] Medjdoub Sarra, Etude structurelle des cellules solaires deuxième et troisième génération, Mémoire de master, Systèmes et Energies Renouvelables, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2016.
- [9] Hervé Tchognia, Hartiti Ndjaka, Ridah Thevenin, Performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) : Une analyse par Simulations numériques via le simulateur SCAPS, Afrique SCIENCE 11(4) (2015) 16 – 23.
- [10] Patel SB, Gohel JV Effect of Type of Solvent on the Sol-Gel Spin Coated CZTS Thin Films. Phys AstronInt J 1(4): 00023 (2017).
- [11] T. Yoshida, K. Tabuchi, A. Takano, M. Tanda, T. Sasaki, H. Sato, S. Fujikake, Y. Ichikawa, K. Harashima, 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, AK, USA (2000) 762–765.
- [12] S. J. Fonash, J. Arch, J. Cuiffi, J. Hou, W. Howland, P. McElheny, A. Moquin, M. Rogosky, T. Tran, H. Zhu, F. Rubinelli, A manual for AMPS- 1D A one-dimensional device simulation program for the analysis of microelectronic and photonic structures, The Center for Nanotechnology Education and Utilization, The Pennsylvania State University, USA (1997).

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons fait une étude par la simulation sur une cellule photovoltaïque en couche mince à base du quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Notre travail a été réalisé par la simulation numérique, il effectue à l'aide du l'AMPS-1D. Dans un premier lieu, nous donnons des définitions détaillées sur les cellules photovoltaïques, les différentes technologies photovoltaïques et notamment la technologie PV en couche minces.

Ensuite, nous avons présenté d'une manière générale le matériau de CZTS, en présentant ses différentes propriétés (structurales, électroniques, optiques et électriques), par la suite on a mentionné les différentes techniques d'élaboration des couches minces à base de CZTS.

Après, pour une étudier bienveillante des performances des cellules photovoltaïques, nous avons réalisé la simulation numérique. On optimise les paramètres physiques et électriques tel que les épaisseurs et les dopages pour chaque cellule afin de voir leurs influences sur la caractéristique électrique des structures à hétérojonction $n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-CZTS}$. $n\text{-TiO}_2/n\text{-CdS}/p\text{-CZTS}$.

Puis on a déterminé les valeurs optimales de E_g de la couche CZTS et des épaisseurs et des dopages pour chaque couche (CdS,CZTS), qui donnent les meilleurs performances pour améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les résultats qui nous extrairons dans cette étude par simulation est soumise à éclairément AM1.5G et à la température de fonctionnement de (25°C) 300°K .

L'étude des caractéristiques électriques de la première cellule ($\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}$) a donné un rendement = 25.4012 % ; FF= 84.6631 % ; J_{sc} = 27.4444 mA/cm^2 ; V_{oc} =1.0932 V

Pour $E_{g\text{ CZTS}}=1.6\text{eV}$ et $N_a=2.2\times 10^{16}$ et $N_d=8\times 10^{15}$, $W_{\text{CZTS}}=1\mu\text{m}$, $W_{\text{CdS}}=0.03\mu\text{m}$.

Et la deuxième cellule ($\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$) a donné rendement = 28.4367% ; FF= 87.3445 % ; J_{sc} = 30.0117 mA/cm^2 ; V_{oc} =1.0848 V

Pour $E_{g\text{ CZTS}}=1.6\text{eV}$ et $N_a=2\times 10^{16}$ et $N_d=5\times 10^{16}$, $W_{\text{CZTS}}=1\mu\text{m}$, $W_{\text{CdS}}=0.03\mu\text{m}$.

Finalement, le ZnO donne nous des résultats mieux que le TiO_2 . Par conséquent nos résultats sont d'une grande importance pour permettre l'amélioration technologique lors de futures travaux expérimentaux.

Résumé

Parmi les semi-conducteurs quaternaires les plus prometteurs pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques en couches minces on trouve le kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) composé avec des éléments abondants et non toxiques. En plus d'un gap direct, le CZTS et ces atouts, représente un excellent candidat pour alterner les autres matériaux des éléments chalcogènes comme le CIGS et CdTe utilisés dans les photopiles en couches minces. Ce travail a pour but, d'étudier, simuler et analyser les comportements des caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques à base de CZTS passant par l'optimisation des paramètres primordiales tels que l'épaisseur et le dopage des couches de structures typiques de $(\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS})$ et $(\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS})$. On évalue l'influence de la température, l'épaisseur de la couche absorbante CZTS, l'épaisseur de la couche tampon CdS, le dopage de la couche absorbante N_A , le dopage de la couche tampon N_d et enfin la largeur de la bande interdite 'gap' de la couche absorbante CZTS sur les performances de la cellule solaire, cette étude est effectuée par le simulateur wxAMPS-1D.

Mots-clés : CZTS, Cellules photovoltaïques, Couches minces, wxAMPS-1D.

Abstract

Among the most promising quaternary semiconductors that belong in a third generation photovoltaic to improve the performances of thin film solar cells is the absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) material composes of material made from abundant and nontoxic elements. These advantages in addition to a direct band gap make it an excellent candidate to alternate the other materials that are based on chalcogenes elements as CIGS and CdTe used in thin film solar cells. The aim behind this work is to study, simulate and analysis the behaviors of the electric characteristic of photovoltaic cells based on thin CZTS film by the improvement of primordial parameters such as thickness and doping of films forming the typical structure $(\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS})$ and $(\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS})$. Furthermore, we evaluate the temperature influence, thickness of absorber layer CZTS, thickness of buffer layers CdS, N_A of absorber layer, N_d of buffer layers CdS, finally the width of the band gap values of the absorbing layer CZTS on solar cell performances. This study is realized by wxAMPS-1D simulator.

Keywords: CZTS, photovoltaic cells, thin film, AMPS-1D.

ملخص

من بين أشباه الموصلات الرباعية الواعدة لتحسين أداء الخلايا الكهروضوئية ذات الأغشية الرقيقة نجد الماص CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) المكون من عناصر وفيرة وغير سامة. بالإضافة إلى نطاقه المستقيم، يعتبر مرشحاً ممتازاً لتبديل مواد العناصر الكالكوجينية الأخرى مثل CIGS و CdTe. الهدف من هذا العمل هو دراسة محاكاة وتحليل لسلوك الخصائص الكهربائية على أداء الخلايا التي أساسها CZTS من خلال تحسين الإعدادات الأساسية مثل السمك والمنشطات للطبقات الهيكلية للبنية يتم تقييم تأثير درجة الحرارة، وسمك الطبقة الماصة CZTS، وسمك الطبقة العازلة CdS، وتركيز الطبقة الماصة N_A ، وتركيز الطبقة العازلة. وعرض فجوة النطاق للطبقة الماصة CZTS على أداء الخلية الشمسية، يتم إجراء هذه الدراسة بواسطة برنامج محاكاة AMPS-1

الكلمات المفتاحية: الخلايا الضوئية، الأغشية الرقيقة CZTS، AMPS-1