

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

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : ELECTRONIQUE

N° : 2017/ME08/97/482



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: NOURI Achouak et BOUALLEM Zineb

Intitulé

**Etude de l'effet de la couche mince CdZnS dans
la cellule solaire CZTS**

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. SAADA KHELKHAL Fayçal

Dr. BOUCHAMA Idris

Dr. KEBAILI Farida

Université : de M'sila

Université : de M'sila

Université : de M'sila

Président

Rapporteur

Examinatrice

Année universitaire : 2016/2017

اهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل إعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب

اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب

الجنة إلا برويتك الله جل جلاله

إلى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب إلى من كتبت
أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة

إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى
القلب الكبير (إلى والدي عبد الحفيظ)

إلى من أرضعتني الحب والحنان إلى رمز الحب وبلسم الشفاء
إلى القلب الناصع

(إلى والدي غنيه رحماني)

إلى سندي وقوتي وملادي بعد الله إلى من آثروني على أنفسهم
إلى من علموني الحياة إلى من أظهروا لي ما هو أجمل

من الحياة إخوتي (تهاني بهاء ساجده ميسون)

إلى من كانوا ملاذي وملجئي إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إلى
من سأفتقدهم وأتمنى أن يفتقدوني إلى من جعلهم الله أخوتي
بالله و من أحببتهم بالله أصدقاءنا في الجامعة

Achouk.nouiri

اهداء



بسم الله الرحمن الرحيم

(قل إعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب

اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب

الجنة إلا برويتك الله جل جلاله

إلى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب إلى من كتبت
أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة

إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى
القلب الكبير (إلى والدي عبد القادر)

إلى من أرضعتني الحب والحنان إلى رمز الحب وبلسم الشفاء
إلى القلب الناصع

(إلى والدي شريفه مساعد)

إلى سندي وقوتي وملاذي بعد الله إلى من آثروني على أنفسهم
إلى من علموني الحياة إلى من أظهروا لي ما هو أجمل

من الحياة إخوتي (برزاق حسام الدين)

إلى من كانوا ملاذي وملجئي إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إلى
من سأفتقدهم وأتمنى أن يفتقدوني إلى من جعلهم الله إخوتي
بالله و من أحببتهم بالله اصدقاءنا في الجامعة

zineb.bouallem



Remerciements

*Nous remercions le Dieu Tout Puissant de nous donner
la volonté et le courage pour réaliser ce modeste
travail.*

Nous voulons exprimer à notre encadreur

Mr. Idris BOUCHAMA

*Docteur à l'université de M'sila, pour sa patience et ces
précieus conseils.*

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude

à tous les membres du jury qui ont bien

accepté d'en faire partie.

Merci à nos parents pour leurs soutien.

*Nous tenons à remercier tous mes amis qui nous aides
de loin dans la réalisation de ce travail.*

Liste des figures

Numéro de figure	Titre	Numéro de page
<i>Fig. I.1</i>	<i>Génération et mouvement des porteurs libres dans une cellule solaire à jonction PN</i>	1
<i>Fig. I.2</i>	<i>Principe du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque</i>	6
<i>Fig. I.3</i>	<i>Caractéristique J(V) de la cellule solaire sous ensoleillement et sous obscurité</i>	7
<i>Fig. I.4</i>	<i>Rendement quantique externe de la cellule solaire et les différents types de pertes</i>	9
<i>Fig. I.5</i>	<i>Schéma équivalent d'une cellule solaire dans le cas réel</i>	11
<i>Fig. II.1</i>	<i>Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe CZTS et CIS dans la croûte terrestre</i>	14
<i>Fig. II.2</i>	<i>Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS</i>	14
<i>Fig. II.3</i>	<i>Schéma représentatif d'une partie de la famille composé de diamant</i>	16
<i>Fig. II.4</i>	<i>Structure cristalline de Cu_2ZnSnS_4 en (a) KS, (b) ST et (c) structures PMCA.</i>	17
<i>Fig. II.5</i>	<i>Spectre DRX d'une couche mince Cu_2ZnSnS_4</i>	18
<i>Fig. II.6</i>	<i>Image MEB d'une couche mince CZTS</i>	18
<i>Fig. II.7</i>	<i>Diagramme de phase de SnS_2-Cu_2S-ZnS de la cellule solaire CZTS</i>	19
<i>Fig. II.8</i>	<i>Diagramme de phase du système quaternaire</i>	20
<i>Fig. II.9</i>	<i>Méthode d'extraction de la bande interdite, (b) Coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$</i>	21
<i>Fig. II.10</i>	<i>Variation de la résistivité en fonction du rapport $Cu/(Zn+Sn)$</i>	24
<i>Fig. III.1</i>	<i>Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal</i>	28
<i>Fig. III.2</i>	<i>Définir le problème</i>	29
<i>Fig. III.3</i>	<i>Points de fonctionnement (point de travail).</i>	30
<i>Fig. III.4</i>	<i>Panneau des bandes d'énergie</i>	31

Liste des figures

<i>Fig. III.5</i>	<i>Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et sous éclairage</i>	32
<i>Fig. III.7</i>	<i>Panneau des propriétés des contacts</i>	33
<i>Fig. III.8</i>	<i>Propriétés de la couche ajoutée</i>	34
<i>Fig. III.11</i>	<i>Définition des types de recombinaison présents</i>	35
<i>Fig.1. IV</i>	<i>Schéma simplifié d'une cellule solaire substrat en couches minces à base de CZTS.</i>	37
<i>Fig.2. IV</i>	<i>(a) Coefficient d'absorption et (b) l'énergie de gap de la couche absorbante CZTS</i>	40
<i>Fig.3. IV</i>	<i>Courbes de transmittance des couches CdZn_{1-x}S_x pour: (a) x = 0, (b) x = 0.4, (c) x = 0.8, (d) x = 1</i>	41
<i>Fig.4. IV</i>	<i>Différentes énergies de gap du matériau CdZn_{1-x}S_x</i>	41
<i>Fig.5. IV</i>	<i>Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.</i>	43
<i>Fig.6.IV</i>	<i>Rendement quantique QE en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs de CZTS</i>	43
<i>Fig.7.IV</i>	<i>Effet de la concentration des accepteurs de l'absorbeur CZTS sur le rendement de la cellule</i>	47

<i>Fig.8.IV</i>	<i>Influence de la densité des défauts d'interface CdZnS/CZTS sur le rendement de conversion</i>	47
<i>Fig.9.IV</i>	<i>Influence de la densité des défauts neutres de la couche absorbante (CZTS)</i>	47
<i>Fig.10.IV</i>	<i>Mobilité des trous dans la couche absorbante CZTS</i>	48
<i>Fig.11.IV</i>	<i>Effet de l'épaisseur de la couche buffer Cd_{0.6}Zn_{0.4}S</i>	49
<i>Fig.12.IV</i>	<i>Variation de l'affinité électronique de la couche CdZnS</i>	50
<i>Fig.13.IV</i>	<i>Effet de la résistance série sur le rendement de conversion de la cellule CZTS</i>	51

Liste des tableaux

Numéro tableau	Titre	Numéro de page
Tableau II.1	<i>Valeurs de la bande interdite pour différents échantillons de CZTS</i>	22
Tableau II.2	<i>Propriétés électriques des composés CZTSSe</i>	24
Tableau IV.1	<i>Paramètres des contacts avant et arrière</i>	38
Tableau IV.2	<i>Paramètres des différentes couches de la cellule étudiée</i>	38
Tableau IV.3	<i>Etats des défauts des différentes couches de la cellule</i>	39

Liste des symboles

a : Coefficient d'absorption

θ : Angle de diffraction.

λ : Longueur d'onde de diffraction.

ν : Fréquence associée à la longueur d'onde du photon.

ρ : Résistivité électrique.

η : Rendement d'une cellule solaire.

ε : Constante diélectrique.

μ_e et μ_h : Mobilité des électrons et des trous, respectivement.

σ_e et σ_h : Section efficace des électrons et des trous, respectivement.

Φ_m : Fonction de travail du métal.

Φ_b : Hauteur de la barrière de potentiel.

AM : Air masse.

c : Vitesse de la lumière.

d : Epaisseur d'une couche mince.

D_n et D_p : Coefficient de diffusion des électrons et trous, respectivement.

E : Énergie.

E_g : Gap optique.

EC : Bas de la bande de conduction

EV : Sommet de la bande de valence

QE : Rendement quantique (Quantum efficiency).

FF : Facteur de forme.

h : Constante de Planck.

I : Intensité de courant mesurée aux bornes de la cellule.

I_{cc} : courant de court circuit

L_n et L_p : Longueur de diffusion des électrons et des trous, respectivement.

M : Masse molaire d'un élément chimique.

AM 1.5 : Spectre de la lumière solaire.

N_c et N_v : Densité effective des états dans la bande de conduction et de valence, respectivement.

N_D et N_A : Densité des accepteurs et des donneurs, respectivement.

P : Puissance caractéristique d'une cellule.

P incidente : Puissance incidente des photons.

P_m : Puissance maximale (crête).

q : Charge de l'électron.

R : Coefficient de réflexion.

R_s : Résistance série.

R_{sh} : Résistance parallèle (shunt).

RS : Réponse spectrale.

t : Temps de dépôt.

V : Tension mesurée aux bornes de la cellule.

V_{co} : Tension de circuit ouvert.

V_m : Tension maximale

χ : affinité électronique de semi-conducteur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<i>CHAPITRE I : Généralités sur les cellules solaires</i>	
I.1. Introduction	4
I.2. L'énergie solaire	4
I.4. Historique du photovoltaïque	4
I. 5. Fonctionnement d'une cellule solaire	5
I. 6. Facteur influant sur le rendement de conversion d'une cellule solaire	6
I.7. Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire dans le cas idéal	7
a) Courant de court circuit <i>I_{sc}</i>	8
b) Tension de circuit-ouvert <i>V_{co}</i>	9
c) Facteur de forme FF	10
d) Rendement de conversion <i>η</i>	10
I.8. Caractéristique (J-V) dans le cas réel	11
I.8.a. Résistances parasites	11
I.8.b. Résistance série	11
I.9. Conclusion	12
<i>CHAPITRE II : Les propriétés fondamentales du composé CZTS</i>	
II.1. Introduction	13
II.2. Cellules photovoltaïques à base des Composés Cu ₂ -II-IV-S ₄	13
II.2.1. Généralités	13
II.2.2 Cellule solaire à base de CZTS	14
II.2.3. Structure cristalline des composés I ₂ -II-IV-VI ₄	15
II.3. Caractérisation structurale (Diffraction des R-X)	17
II.4. Diagramme de phase de CZTS	19

II.5. Propriétés optiques	20
II.5.1. Bande interdite et coefficient d'absorption	21
II.5.2. Influence de la composition	22
II.6. Propriétés électriques	22
II.7. Performances d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	25
II.8. Avantages et inconvénients des entités photovoltaïques à base de CZTS	25
II.8.1. Avantages de CZTS	25
II.8.2. Inconvénient majeur	25
II.9. Conclusion	26

CHAPITRE III : Simulation numérique par SCAPS

III.1. Introduction	27
III.2 Notions de base	28
III.2.1 Lancer SCAPS	29
III.2.2 Définir le problème	29
III.2.3 Définir le point de fonctionnement	29
III.2.4 Sélection des caractéristiques à simuler	30
III.2.5 Lancer le calcul	30
III.2.6 Afficher les courbes simulées	30
III.2.7 Les courbes I-V	31
III.3 Définition d'une cellule solaire	32
III.3.1 Edition de la structure d'une cellule solaire	32
III.3.2. Contacts	33
III.3.3 Définition des couches	34
III.4. Conclusion	35

CHAPITRE IV : Résultats de simulation et discussions

IV.1. Introduction	36
IV.2. Structure standard (substrate) de la cellule étudiée	36
IV.3. Paramètres utilisés dans la simulation	37
IV.3.1 Paramètres des contacts avant et arrière	37
IV.3.2. Paramètres des autres couches constituant la cellule	38
IV.3.3. Etat des défauts pour différentes couches de la cellule	39
IV.3.4. Paramètre du spectre d'illumination	39
IV.3.5. Paramètres optiques de l'absorbeur CZTS	40
IV.3.6. Paramètres optiques du buffer CdZnS	41
IV.4. Résultats et discussion	42
IV.4.1. Obtention de l'épaisseur optimale de l'absorbeur	42
IV.4.2. Influence de la concentration des accepteurs de l'absorbeur CZTS	44
IV.4.3 Effets de la densité des défauts neutres de la couche absorbante CZTS et de la densité des défauts à l'interface CZTS/CdZnS	45
IV.4.4 Variation de la Mobilité des trous dans l'absorbeur CZTS	47
IV.4.5. Influence de l'épaisseur de la couche buffer CdZnS	48
IV.4.6. Evaluation des paramètres photovoltaïques en fonction d'affinité de la couche $Cd_{1-x}Zn_xS$	49
IV.4.7 Effet de la résistance série	50
IV.5. Conclusion	52
CONCLUSION GENERALE	53

INTRODOCTION GENERALE

Introduction générale

Le soleil, source énergétique quasi illimitée, est à l'origine d'un nombre impressionnant d'effets biologiques qui participent directement ou indirectement à la vie humaine, animale et végétale, il procure la chaleur qui permet la photosynthèse, la vision, le conditionnement des rythmes biologiques, etc.

Au sein de la filière solaire, l'énergie photovoltaïque se différencie de l'énergie solaire thermodynamique, car elle produit directement de l'électricité, ne nécessitant ni cycle vapeur, ni pièces mécaniques tournantes. De plus, elle ne nécessite pas un ensoleillement direct. C'est donc une énergie de premier choix dans les pays tempérés, où l'ensoleillement n'est que rarement direct, par suite de la diffusion par les nuages.

L'originalité de l'énergie photovoltaïque telle qu'on l'entend ici est de transformer directement la lumière solaire en électricité. L'apport énergétique solaire total sur la planète est de plusieurs milliers de fois supérieur à notre consommation globale d'énergie. Cette énergie est renouvelable, elle respecte notre environnement en réduisant les émissions des gaz à effet de serre. Les prix ne cessent de baisser grâce à l'accroissement des volumes de production car le marché est fortement stimulé par le rachat du courant par les compagnies d'électricité, et il croît de 40% [1] par an, au niveau mondial, depuis quelques années.

Le module photovoltaïque est constitué de cellules photovoltaïques associées en série ou en parallèle et constitue l'unité de base pour les installations solaires. Plusieurs filières photovoltaïques se sont développées: La première génération s'est basée sur des 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 mono-cristallin [1].

Les rendements des modules industriels atteignent 15 à 20% selon la technologie. Les cellules à base de silicium dominant encore le marché (85% du marché mondial en 2010 [2]). Néanmoins, les nombreuses étapes du procédé de fabrication et les températures élevées nécessaires en font une technologie assez coûteuse.

La seconde génération développe des cellules en couches minces, au pouvoir d'absorption important, qui nécessitent environ 100 fois moins de matériau (quelques μm d'épaisseur) que les cellules au silicium (d'environ 0,2 mm d'épaisseur), et offrent de nombreux autres avantages: elles peuvent être déposées sur des substrats souples (ce qui multiplie le nombre d'applications possibles), par des procédés simples, rapides, en peu d'étapes, à températures modérées.

Le cuivre, le zinc, l'étain, le soufre et le sélénium forment ensemble des matériaux semi-conducteur de choix, puisqu'ils sont fait d'éléments courants et non toxiques. Dommage que le rendement affiché par les cellules de Silicium ne soit pas plus élevé, donc il devrait l'augmenter dans les années à venir. Le CIGS, CZTS et le CdTe auront bientôt un remplaçant de premier ordre. Les cellules CZTS possèdent des propriétés optiques et électroniques similaires à celle de CIGS, tout en ayant l'avantage d'être composée d'éléments abondants (à l'inverse du tellure ou de l'indium) et non toxiques pour la santé ou l'environnement (le cadmium peut être banni). Par ailleurs les constituants de base de CZTS seraient cinq fois moins coûteux que ceux de la filière CIGS [3].

Notre travail aborde l'étude des caractéristiques électriques de la cellule solaire en couches minces à base du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). La structure hétérojonction $\text{ZnO}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{CZTS}$ 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 de CZTS de type p et la couche buffer de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ (CdZnS) de type n. Le ZnO est appelé couche fenêtre, car elle doit laisser passer le rayonnement de rentrer à la cellule solaire. La simulation de la cellule solaire se fait par un outil puissante unidimensionnel qui s'appelle: **SCAPS-1D**.

Nous allons calculer et étudier les paramètres photovoltaïques de la cellule tels que: la densité du courant de court-circuit (J_{CC}), la tension de circuit-ouvert (V_{CO}), le Facteur de Forme (FF) et le rendement de conversion η . ces paramètres sont tirés directement ou indirectement de la caractéristique densité de courant-tension (J-V) et le rendement quantique (QE). Des variations des grandeurs physiques et géométriques de la structure telles que: l'épaisseur de la couche p-CZTS et n-CdZnS, la densité des défauts de la couche absorbante p-CZTS, le dopage des défauts d'interface CZTS/CdZnS et la résistance série seront calculées et étudiées.

Le contenu de ce mémoire est organisé en quatre chapitres commençant au début par une introduction générale et se termine à la fin par une conclusion générale.

- Dans le premier chapitre on fait appel aux notions générales sur l'énergie photovoltaïque.
- Le second chapitre est une recherche bibliographique sur les propriétés de couches minces CZTS, leur méthode de dépôt et leur différentes propriétés structurales, optiques et électriques.
- Le troisième chapitre est consacré au logiciel de simulation SCAPS-1D.
- Enfin, le dernier chapitre présente les résultats obtenus et la discussion.

Chapitre I
Généralités sur les cellules solaires

I.1. Introduction

Dans ce chapitre on fait appel à quelques bases indispensables dans le domaine photovoltaïque. Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur la source d'énergie photovoltaïque. Nous décrirons ensuite le principe de fonctionnement des cellules solaires, la jonction P-N et les cellules solaires avec leur caractéristiques photovoltaïques et on termine par une brève description des différents paramètres photovoltaïques tirés de la caractéristiques courant-tension de la cellule solaire.

I.2. L'énergie solaire

L'énergie solaire apporte une solution alternative aux énergies conventionnelles. C'est une énergie à faible coût, propre et respectueuse de l'environnement.

Une cellule solaire est un dispositif photovoltaïque destiné à convertir la lumière du soleil en énergie électrique, pour la fournir dans une charge adaptée de manière efficace [4]. La paire électron-trou photogénérée dans la couche de l'absorbeur est séparée par le gradient du champ électrique avant qu'elle ne se recombine. Il est important que les semi-conducteurs choisis dans l'application solaire possèdent de bonnes propriétés électriques telles qu'une mobilité élevée et une longueur de diffusion importante. La figure I.1 présente le mouvement des porteurs libres dans une cellule solaire à base d'une jonction PN.

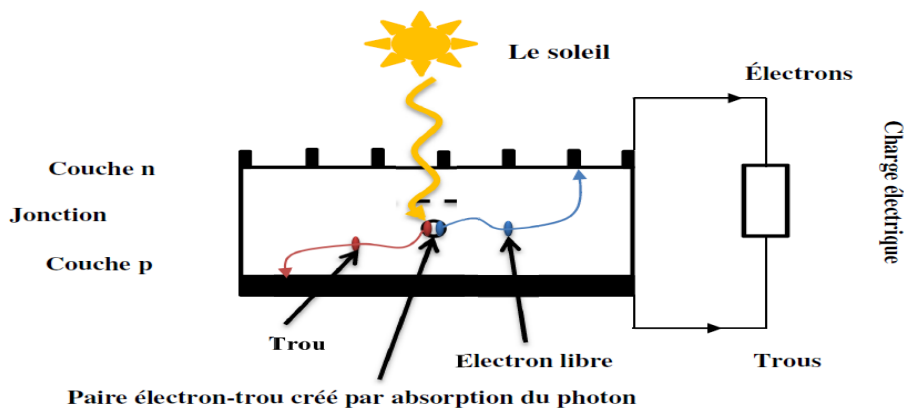


Fig. I.1. Génération et mouvement des porteurs libres dans une cellule solaire à jonction PN

[5]

I.3. Historique du photovoltaïque

Quelques dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque :

En 1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide. C'est l'effet photovoltaïque.

En 1875 : Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste encore une curiosité de laboratoire.

En 1905 : Einstein découvre que l'énergie de la quantité de lumière est proportionnelle à la fréquence de l'onde électromagnétique. L'utilisation des cellules solaires débute dans les années quarante. Le domaine spatial a besoin d'une énergie sans combustible embarqué. La recherche s'intensifie sur le photovoltaïque

En 1954 : Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.

En 1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.

En 1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

I.4. Fonctionnement d'une cellule solaire

La cellule solaire est un composant électronique capable de fournir de l'énergie, si elle est éclairée convenablement. Si l'énergie des photons qui atteignent la cellule solaire ($h\nu$) est supérieure à l'énergie de la bande interdite du matériau, une paire électron-trou est générée. Le champ électrique créé entre les deux bornes de la jonction PN permet à la paire électron-trou de se séparer.

Le principe de fonctionnement de la cellule solaire est illustré dans la figure I.2. Les photons incidents créent des porteurs libres dans chacune des régions dont le comportement diffère suivant le lieu de leur création. Les photo-porteurs minoritaires diffusent dans les zones électriquement neutres P et N. Ceux qui atteignent la région de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photo-porteurs contribuent donc au courant de diffusion, en créant un photo-courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace (Z.C.E), les paires électron-trou, créées par les photons, sont dissociées par le champ électrique l'électron est propulsé vers la région de type N et le trou vers la région de type P. Ces porteurs donnent naissance à un photo-courant de génération [6].

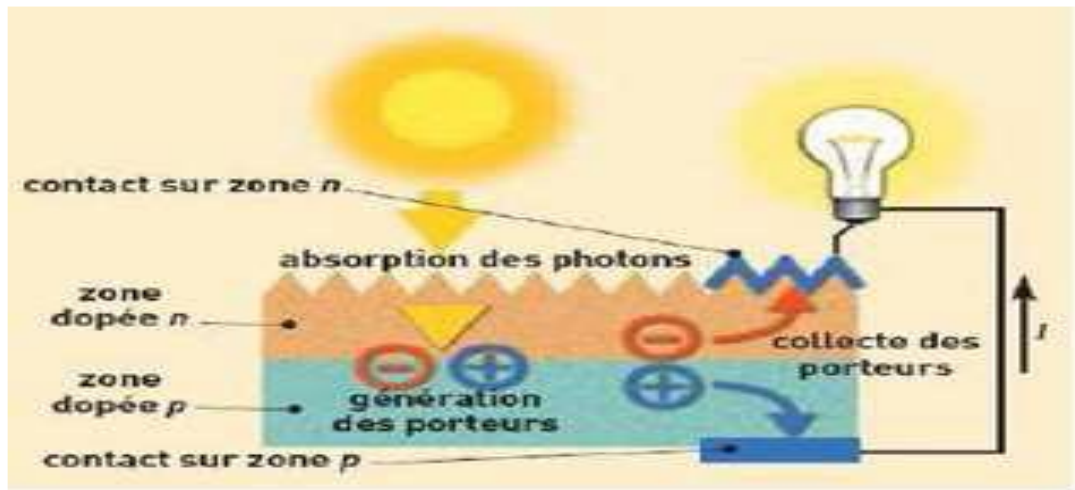


Fig.I.2. Principe du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

I.5. Facteur influant sur le rendement de conversion d'une cellule solaire

Différents paramètres peuvent influencer sur le fonctionnement de la cellule solaire. Sous un éclairage fixe et en absence de tous mécanismes de pertes, l'énergie du gap du semi-conducteur E_G devient un paramètre primordial influant sur les performances d'une cellule solaire. Elle joue un rôle très important dans le développement et la conception des cellules solaires, notamment :

- 1) Elle détermine la plage d'absorption de la cellule solaire et la quantité des photons absorbés (équation (I.2)),
- 2) Elle limite le rendement théorique maximal de la cellule, l'équation (I.3) montre bien le lien entre la tension en circuit ouvert de la cellule et l'énergie de gap du semi conducteur utilisé.

$$\lambda(\mu m) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1.24}{E_g(eV)} \quad (I.1)$$

Où λ est la longueur d'onde en micromètres, h est la constante de Planck et c est la vitesse de lumière dans le vide.

$$F = \frac{qv_0}{E_G} \quad (I.2)$$

Où F représente le facteur de tension.

Plusieurs solutions ont été envisagées pour exploiter la partie du spectre solaire la plus intense et améliorer le rendement de la cellule, en se basant sur une combinaison entre

l'énergie de gap du semi-conducteur et le spectre du rayonnement. Parmi ces solutions, on peut en citer deux :

- ✓ La première consiste à choisir un matériau de faible gap afin d'absorber tous les photons solaires y compris les photons infrarouges dont l'énergie est inférieure à 1 eV [7] ou 1.1eV [8]; ce qui augmente le photo courant et diminue la tension et le facteur de forme. Cette méthode implique une limitation dans le rendement et dans le choix du matériau utilisé.
- ✓ La deuxième proposition est basée sur la conversion multi spectrale par l'empilement de plusieurs matériaux dont les énergies de gap décroissent de haut en bas, chaque tranche du matériau convertit la partie du spectre solaire correspondante; ce qui donne la possibilité d'utiliser une large gamme de semi-conducteur et d'atteindre des hauts rendements de conversion [9].

I.6. Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire dans le cas idéal

Le comportement de la cellule solaire est examiné à travers les quatre paramètres électriques (J_{CC} , V_{CO} , FF, η) où : J_{CC} représente la densité du courant de court-circuit, V_{CO} la tension en circuit ouvert, FF le facteur de forme et η le rendement de conversion de la cellule solaire. La figure I.3 présente la caractéristique $J(V)$ d'une cellule solaire en obscurité et sous ensoleillement avec tous les paramètres électriques.

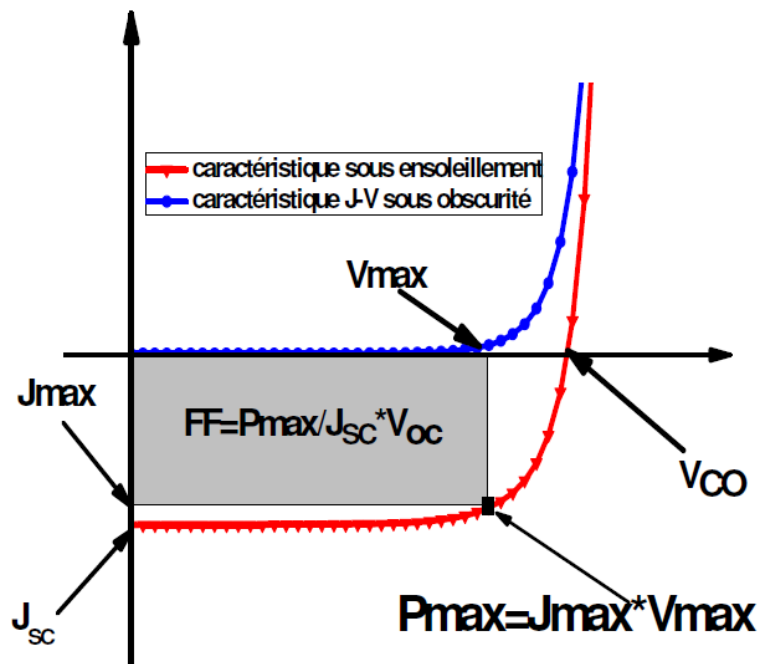


Fig. I.3. Caractéristique $J(V)$ de la cellule solaire sous ensoleillement et sous obscurité.

a) La densité du courant de court-circuit (J_{CC})

C'est la densité de courant à une tension, aux bornes de la cellule solaire, nulle ($V=0$). Sa valeur peut être déterminée à partir du spectre solaire et du rendement quantique (QE) de la cellule solaire par l'équation (I.3) [9].

Dans les conditions idéales ($R_s = 0$, et $R_p = +\infty$) la densité du courant de court-circuit varie proportionnellement avec l'éclairement ($J_{CC} = J_L = K\Phi$) (où K est une constante et Φ le flux lumineux) [10, 11].

$$J_{CC} = q \int F(\lambda) \{1 - R(\lambda)\} IQE(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.3})$$

Où F est la densité du flux incident sur une unité de surface par unité de temps (nombre de photons avec l'énergie dans la gamme de $[E, E + dE]$, $R(\lambda)$ est le coefficient de réflexion à partir de la surface supérieure et IQE est le rendement quantique interne de la cellule solaire (seuls les photons qui ne sont pas réfléchis sont considérés dans la valeur de IQE). Une bonne valeur de la photo courant s'obtient avec une cellule solaire qui a une forte absorption dans le visible et le proche de l'infrarouge et qui a aussi un rendement quantique QE proche de 1(100%) [12].

b) Rendement quantique de la cellule QE

Le rendement quantique donne la probabilité qu'un photon incident d'énergie E fournira un électron à un circuit externe. Il est considéré comme un paramètre quantitatif et qualitatif dans la description de la cellule solaire. Il permet de mesurer le nombre des électrons en sortie de la cellule solaire par rapport au nombre de photons incidents. Il permet aussi la quantification des pertes dans la cellule solaire (réflexion à la surface, pertes des photons de faible et forte énergie) (Fig. I.4). Ce qui nous aide à interpréter nos résultats et introduire des améliorations sur la cellule [13].

$$Q_E = \frac{\Delta J / q}{\phi} \quad (\text{I.4})$$

Le rendement quantique dépend de plusieurs propriétés du matériau; coefficient d'absorption, profondeur de jonction X_j , l'épaisseur de la zone de charge de déplétion, la durée de vie des porteurs et leur mobilité, la recombinaison en surface etc. [12]

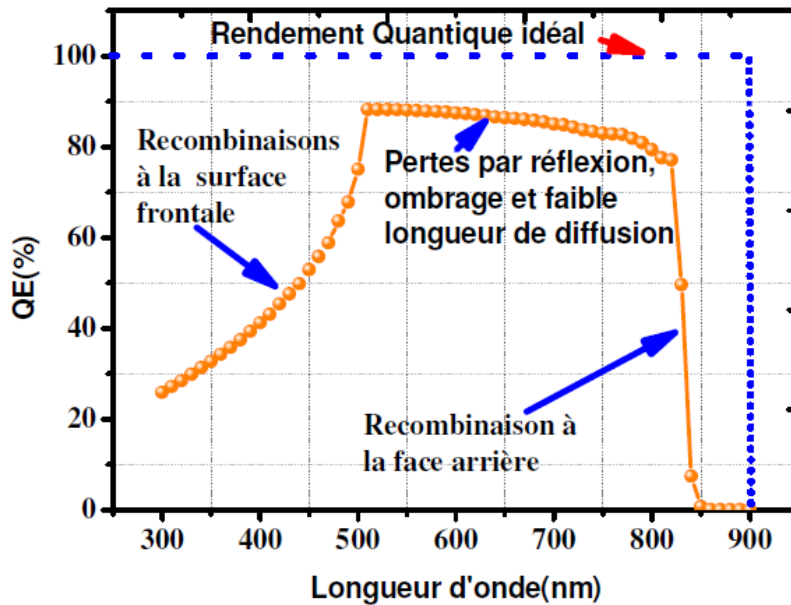


Fig. I.4. Rendement quantique externe de la cellule solaire et les différents types de pertes [14].

On note ici que la réponse spectrale est conceptuellement similaire au rendement quantique, elle s'exprime par le rapport entre le courant produit par la cellule solaire et la densité des photons incidents sur sa surface. Elle est strictement dépendante de la profondeur de la jonction et de l'état de la surface de la cellule (mince ou texturisée) [15]

$$SR(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} QE(\lambda) = 0.808 * \lambda * QE(\lambda) \tag{I.6}$$

La réponse spectrale interne est définie comme le nombre de paires électron-trou, collectées en court circuit, par rapport au nombre de photons pénétrant dans le matériau. Cependant, la réponse spectrale, externe n'est autre que la réponse interne, mais elle tient compte de la réflexion au niveau de la surface avant, c'est-à-dire, du rapport entre le nombre de paires électron-trou collectées par la jonction, et du nombre de photons incidents par unité de temps et de surface :

$$SR(\lambda)_{ext} = (1 - R - T)SR(\lambda)_{int} \tag{I.7}$$

c) Tension en circuit ouvert (V_{CO})

Elle représente le maximum de tension aux bornes de la cellule solaire, pour un courant nul :

$$V_{CO} = \frac{AK_B T}{q} \ln \left[1 + \frac{dl}{J_0} \right] \quad (\text{I.8})$$

Cette formule montre bien qu'il faut minimiser le courant (J_0) qui représente le phénomène de recombinaison pour augmenter la tension en circuit ouvert. En plus, on remarque qu'il y a une variation inverse entre le courant de saturation et la tension en circuit ouvert avec le gap des matériaux semi-conducteurs; quand ce dernier augmente le VCO augmente et le courant de saturation diminue. Il en est de même pour la température ; quand cette dernière augmente le courant de saturation augmente et le VCO diminue [12].

d) Facteur de forme FF (facteur de pertes)

Le facteur de forme est un critère de qualité de la cellule solaire. Il est représenté par la forme rectangulaire dans la caractéristique (J-V) de la figure 10. Dans une cellule parfaite, la courbe sera un parfait rectangle et le facteur de forme sera égal à 1. Sa valeur est déterminée à partir du rapport du maximum de puissance produite par la cellule solaire et le produit du courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert :

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{CO} * J_{CC}} = \frac{V_{\max} * J_{\max}}{V_{CO} * J_{CC}} \quad (\text{I.9})$$

Où P_{MAX} représente la puissance maximum de la cellule solaire.

Mathématiquement, on peut exprimer le facteur de forme par la tension en circuit ouvert ou par la résistance série et shunt de la cellule solaire. Avec une cellule solaire idéale, ce paramètre dépend uniquement de la tension en circuit ouvert. Il s'exprime par l'équation (20), qui dépend uniquement de la quantité

$$V_{CO} = V_{CO} / K_B T \quad (\text{I.10.a})$$

$$FF_0 = \frac{V_{CO} - \ln(V_{CO} + 0.72)}{V_{CO} + 1} \quad (\text{I.10.b})$$

e) Rendement de conversion

Le rendement de conversion est le paramètre le plus important dans la cellule solaire. Il exprime la capacité de la cellule à convertir efficacement les photons de la lumière incidente en courant électrique. Il est calculé par le rapport entre la puissance de sortie P_{out} et la puissance d'entrée de la cellule P_{in} (puissance d'éclairement solaire incident).

Dans les applications terrestres on utilise le spectre solaire AM1.5G avec une puissance totale incidente égale à 1000W/m

I.7. Caractéristique (J-V) dans le cas réel

La cellule solaire en fonctionnement réel peut être assimilée à un générateur de courant, auquel il faut soustraire le courant de polarisation direct (I_{obs}) de la jonction. Le modèle le plus simple de la cellule solaire est celui qui se compose d'un générateur de courant avec une diode, qui représente le comportement de la cellule en obscurité (jonction PN). Les deux résistances parasites série R_s et parallèle ou shunt R_{sh} , représentent les pertes dans la cellule.

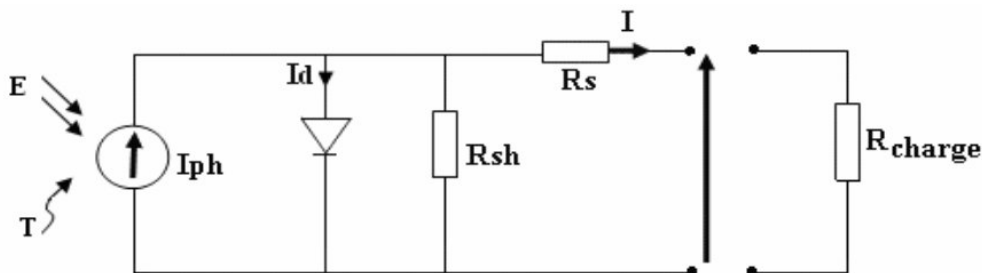


Fig.1.5: Schéma équivalent d'une cellule solaire dans le cas réel.

I.8 Résistances parasites

I.8.a Résistance parallèle ou shunt

La résistance parallèle (ou shunt), R_{sh} , est liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe courant-tension au point I_{cc} représente l'inverse de la résistance shunt. Cette valeur devra être la plus élevée possible. La résistance parallèle caractérise les pertes par recombinaison des porteurs de charge. Il s'agit le plus souvent d'une conductance de fuite.

I.8.b Résistance série

La résistance série R_s est causée par l'impédance des électrodes (métallisation de grille et de la face arrière) et le dopage insuffisant dans les régions quasiment neutre (Emetteur-Base). La faible valeur de la résistance série n'influe pas sur J_{cc} et V_{co} mais elle diminue la valeur du facteur de forme. Pour une cellule de bonne qualité, R_s doit être inférieure à 1Ω . La résistance série a pour effet de diminuer le courant de court-circuit sans affecter la tension en circuit ouvert. On note ici que l'émetteur et la grille supérieure de la cellule solaire représentent les facteurs majeurs de perte de la résistance série. Ceci peut être réalisé par

l'optimisation de l'épaisseur de l'émetteur et la surface de contact métal/semi-conducteur et en réduisant la résistivité des matériaux utilisés.

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé des définitions générales sur le rayonnement solaire, le développement de l'énergie photovoltaïque et leur importance, le principe physique de la production de l'énergie photovoltaïque, le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque et les principaux paramètres de caractérisation des cellules: le rendement η , le facteur de forme **FF**, le courant de court-circuit **I_{cc}** et la tension à circuit ouvert **V_{co}**.

Dans le chapitre qui suit nous présentons les propriétés fondamentales de notre matériau utilisé dans la structure de notre cellule solaire comme un absorbeur.

Chapitre II

Les propriétés fondamentales du composé CZTS

II.1. Introduction

Récemment, le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) a été intensivement étudié comme un matériau alternatif pour les cellules PV dû à sa similarité de ces propriétés avec les $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) et l'abondance relative de ses matériaux le constituant. Le CZTS est un semi-conducteur composé d' $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, avec un coefficient d'absorption plus élevé de 10^4 cm^{-1} et une énergie de gap souhaitable ($\sim 1.5 \text{ eV}$). Les calculs théoriques ont montré que le rendement de conversion possible pour les cellules PV à base de couches minces CZTS est plus élevé de 32%.

II.2. Cellules photovoltaïques à base des Composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$

II.2.1. Généralités

Le film semi-conducteur CZTS peut être obtenue en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans CuInS_2 chalcopyrite par le zinc (Zn), et en remplaçant l'autre moitié avec de l'étain (Sn) [16]. Il possède de prometteuses propriétés optiques et un fort coefficient d'absorption :

- ✚ un gap de 1,5 eV [17].
- ✚ l'indice de réfraction est de 2,07 [18].
- ✚ Fort coefficient d'absorption et de la photoconductivité et de l'ordre de 10^4 cm^{-1} [19].
- ✚ des éléments constitutifs de CIGS sont chers (In et Ga) et toxiques (Se). En revanche CZTS est un matériau semi-conducteur comprenant à base d'éléments abondants et donc à faible coût et non-toxiques [20].
- ✚ une efficacité de conversion énergétique est de 6,77% [21].

Le CZTS est le semi-conducteur composé $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternaire, qui se compose de matériaux abondants, est un nouveau type d'un absorbeur pour les cellules solaires en couches minces. Ce film semi-conducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans CuInS_2 chalcopyrite par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain et la substitution du sélénium avec le soufre. La figure (II.1) montre l'importance de ces matériaux du point de vue abondance et coût sur la croûte terrestre.

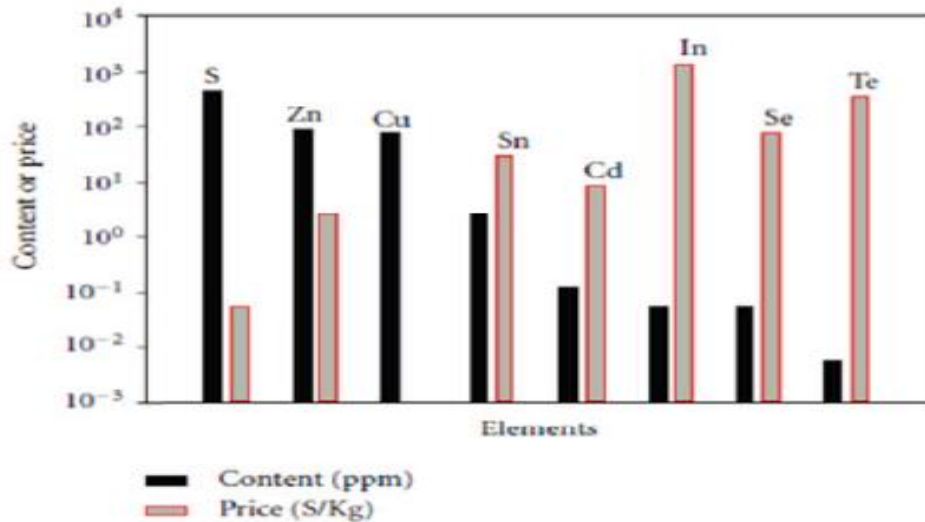


Figure II.1. Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre [22].

La technologie à base de CZTS utilise des matériaux facilement disponibles à un coût moindre et le principal objectif est de créer la prochaine génération de la technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité, l'énergie solaire permettant de devenir une alternative aux sources d'énergie polluantes. La figure (II.2) représente un schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [23].

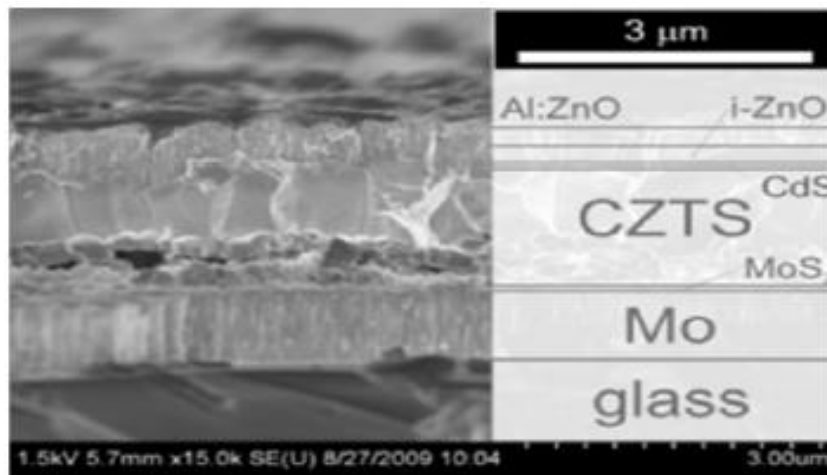


Figure II.2. Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [23].

II.2.2 Cellule solaire à base de CZTS

Plus de 80% du marché du solaire est actuellement dominé par la technologie à base de silicium. En revanche, les technologies PV à base de couches minces s'appuyant sur des matériaux à bande interdite directe comme CdTe, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ et plus généralement $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ (CIGSSe), En raison de la largeur de la bande interdite directe (GAP) et le

coefficient d'absorption élevé (10^4 - 10^5 cm⁻¹). Les deux technologies CdTe et CIGSSe ont des rendements élevés jusqu'à plus de 15% [24] (16,7% pour CdTe et 20,1% pour CIGSSe) et la production de modules avec une moyenne d'efficacité de conversion de puissance de module supérieure à 10%.

II.2.3. Structure cristalline des composés I₂-II-IV-VI₄

Il est bien connu que dans la structure diamant (groupe d'espace $Fd3m$) chaque atome est entouré par quatre plus proches voisins, les plus proches sont situés dans les coins d'un tétraèdre régulier. Sa maille peut être vue comme l'interpénétration de deux cubes à face centrées. La structure diamant forme la source d'une famille de structures basée sur l'emplacement des atomes sur deux substructures.

Un trait important de toutes les structures tétraédriques c'est que chaque atome peut être décrit comme ayant quatre liaisons covalentes et exige donc quatre électrons de valence. Tout composant dont la structure dérive du diamant est appelé "adamantine". Etant donné la règle que le nombre moyen d'électrons de valence par atome est quatre ; une large gamme de structures tétraédriques peuvent être dérivée. Dans les composés multiples, les deux substructures sont peuplées par des cations et des anions respectivement. Les binaires ont la formule commune $A^N B^{8-N}$ ($N = 1, 2, 3$) [25]. Les matériaux connus sont les composés $A_{II} B_{VI}$ ($N = 2$; $A = Zn, Cd, Hg$; $B = S, Se, Te$) qui cristallisent dans la structure cubique de type sphalérite (blende) (groupe d'espace $F43m$) et dans le type hexagonale wurtzite (groupe d'espace $P6_3mc$). Pour les composés ternaires la formule est $A^{N-1} B^{N+1} X_2^{8-N}$ [25]. Dans les composés $A^I B^{III} X_2^{VI}$ ($N = 2$; $A = Cu, Ag, B = Al, Ga, In, X = S, Se, Te$). Il existe deux structures fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet: la structure tétragonale ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de type chalcopryrite (CH) (groupe d'espace $I42d$) [25] et la structure (CA). La structure CH avec un gap de bande plus large est toujours plus stable que la structure de CA. Cela conduit à un déplacement des anions à partir du site idéal tétraédrique par une quantité $|u - 1/4|$ (où u est l'anion coordonnée x). Les paramètres η et u sont appelés les degrés de liberté structurelle de la structure type chalcopryrite [26]. Le prototype de ce groupe est la chalcopryrite minérale ($CuFeS_2$). L'abaissement de la symétrie est une étape mène a la suite de la structure stannite (groupe d'espace $I42m$) nommé d'après le stannite minérale Cu_2FeSnS_4 [27]. Une diminution de la symétrie n'est pas possible que par la substitution ordonnée des métaux, mais aussi en changeant le métal de commande, c'est à dire l'agencement des cations sur les sites de structure de la cellule unité. Ce faisant, la structure de type kesterite (groupe

d'espace $I4$) peut être déduite de la structure type-stannite, qui est nommé par la suite le kesterite minérale $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [27]. Notez que dans la structure type-chalcopyrite deux cations différents sont impliqués dans les tétraèdres des cations ($\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$) alors que dans

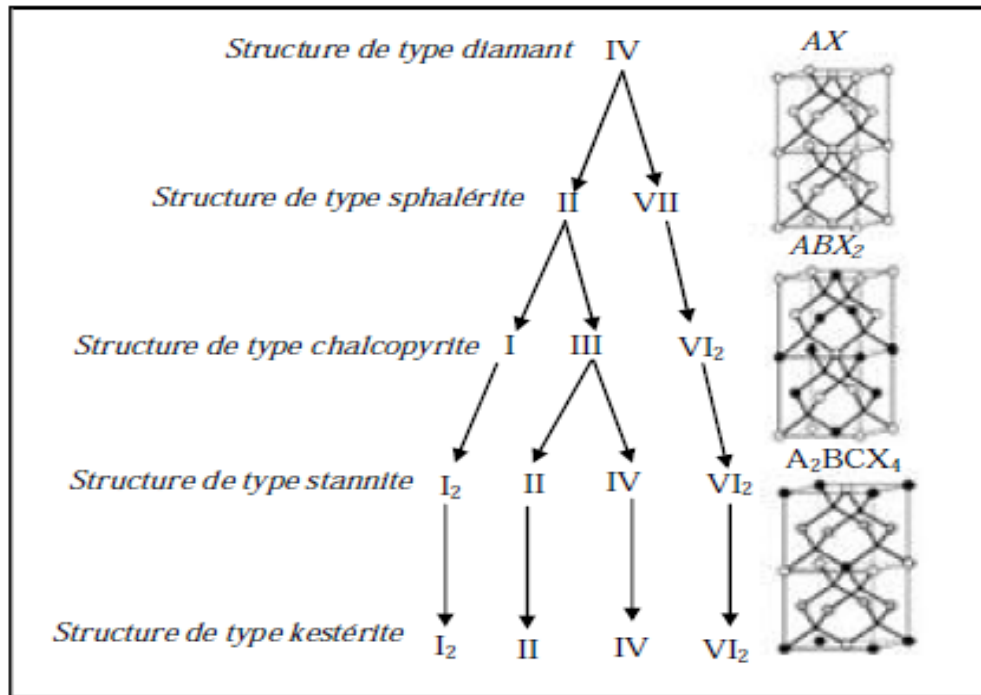


Figure II.3. Schéma représentatif d'une partie de la famille composé de diamant [25].

La Figure (II.3) représente une partie de la famille composée de diamant. Les chiffres romains donnent l'état de valence des cations et anions respectivement, ce qui est doublé en somme des éléments à la fois le remplacement à chaque étape d'un type de structure à l'autre (indiqué par les lignes pleines). Symboles à droite sont les groupes d'espace. Les modèles de structure à la gauche (de haut en bas) de la structure de type-sphalérite (deux cellules élémentaires sont indiqués pour une meilleure comparaison), la structure type-chalcopyrite et la structure type-stannite. Dans le schéma, les cations sont de grandes sphères (A-noir, B-blanc, C-gris) et les anions sont représentés par des petites sphères.

Donc on a trois structures cristallines fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet. Le premier est la structure kesterite (KS), figure (II.4.a), qui est dérivée de la structure CH. Les deux autres sont la structure stannite (ST) figure (II.4.b) et le primitif structure mixte CA(PMCA), figure (II.4.c). Nous constatons que KS est la structure de l'état fondamental pour les CZTS, alors que les ST et les structures PMCA ont des énergies plus élevées au total.

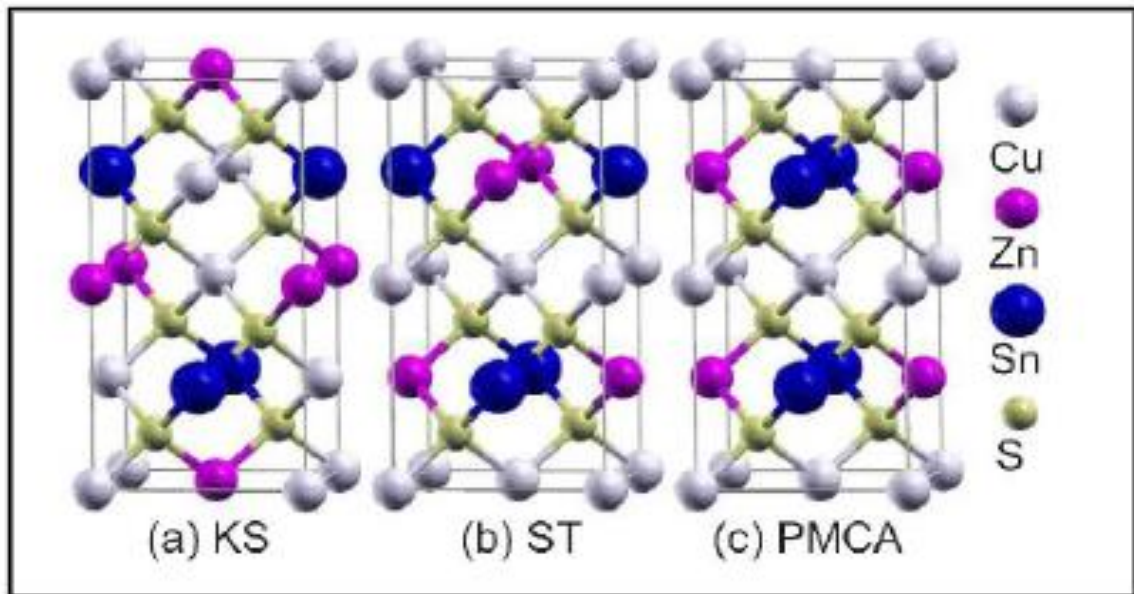


Figure II.4. Structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en (a) KS, (b) ST et (c) structures PMCA.

Cette représentation suit la même tendance que leurs structures ternaires parents, c'est-à-dire CH est plus stable que CA [28]. Cependant, bien que la structure KS possède une énergie plus faible, la différence d'énergie entre les KS et les structures de ST est faible, environ 3 meV/atome [25].

II.3 Caractérisation structurale (Diffraction des R-X)

Les couches minces CZTS sont généralement sous forme polycristalline constituée d'un cristal d'une structure type kesterite. En utilisant la méthode de transport chimique en phase vapeur. Les résultats de la diffraction aux RX (DRX) ont prouvé que ce cristal synthétisé est dérivé de la structure sphalérite en doublant la cellule primitive, avec $c/a \approx 2$ ($a=5.43 \text{ \AA}$, $c = 10.83 \text{ \AA}$).

La figure (II.5) montre les spectres de diffraction des rayons X (DRX) d'un film CZTS. Comme on peut le constater sur cette figure que l'orientation préférentielle est (112) de la phase kesterite. Les autres principaux pics intenses sont aussi de la phase kesterite.

L'étude de la morphologie des films se fait par le microscope électronique à balayage. L'image MEB de film est représentée sur la figure (II.6). La taille des cristallites est de l'ordre de 100 nm.

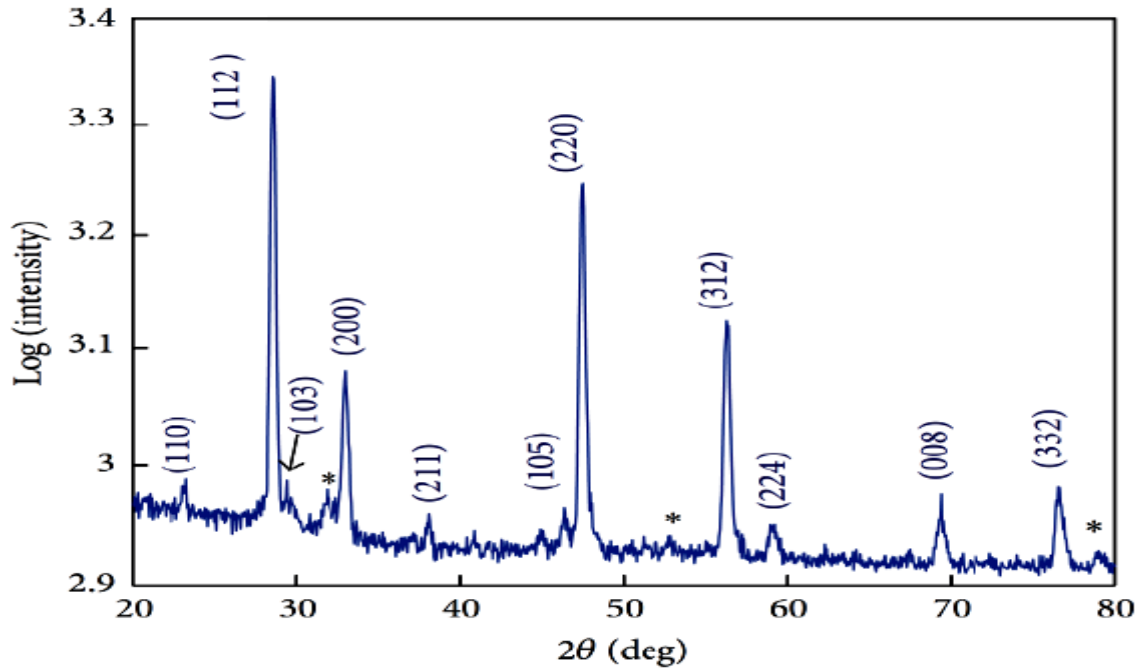


Figure II.5. Spectre DRX d'une couche mince $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [29].

La taille " d " des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$d = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos(\theta)} \quad (\text{II.1})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur, θ est l'angle de diffraction.

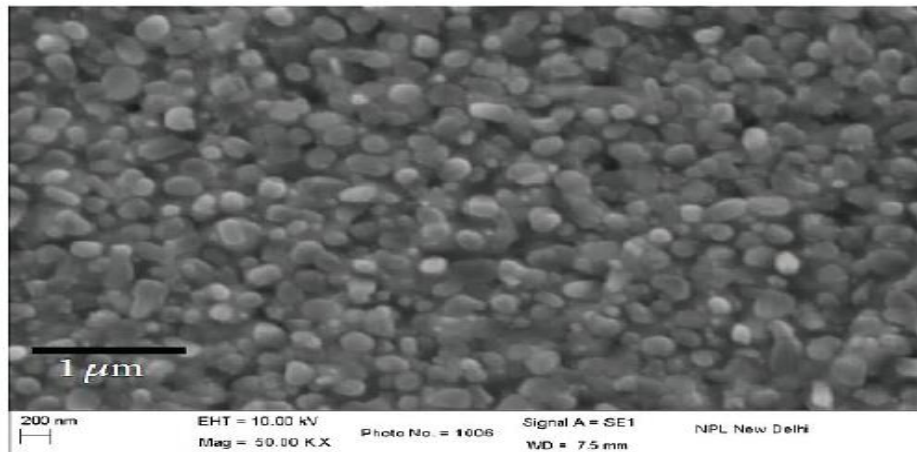


Figure II.6. Image MEB d'une couche mince CZTS [25].

II.4 Diagramme de phase de CZTS

Les couches minces CZTS peuvent être synthétisées par des réactions chimiques de l'état solides entre ZnS, Cu₂S et SnS₂. En fait, le matériau CZTS apparaît habituellement dans la phase kesterite car il est plus stable thermodynamiquement [30]. L'investigation du diagramme de phase du système a montré qu'un matériau CZS à une seule phase peut être formé dans une très petite région qui est représenté sur la figure (II.8).

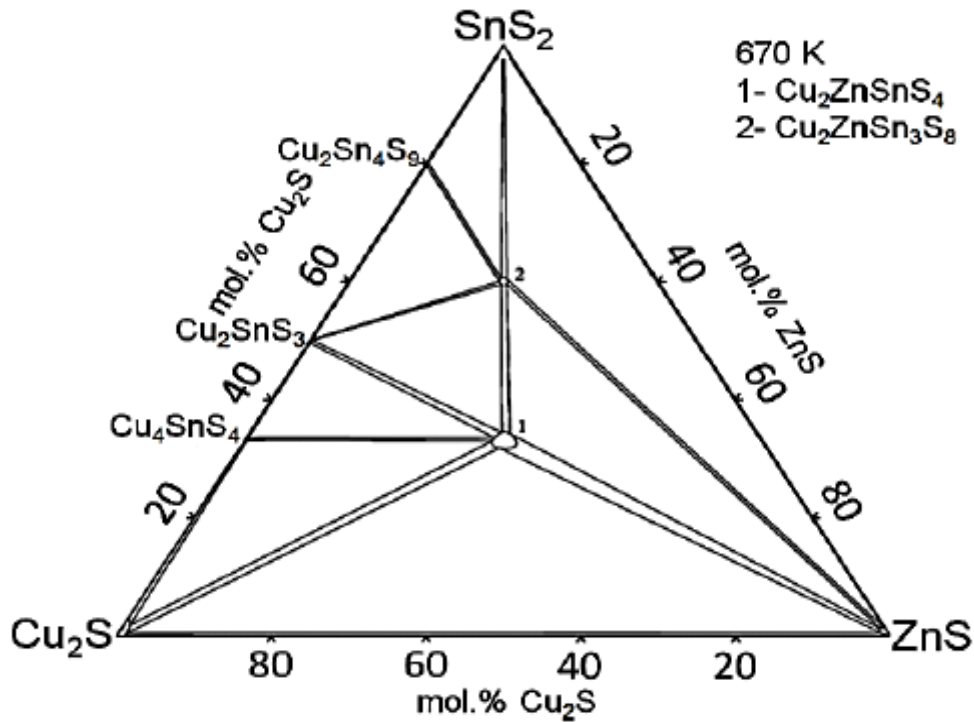


Figure II.7. Diagramme de phase de SnS₂-Cu₂S-ZnS de la cellule solaire CZTS [30].

Il existe dix champs établis dans le diagramme de phase. Chaque champ indique la présence de CZTS plus une ou deux phases secondaires. Toutes les phases secondaires contiennent du soufre. En raison de sulfuration lors du dépôt aucune phase métallique ne sera formée [30].

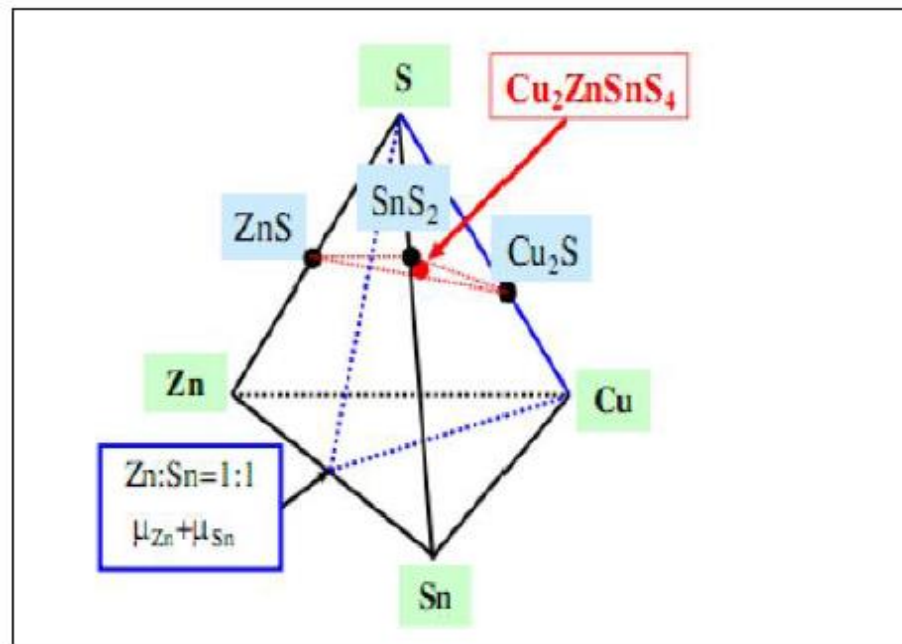


Figure II.8. Diagramme de phase du système quaternaire Cu -Zn- Sn- S [31].

II.5 Propriétés optiques

Le principe du processus d'absorption dans les semi-conducteurs dépend de l'énergie des photons incidents et de la structure de bande du composé. Un semi-conducteur pur ne peut absorber un photon d'énergie ($h\nu$) et exciter un électron d'énergie E_1 de la bande de valence vers la bande de conduction que s'il existe un niveau d'énergie E_2 tel que :

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{II.2})$$

L'énergie minimale du photon apte à réaliser cette transition est le seuil d'absorption optique. Cependant, pour un semi-conducteur, on peut observer des transitions pour des énergies inférieures lorsqu'il existe des états localisés dans la bande interdite. Les électrons qui peuvent participer aux processus d'absorption sont :

- ✚ Les électrons fortement liés au réseau cristallin (électrons des couches profondes) ;
- ✚ Les électrons de valence ;
- ✚ Les porteurs de charge libres (électrons ou trous) ;
- ✚ Les électrons liés à des impuretés ou à des défauts du cristal.

L'interaction avec les électrons des couches profondes correspond à des énergies élevées. Par contre, les trois autres mettent en jeu des valeurs plus faibles et concernent des longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

II.5.1. Bande interdite et coefficient d'absorption

Le CZTS est un semi-conducteur de type p d'un gap direct de 1,50 eV théoriquement et une transparence optique faible. Les résultats expérimentaux ont démontré que la bande interdite d'une couche mince CZTS déposé en utilisant différentes méthodes varie de 1,4 eV à 1,5 eV. Il est connu généralement qu'une couche mince CZTS possède un coefficient d'absorption plus élevé que 10^4 cm^{-1} dans la gamme des photons d'énergie supérieure à 1,2 eV figure (II.9) [32].

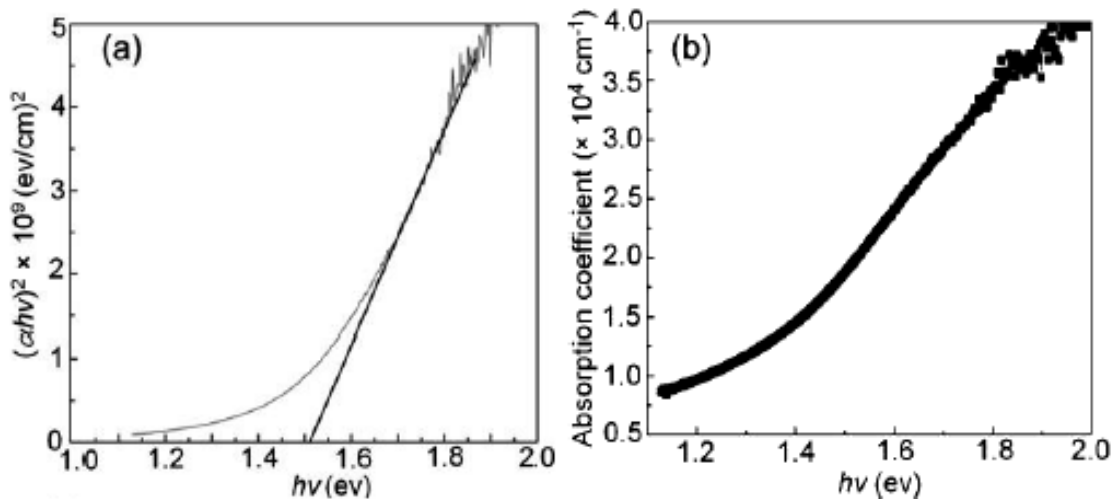


Figure II.9. (a) Méthode d'extraction de la bande interdite, (b) Coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ [33].

En théorie, le spectre d'absorption permet de découvrir toutes les transitions et d'obtenir des informations sur la structure de bande du composé. Expérimentalement, l'allure du spectre d'absorption est une caractéristique optique du matériau et évolue avec la composition, les défauts et son état de cristallinité. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique ($h\nu$). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmission et de réflexion, l'électrorélectance et la photoluminescence. L'ensemble de ces techniques a montré que les transitions entre les bandes d'énergies peuvent être décrites par la relation (II.3).

A base de la valeur de (α) calculée, le largeur de la bande interdite des films peut être estimé en utilisant l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.3})$$

Où A est une constante et $n = 1/2, 3/2$ ou 2 selon la nature de la transition optique : transition directe permise, transition directe interdite et transition indirecte permise respectivement. Puis, la valeur de E_g peut être déterminée en extrapolant la ligne droite de la

région linéaire. E_g est estimée par l'intersection avec l'axe d'énergie ($(\alpha h\nu)^2 = 0$) (voir la figure II.9. (a)).

Le tableau (II.1) montre que la plupart des phases kesterite liées présentent une bande interdite directe dans la plage optimale pour la conversion photovoltaïque.

Composé	E_g (eV)	Référence
CZTS, Ech.1	1.5	[28,29]
CZTS, Ech.2	1.49	[30,31]
CZTS, Ech.3	1.46-1.51	[32,33]

Tableau II.1. Valeurs de la bande interdite pour différents échantillons de CZTS.

On constate que les couches minces de CZTS ont des bonnes propriétés optiques mais elles sont toujours gouvernées par les conditions de préparation. Les principaux paramètres influents sur la valeur du gap dans les structures kesterite sont :

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

II.5.2. Influence de la composition

Pour toute application en optique, les couches minces doivent être les plus homogènes possibles surtout en composition, car elle influe directement sur leurs propriétés optiques. Les études effectuées sur le CZTS par Kunihiko Tanaka et al révèlent que les échantillons pauvres en cuivre ont des énergies de gap calculées de l'ordre de 1.62 eV pour Cu/(Zn+Sn) de 0.805 et Zn/Sn de 1.15. Dans la même référence, les auteurs ont constaté aussi que l'augmentation de la concentration des défauts due à la variation de la composition chimique produit une diminution du gap optique. Ce résultat est confirmé par les valeurs du gap trouvées par Suresh Babu et al [33], qui sont de 1.62 eV, 1.6 eV, 1.55 eV, 1.48 eV, 1.46 eV, 1.4 eV, et 1.37 eV pour des valeurs de rapport Cu/(Zn+Sn) de 0.83, 0.91, 0.94, 1.01, 1.06, 1.09 et 1.14 respectivement [33].

II.6. Propriétés électriques

Les principales caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, ou magnétique

(conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité,...). Néanmoins, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin. Le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcouru par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important spécifique de l'état structural du matériau. Le comportement électrique dans les couches minces poly cristallines des semi-conducteurs dépend fortement des surfaces délimitant les grains constituant la couche, car, ces joints de grains sont des zones de grandes densités de défauts et d'impuretés. Ces zones forment des états énergétiques localisés, dans la bande interdite, capables de capturer et d'immobiliser les porteurs de charge. Ainsi que, l'accumulation de ces porteurs fait apparaître des barrières de potentiel au niveau des joints de grains. Cet effet devient important si la taille des grains est de moins d'un micron [34].

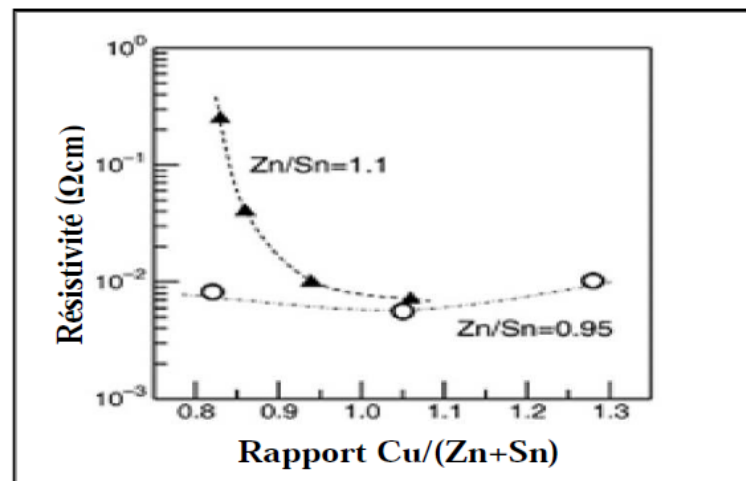
Le système CZTSSe a l'avantage de permettre le réglage de la bande interdite directe, en faisant varier le rapport S/Se, de près de 1 eV pour le composé sélénure pure à environ 1,5eV pour le matériau sulfuré pur (gamme très utile pour l'énergie solaire terrestre). D'après les calculs de structure de bande, la bande supérieure de valence dans CZTSSe se compose des orbitales anti liantes Cu 3d et S (Se) 3p (4p), tandis que le bas de la bande de conduction se compose des orbitales anti liantes de Sn 5s et S (Se) 3p (4p). Dans ces calculs, l'atome de Zn n'affecte pas le maximum de la bande de valence ou la bande de conduction minimum [35]. Cependant, les calculs récents prédisent que la substitution Sn sur le site Zn peut créer un niveau profond dû à une transition IV \rightarrow II (c.-à-d. multivalence) à l'intérieur de la bande interdite [36]. Les propriétés électriques des composés CZTSSe sont présentées au tableau II.4, pour les films préparés à l'aide de diverses méthodes, telles que la pulvérisation cathodique, co-évaporation et dépôt par spray ultrasonique. En général, ces films sont préparés sur des substrats isolants pour empêcher la conduction parallèle dans les mesures de Hall.

Tanaka et al. [37], ont élaborés des couches minces à partir de poudre CZTS par la méthode d'évaporation, le type de la conductivité a été déterminé par la méthode de la pointe chaude. Ils ont trouvé que tous les films CZTS ont une conductivité de type p pour les rapports de Cu/(Zn+Sn) et Zn/Sn.

Composé	Densité de porteur (cm ³)	Mobilité (cm ² /Vs)	Résistivité (Ω cm)	Méthodes	Références
CZTS	8.2×10 ¹⁸	6.3	0.16	Pulvérisation cathodique	[37]
CZTS	8.0×10 ¹⁸	6.0	0.13	Sulfuration	[38]
CZTS	>5×10 ¹⁹	< 0.1	> 1.3	Pulvérisation cathodique	[39]
CZTS			0.02 – 2	Pulvérisation cathodique	[40]
CZTSe	2.1×10 ¹⁷	39.7	0.74	DRX	[41]
CZTSe			0.1 – 0.8	spray	[41]

Tableau II.2. Propriétés électriques des composés CZTSSe.

De plus, Tanaka et al. [38] ont montré que pour le rapport de Zn/Sn = 1.1 il y'a une diminution de la résistivité des films élaborés entre 2.5×10^{-1} et 7.0×10^{-3} (Ω. Cm) avec l'augmentation du rapport Cu/(Zn+Sn) (voir la figure II.7). Cependant, la résistivité pour les films Zn/Sn = 0.95 était presque indépendante avec le rapport Cu/(Zn+Sn), elle est approximativement de l'ordre de 10^{-2} (Ω. Cm). Ce qui suggère que les films riches en Sn et Cu ont une faible résistivité, pour cela ils ne sont pas convenables pour la fabrication des cellules solaires. Ce résultat a été confirmé par le fait que le plus haut rendement de cellule solaire a



été obtenu dans des films CZTS ayant une composition pauvre Cu et riche Zn [39].

Figure II.10. Variation de la résistivité en fonction du rapport Cu/ (Zn+Sn) [40].

II.7 Performances d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

En 1988, Ito et Nakazawa ont signalé, pour la première fois, l'effet photovoltaïque dans l'hétérojonction qui se compose de cadmium-étain-oxyde de film conducteur transparent et CZTS film mince sur un substrat en acier inoxydable. En 1997, Friedlmeier et al. ont fabriqués des films minces CZTS par évaporation thermique. Pour l'hétérojonction de ce film et le CdS/ZnO couche fenêtre optique, ils ont signalé que la plus haute efficacité de conversion est de 2.3%. Katagiri et al [41], ont fabriqués des cellules solaires à base de la structure d'Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/verre. Les couches CZTS ont été préparées par sulfuration, les précurseurs déposés par évaporation par faisceau d'électrons ou pulvérisation RF magnétron. Ces cellules solaires ont des rendements de 1.08%, 3.93% et 6.77% pour les compositions chimiques respective CZTS de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.99$ et $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.01$, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.73$ et $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.70$, et $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.87$ et $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$. Ainsi, des rendements plus élevés ont été obtenus avec des proportions pauvres en Cu mais riches en Zn.

En 1999, l'équipe de Katagiri [42], a rapporté une amélioration du rendement de conversion jusqu'à 2.63%. En 2003, Seol et al [43], ont préparé par pulvérisation magnétron RF des films minces CZTS et ils ont réalisé des cellules avec une efficacité de conversion de 5.45%. En 2007 la valeur atteinte par F. Di. Benedett et al [44], est de 5.74 %, puis en 2008 augmentée par [45] jusqu'à 6.7%. Dernièrement, le résultat annoncé en 2010 par IBM [46] est de 10.1%.

II.8. Avantages et inconvénients des entités photovoltaïques à base de CZTS

II.8.1. Avantages de CZTS

- ✚ 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 (Se). En revanche, CZTS est un matériau semi-conducteur comprenant à base d'éléments abondants et donc à faible coût et non-toxiques.
- ✚ Une efficacité de conversion énergétique plus de 10%.

II.8.2. L'inconvénient majeur : le rendement

- ✚ Seul le faible rendement des cellules CZTS pose actuellement le problème.

II.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit quelques propriétés structurelles, morphologiques, électriques et optiques des composés CZTS de type p qui constituent la partie essentielle pour la cellule photovoltaïque (la couche absorbante). Ensuite nous avons terminé cette présentation par le rendement de conversion obtenu dans les dernières années par le différent groupe de recherche pour les cellules solaires en couches minces à base de ces composés CZTS.

Dans le chapitre qui suit, nous avons présenté l'outil de simulation unidimensionnel utilisé dans l'étude de notre structure ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/Verre éclairée.

Chapitre III

Simulation numérique par SCAPS

III.1. Introduction

SCAPS est un logiciel de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électronique et informatique (ELIS) de l'Université de Gent Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué à son développement: Marc Burgelman, KoenDecock, Johan Verschraegen, Alex Niemegeers, Stefaan Degrave.

Le logiciel est disponible gratuitement pour la communauté de les recherche de photovoltaïques (établissements et Instituts de recherche). Il fonctionne sur PC sous Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7, et occupe environ 50 Mo d'espace disque.

SCAPS est développé à l'origine pour des structures des cellules de CuInSe_2 et de CdTe Cependant, Plusieurs version ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour des cellules solaires cristallines (Si et GaAs) et des cellules amorphes (a-Si et de Si micro-morphe) .

Un aperçu de ses caractéristiques principales est donné ci-dessous:

- Jusqu'à 7 couches semi-conductrices.
- Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec variations graduées (en dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule): Par exemple: χ , ϵ ,...
- Mécanismes de recombinaison : bande à bande (direct), SRH ou Auger.
- les niveaux de défauts: en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.
- Les niveaux des défauts, type de charge: pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent (défini par l'utilisateur).
- Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.
- Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connu par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).
- Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.
- Contacts: Travail de sortie du métal ou régime de bande plate; Propriété optique (Réflexion ou transmission) du filtre.

III.2 Notions de base

SCAPS est un programme conçu pour fonctionner sous le système Windows, développé par LabWindows/CVI de la national Instruments. SCAPS s'ouvre avec l'icône 'Action Panel'. La fenêtre qui s'ouvre est présentée dans la Figure III.1.

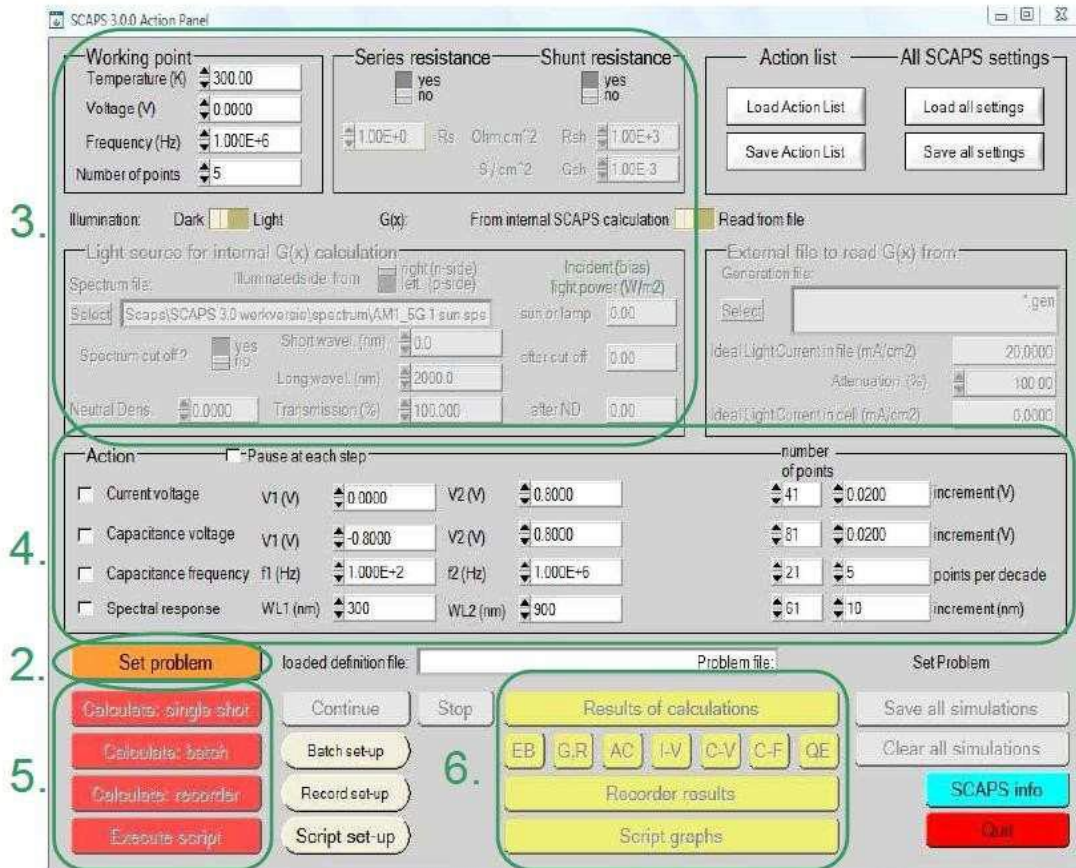


Fig. III.1. Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

La signification des blocs numérotés de 1 à 6 est expliquée dans le texte. Il ya des panneaux dédiés pour les actions de base:

1. Lancer SCAPS.
2. Définir le problème, ainsi que la géométrie, les matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire étudiée.
3. Indiquer les circonstances dans lesquelles la simulation est effectuée (spécifier le point de fonctionnement).
4. Indiquer la mesure (la caractéristique) à simuler.
5. Commencer le(s) calcul(s).
6. Afficher les courbes de simulation.

Ces étapes sont plus détaillées dans ce qui suit :

III.2.1 Lancer SCAPS



On clique sur l'icône ci-dessus sur le bureau, ou bien double-clique sur le fichier SCAPS3200.EXE dans le gestionnaire de fichiers (ou dans n'importe quelle autre version de SCAPS). SCAPS s'ouvre avec le panneau d'action.

III.2.2 Définir le problème



On clique sur le bouton SET PROBLEM dans le panneau d'action, et on choisit LOAD dans le coin droit en bas du panneau qui s'ouvre par la suite. On sélectionne et on ouvre (par exemple NUMOS CIGS Baseline.def. Ceci est un fichier exemple d'une cellule solaire à base de CIGS. Par la suite, il est possible de modifier toutes les propriétés de la cellule en cliquant sur 'SET PROBLEM' dans le panneau d'action.

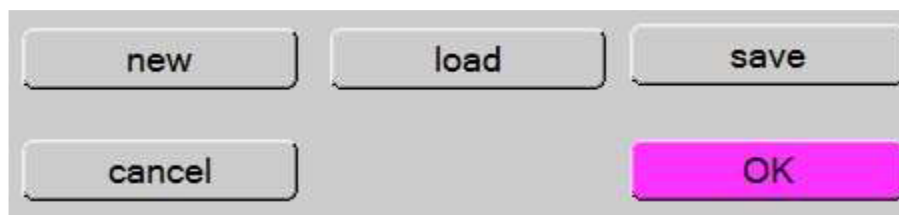


Fig.III.2. Définir le problème.

III.2.3 Définir le point de fonctionnement

Le point de fonctionnement spécifie les paramètres qui ne sont pas variables dans les mesures de la simulation, et qui sont relatifs à l'opération de mesure. Ceci implique :

- **La température T** : Importante pour toutes les mesures. Note : dans

SCAPS : $N_c(T)$, $N_v(T)$, les vitesses thermiques, le voltage thermique kT et tous leurs dérivés sont les seuls variables qui ont une dépendance thermique explicite ; on doit saisir manuellement, pour chaque valeur T , les paramètres du matériau correspondant.

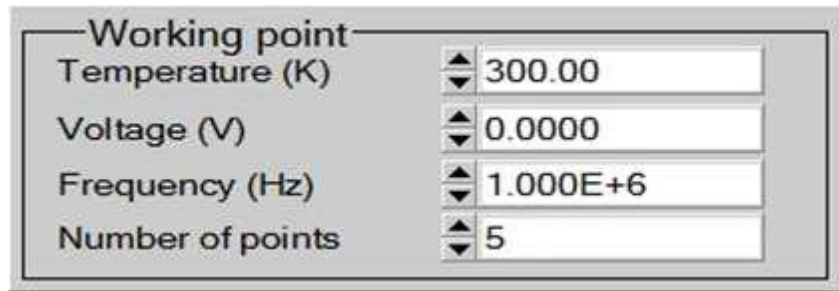


Fig.III.3. Points de fonctionnement (point de travail).

- **Le voltage V** : il ne concerne pas les simulations I-V et C-V. C'est le voltage de la polarisation DC dans une simulation C-f et QE(λ). SCAPS commence toujours à 0 V, et s'exécute au voltage du point de fonctionnement par un nombre d'étapes qu'on doit aussi spécifier.
- **La fréquence f** : elle ne concerne pas les simulations I-V, QE(λ) et C-f. C'est la fréquence dans laquelle la caractéristique C-V est simulée.
- **L'illumination** : elle est utilisée dans toutes les mesures. Pour QE(λ), elle détermine les conditions de polarisation de la lumière.

Les paramètres de base sont : l'obscurité ou la lumière, le choix du côté illuminé, le choix du spectre. Le spectre d'illumination one Sun (= 1000 W/m²) avec la masse d'air 1.5 global est le spectre par défaut, mais il existe aussi une large gamme de lumières monochromatiques et de spectres pour plus de simulations personnalisées. S'il y a un simulateur optique, on peut immédiatement charger un profil de génération au lieu d'utiliser un spectre.

III.2.4 Sélection des caractéristiques à simuler

Dans la partie Action du panneau action, on peut choisir un ou plusieurs mesures à simuler: I- V, C-V, C-f et QE(λ). On peut ajuster également, les valeurs initiales et finales de l'argument, ainsi que le nombre des étapes

III.2.5 Lancer le calcul

Calculate: single shot

III.2.6 Afficher les courbes simulées

Après les calculs, SCAPS passe au panneau de bande d'énergie, présenté dans la figure III.4. Dans ce panneau, on peut voir les diagrammes de bandes, les densités des porteurs libres, la densité du courant ; au dernier point de polarisation. Si on veut afficher les résultats

pour des tensions intermédiaires, on utilise le bouton pause dans le panneau d'action. On peut faire apparaître les résultats par les commandes PRINT, SAVE

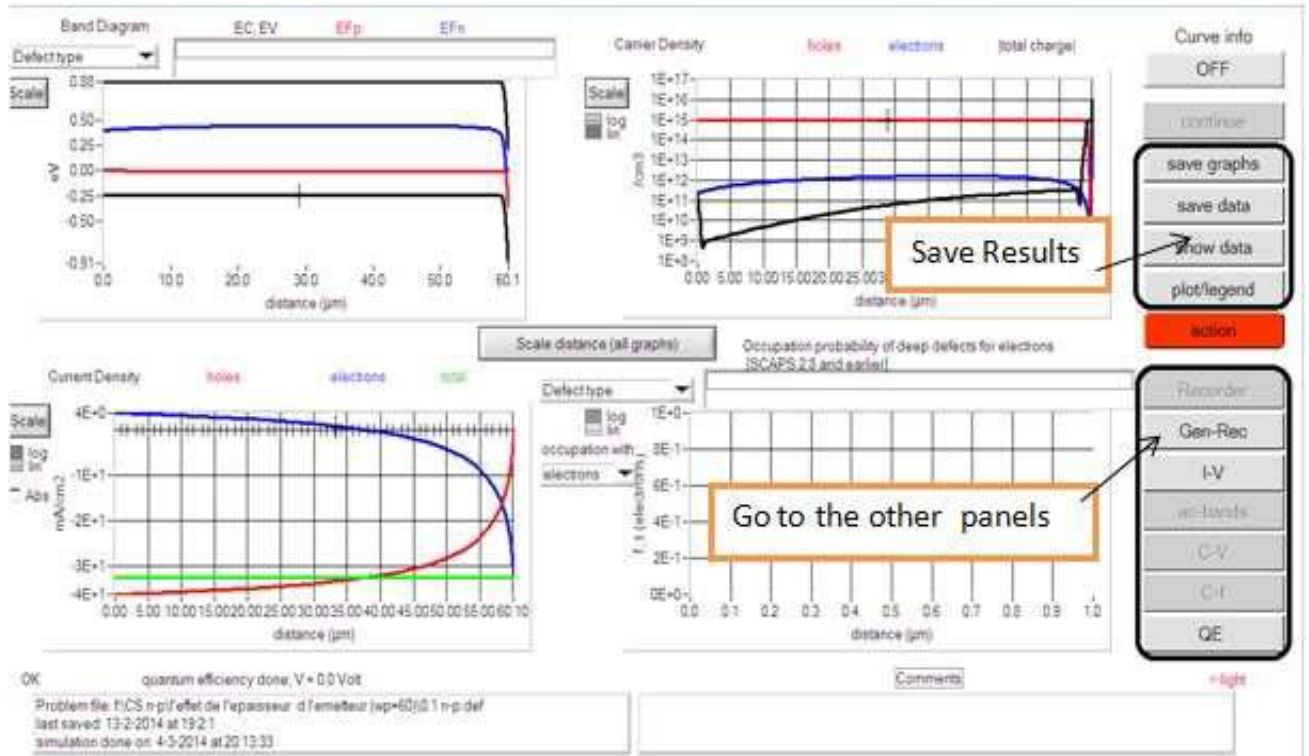


Fig. III.4. Panneau des bandes d'énergie

III.2.7 Afficher les courbes I-V

La figure III.5 montre le panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et sous éclairage. La couleur de la dernière courbe calculée est indiquée (lorsque le graphe est trop encombré, on clique CLEAR ALL GRAPHS dans le panneau d'action).

Les courbes des taux de recombinaison sont affichées seulement pour la dernière simulation. La couleur de la légende correspond à la couleur de la courbe.

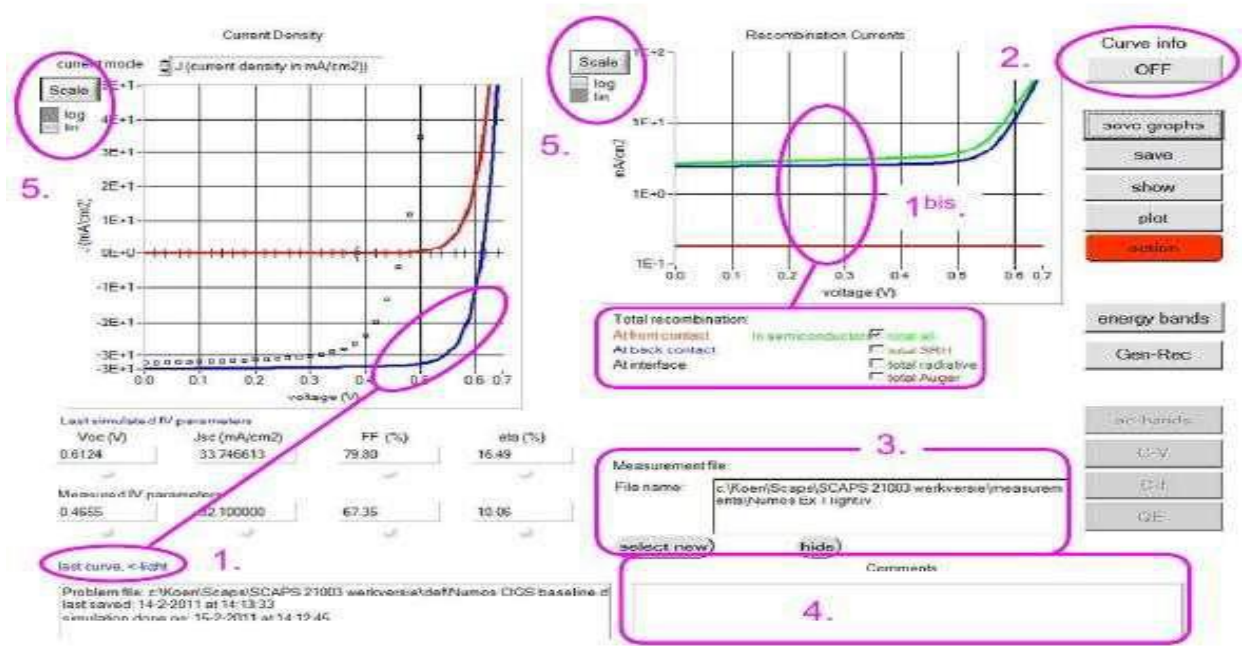


Fig. III.5. Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et sous éclairment

III.3 Définition d'une cellule solaire

La méthode recommandée pour introduire une cellule solaire est d'utiliser l'interface graphique du programme. De cette façon on peut introduire interactivement tous les paramètres qui seront contrôlés par SCAPS de manière à ne pas obtenir des valeurs impossibles ou incohérentes.

III.3.1 Edition de la structure d'une cellule solaire

Quand on clique sur le bouton 'SET PROBLEM' sur le panneau d'action, le panneau 'SOLAR CELL DEFINITION' s'affichera. Ce dernier permettra de créer ou de modifier les structures des cellules solaires et de les enregistrer. Les propriétés des couches, des contacts et d'interfaces peuvent être modifiés en cliquant sur le bouton approprié comme le montre la figure III.6. De la même manière, des couches peuvent être rajoutées en cliquant 'ADD LAYER'.



Fig.III.6. Définition de la structure d'une cellule solaire.

III.3.2. Propriétés des contacts

Les propriétés des contacts peuvent être introduits soit en cliquant sur le bouton du contact avant ou celui du contact arrière sur le panneau de définition de la cellule. Un panneau des propriétés de contact 'CONTACT PROPERTIES PANEL' s'ouvre, comme le montre la figure III.7.

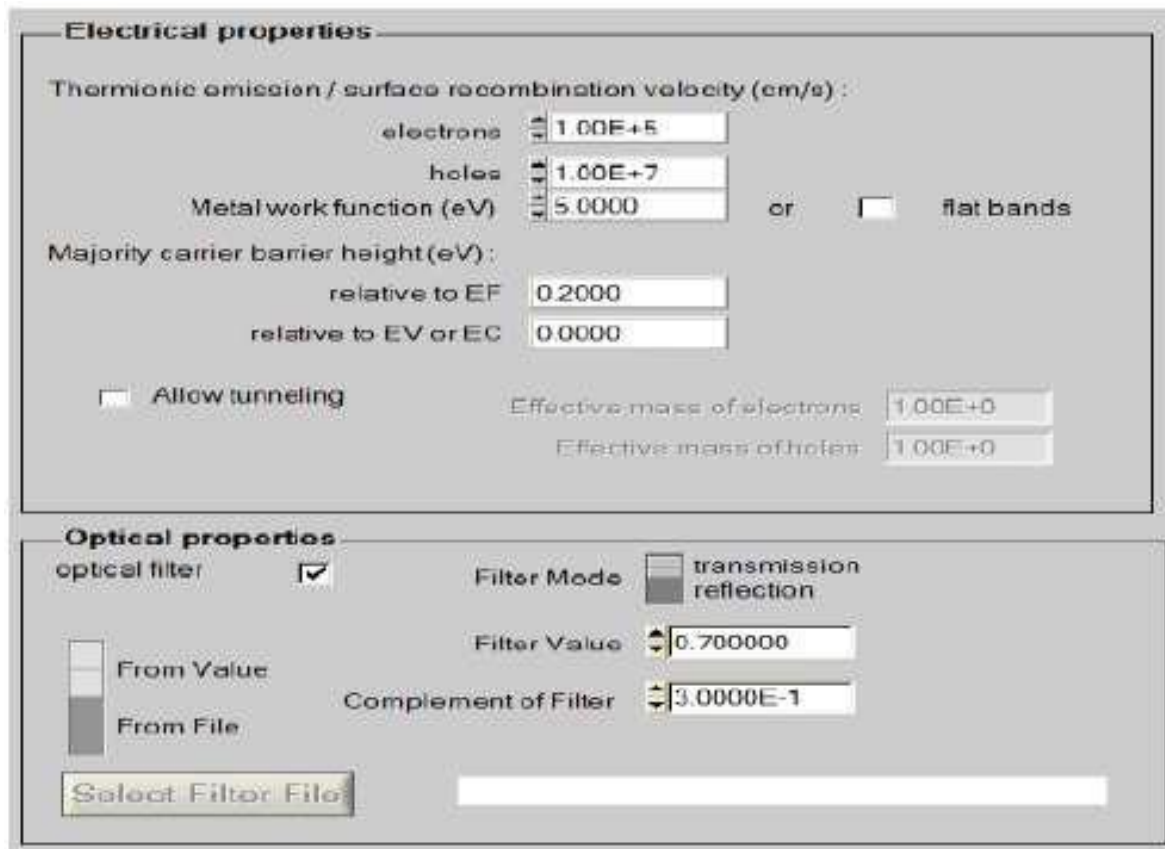


Fig. III.7. Panneau des propriétés des contacts

III.3.3 Définition des couches

En cliquant sur le bouton « add layer », une fenêtre (Figure III.8) s'ouvre qui contient les différents paramètres du matériau à introduire. Ces paramètres peuvent avoir des distributions uniformes ou non uniformes, selon la physique du matériau.

Dans la première case, on introduit le nom de la couche (qui correspond au type du dopage). Dans la deuxième case, l'épaisseur de la couche est introduite

Dans le deuxième block, on introduit : le gap d'énergie, l'affinité électronique, la permittivité diélectrique, les densités effectives des bandes de conduction et de valence, vitesse thermiques des électrons et des trous libres, les mobilités des électrons et des trous.

Finalement, une case, qui permet d'ajouter les masses effectives des électrons et des trous si on tient compte du transport des porteurs par effet tunnel.

Si le matériau est un composé d'éléments avec des concentrations non uniforme, on peut introduire des variations graduelles des précédents paramètres.

Si on introduit les défauts (pièges); ils peuvent être uniformes ou non uniformes, discrets, avec des distributions gaussiennes, donneurs, accepteurs, neutres, monovalents ou divalents.

SCAPS 3.2.01 Layer Properties Panel	
LAYER 1	p-CZTS
thickness (μm)	2.000
	uniform pure A (y=0)
The layer is pure A: y = 0. uniform	0.000
Semiconductor Property P of the pure material	pure A (y = 0)
bandgap (eV)	1.500
electron affinity (eV)	4.500
dielectric permittivity (relative)	10.000
CB effective density of states (1/cm ³)	2.200E+18
VB effective density of states (1/cm ³)	1.800E+19
electron thermal velocity (cm/s)	1.000E+7
hole thermal velocity (cm/s)	1.000E+7
electron mobility (cm ² /Vs)	1.000E+2
hole mobility (cm ² /Vs)	2.000E+1
<input type="checkbox"/> Allow Tunneling	effective mass of electrons 1.000E+0 effective mass of holes 1.000E+0
no ND grading (uniform)	
shallow uniform donor density ND (1/cm ³)	0.000E+0
no NA grading (uniform)	
shallow uniform acceptor density NA (1/cm ³)	1.000

Fig.III.8. Propriétés de la couche ajoutée.

Defect 4 of layer 1	
defect type	Single Donor (0/+) ▼
capture cross section electrons (cm ²)	1.000E-15
capture cross section holes (cm ²)	1.000E-15
energetic distribution	Gauß ▼
reference for defect energy level Et	Above EV (SCAPS < 2.7) ▼
energy level with respect to Reference (eV)	0.600
characteristic energy (eV)	0.200
Nt grading dependent on position x: Nt (x) ▼	
exponential ▼	
Nt total (1/cm ³) Left (x=0)	1.000E+15
Nt total (1/cm ³) Right (x=1)	1.000E+14
Nt peak (1/eV/cm ³) Left (x=0)	2.821E+15
Nt peak (1/eV/cm ³) Right (x=1)	2.821E+14

Fig.III.9. Définition des types de défauts et de recombinaison présents

III.4. Conclusion

Le SCAPS-1D est un bon logiciel utilisé pour la simulation numérique en une dimension des dispositifs photovoltaïques. Ce modèle est basé sur la résolution des équations de continuité des électrons et des trous et sur l'équation de Poisson. Il est très facile à utiliser. Dans ce chapitre on a présenté en détail le fonctionnement de cet outil unidimensionnel de simulation, les différents modules, la partie de définition de la structure et enfin la partie d'affichage des résultats. Pour les avantages de ce logiciel, on a choisi d'utiliser le SCAPS-1D pour simuler une structure classique d'une cellule solaire substrate à base du composé CZTS en couches minces.

Dans le chapitre qui suit on va présenter la simulation de la structure proposée, les résultats des performances photovoltaïques obtenus et la discussion.

Chapitre VI

Résultats De simulation et discussions

IV.1. Introduction

Avec l'augmentation de la complexité dans les dispositifs électroniques et les défauts de fabrication dans les matériaux constituant ces dispositifs, il est devenu nécessaire pour les ingénieurs de conception, de prédire le comportement de ces matériaux avec des modèles rigoureux. La simulation a donc été largement utilisée pour étudier l'influence de la composition des matériaux sur les performances des dispositifs. Dans notre cas on a utilisé la simulation numérique dans le but d'étudier l'influence des paramètres physiques, géométriques, électriques et optiques sur les performances des cellules photovoltaïques. Le but est de déterminer les paramètres les plus importants pour le bon fonctionnement des cellules solaires, de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres afin d'obtenir un rendement maximum. La difficulté majeure réside dans le grand nombre de paramètres influençant le rendement.

Dans ce chapitre on va faire une étude par simulation d'une structure de la cellule solaire substrate de type: ZnO:Al/n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Cu₂ZnSnS₄/Mo/Verre en couches minces. Pour cela nous avons utilisé un très bon logiciel de simulation adapté pour ce type des structures: SCAPS-1D. Les paramètres photovoltaïques ont été déterminés en utilisant la caractéristique densité de courant-tension (J-V).

IV.2. Structure de la cellule substrate étudiée

Pour effectuer une simulation sous environnement SCAPS-1D, il est nécessaire de bien définir la structure à simuler. On doit au début définir les paramètres physiques de chaque couche constituant la cellule. Parmi ces paramètres on peut citer : les épaisseurs, le dopage des différentes régions, les différents défauts localisés dans ses bandes d'énergie sans oublier de définir la nature des électrodes et ses paramètres caractéristiques.

Notre structure est constituée principalement par les couches suivantes :

- Contact avant à base d'Aluminium.
- Une fenêtre optique transparente et conductrice de ZnO:Al d'épaisseur 300 nm.
- Une couche buffer de Cd_{1-x}Zn_xS (CdZnS) de type n d'épaisseur de 100 nm.
- Une couche absorbante de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) de type p d'épaisseur de 2000 nm.

- Un contact arrière en couche transparente et conductrice TCO d'épaisseur 300 nm déposé sur un substrat de verre.

Le schéma simplifié de l'hétéro-structure est représenté sur la figure (IV.1). Les contacts métalliques sont fixés en haut et en bas et ils sont caractérisés par leur travail de sortie et la vitesse de recombinaison en surface.

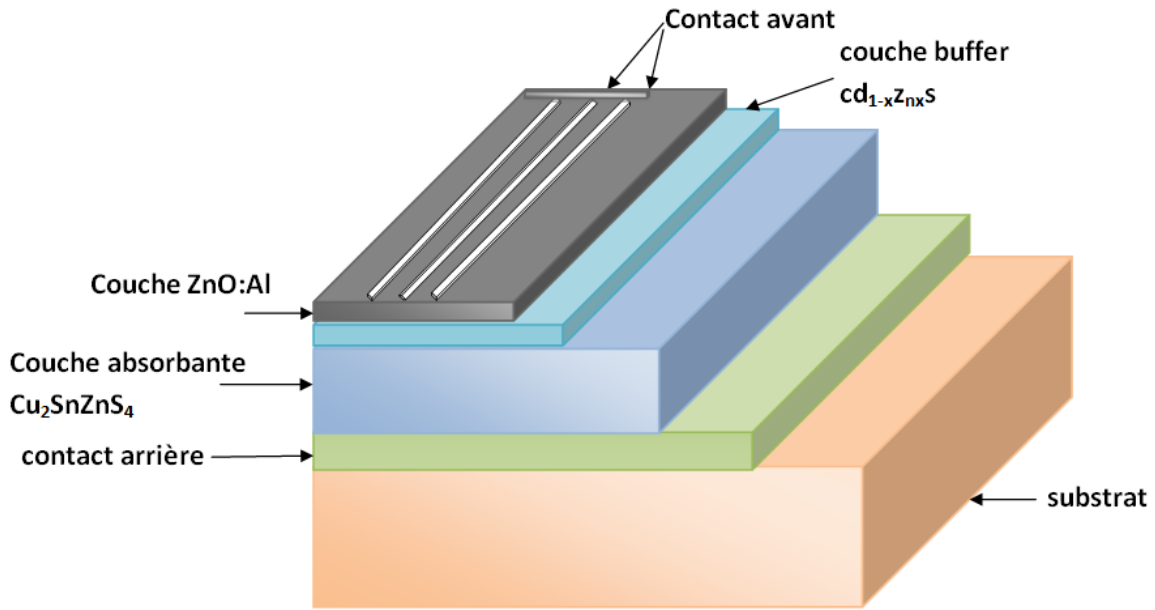


Fig. IV.1. Schéma simplifié d'une cellule solaire substrate en couches minces à basse de CZTS.

IV.3. Paramètres utilisés dans la simulation

Les paramètres géométriques, électriques et optiques des différentes couches de la cellule solaire à base de matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, utilisé dans la simulation sont présentés dans les tableaux IV.1 et IV.2, suivant la référence [47].

IV.3.1 Paramètres des contacts avant et arrière

Les paramètres essentiels utilisés pour les deux contacts sont la vitesse de recombinaison, la réflectivité et l'énergie entre la bande de conduction et le niveau de Fermi.

Avec :

$$\phi_{bn} = E_C - E_F \quad (\text{IV.1})$$

$$\phi_{bp} = E_F - E_V \quad (\text{IV.2})$$

Paramètre des contacts	Avant	Arrière
ϕ_{bL} (eV)	0.0 ev	0.9 ev
S_e (cm/s)	10^7 cm/s	10^7 cm/s
S_h (cm/s)	10^7 cm/s	10^7 cm/s
Réfectivité	0.1	0.1

Tableau IV.1. Paramètres des contacts avant et arrière. [47]

IV.3.2. Paramètres des autres couches constituant la cellule

Paramètres	ZnO:Al	CdZnS	CZTS
W (μm)	0.080	0.100	3
ϵ_r	10	10	10
E_g (eV)	3.400	2.450	1.4
χ_e (eV)	4.550	4.450	4.5
N_c (cm^{-3})	4×10^{18}	2×10^{18}	2×10^{18}
N_v (cm^{-3})	9×10^{18}	1.5×10^{19}	2×10^{18}
μ_e (cm^2/Vs)	5×10^1	5×10^1	5×10^1
μ_h (cm^2/Vs)	2×10^1	2×10^1	2×10^1
N_d (cm^{-3})	5×10^{17}	1×10^{15}	0
N_a (cm^{-3})	0	0	5.5×10^{16}

Tableau IV.2 . Paramètres des différentes couches de la cellule étudiée [47].

Le tableau (IV.2) résume les différentes valeurs des paramètres de chaque couche constituant notre cellule, notant que l'épaisseur de la couche absorbante a été fixé après les calculs de l'épaisseur optimale de la couche absorbante qui assure le meilleur rendement. les défauts de la couche absorbante CZTS sont fixé sur le tableau IV.3.

Avec :

W : L'épaisseur de la couche (μm).

ϵ_r : Constante diélectrique relative tel que $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$,

N_c : Densité d'état effective des électrons (cm^{-3}) dans la bande de conduction.

N_v : Densité d'état effective des trous (cm^{-3}) dans la bande de valence.

E_g : La largeur de la bande interdite (eV).

χ_e : L'affinité d'électrons (eV).

μ_e : mobilité des électrons (cm^2/Vs).

μ_h : mobilité des trous (cm^2/Vs).

IV.3.3. Etat des défauts pour différentes couches de la cellule

Les paramètres des modèles de défaut sont montrés dans le tableau suivant :

Etats de défaut continus (gaussien) localisés	ZnO:Al	CdZnS	CZTS
Densité ($1/\text{cm}^3$)	D : 10^{17}	A : 10^{18}	D : 10^{14}
Niveau d'énergie (eV)	Midgap	Midgap	Midgap
Déviations W_G (eV)	0.1	0.1	0.1
Section de capture d'électron σ_e (cm^2)	10^{-12}	10^{-17}	5×10^{-13}
Section de capture du trou σ_h (cm^2)	10^{-15}	10^{-12}	10^{-15}

Tableau IV.3. Etats des défauts des différentes couches de la cellule [47].

IV.3.4. Paramètre du spectre d'illumination

La sélection d'un spectre lumineux du nombre d'aire masse AM1.5G, nous a permis d'éclairer notre cellule solaire par un faisceau de 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2) et la lumière entre de la face avant, du côté ZnO:Al.

Pour chaque spectre solaire, les paramètres suivants doivent être définis:

- ✚ La longueur d'onde λ (μm).
- ✚ Le flux incident à cette longueur d'ondes ($1/\text{cm}^2/\text{s}$).
- ✚ Le coefficient d'absorption α ($1/\text{cm}$) à cette longueur d'ondes dans chaque région de la structure.

IV.3.5. Paramètres optiques de l'absorbeur CZTS

- ✚ La couche absorbante CZTS est la couche la plus sensible dans la structure, qui absorbe la totalité ou une partie du spectre solaire incident. Le choix des paramètres optiques expérimentaux de cette couche reste la seule solution pour une étude par simulation assez approfondie et des rendements réels.
- ✚ Vu l'importance de cette couche, on a cherché dans la bibliographie pour le meilleur coefficient d'absorption α (cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde (λ). Vraiment on a trouvé beaucoup des spectres $\alpha = f(\lambda)$ des différentes méthodes d'élaboration, et on a essayé presque tous les spectres. Enfin on a choisi le meilleur de ses spectres qui donne un rendement meilleur. La figure (IV.2) présente le coefficient d'absorption utilisé et l'énergie de gap de la couche absorbante CZTS [48].

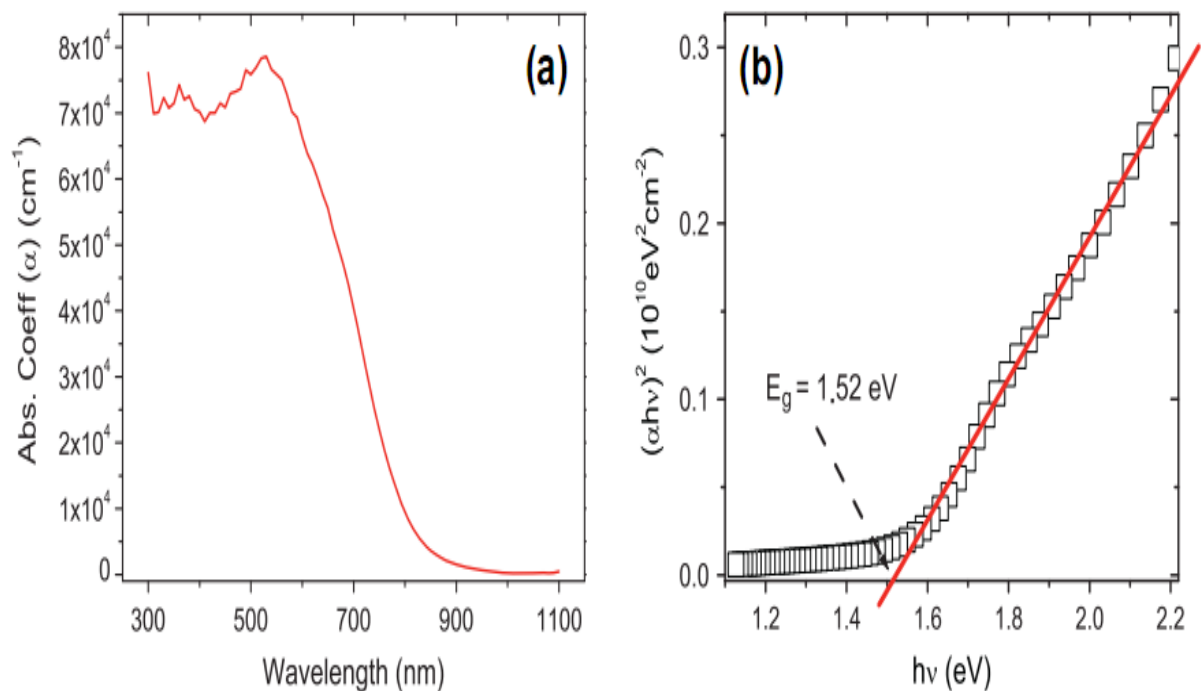


Fig. IV.2. (a) Coefficient d'absorption et (b) l'énergie de gap de la couche absorbante CZTS [48].

IV.3.6. Paramètres optiques du buffer CdZnS

De même, on a cherché dans la littérature les propriétés optiques des couches buffers CdZnS (les spectres de transmission, les énergies de gap et les coefficients d'absorption correspondantes). La figure (IV.3) présente les courbes du coefficient d'absorption en fonction des longueurs d'ondes pour quatre échantillons du composé $Cd_{1-x}Zn_xS$ avec $0 \leq x \leq 1$ [48]. Les énergies de gap correspondantes sont tirées des spectres de transmission et sont présentées dans la figure IV.4.

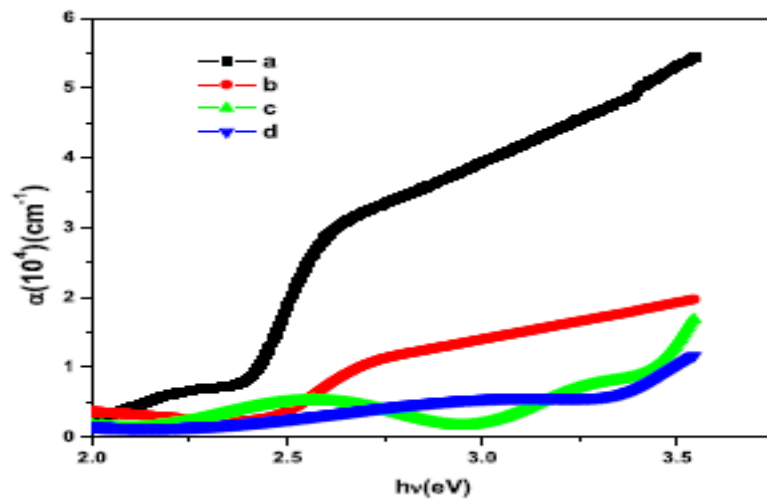


Fig. IV.3 . Courbes du coefficient d'absorption des couches $Cd_{1-x}Zn_xS$ pour: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.4$, (c) $x = 0.8$, (d) $x = 1$ [49]

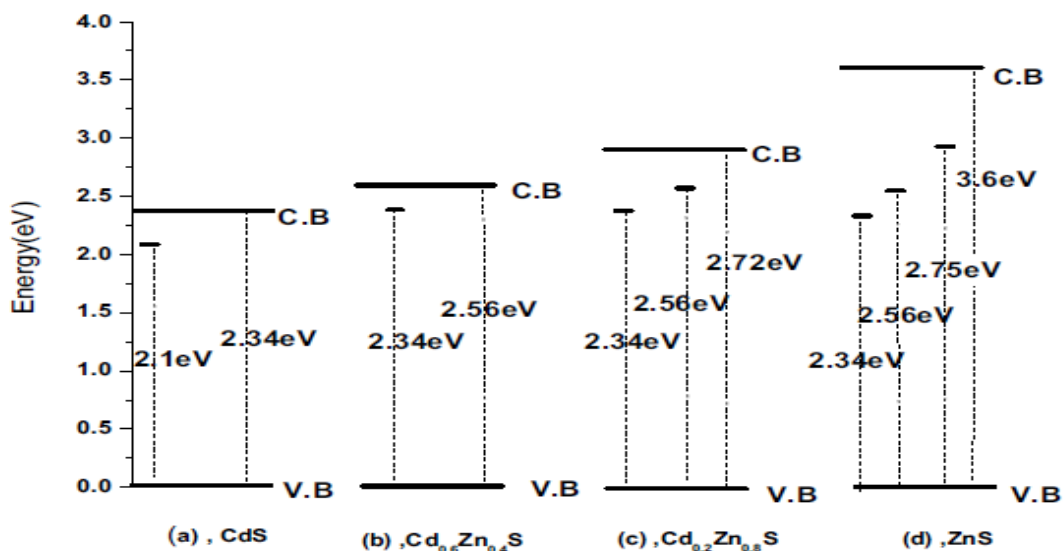


Fig. IV.4 . Différentes énergies de gap du matériau $Cd_{1-x}Zn_xS$

IV.4. Résultats et discussion

Dans notre travail, on s'intéresse à l'étude de la cellule solaire substrate à base de CZTS, le but visé est de faire maximiser le rendement de la cellule proposée. Pour la raison du fait que la structure est simple, on éclaire la cellule d'une seule face (face avant du côté ZnO:Al), et on calcule à chaque fois la caractérisation densité du courant-tension (J-V).

A partir des caractéristiques (J-V) fournies par SCAPS-1D, on peut déterminer les valeurs des paramètres photovoltaïques tels que : la densité du courant de court-circuit, J_{CC} , la tension de circuit-ouvert V_{CO} , le facteur de forme FF , et le rendement η , et enfin le logiciel SCAPS-1D donne comme des résultats supplémentaires le rendement quantique QE , le champ électrique et les bands d'énergie.

IV.4.1. Obtention de l'épaisseur optimale de l'absorbeur CZTS

La couche la plus intéressante dans la structure de la cellule solaire substrate en couches minces de type (n+)ZnO:Al/(n)CdZnS/(p)CZTS/Mo/Verre est la couche absorbante CZTS et la couche buffer CdZnS. Cette dernière joue un rôle très important dans l'amélioration des performances d'une telle structure.

Avant de simuler la structure on doit au début définir les paramètres physiques et géométriques des différentes couches de la cellule par l'ordre de grandeur. L'utilisation des paramètres du tableau I, suffit pour la couche buffer et la couche fenêtre. Il nous reste maintenant les paramètres de l'absorbeur CZTS qui donne les meilleurs résultats. Les paramètres physiques sont tirés de la bibliographie en temps que les propriétés géométriques sont calculés en moyenne du logiciel SCAPS-1D par une simple variation de l'épaisseur de l'absorbeur CZTS. On a varié donc l'épaisseur CZTS dans la gamme de 10 à 7000 nm pour un éclairement normal (AM1.5G de la face avant). La figure (IV.5) représente les valeurs du rendement obtenues en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur CZTS.

On remarque dans la figure (IV.5) que le rendement de la cellule augmente rapidement lorsqu'on varie l'épaisseur de 10 nm à 1 μm et que cette dernière épaisseur suffit pour obtenir un rendement de 12.7%. Quand l'épaisseur dépasse 1 μm , le rendement n'aura pas une augmentation remarquable. Si on augmente l'épaisseur au-delà de 1 μm le rendement reste fixe égale à 12.7%. Dans notre simulation on va utiliser donc l'épaisseur de 3 μm comme une épaisseur optimale de la couche CZTS.

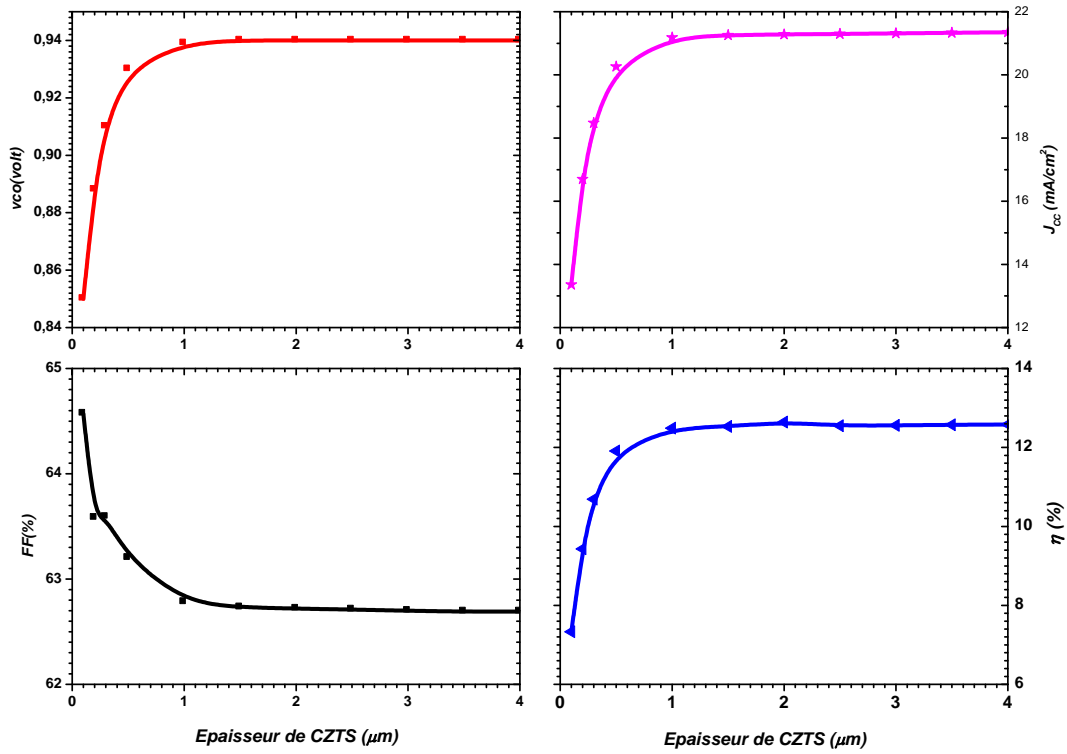


Fig. IV.5. Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.

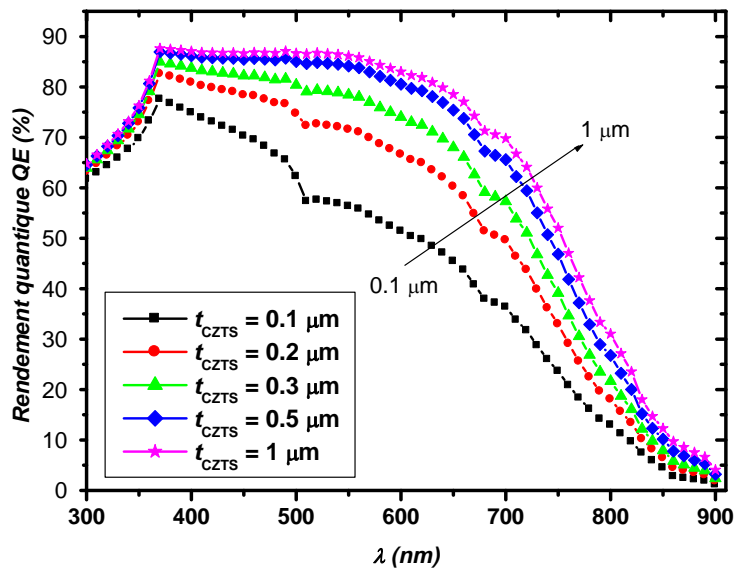


Fig. IV.6. Rendement quantique QE en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs de CZTS.

Pour généraliser l'étude de simulation on va calculer les quatre paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur CZTS, pour une éclaircissement de la face avant. Les résultats sont récapitulés dans le tableau II.

L'augmentation rapide du rendement pour des épaisseurs variées entre 100 nm et 1 μm est due à l'augmentation du courant de court-circuit J_{CC} . Le facteur de forme FF ne subit pas à une variation remarquable, il est presque fixe. L'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur augmente le volume de l'absorbeur qui est le responsable de l'absorption de la lumière incidente. Remarquant ici que l'absorption se fait dans la zone de charge d'espace coté absorbeur, mais quand l'épaisseur dépasse 1 μm on arrive à un état de saturation ou le volume existe suffit pour une absorption optimale, correspond au coefficient d'absorption de ce matériau ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$). L'augmentation de l'épaisseur au-delà de 1 μm est un **gaspillage** du matériau CZTS.

IV.4.2. Influence de la concentration des accepteurs de l'absorbeur CZTS

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais souvent ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau, à partir d'un certain seuil, agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts défavorise le transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion.

Après la simulation, on remarque que le rendement subit une augmentation à une valeur optimale de 14% pour un dopage $N_A(\text{CZTS})$ varié entre 10^{16} cm^{-3} et 10^{18} cm^{-3} mais il commence à se diminuer quand on augmente la concentration du dopage au-delà de 10^{18} cm^{-3} . Le rendement le plus élevé est obtenue à la concentration des accepteurs variée entre $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (voir la figur (IV.7)).

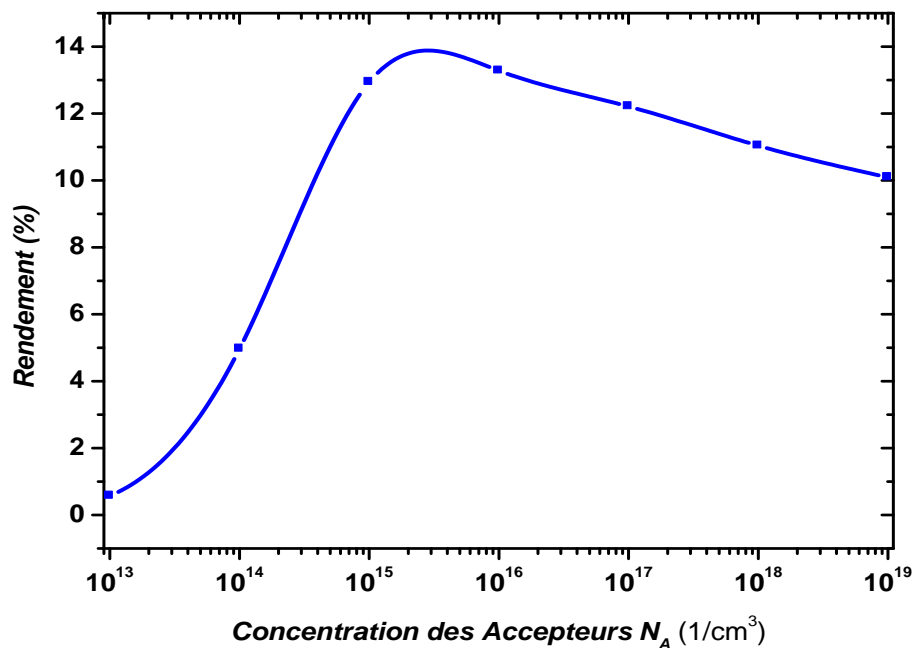


Fig. IV.7 . Effet de la concentration des accepteurs de l'absorbeur CZTS sur le rendement de la cellule.

IV.4.3 Effets de la densité des défauts neutres de la couche absorbante CZTS et de la densité des défauts d'interface CdZnS/CZTS

CZTS contient habituellement une grande concentration de défauts de points neutres et chargés. Les défauts du point neutre comprennent les postes vacants (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{S}), les antisites (Cu_{Zn} , Zn_{Sn} , Zn_{Cu}) et les interstitiels (Cu_i , Zn_i) dans leur état syndiqué. Chen et al. ont calculé les énergies de formation correspondantes et leurs positions relatives dans l'écart interdit. En plus de cela, des défauts neutres sont également présents aux interfaces de plusieurs phases secondaires formées lors de la croissance de CZTS. Ce point neutre les défauts peuvent servir de centres pour la recombinaison de la SRH, qui est l'une des principales causes d'une faible efficacité de conversion en fonction de CZTS.

Les défauts qui se situent très près de l'un des bords de la bande sont moins susceptibles de contribuer à la recombinaison SRH. C'est parce que, pour les niveaux peu profonds, la probabilité pour le transporteur de revenir à leurs bandes respectives est très élevée.

Dans la simulation SCAPS, les défauts du point neutre sont utilisés uniquement pour spécifier les durées de vie de certains transporteurs en termes de la recombinaison SRH. Ils ne contribuent pas dans la zone de charge d'espace. La densité des défauts sont variés de 10^{12} à 10^{18} ($1/\text{cm}^3$) et les résultats de simulation sont affichés dans la figure IV.8. On constate que le rendement est fortement affecté par les fortes concentrations des défauts de la couche CZTS. Pour une concentration de défauts inférieure à 10^{15} cm^{-3} le rendement est maximum de 18.4%. Pour l'optimisé la densité de défaut neutre dans la couche absorbante CZTS a été choisie à 10^{14} ($1/\text{cm}^3$). Le rendement est minimale quand la concentration dépasse 10^{17} ($1/\text{cm}^3$).

De même, les défauts neutres à l'interface CdZnS/CZTS sont également des centres primaires pour la recombinaison des porteurs. Ils sont principalement formé en raison de la désadaptation du réseau entre les deux couches et sont une source majeure de recombinaison SRH dans une cellule PV en couches minces. Il se trouve que la densité des défauts d'interface devrait être inférieure à 10^{11} ($1/\text{cm}^2$), au-delà de laquelle le rendement réduit considérablement (Figure IV.9). Dans la présente étude, la densité des défauts d'interface $5 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^2$ a été choisie pour la structure finale.

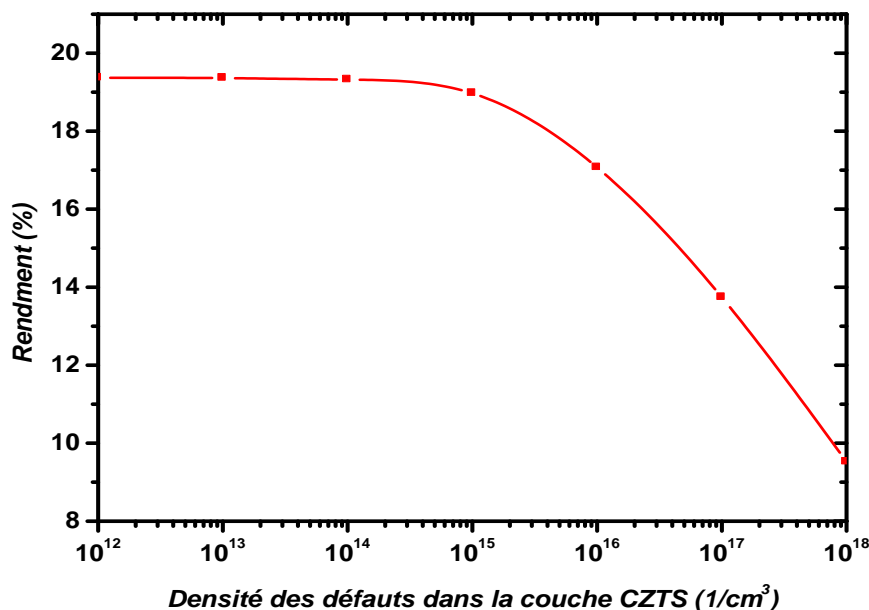


Fig. IV.8. Influence de la densité des défauts neutres de la couche absorbante CZTS.

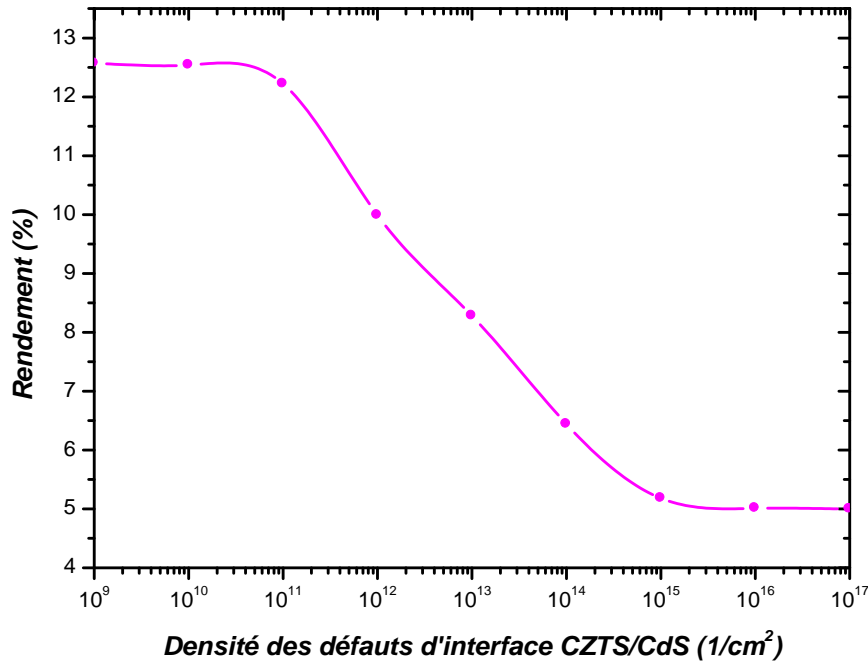


Fig. IV.9. Influence de la densité des défauts d'interface CdZnS/CZTS sur le rendement de conversion.

IV.4.4 Variation de la mobilité des trous dans l'absorbeur CZTS

Dans un semiconducteur, la mobilité des électrons est supérieure à la mobilité des trous, Dans le silicium il a été observé par exemple que la mobilité des trous est trois fois plus petite que celle des électrons. Cela peut s'interpréter par le fait que les électrons participant à la conduction sont quasi libres dans le cristal (bande de conduction) alors que les trous correspondent au vide laissé par un électron passé sur la bande de conduction. Pour que le trou se déplace, il faut qu'un électron de valence d'un atome voisin vienne prendre sa place ce qui est moins facile d'un point de vue quantique.

Lorsque on augmente la mobilité des trous de l'absorbeur CZTS de 0.1 cm²/V.s à 1 cm²/V.s le rendement prend une valeur maximale $\eta = 12.57\%$. Ce rendement reste fixé quand la mobilité dépasse sa valeur optimale de 1 cm²/V.s (voir figure IV.10).

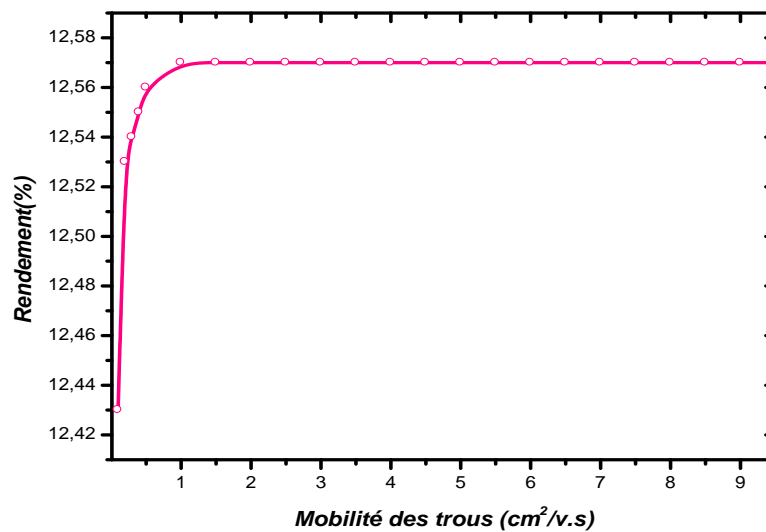


Fig. IV.10. Mobilité des trous dans la couche absorbante CZTS.

IV.4.5. Influence de l'épaisseur de la couche buffer CdZnS

La couche buffer est située entre la couche absorbante CZTS et la fenêtre optique de ZnO:Al. Si un contact (couche absorbante/fenêtre optique) est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister. En revanche, son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche buffer, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule CZTS. Dans notre travail on a choisi une couche buffer à base de CdZnS, qui a les propriétés suivantes:

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition « souple » entre celle de l'absorbeur de CZTS et de la fenêtre optique ZnO:Al, dont la valeur est comprise entre 2,3 et 3,7 eV (voir Figure IV.4).
- Une conductivité de type n pour former la jonction PN avec la couche absorbante. De plus, pour éviter les effets de fuite de courant, sa conductivité est faible que celle de la couche absorbante CZTS.
- Elle est morphologiquement très homogène et compacte pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante.

Lorsque on augmente l'épaisseur de la couche buffer $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ pour $x = 0.4$ (c-à-d le composé $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$) jusqu'à $0.02 \mu\text{m}$, le rendement est maximum est égale à 13.7% . Ce dernier diminue progressivement a des valeurs minimales $\eta=12.4\%$ lorsqu'on augmente l'épaisseur de $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ jusqu'à $0.1 \mu\text{m}$, cette diminution est due à la diminution du courant de court-circuit (J_{CC}) et de la tension (V_{CO}), l'épaisseur optimale de la couche buffer $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ est $0.02 \mu\text{m}$ qui donne le meilleur rendement (voir figure IV.11).

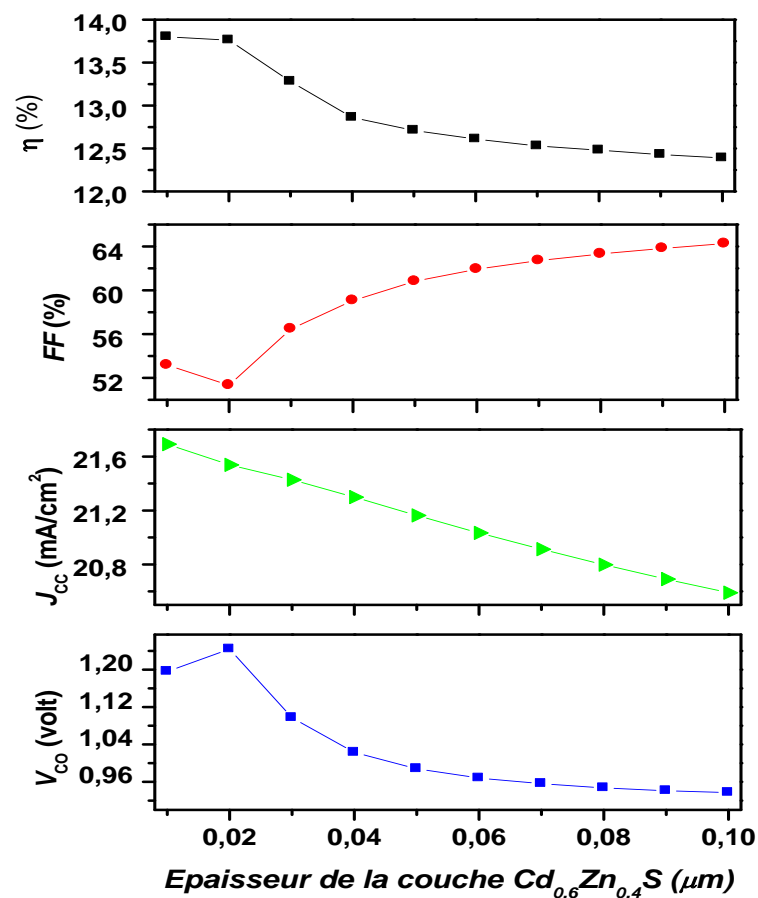


Fig. IV.11 : Effet de l'épaisseur de la couche buffer $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$.

IV.4.6. Evaluation des paramètres photovoltaïques en fonction d'affinité de la couche $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

L'affinité électronique (appelée aussi: Travail de sortie) du semiconducteur représente l'énergie à fournir à un électron du semiconducteur pour qu'il passe du niveau de Fermi au niveau du vide sans énergie cinétique. Cette caractéristique dépend de la nature du matériau et du dopage (position de E_{F}). Dans notre cas on a varié l'affinité électronique du

buffer $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ avec une valeur fixe de celle de la couche absorbante CZTS. La variation se fait dans la gamme de 4.9 à 5.1 eV et les résultats sont affichés dans la figure IV.12.

A partir de ces résultats, on peut remarquer que les meilleures performances sont obtenues pour des petites affinités électroniques, inférieures à 4.6 eV. Une diminution remarquable du rendement est obtenue quand l'affinité dépasse 5 eV.

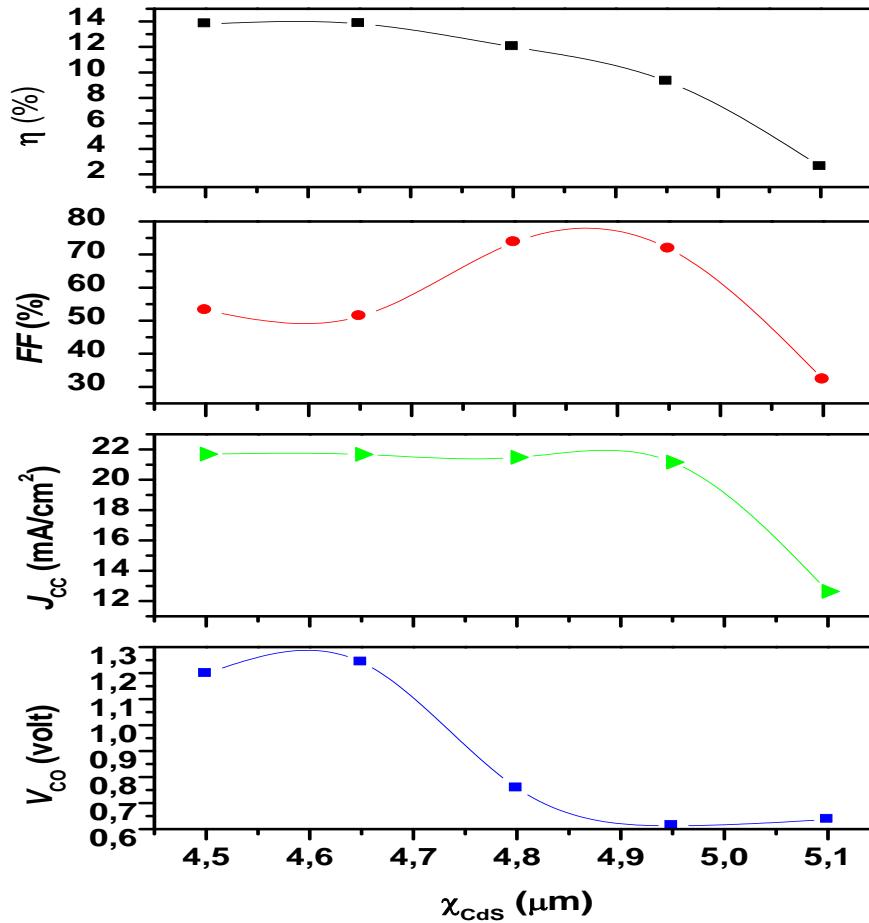


Fig. IV.12. Variation de l'affinité électronique de la couche CdZnS.

IV.4.7. Effet de la résistance série

La résistance série R_s est causée par l'impédance des électrodes (métallisation de grille et de la face arrière) et le dopage insuffisant dans les régions quasiment neutre (Émetteur-Base). La faible valeur de la résistance série n'influe pas sur J_{cc} et V_{co} mais elle diminue la valeur du facteur de forme FF . Pour une cellule de bonne qualité, R_s doit être inférieure à 1Ω . L'effet de R_s sur la caractéristique J-V est présenté dans la figure IV.14 où on remarque que la

résistance série a pour effet de diminuer la tension de circuit-ouvert sans affecter le courant de court-circuit. On note ici que l'émetteur et la grille supérieure de la cellule solaire représentent les facteurs majeurs de perte de la résistance série (voir la figure IV.15). Ceci peut être réalisé par l'optimisation de l'épaisseur de l'émetteur et la surface de contact métal semi conducteur et en réduisant la résistivité des matériaux utilisés.

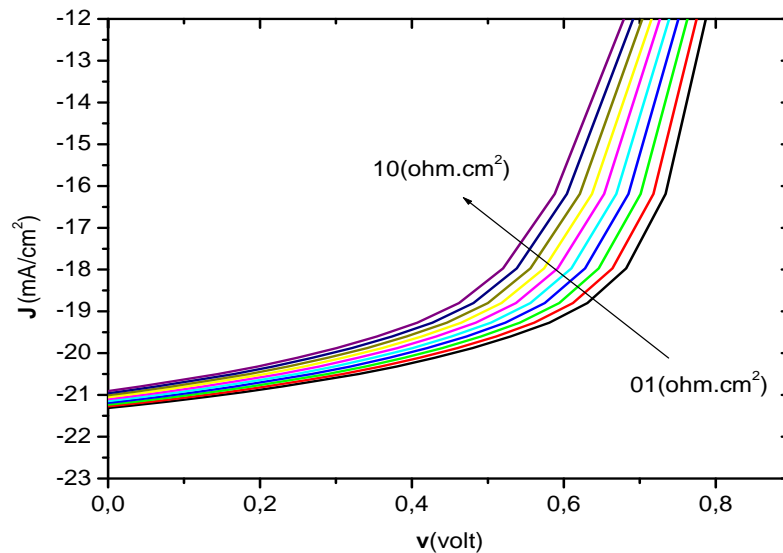


Fig. IV.14. Caractéristique J-V pour différentes valeurs de R_s .

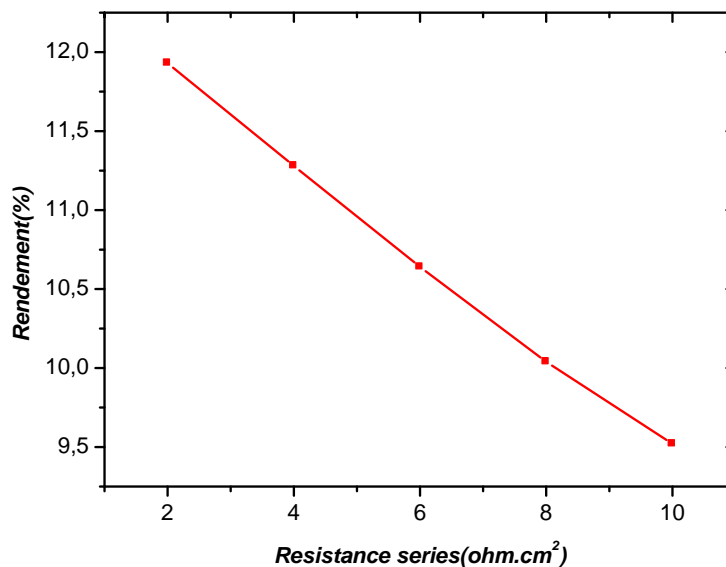


Fig. IV.15. Effet de la résistance série sur le rendement de conversion de la cellule CZTS.

IV.5. Conclusion

Une étude compréhensive de la performance des cellules solaires CZTS par les simulations numériques a été réalisée dans ce chapitre. Les résultats de simulation ont clairement montrés que les paramètres de la cellule tels que l'épaisseur, la densité de porteurs et même le gap de la couche absorbante ont différents effets sur la performance de la cellule.

Il ressort des simulations que pour une production en masse, il est nécessaire de trouver un compromis entre l'efficacité de la cellule et son coût en fabriquant des cellules solaires avec des absorbeurs pas trop larges et surtout en contrôlant la densité des porteurs dans ces couches.

Les résultats obtenus dans cette étude ont permis de constater, dans un premier temps, que l'épaisseur de la couche absorbante est optimale pour une valeur de 1000 nm et que cette épaisseur suffit pour avoir les meilleures performances. Dans un deuxième temps, le rendement est diminué par l'augmentation des défauts neutres dans la couche absorbante CZTS ou les défauts d'interface CdZnS/CZTS, cette diminution est remarquable et importante dans le cas de forte résistance série.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les caractéristiques électriques de la cellule solaire à hétérojonction ZnO:Al/n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Cu₂ZnSnS₄/Mo/Verre. La couche (n++)ZnO:Al est utilisée comme une couche fenêtre qui permet à la lumière de passer avec le minimum de réflexion, la couche buffer de Cd_{1-x}Zn_xS de type-*n* permet de créer la jonction p-n avec la couche absorbante de CZTS de type *p*.

La couche buffer Cd_{1-x}Zn_xS a des propriétés physiques presque les mêmes de la couche CdS avec l'introduction des atomes de Zn à une certaine concentration *x* dans l'alliage de CdS. Les paramètres de la couche buffer Cd_{1-x}Zn_xS sont tirés expérimentalement à partir des articles publiés. La création de la jonction p-n à l'interface Cd_{1-x}Zn_xS/CZTS permet une meilleure collection des porteurs photo-générés même aux courtes longueurs d'onde et une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface. Du fait de leur gap d'énergie un peu plus grand de la couche CZTS, la diminution de la bande de valence à la couche Cd_{1-x}Zn_xS permet de minimiser la recombinaison des porteurs à l'interface ce qui augmente la collecte.

Pour simuler notre cellule on a utilisé un logiciel de simulation numérique **SCAPS-1D**. La cellule est soumise à l'éclairement AM1.5G et à la température de fonctionnement de 300°K. Les caractéristiques électriques courant-tension de la cellule solaire ont été calculées à chaque variation de paramètres des couches minces constituant la cellule. D'après ces caractéristiques électriques on peut tirer quatre paramètres photovoltaïques définissent la structure, telles que : la densité de courant de court-circuit (J_{CC}), la tension de circuit-ouvert (V_{CO}), le facteur de remplissage (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque (η).

Ces caractéristiques sont étudiées et analysées sous la variation de plusieurs paramètres physiques et géométriques, comme : l'épaisseur de l'absorbeur (p-CZTS), la concentration des accepteurs dans la couche absorbante CZTS, La densité des défauts de la couche absorbante CZTS ainsi que la concentration des défauts d'interface Cd_{1-x}Zn_xS/CZTS. Il s'est avéré que les changements apportent aux propriétés de la couche interface avec l'absorbeur p-CZTS, la couche Cd_{1-x}Zn_xS a généralement des effets très significatifs sur les caractéristiques électriques de la cellule en comparaison aux changements effectués sur la couche ZnO:Al. Cela est justifié par le fait que la couche buffer Cd_{1-x}Zn_xS est généralement d'une épaisseur optimale très fine (20 nm) en comparaison avec l'épaisseur de la couche absorbante p-CZTS qui a une valeur optimale de 1000 nm.

De plus, la concentration optimale des accepteurs de la couche absorbante CZTS est variée entre $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, au moment que la valeur optimale de la concentration des défauts dans le volume de l'absorbeur ne dépasse pas 10^{15} cm^{-3} .

En conclusion, nous pouvons dire que les caractéristiques de la cellule solaire à base de CZTS dépendent étroitement aux paramètres physiques et géométriques des différentes couches constituant la cellule. Les résultats obtenus par le simulateur SCAPS sont satisfaisants et sont en accord avec les résultats publiés. Ce travail de simulation ouvre la voie à des nouvelles perspectives dans le domaine photovoltaïque avec des applications potentielles dans le domaine de la photovoltaïque. Nous suggérons de:

a) comparer les résultats obtenus par le simulateur unidimensionnel SCAPS par d'autres en utilisant un logiciel deux dimensions, comme SILVACO (2D);

b) Fabriquer des couches minces $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ avec différentes concentration de Zn et les caractériser pour déterminer leurs propriétés structurels, morphologiques, électriques et optiques;

c) Fabriquer la cellule photovoltaïque complète $\text{ZnO:Al}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{CZTS}/\text{Mo}$;

d) Effectuer une étude plus approfondie sur la possibilité de développer des cellules solaires à double ou à multi-jonctions en se basant sur le même couche buffer $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

Références

- [1] Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS.
- [2] Paire, M., L. Lombez, J.F. Guillemoles, and D. Lincot, "**Toward microscale Cu(In, Ga)Se₂ solar cells for efficient conversion and optimized material usage: Theoretical evaluation. Journal of Applied Physics**", VOL. 108(3) (2010) p.034907.
- [3] Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS.
- [4] These abderrezek Mahfoud
- [5] S.M.Sze and M.K.Lee, "**semiconductor devices, physic and technology**", 3rd edition john wiley&sons, 2012.
- [6]] H. Mathieu, "**Physique des semiconducteurs et des composants électroniques**", 4ème édition, Masson, Paris 1998.
- [7] S. W. Angrist, "**Direct Energy conversion**", 4th ed. Boston: Allyn and Bacon, Inc, p 177.1982.
- [8] A. Ricaud, "**Photopiles Solaires : De la physique de la conversion Photovoltaïque aux filières, Matériaux et Procédés**", Presses polytechniques et universitaires romandes, 1ère édition 1997.
- [9] Harold J. Hovel, "**Semiconductors and semimetals**", Vol. 11, solar cells, Academic Press New York San Francisco London, 1975.
- [10] M.Green "**Solar Cells :operating Principles Technology and System application**", Chap.1 Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1-12, 1982.
- [11] A.kitai, "**principles of solar cells,,leds and diodes,the role of the PN junction**", John wiley & sons, Ltd, first edition. 2011.
- [12] P.Wurfel, "**Physics of solar cells,from principles to new concepts**", wiley-vch Verlag Gmbh&Co.kGaA, 2005, ISBN:3-527-40428-7.

- [13] S. Hegdus and w.n. Shafarman, "Thin-film Solar cells: device analysis and measurements", progress in Photovoltaics: research and Application Vol.12, pp.155-176, 2004.
- [14] pv Education. Quantum efficiency. (Online) (visite le 0-05 2014), <http://pvc.drom.pveducation.org/celloper/quantum.htm>.
- [15] A. R. Jha, "Solar cell Technology and applications", Taylor & Francis Group, p.26, 2010, ISBN 978-1-4200-8177-0
- [16]] N. Nakayama and K. Ito, « Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », Appl. Surf. Sci. 92, pp.171–175, 1996.
- [17] G. Kühn and H. Neumann, Z. Chem, Thin Solid Films 27, pp. 197, (1987).
- [18] D. S. Su and S. H. Wei, « Kesterites and Chalcopyrite: A Comparison of Close Cousins », Appl. Phys. Lett. 74, pp. 2483–2485, (1999).
- [19] J.E. Jaffe and Zunger, « Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors », Phys. Rev., B 29, pp. 1882–1906, (1984).
- [20] R. Magri, S. H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B 42, 11388, (1990).
- [21] N. Muhunthan, O. P. Singh, S. Singh, V. N. Singh, Research Article « Growth of CZTS Thin Films by Cosputtering of Metal Targets and Sulfurization in H_2S », International Journal of Photoenergy, vol 2013, pp. 1-6, (2013).
- [22] S. Schorr, « Structural Aspects of Adamantine like multinary chalcogenides », Thin Solid Films, 515(15) 5985 (2007).
- [23]] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach, « Journal of Alloys and Compound », 368(1-2), 135 (2004).
- [24] M. Jiang, X. Yan., « $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects », South Dakota State University, USA, SD, 57007, pp. 128-137, (2013).
- [25]] O. Daranféd, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, (2013).
- [26] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, « Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique », Thin Solid Films, vol. 515, pp. 5949-5952, (2007).

- [27] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, « Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference », Sapporo, 647, (1999).
- [28] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, « Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors », *Sol. Energy Mater.*, vol 91, pp. 1199-1201, (2007).
- [29] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki, « Epitaxial growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition », *Phys. Status Solidi*, vol C3, pp. 315–319, (2006).
- [30] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu, E. Xie, « $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties », *Rare Met. Eng.* vol 25, pp. 315–319, (2006).
- [31] N. Nakayama, K. Ito, « Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », *Appl. Surf. Sci.* Vol 92, pp. 171–175, (1996).
- [32] F.D. Dhlamini, Mèmoire de Magister, Université de Rand Afrikaans, (2003).
- [33] T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, « Phase stability and electronic structure of Infree photovoltaic semiconductors, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by first-principles calculation », *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1165, 1165-M04-03, (2009).
- [34] K. Biswas, S. Lany and A. Zunger, « The electronic consequences of multivalent elements in inorganic absorbers: multivalency of Sn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », *Appl. Phys. Lett.* 96, 201-902, (2010).
- [35] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu and E. Xie, « $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties », *Rare Met. Eng.* 25, pp. 315–319, (2006).
- [36] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida and H. Ogawa, « Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering », *J. Phys.Chem. Solids* 66 , pp. 1978–1981, (2005).
- [37] K. Ito et T. Nakazawa, « Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films ». *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, pp. 2094-2097, (1988).

- [38] G.S. Babu, Y.B. Kumar, P.U. Bhaskar and V.S. Raja, « Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, pp. 7, (2008).
- [39] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, « Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique », *Thin Solid Films* 515, pp. 5949-5952, (2007).
- [40]] G.S. Babu, Y.B. Kumar, P.U. Bhaskar and V.S. Raja, « Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, pp. 7, (2008).
- [41] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, Tomoyoshi Motohiro, *Appl. Phys. Express* 041,201,(2008).
- [42] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani and S. Miyajima, « Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference », Sapporo, pp. 647, (1999).
- [43] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, « Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by RF magnetron sputtering process », *Sol. Energy Mater, Sol. Cells* 75, pp. 155–162, (2003).
- [44] F. Di. Benedetto, G. P. Bernardini, D. Borrini, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer, « ^{57}Fe and ^{119}Sn Moessbauer study on stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)–kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) solid solution », *Phys. Chem. Miner.*31,pp. 683–690, (2005).
- [45] H. Katagiri, K. Jimbom, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, « Development of CZTS-based thin film solar cells, Nagaoka National College of Technology », 888 Nishikatakai, Nagaoka, Niigata 940-8532, Japan, pp.2455–2460, (2008).
- [46] O. Dranféd, « 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 Science des Matériaux, Université Mentouri de constantine 1, 2013.
- [47] Etude de la cellule solaire CZTSS par WxAMIPS software(juin2015).
- [48] article tres bon pour master ME 2.
- [49] article cdZnS CIGS solar cells 222222.

Résumé

Dans cette étude, les performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ont été évaluées numériquement en utilisant le simulateur SCAPS. Les effets des paramètres structuraux et physiques tels que l'épaisseur, la densité des porteurs, la mobilité des porteurs et la concentration des défauts de la couche absorbante CZTS ont été étudiés. Les résultats de la simulation ont révélé qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser une couche absorbante trop épaisse si on veut faire un compromis entre l'efficacité et le coût pour une production des cellules CZTS très efficace. Il est aussi important de contrôler et même de limiter la concentration des porteurs dans la couche absorbante si on veut produire des cellules CZTS efficaces. Ce travail ainsi présenté est essentiel dans son ensemble car il peut contribuer à comprendre complètement les performances de la cellule solaire CZTS et de fabriquer les cellules avec un contrôle précis des paramètres d'élaboration.

Mots-clés : CZTS, Cellule solaire, Couches minces, Densité des accepteurs, Epaisseur, SCAPS-1D.

Abstract

In this study, the performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells (CZTS) was evaluated numerically using the SCAPS simulator. The effects of structural and physical parameters such as thickness, carrier density, Defects density and the mobility of the CZTS absorber layer were studied. The results of simulations have shown that it is not necessary to use an absorber layer that is too thick to compromise the ratio efficiency/cost for high efficient CZTS solar cells. It is also important to control and even limit the concentration of carriers in the absorbent layer if it is desired to produce efficient CZTS cells. This work presented is essential as a whole as it can help to fully understand the performance of the CZTS solar cell and to manufacture the cells with precise control of the process parameters.

Keywords: CZTS, Solar cells, Thin film, Acceptor density, Thickness, SCAPS-1D.

ملخص

في هذه الدراسة، قمنا بتقييم أداء الخلايا الشمسية من خلال الطبقة الرقيقة $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) باستخدام جهاز المحاكاة SCAPS. تمت دراسة تأثير المعطيات الهيكلية و الفيزيائية مثل السمك، كثافة النواقل، تركيز الأخطاء و ناقلية الإلكترونات لطبقة الامتصاص CZTS. ولقد كشفت لنا نتائج المحاكاة أنه ليس من الضروري استخدام طبقة امتصاص سميكة جدا من أجل إنتاج مردود كبير للخلية. إذا كنت ترغب في إنتاج خلايا شمسية CZTS فعالة وذات مردود كبير من المهم الحد من تركيز النواقل في طبقة الامتصاص. هذا العمل يمكن أن يساعد على فهم كامل لأداء الخلايا الشمسية CZTS و مراقبة معايير التصنيع.

الكلمات المفتاحية: CZTS، الخلايا الشمسية، الطبقات الرقيقة، كثافة النواقل، السمك، SCAPS.