



REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT D'ÉLECTRONIQUE

**MEMOIRE DE FIN D'ÉTUDES POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MASTER EN
ÉLECTRONIQUE**

OPTION

MICRO ÉLECTRONIQUE

THEME

**ÉTUDE DE LA CELLULE SOLAIRE CZTS PAR AMPS
SOFTWARE**

Proposé et dirigé par :

Dr. BOUCHAMA Idris

Présenté par :

GUERRA Walid

N° d'ordre :

PROMOTION JUIN 2015

Remerciement

*Je remercie **ALLAH** le tout puissant pour m'avoir donné la force, la volonté et la patience pour mener à terme mon travail.*

*Je tiens à témoigner ma profonde et mes vifs remerciements à monsieur **Dr. BOUCHAMA IDRIS**, pour m'avoir confié ce travail et pour ses conseils, ainsi que pour la confiance et l'intérêt qu'il a témoigné tout au long de la réalisation de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon respect.*

Je suis très reconnaissant aux membres du jury, qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail. Je les remercie pour le temps et de l'attention qu'ils ont consacrés à la lecture de mon travail.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades de promotion du master micro-électronique, pour les bons moments passés ensemble lors de nos années et le long de notre préparation du mémoire.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à tous les personnes qui m'on aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de master plus particulièrement :

*A mes très chers parents **AMMAR** et **SALIHA**, tout mon respect et mon affection en témoignage de leur soutien, sacrifice, patience, ainsi que pour leurs conseils et orientations dans ma vie*

*A mes très chers frères **MOHAMED, NACER-EDDINE** et mes sœurs **LOUBNA** et **YASMINE**.*

A toute ma famille.

A tous mes enseignants.

A tous mes amis

GUERRA WALID

Sommaire

Sommaire

Remerciements.

Dédicace.

Liste des symboles.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale..... 01

Chapitre I : Généralités sur les cellules solaires photovoltaïques.

I.1.Introduction 03

I.2.Historique 03

I.2.1. Dates importantes dans l’histoire du photovoltaïque 03

I.3. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire 04

I.3.1. Spectre solaire 05

I.3.2. Réponse spectrale 06

I.4. Différents types de semi-conducteurs 07

I.4.1. Semi-conducteur intrinsèque 08

I.4.2. Semi-conducteur extrinsèque 08

I.4.2.1.Type n 08

I.4.2.2. Type p 09

I.5. Gap d’énergie 09

I.5.1. Gap direct 09

I.5.2. Gap indirect 09

I.6. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque	10
I.7. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	11
I.7.1. Cellule idéale	11
I.7.2. Modèle réel d'une cellule photovoltaïque	12
I.8. Différents paramètres de la cellule photovoltaïque	13
I.9. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque	15
I.9.1. Avantages	15
I.9.2. Inconvénients	15
I.10. Conclusion	15

Chapitre II : Etude des propriétés fondamentales des couches minces CZTS.

II.1. Introduction	16
II.2. Cellules photovoltaïques à base des Composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$	16
II.2.1. Généralités	16
II.3. Couche absorbante CZTS	17
II.3.1. Structure cristalline des composés $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$	18
II.3.2. Caractérisation structurale (Diffraction des R-X)	20
II.3.3. Diagramme de phase de CZTS	22
II.3.4. Propriétés optiques	23
II.3.4.1. Bande interdite et coefficient d'absorption	24
II.3.4.2. Influence de la composition	25
II.3.5. Propriétés électriques	26
II.4. Performances d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	28
II.5. Avantages et inconvénients des entités photovoltaïques à base de CZTS	28

II.5.1. Avantages de CZTS	28
II.5.2. L'inconvénient majeur : le rendement	28
II.6. Conclusion	29

Chapitre III : Outil de simulation AMPS-1D.

III.1. Introduction	30
III.2. Présentation du logiciel de simulation AMPS-1D	30
III.2.1. Introduction à l'AMPS	30
III.2.2. Aperçu sur le fonctionnement de l'AMPS	31
III.3. Liste des paramètres à introduire	31
III.3.1. Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier	32
III.3.1.1. Condition aux limites	32
III.3.1.2. Vitesse de recombinaison en surface	32
III.3.1.3. Coefficient de réflexion de la lumière entrant sur les surfaces avant et arrière	33
III.3.1.4. Température T(K).....	33
III.3.2. Paramètres qui s'appliquent à une région particulière	33
III.3.2.1. Largeur W ou X layer (A) d'une région	33
III.3.2.2. Propriétés du matériau	33
III.3.2.3. Etats de défaut discret	34
III.3.2.3.1. Concentrations du niveau donneur discret et énergie d'ionisation	34
III.3.2.3.2. Concentrations du niveau accepteur et énergie d'ionisation.....	34
III.3.2.4. Défauts localisés aux queues et aux états moyens (forme V ou U).....	35
III.3.2.5. Niveaux Gaussiens	36
III.3.2.5.1. Nombre de niveaux de donneur Gaussiens	36
III.3.2.5.2. Nombre de niveaux accepteurs Gaussiens	36

III.3.3. Paramètres qui définissent le spectre d'illumination	37
III.4. Panneau de différents résultats obtenus	38
III.5. Conclusion	39

Chapitre IV : Résultats de simulation et discussions.

IV.1.Introduction	40
IV.2. Structure bifaciale étudiée	40
IV.3. Paramètres utilisés dans la simulation	41
IV.3.1 Les paramètres des contacts avant et arrière	41
IV.3.2. Les Paramètres des autres couches	42
IV.3.3. Etat des défauts pour différentes couches de la cellule	43
IV.3.4. Paramètre du spectre d'illumination	43
IV.3.5. Paramètres optiques de l'absorbeur CZTS	44
IV.4. Résultats et discussion	45
IV.4.1. Obtention de l'épaisseur optimale de l'absorbeur	45
IV.4.2. Impact de la barrière ϕ_b de la structure bifaciale	47
IV.4.2.1. Etude de la structure éclairée de la face avant	47
IV.4.2.2. Evaluation des paramètres photovoltaïques en fonction de ϕ_b	48
IV.4.3. Variation du rendement quantique QE	50
IV.4.4. Diagramme des bands d'énergie de la structure	52
IV.4.5. Evaluation du champ électrique à l'interface p-CZTS/TCO	53
IV.4.6. Etude du cas de l'éclairement de la face arrière	54
IV.4.6.1. Evaluation des paramètres photovoltaïques pour éclairage face arrière ...	55
IV.4.7. Evaluation du rendement quantique	56

IV.5. Conclusion	57
Conclusion générale	59
Références Bibliographiques.	

Liste des symboles

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>
A	Coefficient d'absorption.
θ	Angle de diffraction.
λ	Longueur d'onde de diffraction.
R	Réflectivité de l'échantillon.
T	Transmittance de l'échantillon.
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	Épaisseur d'une couche mince.
D_n et D_p	Coefficient de diffusion des électrons et trous, respectivement.
E	Énergie.
E_g	Gap optique.

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.
I_p	Photocourant.
I_s	Courant de saturation.
I_m	Courant maximale
L_n et L_p	Longueur de diffusion des électrons et des trous, respectivement.
N_c et N_v	Densité effective des états dans la bande de conduction et de valence.
N_A et N_D	Densité des accepteurs et des donneurs, respectivement.
P	Puissance caractéristique d'une cellule.
$P_{incidente}$	Puissance incidente des photons.
q	Charge de l'électron.
R	Coefficient de réflexion.
R_s	Résistance série.
R_{sh}	Résistance parallèle (shunt).
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.

Liste des figures

Chapitre I

- Figure (I-1) : Valeurs du rayonnement solaire dans le monde ($\text{kwh/m}^2/\text{an}$).
- Figure (I-2) : Spectres AM0 (extra-terrestre) et AM1.5G (référence terrestre) du rayonnement solaire.
- Figure (I-3) : Réponse spectrale d'une cellule PV.
- Figure (I-4) : Structure de bande des trois catégories de matériaux.
- Figure (I-5) : Les différents types du semi-conducteur (intrinsèque-extrinsèque).
- Figure (I-6) : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. a) correspond à un semi-conducteur à gap direct, b) à un gap indirect.
- Figure (I-7) : Les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur.
- Figure (I-8) : Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque.
- Figure (I-9) : Schéma électrique d'une cellule solaire idéale.
- Figure (I-10) : Schéma électrique réel d'une cellule photovoltaïque.
- Figure (I-11) : (a) Caractéristique d'une cellule photovoltaïque, (b) représentation conventionnelle de la courbe $I(V)$.

Chapitre II

- Figure (II-1) : Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre.
- Figure (II-2) : Schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS.
- Figure (II-3) : Schéma représentatif d'une partie de la famille composé de diamant.

- Figure (II-4) : La structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en (a) KS, (b) ST et (c) structures PMCA.
- Figure (II-5) : Spectres de DRX des couches $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.
- Figure (II-6) : Images MEB des films CZTS.
- Figure (II-7) : Diagramme de Phase de SnS_2 - Cu_2S - ZnS des cellules solaires.
- Figure (II-8) : Diagramme de phase du système quaternaire Cu -Zn- Sn- S.
- Figure (II-9) : (a) Extraction de La bande interdite, (b) Coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$.
- Figure (II-10) : La variation de la résistivité en fonction du rapport Cu/ (Zn+Sn).

Chapitre III

- Figure (III-1) : Ensemble de sous fenêtres pour introduire les différents paramètres.
- Figure (III-2) : Différents paramètres utilisés pour la couche de l'absorbeur CZTS.
- Figure (III-3) : Défauts continus pour la couche de CZTS.
- Figure (III-4) : Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour la couche du CZTS.
- Figure (III-5) : Le panneau des courbes.

Chapitre IV

- Figure (IV-1) : Schéma simplifié d'une cellule solaire bifaciale en couches minces à base de CZTS.
- Figure (IV-2) : Coefficient d'absorption (a) et l'énergie de gap (b) de la couche absorbante CZTS.
- Figure (IV-3) : Epaisseur optimale de la couche absorbante CZTS.
- Figure (IV-4) : Caractéristique J-V éclairée de face avant pour différentes valeurs de (ϕ_b).

- Figure (IV-5) : Evaluation des différents paramètres caractéristiques (éclairage face avant) en fonction de la barrière (ϕ_b).
- Figure (IV-6) : Influence de la barrière ϕ_b sur le rendement quantique.
- Figure (IV-7) : Diagramme des bands d'énergie à l'équilibre thermodynamique.
- Figure (IV-8) : Evaluation du champ électrique dans la structure étudié
- Figure (IV-9) : Caractéristique J-V éclairée de face arrière pour plusieurs ϕ_b .
- Figure (IV-10) : Variation des paramètres photovoltaïques de la cellule bifaciale éclairée de la face arrière en fonction de la barrière ϕ_b .
- Figure (IV-11) : Evaluation du rendement quantique pour des différentes valeurs de la barrière ϕ_b .

Liste des tableaux

Tableau (II-1) :	Valeurs de la bande interdite pour différents échantillon de CZTS.
Tableau (II-2) :	Les propriétés électriques des composes CZTSSe.
Tableau (IV-1) :	Paramètres des contacts avant et arrière.
Tableau (IV-2) :	Les paramètres des différentes couches de notre cellule.
Tableau (IV-3) :	Etats des défauts des différentes couches de la cellule.
Tableau (IV-4) :	Les paramètres photovoltaïques pour différents épaisseurs de l'absorbeur CZTS.
Tableau (IV-5) :	Résultats de la caractéristique J-V (éclairage face avant) pour différentes valeurs de (ϕ_b).
Tableau (IV-6) :	Résultats d'évaluation des différents paramètres caractéristiques dans le cas de l'éclairage de la face avant.
Tableau (IV-7) :	Résultats du courant I_{CC} et de la tension V_{CO} pour différentes (ϕ_b).

Introduction

générale

Introduction générale

Actuellement, plus de 85% d'énergie utilisée dans le monde provient de gisement de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz....) ou d'uranium. Ces énergies sont considérées comme des énergies de stock. La pollution et la raréfaction des ressources primaires d'énergies par ces sources, ainsi que la crise successive du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et à développer de nouvelles sources d'énergies renouvelables telles que le soleil, le vent, l'eau, la biomasse et la géothermie.

Parmi ces sources d'énergies on trouve le soleil, qui est contrairement aux autres sources d'énergies renouvelables, abondante et propre, d'autre part annuellement elle fournit à la terre une énergie supérieure à celle de la consommation mondiale.

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au moyen d'un dispositif de conversion appelée « Cellule solaire » basé sur un effet dit « Effet photovoltaïque ». L'utilisation des cellules solaires comme convertisseurs d'énergie solaire a fait apparaître le besoin d'étudier ces systèmes afin de les optimiser et par conséquent développer l'exploitation de cette nouvelle source d'énergie renouvelable propre et qui n'émet pas de gaz à effet de serre, pour ces dernières raisons la branche solaire photovoltaïque mérite vraiment d'être mise à contribution.

La technologie la plus largement utilisée actuellement pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires en silicium cristallin, Toutefois, les inconvénients majeurs sont le cout élevé du matériau et la forte consommation d'énergie au cours de la production. Cependant dans un souci de réduction de cout, un autre axe de recherche s'est créé à partir des années 1980, avec un objectif prioritaire la réduction du cout de fabrication. L'un des moyens proposés pour la diminution du cout par watt, est de diminuer le cout de fabrication de la cellule photovoltaïque. Autrement dit, diminuer considérablement la qualité de matériaux semi-conducteurs entrant dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Ceci a par conséquent conduit à l'émergence de nouvelles filières technologiques, dites de « deuxième et troisième génération », basées sur l'utilisation de couches minces et de nanomatériaux.

A ce titre, le développement de cellules photovoltaïques de deuxième génération à base de couches minces CZTS semble prometteur. En effet, le rendement de ces cellules a dépassé les 30% ces dernières années [1]. L'expérience montre que le fonctionnement des cellules solaires à base de CZTS dépend fortement de plusieurs paramètres internes liés au dispositif lui-même, la technologie d'élaboration du dispositif photovoltaïque. L'étude de l'influence de ces paramètres sur le fonctionnement des cellules solaires est possible à travers la connaissance de l'influence de chacun des paramètres sur la caractéristique (I-V) de la cellule solaire. La barrière contre les trous est un paramètre extrêmement important dans le comportement de la cellule solaire. Il influe énormément sur la caractéristique (I-V) de la cellule solaire et sur le rendement de façon générale. D'où, l'importance de l'étude de l'influence de la barrière contre les trous pour optimiser les performances des générateurs photovoltaïques.

Dans notre travail, nous allons faire une étude par simulation d'une structure photovoltaïque de la cellule solaire bifaciale, en couches minces à base du composé CZTS, par un outil de simulation unidimensionnel AMPS-1D, et l'étude de l'impact des différents paramètres importants tels que: la barrière de potentielle contre le passage des trous et les différents paramètres photoniques de la couche absorbante CZTS.

Notre travail est organisé de la manière suivante:

Dans le premier chapitre, on fait appel aux notions générales sur les cellules solaires photovoltaïques.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les propriétés fondamentales des couches minces CZTS.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le logiciel de simulation AMPS-1D utilisé dans notre travail.

Dans le dernier chapitre nous présenterons les résultats obtenus et la discussion.

Ce travail se termine par une conclusion générale.

CHAPITRE-I

Généralités sur les cellules solaires photovoltaïques

I.1. Introduction

Dans la nature on distingue qu'il existe plusieurs types de sources d'énergies renouvelables: l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse, l'énergie hydroélectrique, l'énergie géothermique et l'énergie photovoltaïque. Excepté l'énergie géothermique qui provient de la chaleur des profondeurs de la terre, ces sources d'énergie proviennent directement ou indirectement du soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera.

L'énergie photovoltaïque est la plus jeune des énergies renouvelables, elle a l'avantage d'être non polluante, souple et fiable [2].

I.2. Historique

Les systèmes photovoltaïques sont utilisés depuis 40 ans. Les applications ont commencés avec le programme spatial pour la transmission radio des satellites. Elles se sont poursuivies avec les balises en mer et l'équipement de sites isolés dans tous les pays du monde, en utilisant les batteries pour stocker l'énergie électrique pendant les heures sans soleil [3].

I.2.1. Dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque

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.

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.

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

1958: une cellule avec un rendement de 9% est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

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

1983: la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie.

La première cellule photovoltaïque (ou photopile) a été développée aux Etats-Unis en 1954 par les chercheurs des laboratoires Bell, qui ont découvert que la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée en ajoutant des "impuretés". C'est une technique appelée le "dopage" qui est utilisée pour tous les semi-conducteurs.

Mais en dépit de l'intérêt des scientifiques au cours des années, ce n'est que lors de la course vers l'espace que les cellules ont quitté les laboratoires. En effet, les photopiles représentent la solution idéale pour satisfaire les besoins en électricité à bord des satellites, ainsi que dans tout site isolé [3].

I.3. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

L'énergie solaire reçue par la terre est de $1,75 \cdot 10^{17}$ joules par seconde ou encore $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par an. La consommation mondiale d'énergie en l'an 2000 est de 10 Gtep ou 1.1014 kWh (1 Tep = 11 620 kWh), soit 15 000 fois moins que l'énergie solaire reçue par la terre hors atmosphère en un an (et 10 000 fois que celle reçue au sol). L'irradiance solaire moyenne hors atmosphère est de 1367 W/m^2 . En tenant compte de l'alternance jour nuit, de la latitude, de l'altitude et des conditions climatiques, l'irradiance solaire varie de zéro à environ 1000 W/m^2 au niveau du sol. La figure (I.1) représente l'énergie incidente à la surface de la terre en kWh/m² par an [4].

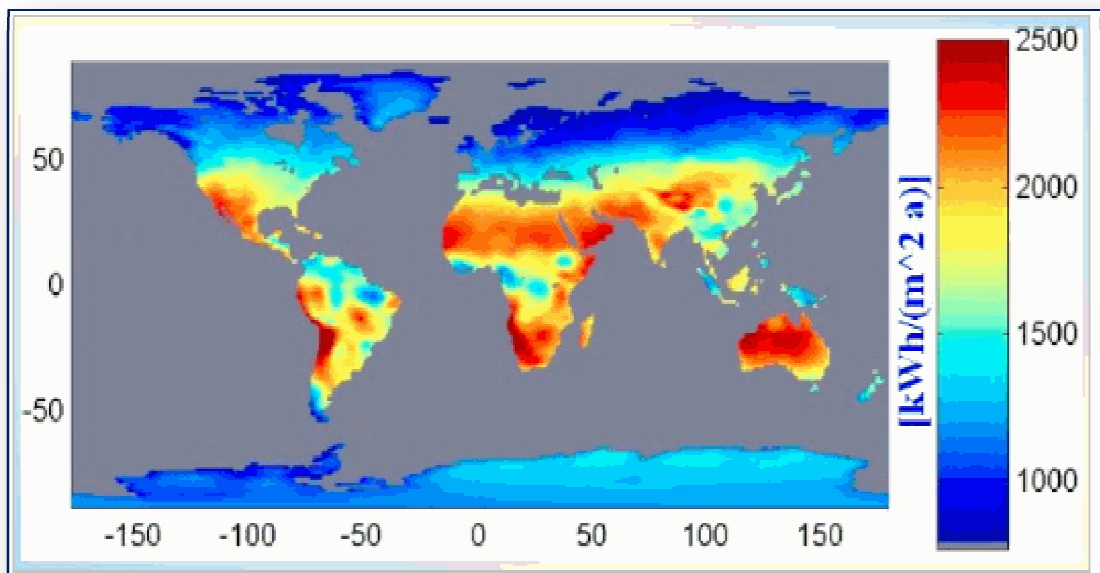


Figure I.1. Valeurs du rayonnement solaire dans le monde (kwh/m²/an) [4].

I.3.1. Spectre solaire

La température en surface du Soleil est de 5800K. Le spectre du rayonnement électromagnétique émis par ce dernier est donc à peu près équivalent à celui d'un corps noir à cette même température. L'irradiance de ce rayonnement arrivant sur l'atmosphère terrestre (*Total Solar Irradiance*, TSI) est de 1366 W/m^2 . En traversant l'atmosphère, une partie du spectre est absorbée par les différents gaz (O_3 , H_2O et CO_2 notamment) ou particules présents. Ainsi, l'énergie solaire disponible en surface de la Terre est réduite, et ce en fonction de la distance traversée dans l'atmosphère par le rayonnement. Cette distance, appelée masse d'air, est fonction de l'angle d'incidence du rayonnement par rapport au zénith. La masse d'air vaut

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

Afin de standardiser les méthodes de mesure, un spectre a été défini comme référence internationale. Il s'agit du spectre AM1.5G (*Global*), correspondant à une masse d'air de 1.5 et un angle θ de 48.2° . *Global* signifie que le spectre tient compte du rayonnement direct ainsi que du rayonnement diffus. Les spectres extra-terrestres (AM0) et de référence avec masse d'air (AM1.5G) sont comparés dans la figure (I.2).

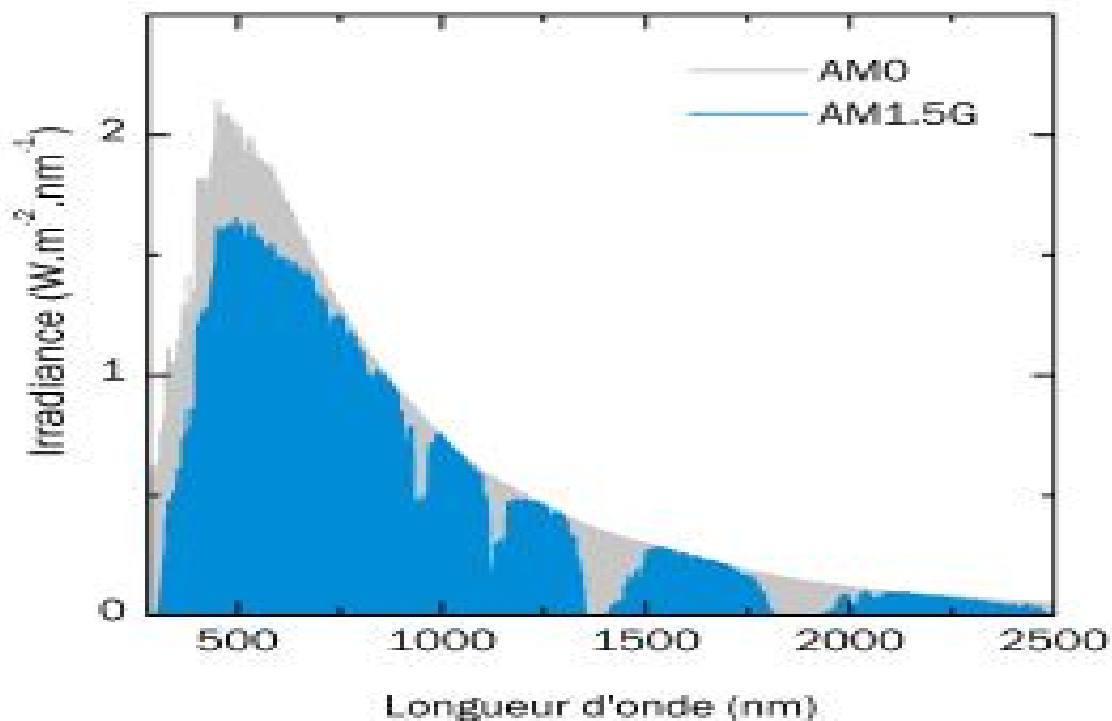


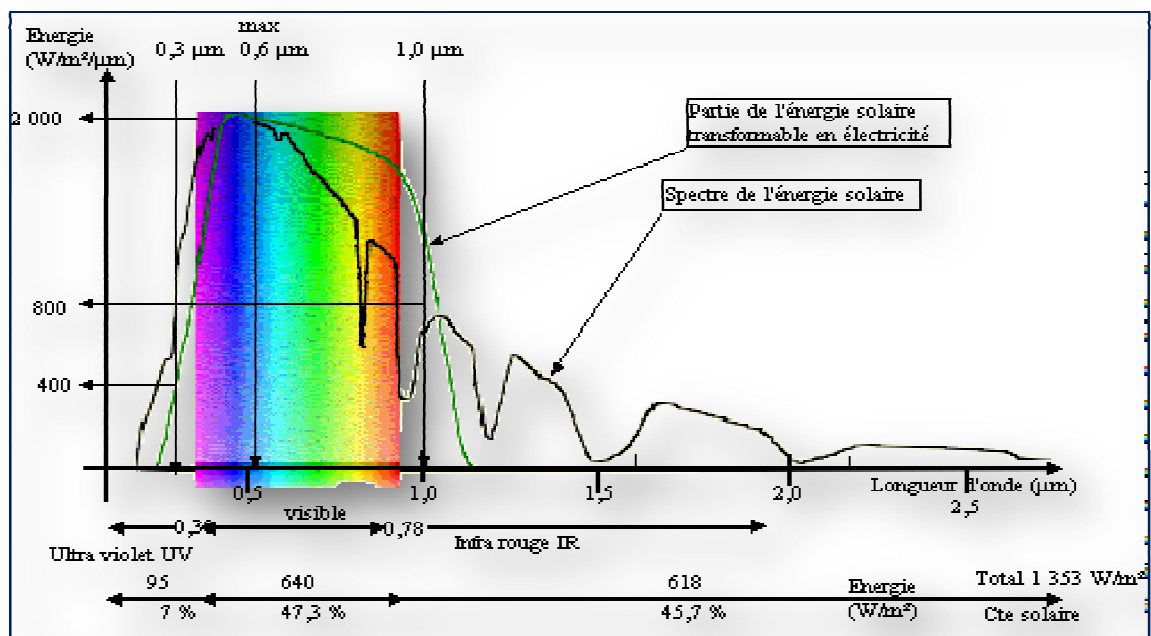
Figure I.2. Spectres AM0 (extra-terrestre) et AM1.5G (référence terrestre) du rayonnement solaire.

I.3.2. Réponse spectrale

Une cellule photovoltaïque (PV) n'utilise pas toutes les longueurs d'onde du spectre solaire. On appelle réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque l'efficacité avec laquelle elle transforme l'énergie d'un rayonnement d'une certaine longueur d'onde en énergie électrique. D'autre part c'est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau constituant la cellule PV. La réponse spectrale (RS) est donnée par la relation [5]:

$$RS = \frac{q\lambda}{hc} QE \quad (I.2)$$

QE : représente le rendement quantique de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique est égal à 1 si chaque photon génère un électron.



Lorsqu'une cellule PV est soumise au rayonnement solaire, seule une partie du rayonnement solaire sera transformée en électricité. Le rayonnement solaire est réparti sur une plage de longueurs d'onde débutant au delà de l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 0,4 μm) et s'étendant au delà de l'infrarouge (longueurs d'onde supérieures à 0,7 μm). La

cellule n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire, celle comprise entre 0.35 et 1.1 μm , partie du rayonnement solaire essentiellement visible, et une partie du rayonnement ultraviolet (de 0.35 à 0.4 μm) et du rayonnement infrarouge (de 0.7 à 1.1 μm). Cette sélection des longueurs d'onde s'explique par le fait que le photon doit avoir suffisamment d'énergie pour arracher un électron.

I.4. Différents types de semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique est possible quoique faible. En effet, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants.

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et ceux des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence [7].

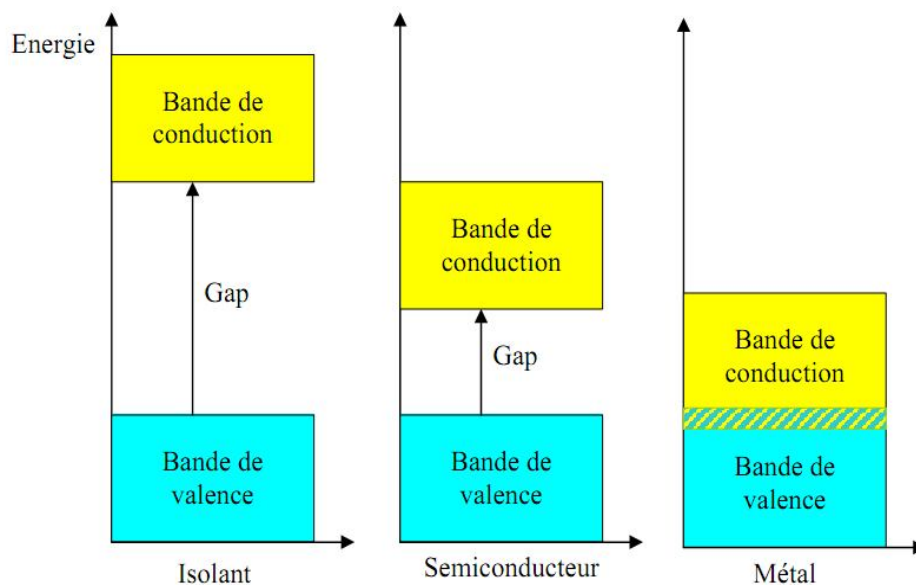


Figure I.4. Structure des bandes pour les trois catégories de matériaux [7].

La Figure (I.4) montre que la différence réside au niveau de l'éloignement des bandes de valence et de conduction ; Chez les semi-conducteurs le passage d'électrons entre les

bandes de valence et de conduction n'est possible que si l'on fournit une certaine quantité d'énergie, par exemple sous forme de photons, pour franchir la bande interdite, aussi appelée

gap, dont la largeur va de 0,6 à 4 eV, selon le matériau.

I.4.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible.

I.4.2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque. Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi-conducteurs.

I.4.2.1. Type n

Considérons par exemple les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge.

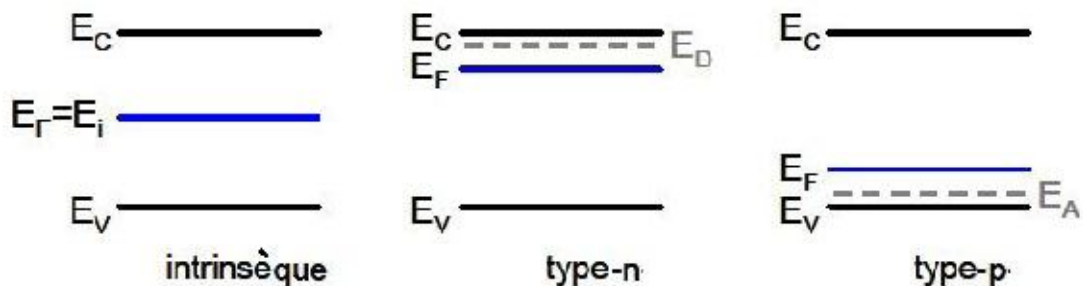


Figure I.5. Différents types des semi-conducteurs (intrinsèque - extrinsèque).

Les semi-conducteurs de type n cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction (Figure I.5). Dans ce cas, le semi-conducteur est dit de type n.

I.4.2.2. Type p

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou gallium). Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur (Figure I.5). Le semi-conducteur est dit de type p.

I.5. Gap d'énergie

Les matériaux semi-conducteurs peuvent être caractérisés par deux familles:

I.5.1. Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k .

I.5.2. Gap indirect

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirecte.

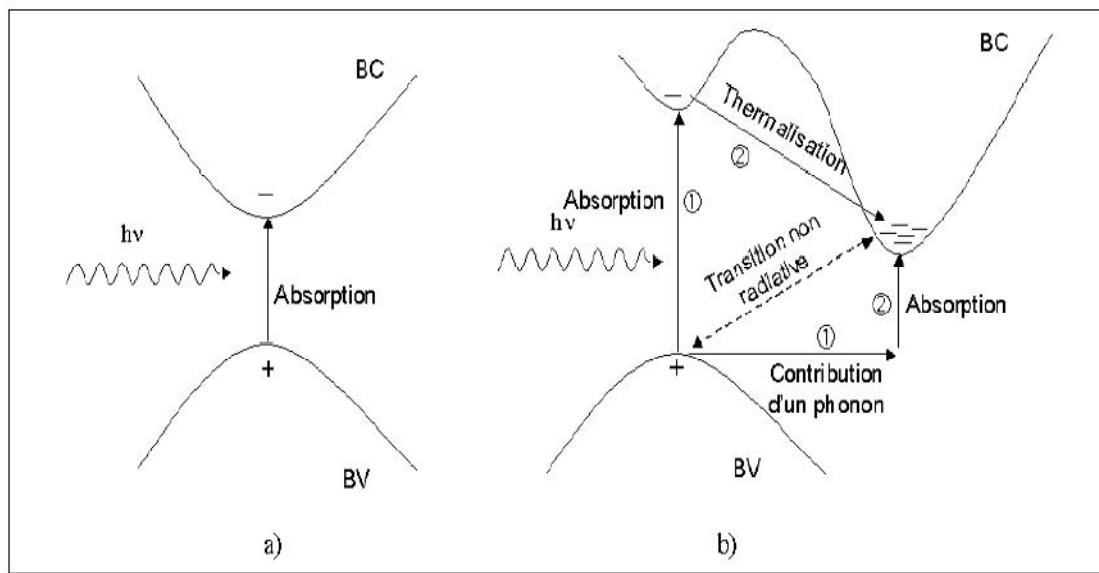


Figure I.6. Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. Le cas a) correspond à un semi-conducteur à gap direct, b) à un gap indirect [8].

L'écart entre la bande de valence et de conduction, représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs. Les différentes transitions possibles selon la nature du gap sont présentées dans la Figure (I.6). Si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, donc radiatives (Figure I.6.a). Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique. Dans le cas de Si, le gap est indirect, les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (Figure I.6.b).

I.6. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

La production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. En effet, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie $E_{\text{photon}} = h\nu$ est supérieure à la largeur de bande interdite $E_g = E_c - E_v$. L'énergie du photon est absorbée par un électron de la bande de valence, qui est transféré dans la bande de conduction. Son absence dans la bande valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. L'absorption du photon génère ainsi une paire électron-trou. La figure (I.7) montre les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure à celle de la bande interdite du matériau, l'excès d'énergie est libéré par l'électron sous forme de phonons et donc de chaleur (thermalisation). Cependant, un matériau semi-conducteur seul ne permet pas de générer de courant électrique. En effet, les paires électron-trou ne sont pas collectées et elles se recombinent donc toutes au bout d'un temps caractéristique (temps de vie des porteurs).

Afin de générer un courant, une jonction p-n est utilisée à la place d'un simple semi-conducteur. Le champ électrique formé par cette jonction et présent dans la zone de déplétion (ou zone de charge d'espace, ZCE) sépare les électrons et les trous. Celui-ci conduit chaque type de porteur vers la zone où il est le porteur majoritaire (les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p).

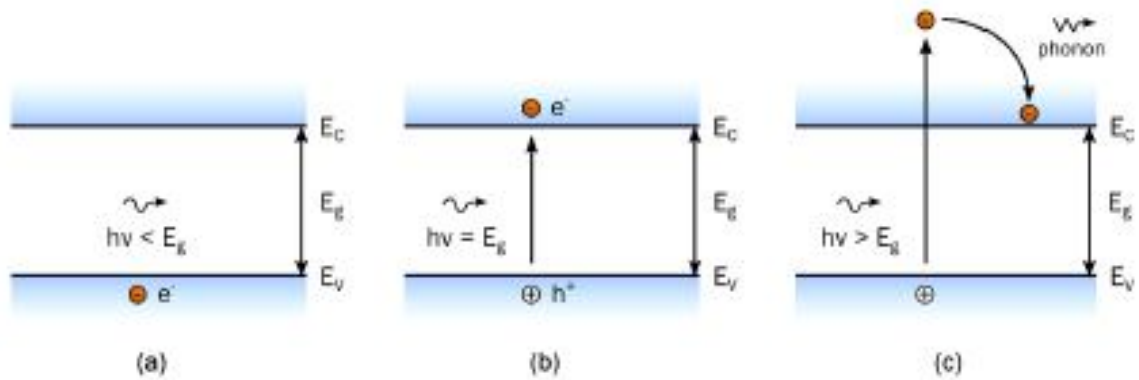


Figure I.7. Différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur.

Généralement, dans une cellule solaire seul l'un des deux composants de la jonction (p ou n) est utilisé comme matériau absorbeur de lumière. Les cellules photovoltaïques sont donc conçues avec une couche absorbeur beaucoup plus épaisse que l'autre couche formant la jonction. La structure de base d'une cellule solaire photovoltaïque est représentée dans la figure (I.8).

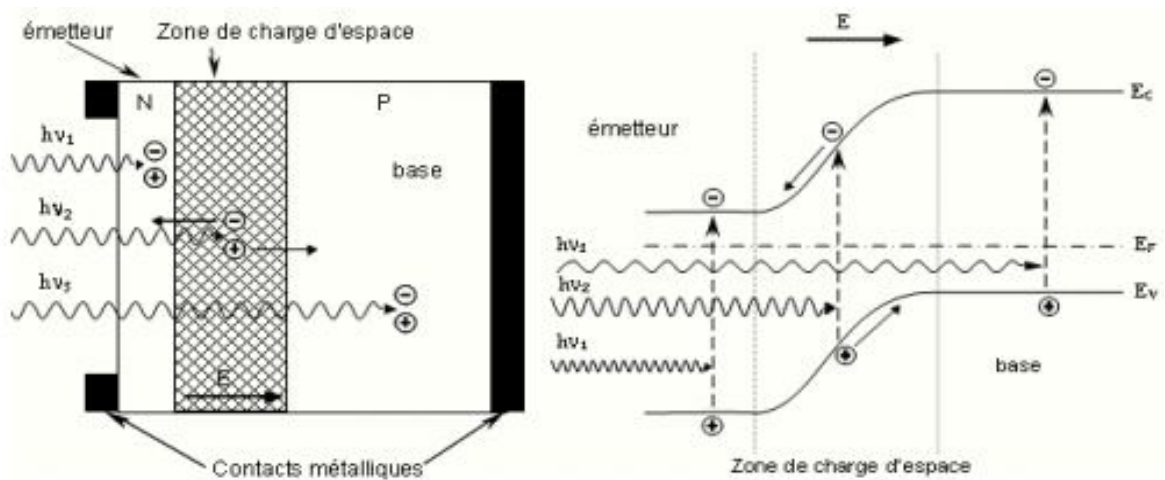


Figure I.8. Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque [9].

I.7. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

I.7.1. Cellule idéale

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être modélisé en considérant le schéma électronique équivalent ci-dessous figure (I.9). Nous pouvons considérer le cas d'une cellule idéale comprenant d'une source de courant et une diode en parallèle. La source de courant I_{ph} représente le photo courant (généré) et la branche de diode un courant I_D .

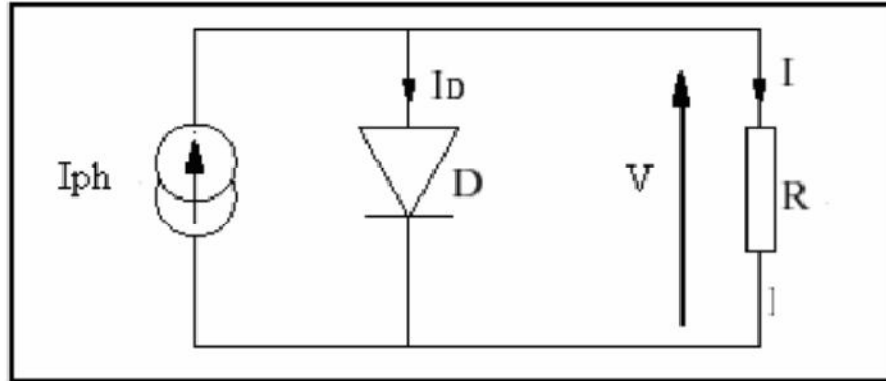


Figure 1.9. Schéma électrique d'une cellule solaire idéale.

Le courant délivré par la cellule photovoltaïque éclairée sur une charge R s'écrit :

$$I = I_{ph} - I_D \quad (I.3)$$

I_{ph} représente le photo-courant générée.

Le courant traversant la diode:

$$I_D = I_s \left(\exp \left(\frac{V_D}{V_T} \right) \right) \quad (I.4)$$

$$V_T = KT/q \quad (I.5)$$

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{V_D}{V_T} \right) - 1 \right) \quad (I.6)$$

q : charge de l'électron.

T : température absolue (en degrés Kelvin).

I.7.2. Modèle réel d'une cellule photovoltaïque

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte Des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords, etc. doivent être pris en considération. Le modèle mathématique du générateur photovoltaïque est basé sur le circuit équivalent. Ce circuit est représenté sur la figure (I.9). Par un générateur de courant, une diode et deux résistances :

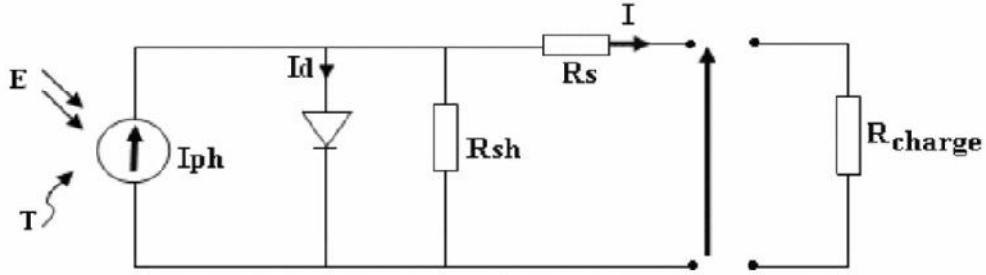


Figure 1.10. Schéma électrique réel d'une cellule photovoltaïque.

Selon le schéma équivalent d'une cellule solaire dans La figure (I.10), on a :

$$I = I_{ph} - I_D - I_p \quad (I.7)$$

$$I_p = \frac{V_D}{R_{sh}} = \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (I.8)$$

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{V + I \cdot R_s}{mV_T} \right) - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (I.9)$$

Une résistance en série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux, et une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques [10].

I.8. Différents paramètres de la cellule photovoltaïque

Considérons la caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque représentée sur la figure suivante figure (I.11).

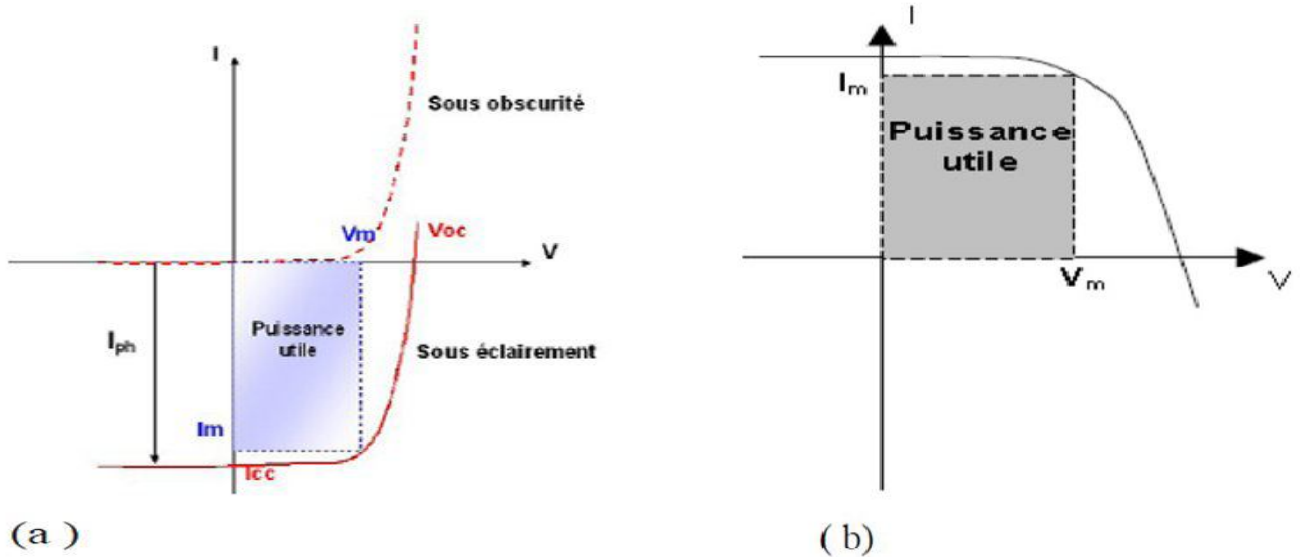


Figure 1.11. (a) Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque, (b) représentation conventionnelle de la courbe I-V.

Les différents paramètres caractéristiques de la cellule sont les suivants :

V_{co} : tension de circuit ouvert : elle représente la tension aux bornes de la cellule sous éclairement. Sans circuit de charge, V_{co} est donnée par la relation :

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_s} + 1 \right) \quad (I.10)$$

I_{cc} : Courant de court-circuit lorsque $V=0$.

V_m : Tension correspondante à la puissance maximale fournie.

I_m : Courant correspondant à la puissance maximale fournie.

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale, soit

$$P_m = I_m \cdot V_m \quad (I.11)$$

On définit les deux autres paramètres suivants :

FF : facteur de forme : il détermine la qualité électrique de la cellule.

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (I.12)$$

Dans le cas d'une cellule idéale le facteur de forme FF ne peut pas être supérieur à 0.89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension.

η : Rendement : le rendement est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance incidente [10].

$$\eta = \frac{V_m \cdot I_m}{P_{incident}} \quad (I.13)$$

Où bien

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{inc}} \quad (I.14)$$

I.9. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

I.9.1. Avantages

- ✚ Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs ;
- ✚ Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux ;
- ✚ Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers ;
- ✚ Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.

I.9.2. Inconvénients

- ✚ La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et nécessite des investissements d'un coût élevé ;
- ✚ L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions ;
- ✚ Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28%) ;
- ✚ Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru.

I.10. 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 présenterons les propriétés fondamentales du matériau CZTS utilisé dans la structure de notre cellule solaire comme un absorbeur.

CHAPITRE-II

*Etude des
propriétés
fondamentales des
couches minces
CZTS*

II.1. Introduction

Récemment, le CZTS a été intensivement étudié comme un matériau alternatif pour les cellules PV dû à sa similarité de ces propriétés avec les CIGS et l'abondance relative de ses matériaux le constituant. Le CZTS est un semi-conducteur composé de $I_2-II-IV-VI_4$, 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 $\text{Cu}_2-II-IV-S_4$

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) [11]. Il possède de prometteuses propriétés optiques et un fort coefficient d'absorption :

- ✚ un gap de 1,5 eV [12].
- ✚ l'indice de réfraction est de 2,07 [13].
- ✚ Fort coefficient d'absorption et de la photoconductivité et de l'ordre de 10^4 cm^{-1} [14].
- ✚ 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 [15].
- ✚ une efficacité de conversion énergétique est de 6,77% [16].

CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) est le semi-conducteur composé $I_2-II-IV-VI_4$ 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.

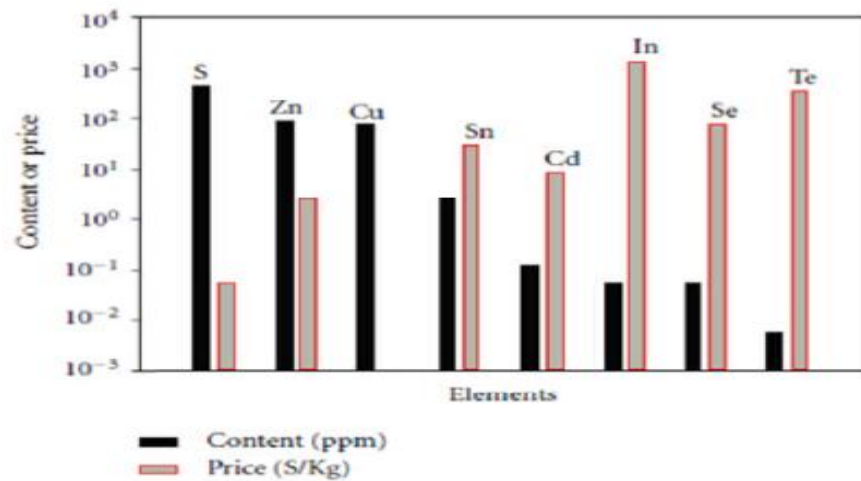


Figure II.1. Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre [17].

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 [18].

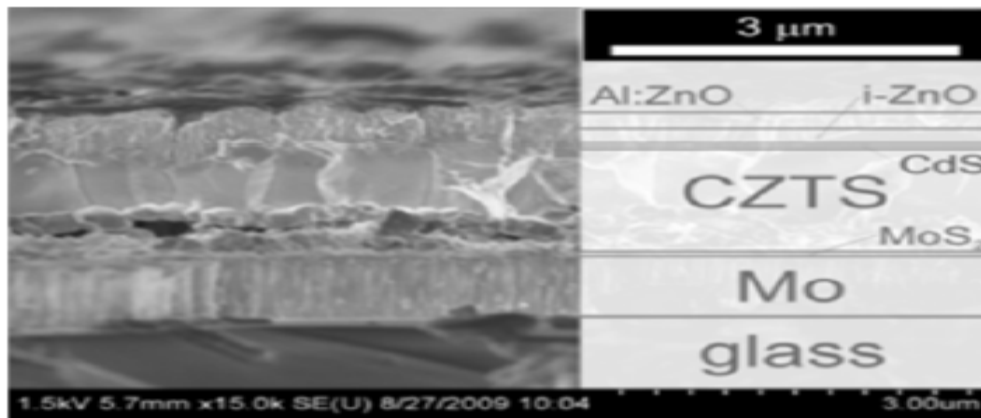


Figure II.2. Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [18].

II.3. Couche absorbante 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, CuIn(S,Se)₂ et plus généralement Cu(In,Ga)(S,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% [19] (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.3.1. 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 $A^N B^{8-N}$ ($N = 1, 2, 3$) [20]. 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 $A^{N-1} B^{N+1} X_2^{8-N}$ [20]. 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 chalcopyrite (CH) (groupe d'espace $I 42d$) [20] 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 chalcopyrite [21]. Le prototype de ce groupe est la chalcopyrite minérale ($CuFeS_2$). L'abaissement de la symétrie est une étape mène a la suite de la structure stannite (groupe d'espace $I 42m$) nommé d'après le stannite minérale Cu_2FeSnS_4 [22]. 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) [22]. Notez que dans la structure type-chalcopryrite deux cations différents sont impliqués dans les tétraèdres des cations ($\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$) alors que dans la structure de type stannite et kesterite trois cations différents forment le tétraèdre (A_2BCX).

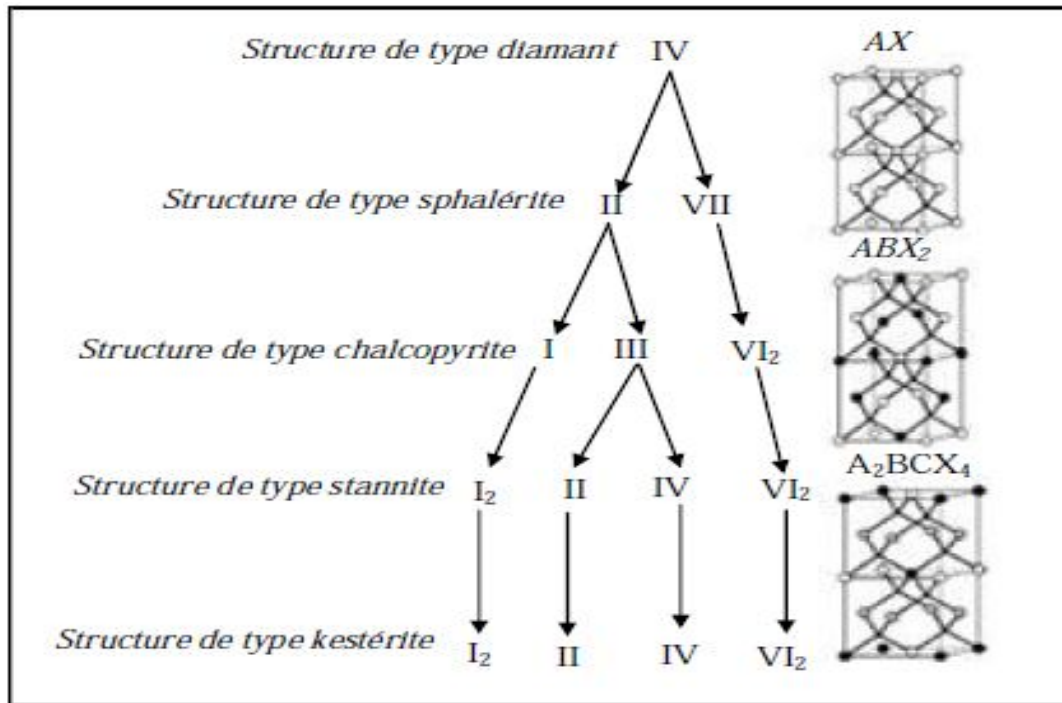


Figure II.3. Schéma représentatif d'une partie de la famille composée de diamant [20].

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-chalcopryrite 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. La première 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.

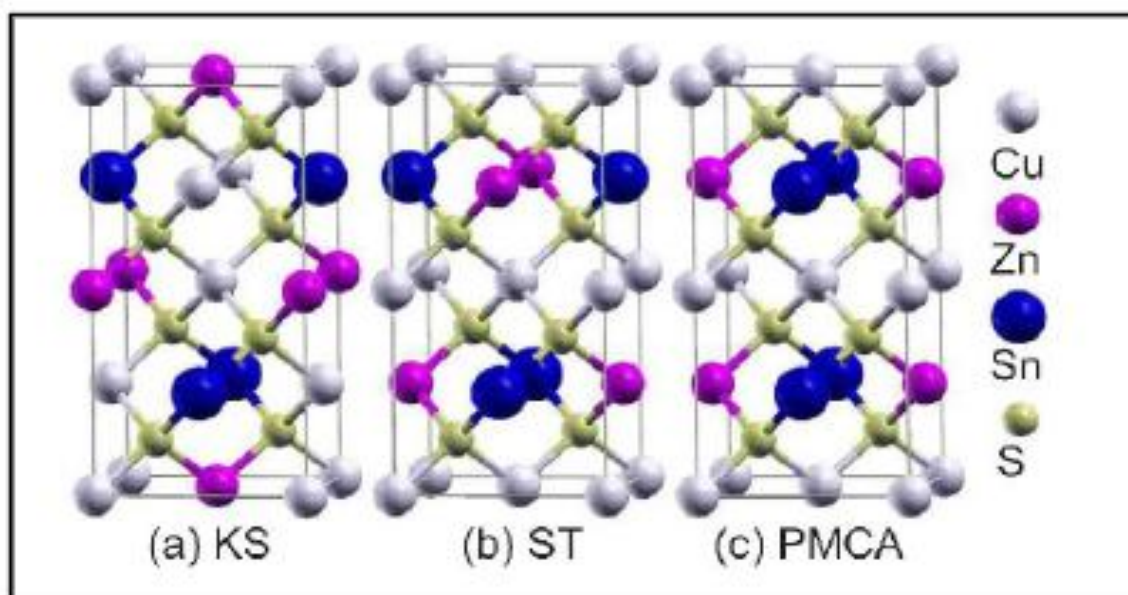


Figure II.4. Structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en (a) KS, (b) ST et (c) structures PMCA.

Cette représentation suit la même tendance que leurs structures ternaires parents, c'est-à-dire CH est plus stable que CA [23]. 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 [20].

II.3.2. 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.

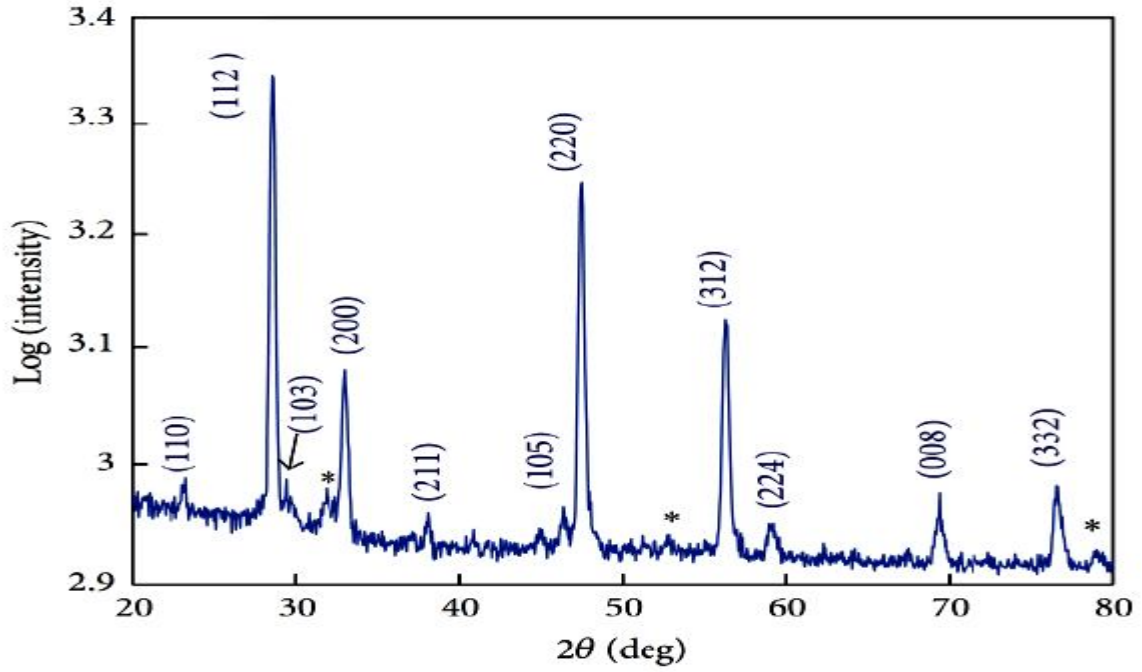


Figure II.5. Spectre DRX d'une couche mince $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [24].

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

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

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.

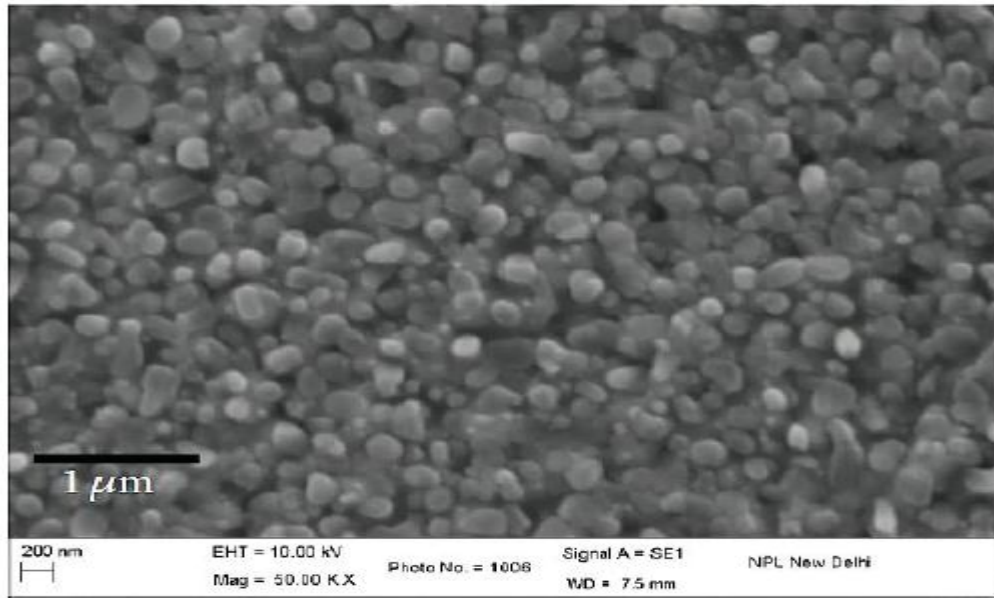


Figure II.6. Image MEB d'une couche mince CZTS [24].

II.3.3. Diagramme de phase de CZTS

Les couches minces CZTS peuvent être synthétisées par des réactions chimiques de l'état solides entre ZnS , Cu_2S et SnS_2 . En fait, le matériau CZTS apparaît habituellement dans la phase kesterite car il est plus stable thermodynamiquement [25]. 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).

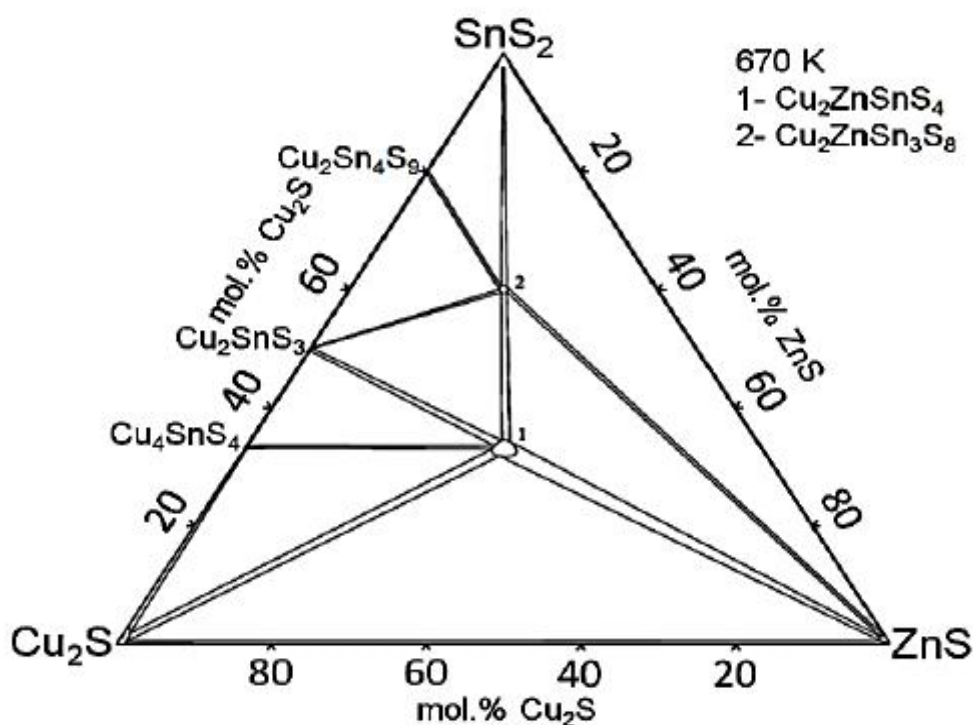


Figure II.7. Diagramme de phase de SnS_2 - Cu_2S - ZnS de la cellule solaire CZTS [25].

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 sulpherzation lors du dépôt aucune phase métallique ne sera formée [25].

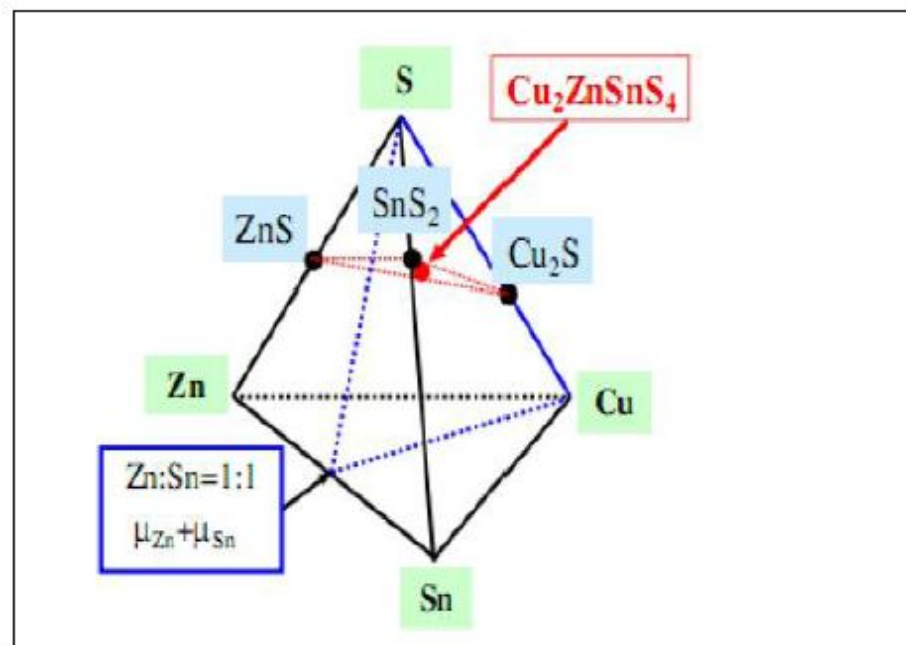


Figure II.8. Diagramme de phase du système quaternaire Cu -Zn- Sn- S [26].

II.3.4. 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 :

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

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.3.4.1. 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) [27].

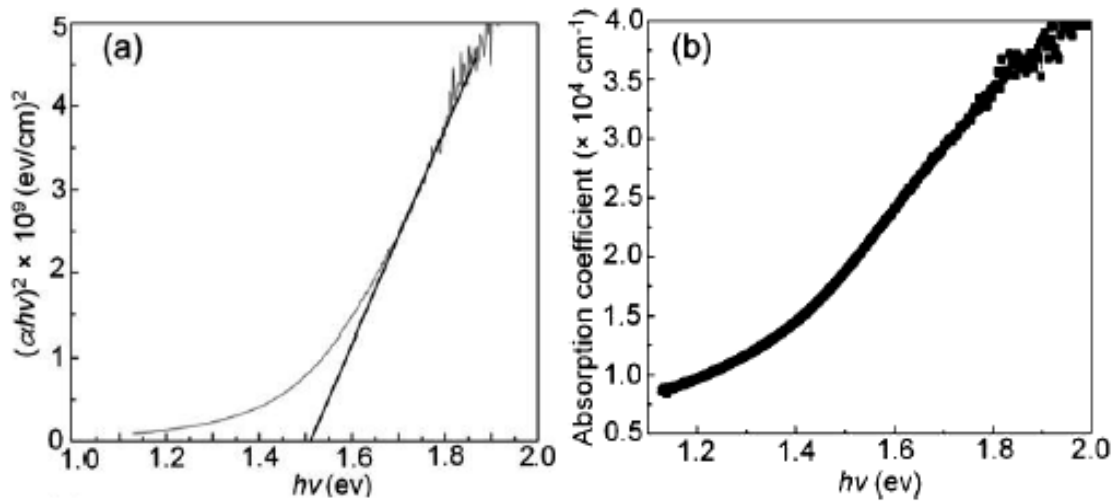


Figure II.9. (a) Méthode d'extraction de la bande interdite, (b) Coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ [28].

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'électroréflectance 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 () calculée, la largeur de la bande interdite des films peut être estimé en utilisant l'équation suivante :

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

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	[29,30]
CZTS, Ech.2	1.49	[31,32]
CZTS, Ech.3	1.46-1.51	[33,34]

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.3.4.2. 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 Kuniyiko Tanaka et al [28], 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 [28], 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 [28].

II.3.5. 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 polycristallines 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 [35].

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 séléniure 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 antiliantes Cu 3d et S (Se) 3p (4p), tandis que le bas de la bande de conduction se compose des orbitales antiliantes 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 [36]. 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 [37]. 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. [44], 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	[38]
CZTS	8.0×10^{18}	6.0	0.13	Sulfuration	[39]
CZTS	$> 5 \times 10^{19}$	< 0.1	> 1.3	Pulvérisation cathodique	[40]
CZTS			0.02 – 2	Pulvérisation cathodique	[41]
CZTSe	2.1×10^{17}	39.7	0.74	DRX	[42]
CZTSe			0.1 – 0.8	spray	[42]

Tableau II.2. Propriétés électriques des composés CZTSSe.

De plus, Tanaka et al. [44] 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 [43].

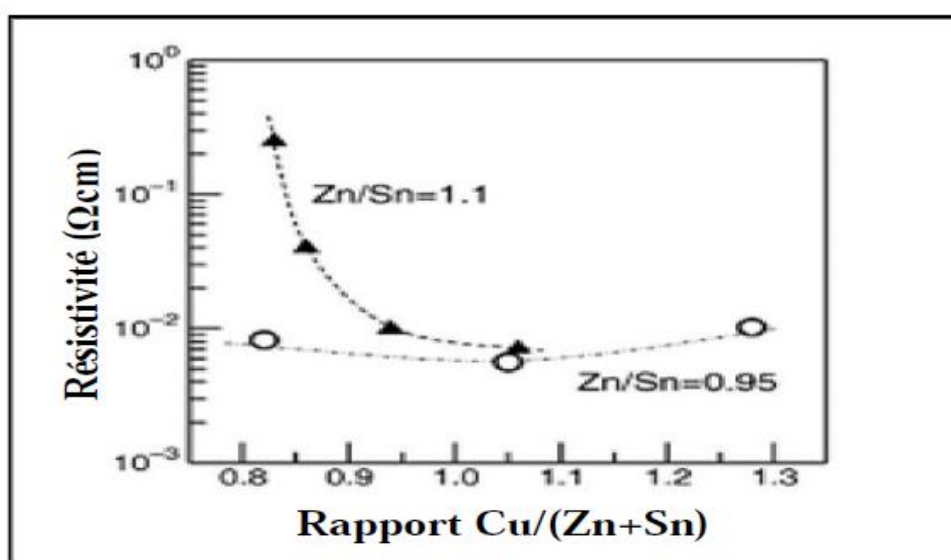


Figure II.10. Variation de la résistivité en fonction du rapport Cu/ (Zn+Sn) [43].

II.4. Performances d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

En 1988, Ito et Nakazawa [40] 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 [40]. En 1997, Friedlmeier et al. [40], 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 [45], 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 [45], a rapporté une amélioration du rendement de conversion jusqu'à 2.63%. En 2003, Seol et al [46], 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 [47], est de 5.74 %, puis en 2008 augmentée par [48] jusqu'à 6.7%. Dernièrement, le résultat annoncé en 2010 par IBM [49] est de 10.1%.

II.5. Avantages et inconvénients des entités photovoltaïques à base de CZTS

II.5.1. 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.5.2. L'inconvénient majeur : le rendement

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

II.6. 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 les différents groupe de recherche pour les cellules solaires en couches minces à base de ces composés CZTS.

Dans le chapitre qui suit, nous allons présenter l'outil de simulation uni-dimensionnel utilisé dans l'étude de notre structure *ZnO:Al/CdS/CZTS/TCO/Verre éclairée*.

CHAPITRE-III

Outil de simulation

AMPS-1D

III.1. Introduction

Vu le développement des cellules photovoltaïques ces dernières années dont le rendement est mieux que celui qui précède, on trouve un développement parallèle des outils de simulation (les logiciels) unidimensionnels et bidimensionnels dont on mentionne (AMPS-1D, SCAPS-1D, wxAMPS-1D, SILVACO-TCAD-2D).



Le logiciel AMPS-1D est considéré parmi les logiciels les plus utilisés vu les résultats acceptables qu'il présente. C'est celui-ci qu'on a choisi comme un outil de simulation dans notre étude.

III.2. Présentation du logiciel de simulation AMPS-1D

III.2.1. Introduction à l'AMPS

L'AMPS (Analysis of Microélectronique and Photonic Structures) est un logiciel de simulation pour l'analyse et la conception des phénomènes de transport en microélectronique et dans la structure photoniques. Il diffère des autres logiciels d'analyse du transport tel que SPICE et SCAPS dans un nombre de voies. Parmi elles, sa capacité de manier tout type de défaut, l'énergie de gap et la distribution spéciales, son incorporation de la recombinaison SRH et bande à bande, son incorporation des statistiques de Boltzmann et de Fermi-Dirac, sa capacité de manier les propriétés variables des matériaux, son traitement très général des contacts et sa capacité de manier le transport dans les dispositifs sous polarisation, sous éclairage ou les deux à la fois.

Ce logiciel est un programme informatique unidimensionnel (AMPS-1D) pour simuler la physique du transport dans les dispositifs à l'état solide d'une manière très générale. Il résout numériquement les trois équations qui gouvernent le dispositif : l'équation de Poisson, l'équation de continuité pour les trous libres et l'équation de continuité pour les électrons libres, sans faire à priori des suppositions à propos des mécanismes de transport dans ces dispositifs. L'AMPS est le seul programme disponible qui incorpore toutes la physique suivante :

-  Un traitement du contact qui permet à l'émission thermique et à la recombinaison d'avoir lieu aux contacts du dispositif ;
-  Un model très généralisé d'état de la bande interdite d'intervalle qui s'adapte à n'importe quelle densité de distribution des états dans la couche ou à l'interface ;

- ✚ Les deux recombinaisons : bande à bande et Shockley-Read-Hall ; la statistique complète de fermi-Dirac et pas seulement celle de Boltzmann ;
- ✚ Un modèle de la charge dans n'importe quelle distribution d'état du gap ;
- ✚ La mobilité des porteurs qui peut varier avec la position ;
- ✚ Les affinités des électrons et des trous qui peuvent varier avec la position ;
- ✚ La capacité de calculer les caractéristiques du dispositif comme de la température sous tension directe et inverse aussi bien qu'avec ou sans illumination ;
- ✚ La capacité d'analyser des structures du dispositif fabriqué en utilisant des matériaux à un cristal seul, polycristallin, ou amorphe ou tous les trois à la fois.

III.2.2. Aperçu sur le fonctionnement de l'AMPS

En donnant un bref aperçu sur les méthodes de modélisation des dispositifs microélectroniques et optoélectroniques, nous notons en premier lieu que la physique de transport des dispositifs peut être gouvernée par trois équations : l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les trous et les électrons libres. La détermination des caractéristiques de transport devienne alors une tâche qui consiste à résoudre ces trois équations différentielles non linéaire, chacune à deux conditions aux limites associées. Dans l'AMPS, ces trois équations associées, avec des conditions appropriées aux limites, sont résolues simultanément pour obtenir un ensemble de trois variables d'état inconnues à chaque point du dispositif ; le potentiel électrostatique, le quasi-niveau de Fermi de l'électron. Pour ces trois variables d'états, les concentrations des porteurs, les champs, les courants, etc. peuvent être calculés. Pour déterminer ces variables d'état, la méthode aux différences finies et la technique Newton-Raphson est incorporé dans le logiciel. Dans l'AMPS, le dispositif unidimensionnel qui est analysé est divisé en segments par une maille des points d'une grille dont l'utilisateur décide du nombre. Les trois ensembles d'inconnues sont alors résolus pour chaque point particulier de la grille. On note qu'une fois ces trois variables d'état sont obtenues comme fonction de la position, le bord de la bande, le champ électrique, la charge des défauts, les populations des porteurs, les densités de courants, les profils de recombinaisons et toute autre information de transport peuvent être obtenus.

III.3. Liste des paramètres à introduire

La Figure (III.1) est une liste de sous fenêtres des différents paramètres dont le logiciel a besoin pour résoudre l'ensemble des équations de transport et des conditions aux limites. Les paramètres peuvent se trouver dans l'une des trois catégories suivantes :

- ✚ Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier.
- ✚ Paramètres qui s'appliquent à une région particulière du dispositif.
- ✚ Paramètres qui définissent le spectre d'illumination.

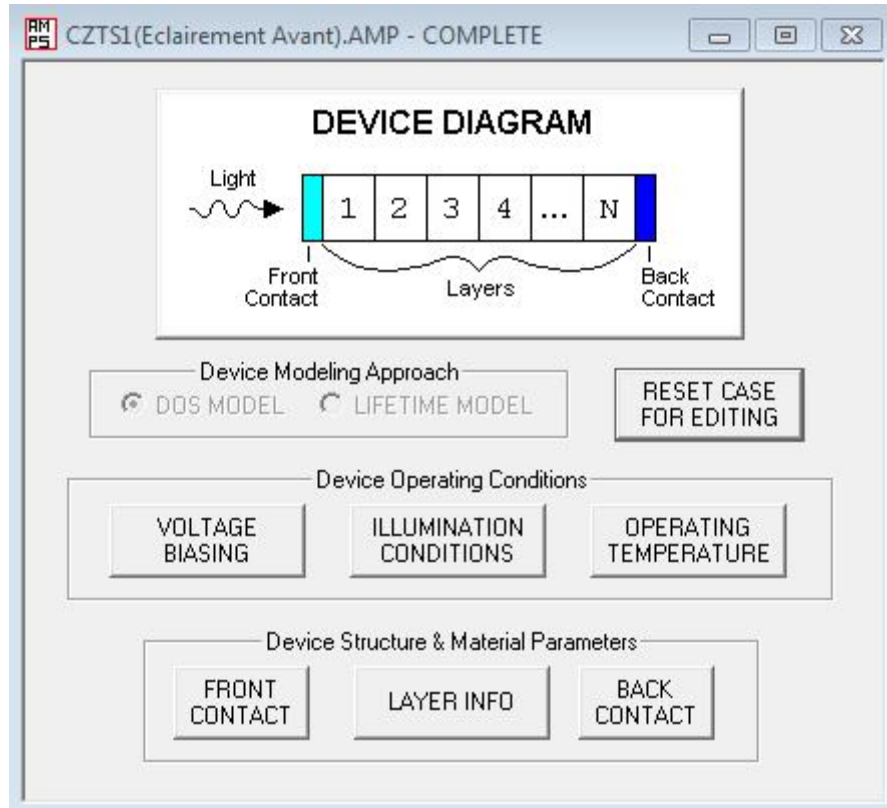


Figure III.1. Ensemble de sous fenêtres pour introduire les différents paramètres.

III.3.1. Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier

Les paramètres qui s'appliquent au dispositif entier (catégorie 1) incluent (les unités utilisées dans l'AMPS sont entre parenthèse) ce qui suit :

III.3.1.1. Condition aux limites

- $\text{PHIBO (eV)} = \Phi_{b0} = E_C - E_V$ pour $x = 0$.
- $\text{PHIBL (eV)} = \Phi_{b1} = E_C - E_F$ pour $x = L$.

III.3.1.2. Vitesse de recombinaison en surface

- $\text{SN0 (cm/s)} = S_{N0}$: pour les électrons à l'interface $x=0$.
- $\text{SP0 (cm/s)} = S_{P0}$: pour les trous à l'interface $x=0$.
- $\text{SNL (cm/s)} = S_{NL}$: pour les électrons à l'interface $x=L$.

- $SPL \text{ (cm/s)} = S_{PL}$: pour les trous à l'interface $x=L$.

III.3.1.3. Coefficient de réflexion de la lumière entrant sur les surfaces avant et arrière

- $RF = R_F$: coefficient de réflexion à $x=0$ (réflexion sur surface avant).
- $RB = R_B$: coefficient de réflexion à $x=L$ (réflexion sur surface arrière)

III.3.1.4. Température T(K)

Ces paramètres sont entrés seulement une fois, et s'appliquent en général au dispositif entier.

III.3.2. Paramètres qui s'appliquent à une région particulière

Les paramètres dans la figure (III.2), peuvent avoir différentes valeurs pour les différentes couches.

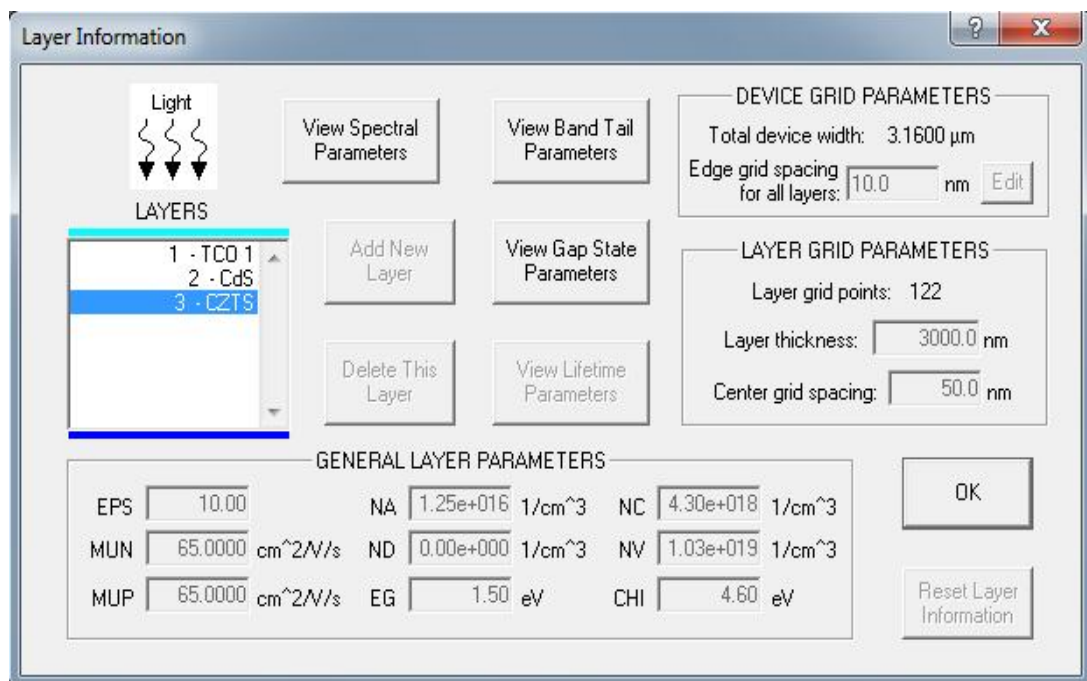


Figure III.2. Différents paramètres utilisés pour la couche de l'absorbeur CZTS.

III.3.2.1. Largeur W ou X layer (Å) d'une région

III.3.2.2. Propriétés du matériau

- $EPS = \epsilon_r$: constante diélectrique relative à la température T tel que $\epsilon = \epsilon_r * \epsilon_0$ où ϵ_0 est la constante diélectrique du semi-conducteur.

- b. $N_C = N_C$: densité d'état effective des électrons (cm^{-3}) dans la bande de conduction à la température T.
- c. $N_V = N_V$: densité d'état effective des trous (cm^{-3}) dans la bande de valence à la température T.
- d. $E_G = E_g$: la largeur de la bande interdite (eV) à la température T.
- e. $E_{GOP} = E_{gop}$: la largeur de bande interdite optique à la température T.
- f. $CHI = \chi$: l'affinité d'électrons (eV) à la température T.
- g. $MUN = \mu_n$: mobilité des électrons ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) à la température T.
- h. $MUP = \mu_h$: mobilité des trous ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) à la température T.

III.3.2.3. Etats de défaut discret

Le DLVS est le nombre de niveaux de donneurs discrets pour ($0 \leq \text{DLVS} \leq 25$) et ALVS est le nombre de niveaux d'accepteurs discrets comme ($0 \leq \text{ALVS} \leq 25$).

III.3.2.3.1. Concentrations du niveau donneur discret et énergie d'ionisation

i. pour $\text{DLVS} = 0$: (l'ionisation totale) ;

a) $\text{ND}(i) = N_{D,i}$: concentration (cm^{-3}) au $i^{\text{ème}}$ niveau donneur.

ii. si $\text{DLVS} > 0$ (l'ionisation partielle), ainsi d'entrée pour chaque $i = \text{DLVS}$

a. $\text{ND}(i) = N_{D,i}$: concentration (cm^{-3}) au $i^{\text{ème}}$ donneur.

b. $\text{EDON}(i)$: énergie d'ionisation (eV) du $i^{\text{ème}}$ niveau donneur mesuré positivement du bord de la bande de conduction E_C .

c. $\text{WDSD}(i) = W_{D,i}$: largeur (eV) du $i^{\text{ème}}$ niveau donneur dopant.

d. $\text{DSIG}/\text{ND}(i)$: section droite de capture de l'électron (cm^2) pour l' $i^{\text{ème}}$ niveau donneur discret.

e. $\text{DSIG}/\text{PD}(i)$: section droite de capture de trous (cm^2) pour l' $i^{\text{ème}}$ niveau donneur discret.

III.3.2.3.2. Concentrations du niveau accepteur et énergie d'ionisation

i. pour $\text{ALVS} = 0$: (l'ionisation totale) et :

$\text{NA}(i) = N_{A,i}$: concentration (cm^{-3}) au $i^{\text{ème}}$ niveau accepteur.

ii. si $\text{ALVS} > 0$ (l'ionisation partielle), et pour $i = 1$ a ALVS

- a. $NA(i) = N_{A,i}$: concentration (cm^{-3}) au $i^{\text{ème}}$ accepteur.
- b. $EACP(i)$: énergie d'ionisation (eV) du $i^{\text{ème}}$ niveau accepteur mesuré positivement du bord de la bande de valence E_V .
- c. $WDSA(i) = W_{A,i}$: largeur (eV) du $i^{\text{ème}}$ niveau accepteur dopant.
- d. $DSIG/ND(i)$: section droite de capture de l'électron (cm^2) pour l' $i^{\text{ème}}$ niveau accepteur discret.
- e. $DSIG/PA(i)$: section droite de capture de trou (cm^2) pour l' $i^{\text{ème}}$ niveau accepteur discret.

III.3.2.4. Défauts localisés aux queues et aux états moyens (forme V ou U)

a. si la forme en V, donc

- $GD0$: préfacteur ($1/\text{cm}^3/\text{eV}$) dans l'équation : $g_d = G_{d0} \cdot \exp(E - E_V/E_d)$.
- $GA0$: préfacteur ($1/\text{cm}^3/\text{eV}$) dans l'équation : $g_a = G_{a0} \cdot \exp(E - E_C/E_a)$.
- ED : énergie caractéristique E_d (eV) pour donneur dans les queues.
- EA : énergie caractéristique E_a (eV) pour accepteur dans les queues.
- $TSIG/ND$: section droite de capture des électrons dans les états de queue de donneur (cm^2).
- $TSIG/PD$: section droite de capture des trous dans les états de queue de donneur (cm^2).
- $TSIG/NA$: section droite de capture des électrons dans les états de queue d'accepteur (cm^2).
- $TSIG/ND$: section droite de capture des trous dans les états de queue d'accepteur (cm^2).

b. si la forme en U, alors, en plus des paramètres en forme V

- $GMGA$: densité d'état accepteur moyen à G_{MGA} ($1/\text{cm}^3/\text{eV}$).
- MGD : densité d'état donneur moyen à G_{MGd} ($1/\text{cm}^3/\text{eV}$).
- EDA : énergie de basculement E_{DA} (eV) mesurée positivement à partir de E_V .

- MSIG/ND : section droite de capture des électrons dans les états donneurs moyens (cm^2).
- MSIG/PD : section droite de capture des trous dans les états donneurs moyens (cm^2).
- MSIG/NA : section droite de capture des électrons dans les états accepteurs moyens (cm^2).

III.3.2.5. Niveaux Gaussiens

III.3.2.5.1. Nombre de niveaux de donneur Gaussiens

Si $DLVSG > 0$, pour chaque $i = DLVSG \leq 2$, niveau donneur Gaussiens.

- NDG(i) : densité d'état de donneurs Gaussiens expose ($1/\text{cm}^3$) pour l' $i^{\text{ème}}$ donneur Gaussiens.
- ED0NG(i) : énergie de donneur Gaussiens au sommet (eV) mesuré positif à partir d' E_C pour l' $i^{\text{ème}}$ donneur Gaussiens.
- WSDG(i) : écart standard (eV) du $i^{\text{ème}}$ donneur Gaussiens.
- GSIG/ND(i) : section droite de capture de $i^{\text{ème}}$ état donneur Gaussiens pour les électrons (cm^2).
- GSIG/PD(i) : section droite de capture de $i^{\text{ème}}$ état donneur Gaussiens pour les trous (cm^2).

III.3.2.5.2. Nombre de niveaux accepteurs Gaussiens

Si $ALVSG > 0$, pour chaque $i = ALVSG \leq 2$, niveau accepteur Gaussiens.

- GSIG/NA(i) : densité d'état accepteurs Gaussiens ($1/\text{cm}^3$) pour l' $i^{\text{ème}}$ accepteur Gaussien.
- EACPG(i) : énergie accepteur Gaussiens au sommet (eV) mesuré positif à partir de E_C pour l' $i^{\text{ème}}$ accepteur Gaussiens.
- WDSAG(i) : écart standard (eV) de l' $i^{\text{ème}}$ accepteur Gaussiens.
- GSIG/NA(i) : section droite de capture de $i^{\text{ème}}$ état donneur Gaussiens pour les électrons (cm^2).

- GSIG/ND(i) : section droite de capture de l' $i^{\text{ème}}$ état donneur Gaussiens pour les trous (cm^2).

Gap State Parameters

Current Layer
3 - CZTS

OK Cancel All Changes

Background State Distribution

☐ Flat Distribution
☒ V-Shaped Distribution

Flat Distribution Parameters

EDA 0.56 eV

GMGD 1.00e+012 $1/\text{cm}^3/\text{eV}$ GMGA 1.00e+012 $1/\text{cm}^3/\text{eV}$
MSIG/ND 1.00e-015 cm^2 MSIG/NA 1.00e-017 cm^2
MSIG/PD 1.00e-017 cm^2 MSIG/PA 1.00e-015 cm^2

Discrete Defects

☒ Donor ☐ Acceptor

Defect

ND $1/\text{cm}^3$
EDON eV
WDSD eV
DSIG/ND cm^2
DSIG/PD cm^2

Add New Defect
Delete This Defect

Gaussian Defects

☒ Donor ☐ Acceptor

Defect

NDG 1.00e+014 $1/\text{cm}^3$
EDONG 0.75 eV
WDSOG 0.10 eV
GSIG/ND 5.00e-017 cm^2
GSIG/PD 1.00e-015 cm^2

Add New Defect
Delete This Defect

Figure III.3. Défauts continus pour la couche de CZTS.

III.3.3. Paramètres qui définissent le spectre d'illumination

LIGHT : détermine si la lumière est désirée dans le programme.

Si LIGHT = NO, donc aucun spectre ne doit être défini et l'utilisateur est seulement intéressé par les caractéristiques du dispositif dans l'obscurité sous polarisation.

Si cependant l'utilisateur veut avoir le dispositif sous illumination, donc pour chaque largeur d'onde dans le spectre, les paramètres suivants doivent être définis :

1. la longueur d'onde LAMDA (μm).
2. le flux incident à cette longueur d'ondes ($1/\text{cm}^2/\text{s}$).
3. le coefficient d'absorption ALPHA ($1/\text{cm}$) à cette longueur d'ondes dans chaque région de la structure du dispositif.

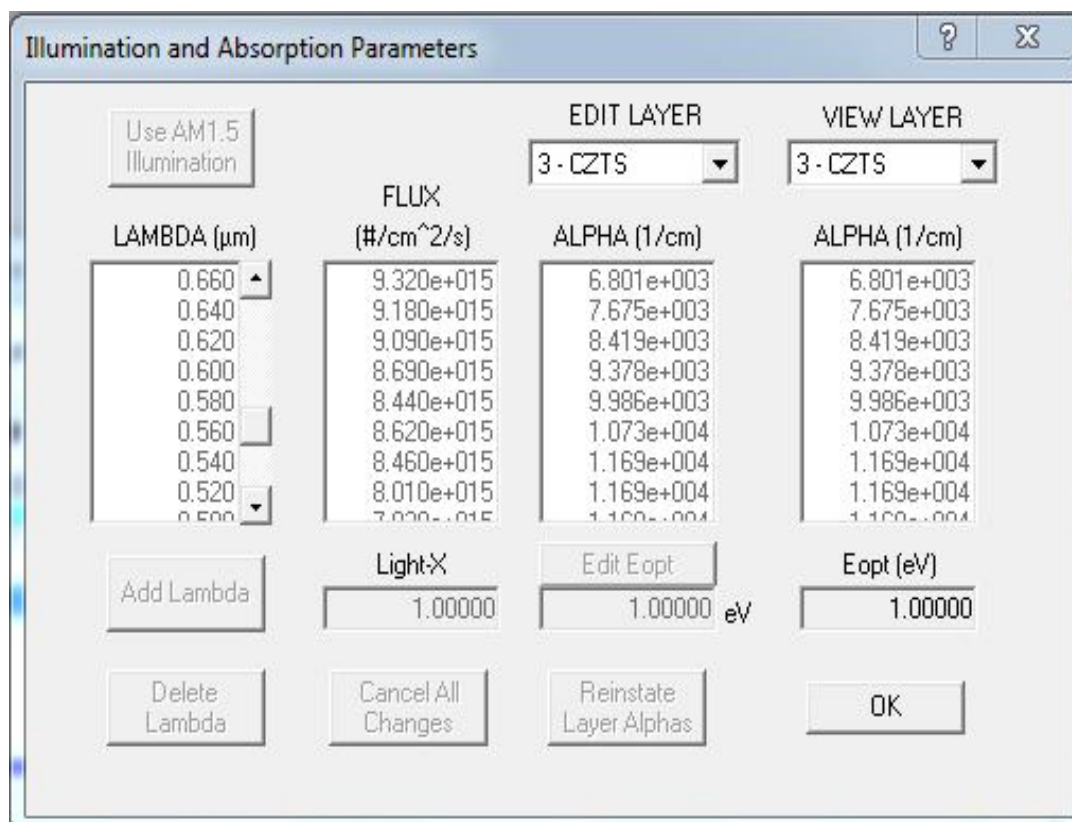


Figure III.4. Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour la couche mince CZTS.

III.4. Panneau de différents résultats obtenus

Le panneau suivant (voir figure III-5) indique les différentes courbes obtenues lors de la simulation il contient les points suivants :

E_C : la bande de conduction

E_f : niveau de fermi

E_v : la band de valence

E_l : les électrons libres

H_l : les trous libres

J_d : caractéristique I-V à L'obscurité,

J_l : caractéristique I-V à la lumière

J_n : courant d'électrons

J_p : courant de trous

R_a : la recombinaison d'accepteurs

R_d : la recombinaison de donneurs

R_t : la recombinaison totale

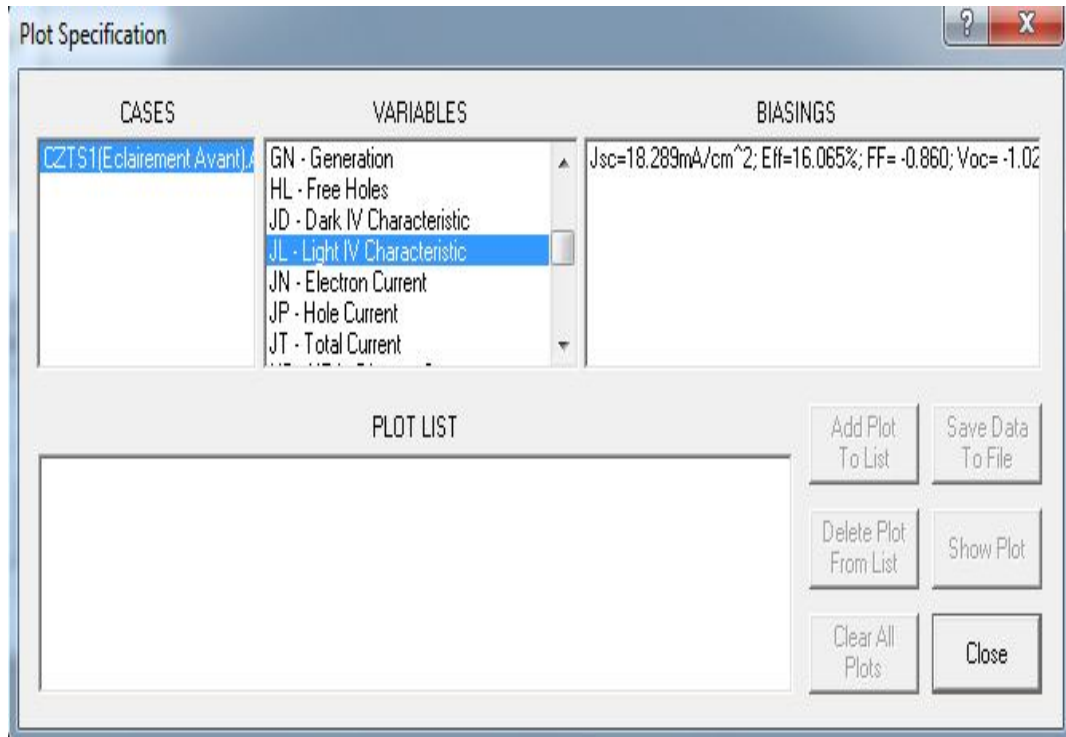


Figure III.5. Panneau des courbes.

III.5. Conclusion

L'AMPS-1D est un 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.

Ce logiciel diffère des autres comme le SCAPS-1D du faite qu'on peut ajouter jusqu'au trente couches (LAYERS), et c'est un bon avantage pour l'AMPS, le seul inconvénient qu'on peut citer sur ce logiciel se réside dans son vitesse d'exécution, car il peut faire plus d'une heure d'exécution, et il arrive parfois qu'il n'exécute pas (état de blocage), sans donner une telle notice pour indiquer une erreur numérique entrée par l'utilisateur.

Dans le chapitre qui suit on va utilisé le logiciel AMPS-1D pour simuler une structure d'une cellule solaire bifaciale à base du composé CZTS de conductivité de type p, afin d'étudier les performances photovoltaïques d'une telle structure et pour avoir le meilleur rendement de conversion de ce type des structures.

CHAPITRE-IV

*Résultats de
simulation et
discussions*

IV.1. Introduction

Avec l'augmentation de la complexité dans tous les dispositifs électroniques, il est devenu nécessaire pour les ingénieurs de conception, de prédire le comportement de ces systèmes avec des modèles rigoureux. La simulation a donc été largement utilisée dans le domaine photovoltaïque afin de déterminer les paramètres les plus importants pour le bon fonctionnement des cellules solaires, de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule solaire, afin d'obtenir un rendement maximal. 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 bifaciale de type: *ZnO:Al/n-CdS/p-CZTS/TCO/Verre* en couches minces. Pour cela nous avons utilisé un très bon logiciel de simulation adapté pour ce type des structures : AMPS-1D, le but est de faire une simulation de la structure bifaciale basée sur le composé CZTS comme matériau absorbeur et aussi pour étudier ses performances. Les paramètres photovoltaïques ont été déterminés en utilisant la caractéristique densité de courant-tension (J-V).

IV.2. Structure bifaciale étudiée

Pour effectuer une simulation sous environnement **AMPS-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 CdS de type n d'épaisseur de 200 nm.
- Une couche absorbante de 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.

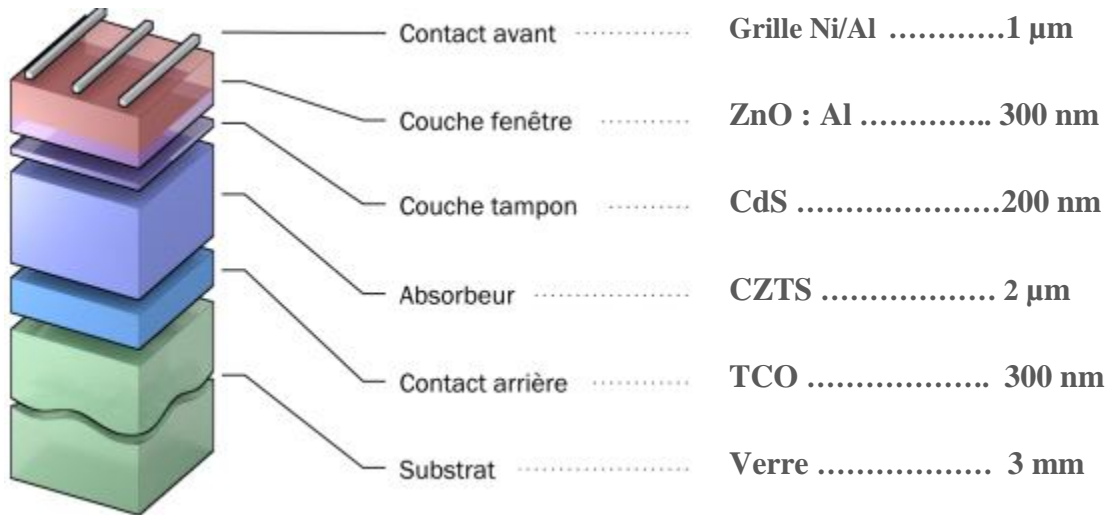


Figure IV.1. Schéma simplifié d'une cellule solaire bifaciale en couches minces à base de CZTS.

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 suivants :

IV.3.1 Paramètres des contacts avant et arrière

Les paramètres essentiels utilisés pour les deux contacts sont les vitesses 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.

IV.3.2. Paramètres des autres couches

Le tableau (IV.2) résume les différentes valeurs des paramètres de chaque couche constituant notre cellule.

Paramètre	ZnO: Al	CdS	CZTS
W (μm)	0.3	0.2	2
ε_r	9	10	10
Eg (eV)	3.3	2.4	1.52
χ_e (eV)	4	3.8	4.1
N_C (cm^{-3})	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
N_V (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
μ_e (cm^2/Vs)	100	100	100
μ_h (cm^2/Vs)	25	25	25
N_d (cm^{-3})	1×10^{18}	1.1×10^{18}	0
N_a (cm^{-3})	0	0	2×10^{16}

Tableau IV.2. Paramètres des différentes couches de notre cellule [50].

Avec :

W : L'épaisseur de la couche (μm).

: Constante diélectrique relative tel que $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$,

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).

: 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) localis	ZnO : Al	CdS	CZTS
Densité	$D : 10^{17}$	$A : 10^{18}$	$D : 10^{14}$
Niveau d'énergie (eV)	Midgap	Midgap	Midgap
Déviatoin 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 [50].

IV.3.4. Paramètre du spectre d'illumination

La sélection d'un spectre lumineux du nombre d'aire masse AM1.5G, nous a permet 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. pour éclairer la cellule solaire de la face arrière, on doit réarranger les couches de la structure de manière que la lumière entre du coté TCO/Verre.

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) représente le coefficient d'absorption choisi et l'énergie de gap de la couche absorbante CZTS [51].

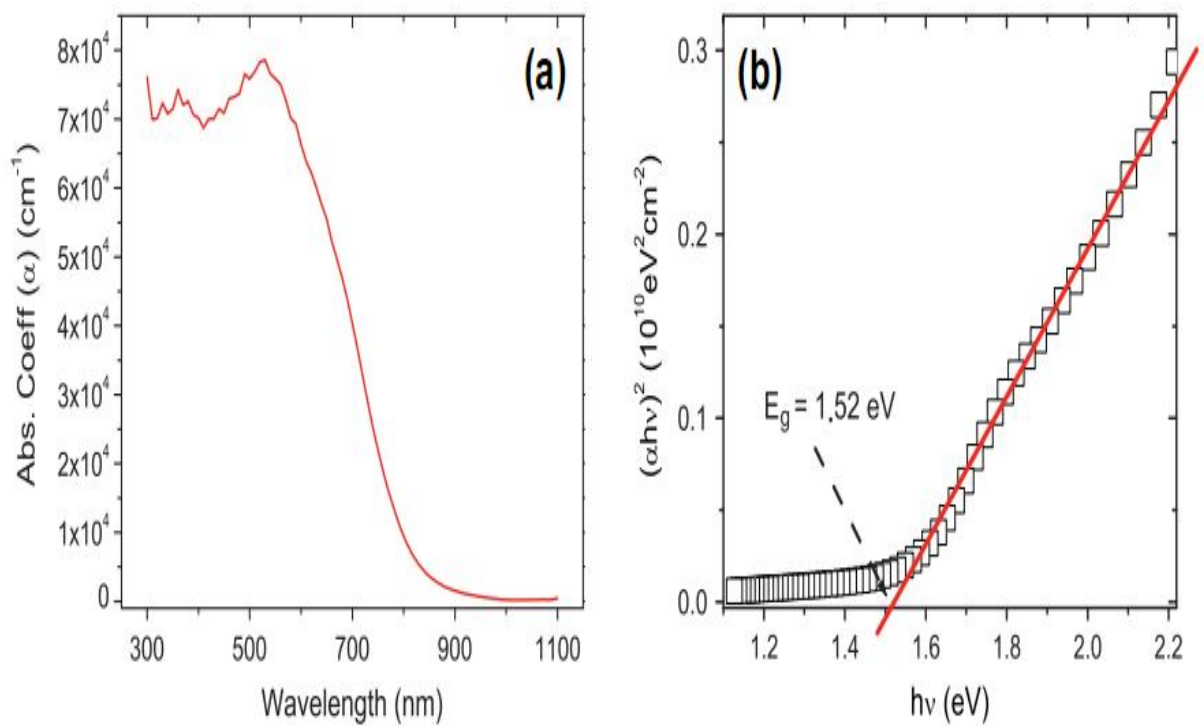


Figure IV.2. Coefficient d'absorption (a) et l'énergie de gap (b) de la couche absorbante CZTS [51].

IV.4. Résultats et discussion

Dans notre travail, on s'intéresse à l'étude de la cellule solaire bifaciale 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 bifaciale, on éclaire la cellule des deux faces (face avant et face arrière), et on calcule à chaque fois la caractérisation densité du courant-tension (J-V).

A partir des caractéristiques (J-V) fournies par l'AMPS-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 l'AMPS 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

La couche la plus intéressante dans la structure de la cellule solaire bifaciale en couches minces de type $(n+)ZnO/(n)CdS/(p)CZTS/TCO/Verre$ est la couche absorbante CZTS. 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 de l'AMPS-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 éclairage de la face avant. La figure (IV.3) représente les valeurs du rendement obtenues en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur CZTS.

On remarque dans la figure (IV.3) que le rendement de la cellule augmente rapidement lorsqu'on varie l'épaisseur de 10 nm à 2 μm et que cette dernière épaisseur suffit pour obtenir un rendement de 12%. Quand l'épaisseur dépasse 2 μm , le rendement n'aura pas une augmentation remarquable. Si on augmente l'épaisseur au-delà de 2 μm le rendement reste fixe égale à 12%.

Dans notre simulation on va utiliser donc l'épaisseur de 2 μm comme une épaisseur optimale de la couche CZTS.

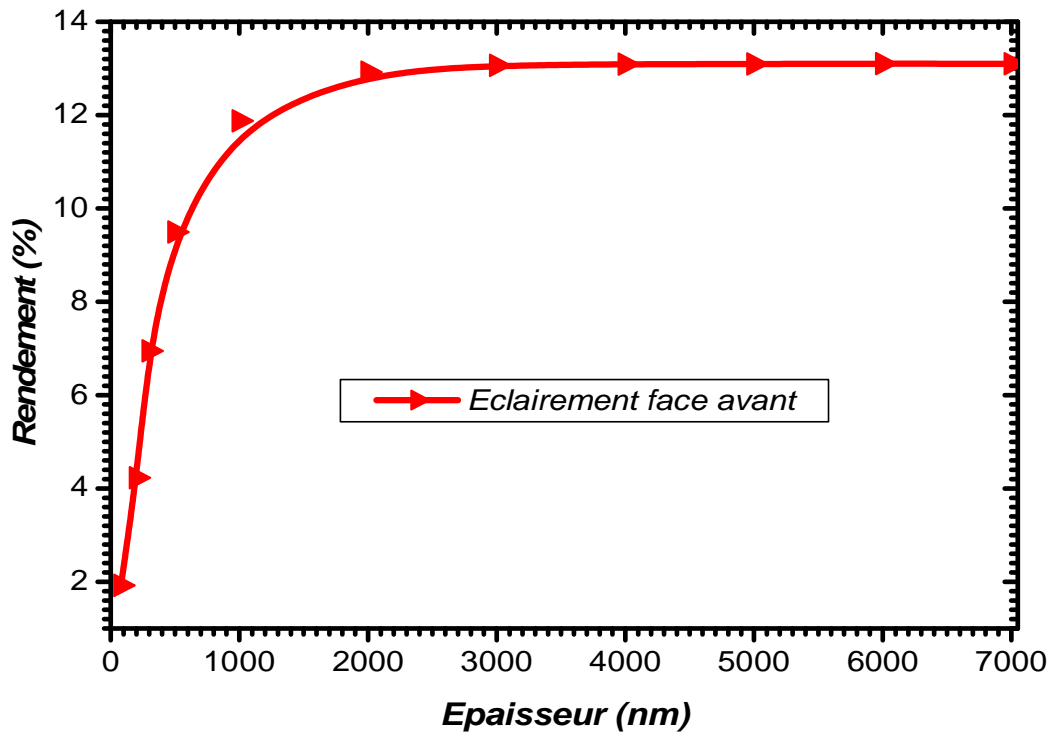


Figure IV.3. Epaisseur optimale de la couche absorbante CZTS.

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

On remarque d'après le tableau II que l'augmentation rapide du rendement pour des épaisseurs inférieure à 2 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 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 2 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 ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$).

Augmentation de l'épaisseur au-delà de 2 μm est un gaspillage du matériau CZTS.

<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>FF (%)</i>	<i>J_{CC} (mA/cm²)</i>	<i>V_{OC} (V)</i>
80	1.923	76.1	6.206	0.407
200	4.23	69.5	11.74	0.51
300	6.949	69.2	13.062	0.76
500	9.495	77.4	14.844	0.82
1000	11.875	79.3	17.396	0.86
2000	12.92	77.6	18.619	0.89
3000	13.066	75.6	18.793	0.92
4000	13.091	74.1	18.815	0.93
5000	13.095	73.2	18.812	0.95
6000	13.101	72.6	18.817	0.95
7000	13.1	72.1	18.813	0.96
8000	13.099	71.8	18.81	0.97

Tableau IV.4. Paramètres photovoltaïques pour différents épaisseurs de l'absorbeur CZTS.

IV.4.2. Impact de la barrière Φ_b de la structure bifaciale

IV.4.2.1 Etude de la structure éclairée de la face avant

La figure (IV.4) présente la caractéristique (J-V) de la cellule bifaciale éclairée de la face avant, pour différentes valeurs de la barrière ϕ_b .

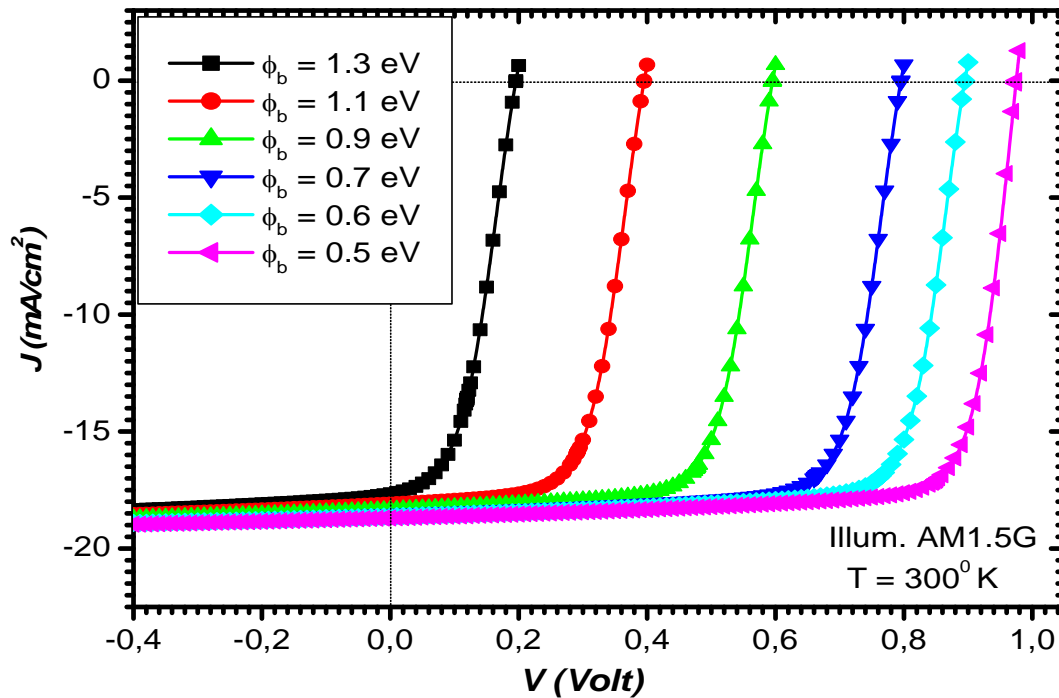


Figure IV.4. Caractéristique J-V éclairée de face avant pour différentes valeurs de (ϕ_b).

On remarque à la caractéristique (J-V) de la figure IV.4. une légère variation de la densité du courant de court-circuit J_{CC} : égale à 17.65 mA/cm^2 pour $\phi_b = 1.3 \text{ eV}$, 18.33 mA/cm^2 pour $\phi_b = 0.9 \text{ eV}$, 18.62 mA/cm^2 pour $\phi_b = 0.6 \text{ eV}$. Tandis que la tension de circuit-ouvert V_{CO} varie largement le long de la gamme de variation de ϕ_b : égale à 0.19 V pour $\phi_b = 1.3 \text{ eV}$, 0.59 V pour $\phi_b = 0.9 \text{ eV}$, 0.89 V pour $\phi_b = 0.6 \text{ eV}$.

Les résultats obtenus sont résumés au Tableau (IV.5).

$\phi_{bi}(\text{eV})$	$\phi_b(\text{eV})$	$J_{CC}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{CO}(\text{V})$
1.5	0	18.97	0.99
1.4	0.1	18.81	0.99
1.3	0.2	18.76	0.99
1.2	0.3	18.74	0.99
1.1	0.4	18.73	0.99
1	0.5	18.69	0.97
0.9	0.6	18.62	0.89
0.8	0.7	18.53	0.79
0.7	0.8	18.44	0.69
0.6	0.9	18.33	0.59
0.5	1	18.21	0.49
0.4	1.1	18.08	0.39
0.3	1.2	17.92	0.29
0.2	1.3	17.65	0.19
0.1	1.4	15.82	0.1

Tableau IV.5. Résultats de la caractéristique J-V (éclairage face avant) pour différentes valeurs de (ϕ_b).

IV.4.2.2. Evaluation des paramètres photovoltaïques en fonction de ϕ_b

A partir des résultats affichés à la figure IV.5. et récapitulés au tableau IV.5. on peut tirer les paramètres photovoltaïques de la cellule. La figure IV.5 représente la variation des différents paramètres caractéristiques en fonction de la barrière ϕ_b .

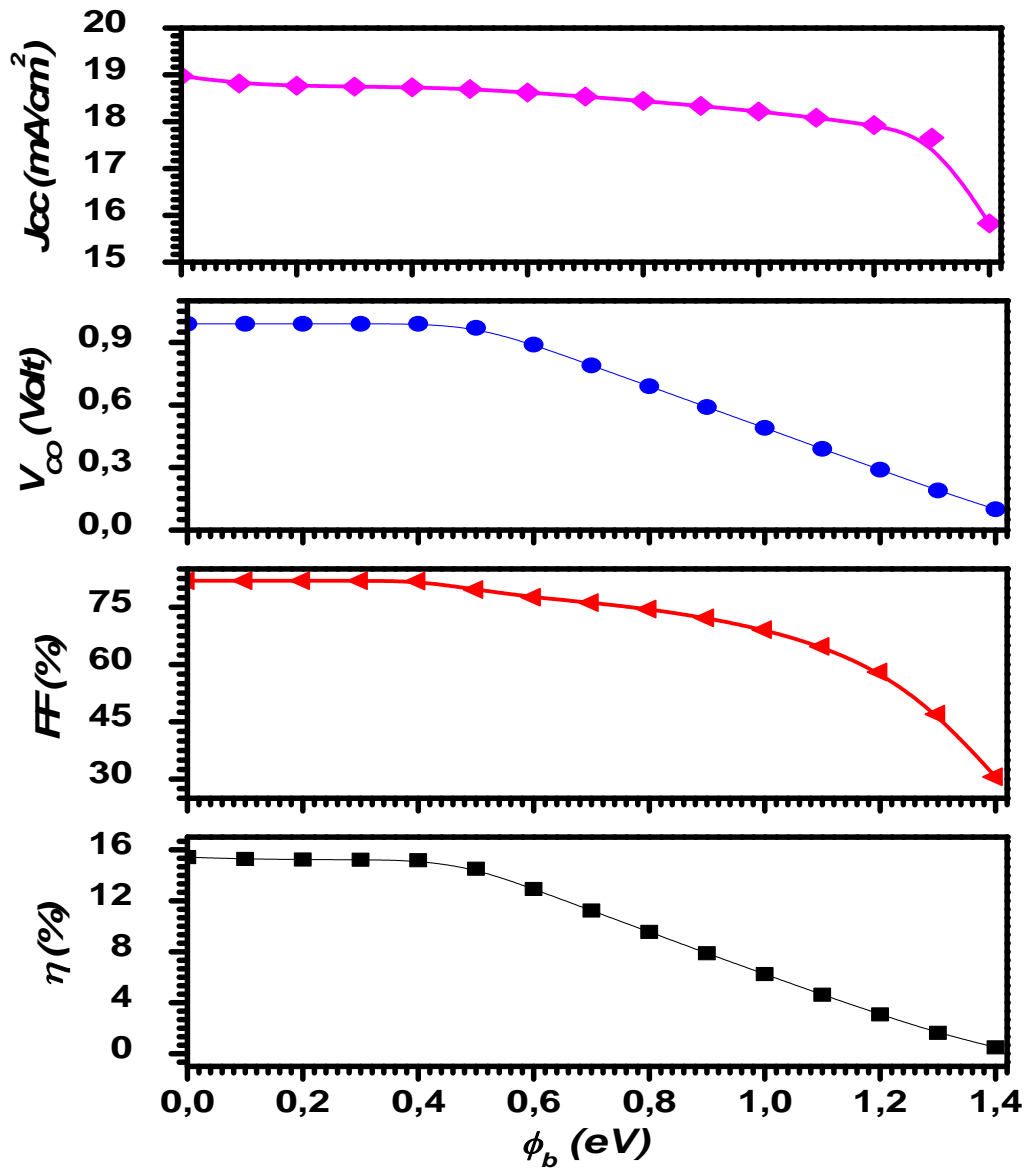


Figure IV.5. Evaluation des différents paramètres photovoltaïques (éclairage face avant) en fonction de la barrière ϕ_b .

Selon cette variation on peut tirer les remarques suivantes :

- La 1^{ère} partie de cette variation se trouve dans la gamme de ϕ_b qui variée entre 0 eV - 0.4 eV, ou tous les paramètres photovoltaïques sont fixés. Ils sont fixés à : le rendement $\eta = 15.284\%$, $FF = 81.9\%$, $V_{CO} = 0.99$ V, $J_{CC} = 18.81$ mA/cm².
- Alors que la 2^{ème} partie de la variation est comprise entre 0.4 eV et 1.4 eV. Tous les paramètres photovoltaïques diminues avec l'augmentation de la barrière ϕ_b .

Pour la barrière $\phi_b = 1.4$ eV on obtient le suivant : le rendement $\eta = 0.482\%$, $FF = 30.6\%$, $V_{CO} = 0.1$ V, $J_{CC} = 15.82$ mA/cm².

Enfin, on peut dire que, d'une façon générale, l'augmentation de la barrière ϕ_b , dégrade les performances de la cellule bifaciale à base de CZTS. Les résultats obtenus à partir de la figure (IV.5) sont récapitulés dans le tableau (IV.6).

ϕ_b (eV)	Rendement (%)	FF (%)	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CO} (V)
0	15.42	81.9	18.97	0.99
0.1	15.28	81.9	18.81	0.99
0.2	15.24	81.9	18.76	0.99
0.3	15.22	81.9	18.74	0.99
0.4	15.17	81.8	18.73	0.99
0.5	14.52	79.6	18.69	0.97
0.6	12.92	77.6	18.62	0.89
0.7	11.23	76.2	18.53	0.79
0.8	9.55	74.5	18.44	0.69
0.9	7.88	72.2	18.33	0.59
1	6.24	69.1	18.21	0.49
1.1	4.62	64.7	18.08	0.39
1.2	3.07	58	17.92	0.29
1.3	1.62	47	17.65	0.19
1.4	0.48	30.6	15.82	0.1

Tableau IV.6. Résultats d'évaluation des différents paramètres caractéristiques dans le cas de l'éclairement de la face avant.

IV.4.3. Variation du rendement quantique QE

L'étude du rendement quantique (QE) résulte de l'analyse de la conversion spectrale en fonction de la longueur d'onde du spectre solaire dans la gamme de 320 nm à 1000 nm. La figure (IV.6) présente l'influence de la barrière ϕ_b sur le rendement quantique QE dans le cas de l'éclairement de la face avant.

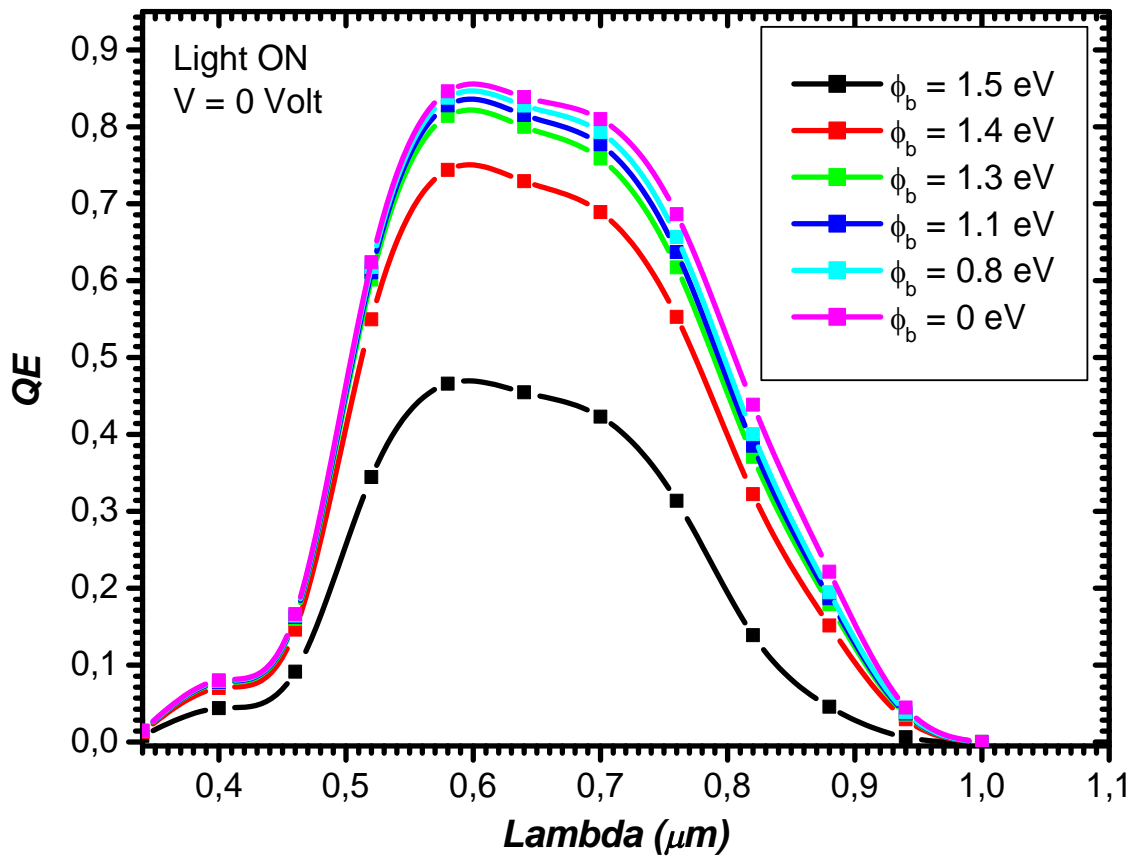


Figure IV.6. Influence de la barrière ϕ_b sur le rendement quantique.

Presque la même variation a été remarquée dans le cas du rendement quantique QE. Un faible QE est observé pour une grande barrière, tandis que la variation est faible pour les petites barrière ϕ_b . Le maximum de QE obtenu est de 48% pour une barrière de 1.4 eV. en temps que QE prend un maximum de 85% pour une barrière de 0.8 eV. Tous les maximum de ces QE correspond au longueur d'onde de 600 nm.

Dans la gamme des longueurs d'ondes de 500 à 750 nm, le rendement quantique est optimal grâce au nombre important des photons collectés par la couche absorbante CZTS. Avec une diminution remarquable entre 750 et 840 nm ceci est due à la réflexion et à la recombinaison à l'interface entre le matériau absorbeur CZTS et la couche du contact arrière (couche TCO).

Au-dessus de la longueur d'onde de 840 nm qui correspond aux énergies inférieures à 1.52 eV, une chute brusque du rendement quantique est constatée jusqu'à ce qu'il s'annule. Donc aucun photon d'énergie inférieur au gap du matériau absorbeur n'est absorbé.

IV.4.4. Diagramme des bands d'énergie de la structure

Dans cette étude et pour le cas de l'éclairement de la face avant, nous n'oublions pas de tracer le diagramme énergétique du band de conduction et de valence de la structure $\text{ZnO:Al/CdS/CZTS/TCO}$, comme nous devons présenter la nature et l'endroit de la barrière ϕ_b à l'interface p-CZTS/TCO. La figure (IV.7) montre la représentation énergétique des deux bands par trois différentes valeurs de la barrière ϕ_b .

Il existe une relation entre le passage des porteurs de charge positive et la hauteur de la barrière contre les trous. Avec des faibles barrières, les charges positives traversent facilement la barrière ϕ_b , et ceci pour plusieurs phénomènes de transport du courant : Effet Tunnel, Emission Thermoionique ...etc. Pour les grande barrière ϕ_b , elle devient un obstacle contre le passage des porteurs photo-générés, ce qui minimise la collecte (voir figure IV.7).

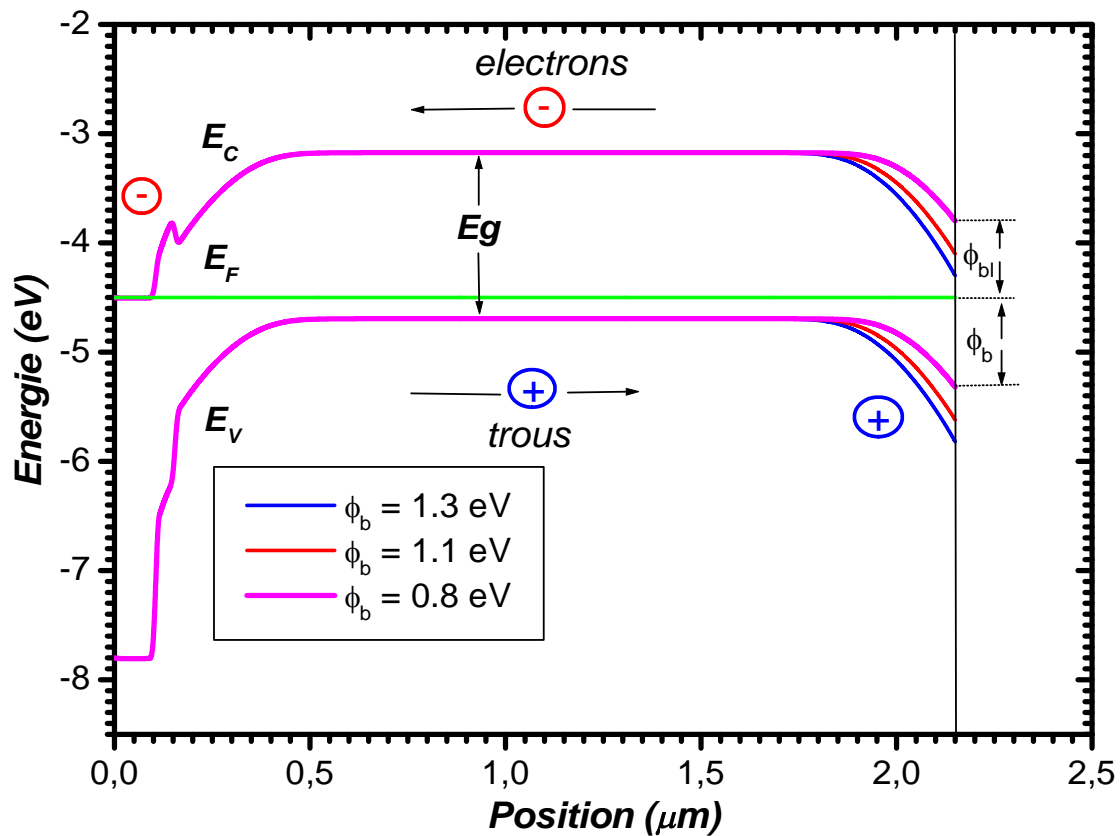


Figure IV.7. Diagramme des bands d'énergie à l'équilibre thermique.

IV.4.5. Evaluation du champ électrique à l'interface p-CZTS/TCO

Dans la zone de charge d'espace, le rôle du champs électrique E est de propulser les charges photo-générés qui va déplacer du volume de l'absorbeur au buffer pour la collecte. Le champ électrique varié en fonction de la barrière ϕ_b . La figure (IV.8) présente la variation du champ électrique pour différentes valeurs de la barrière ϕ_b dans la structure. A l'absence de la barrière, on voie que le champs électrique prend des valeurs positives à l'interface p-CZTS/TCO comme à l'interface CdS/CZTS, donc le champs prend le même sens dans les deux interfaces. Après l'augmentation de la barrière ϕ_b , on remarque que le champs électrique à l'interface CZTS/TCO prend des valeurs négatives, ce qui est expliqué par un sens opposé du champs électrique à l'interface CdS/CZTS. Donc l'apparition de deux diodes opposées.

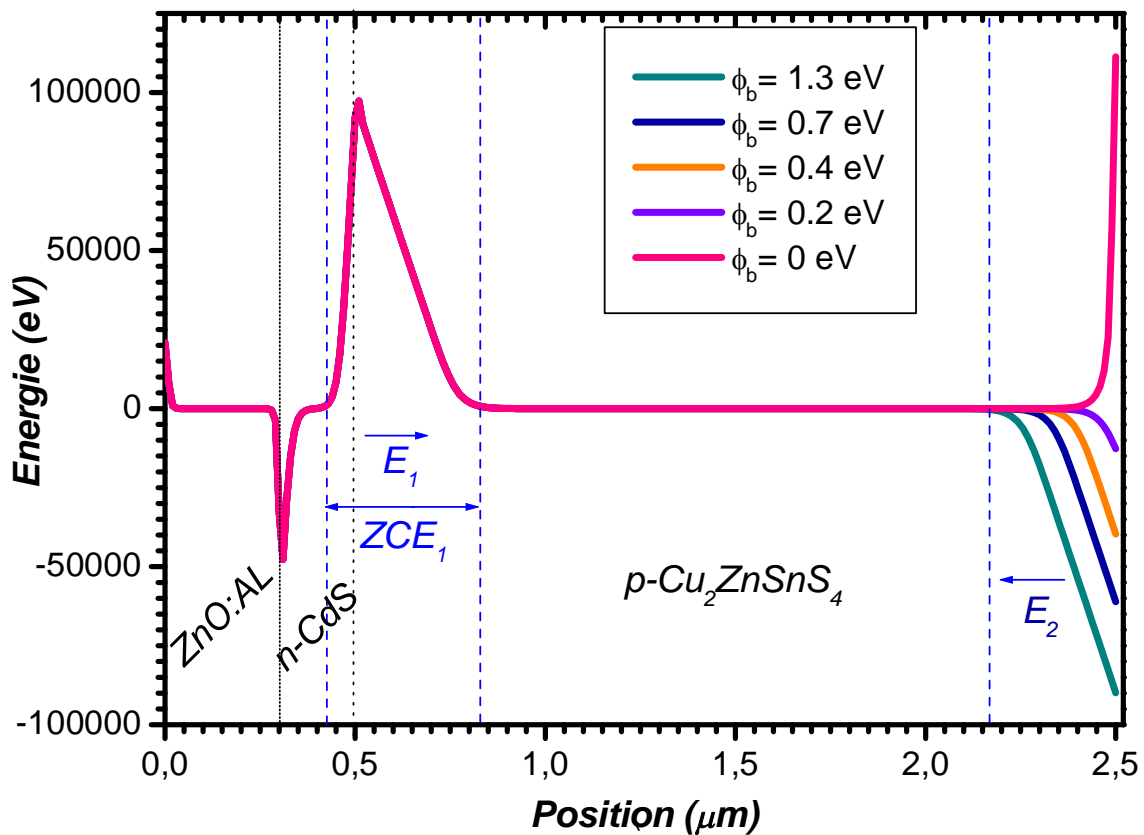


Figure IV.8. Evaluation du champ électrique dans la structure étudié.

IV.4.6. Etude du cas de l'éclairement de la face arrière

Comme dans le premier cas, on va faire une étude analytique de la cellule solaire bifaciale de type : (n+)ZnO/(n)CdS/(p)CZTS/TCO/Verre, mais dans ce cas avec un éclairement de la face arrière. Dans la simulation on va commencer par l'étude de la caractéristique (J-V), ensuite la détermination des paramètres photovoltaïques et enfin le rendement quantique QE.

La figure (IV.9) présente la caractéristique (J-V) pour différentes valeurs de ϕ_b et avec un éclairement face arrière.

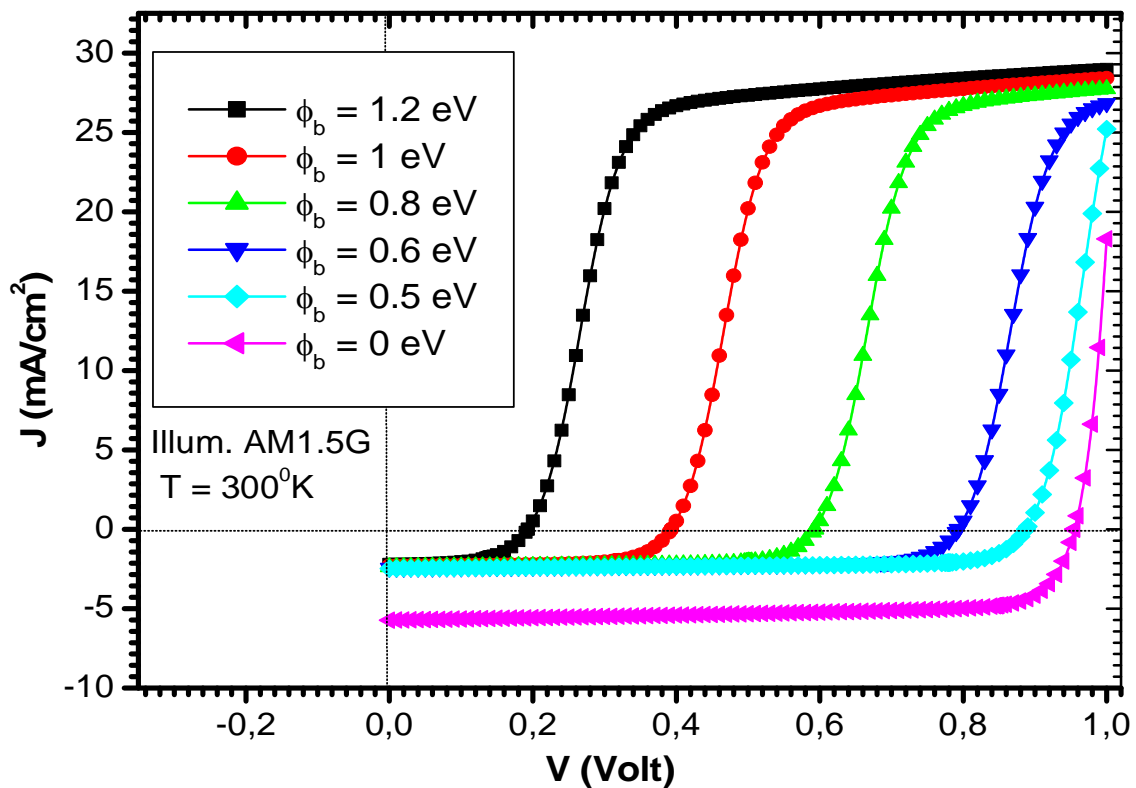


Figure IV.9. Caractéristique J-V éclairée de la face arrière pour plusieurs ϕ_b .

La caractéristique (J-V) montre une légère variation du courant de court-circuit J_{CC} , qui est égale à 2.37 mA/cm² pour $\phi_b = 0.8$ eV, 2.43 mA/cm² pour $\phi_b = 0.6$ eV, 2.47 mA/cm² pour $\phi_b = 0.5$ eV, avec la présence d'un cas spécial qui est celui qu'on a obtenu pour $\phi_b = 0$ eV le courant de court-circuit $J_{CC} = 5.72$ mA/cm².

✚ Tandis que la tension de circuit-ouvert V_{CO} varie de façon remarquable en fonction de ϕ_b ; elle présente les résultats suivante : 0.59 V pour $\phi_b = 0.8$ eV, 0.79 V pour $\phi_b = 0.6$ eV, 0.88 pour $\phi_b = 0.5$ eV. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV.7).

$\phi_{bl}(eV)$	$\phi_b(eV)$	$J_{CC}(mA/cm^2)$	$V_{CO}(V)$
1.5	0	5.72	0.95
1.4	0.1	3.40	0.94
1.3	0.2	2.80	0.93
1.2	0.3	2.62	0.93
1.1	0.4	2.52	0.92
1	0.5	2.47	0.88
0.9	0.6	2.43	0.79
0.8	0.7	2.40	0.69
0.7	0.8	2.37	0.59
0.6	0.9	2.33	0.49
0.5	1	2.3	0.39
0.4	1.1	2.25	0.29
0.3	1.2	2.20	0.19
0.2	1.3	2.05	0.09
0.1	1.4	0.03	0

Tableau IV.7. Résultats du courant I_{CC} et de la tension V_{CO} pour différentes ϕ_b .

IV.4.6.1. Evaluation des paramètres photovoltaïques pour éclairage face arrière

A partir de la figure IV.9. on peut tracer la variation des différents paramètres photovoltaïques en fonction de la barrière ϕ_b . Les résultats des calculs sont présentés à la figure (IV.10).

D'après la figure (IV.10) le rendement de la cellule est faible et ne dépasse pas 4% dans les meilleurs conditions. On observe aussi que l'augmentation de la valeur de la barrière agit négativement sur tous les paramètres photovoltaïques de la cellule bifaciale éclairé de la face arrière.

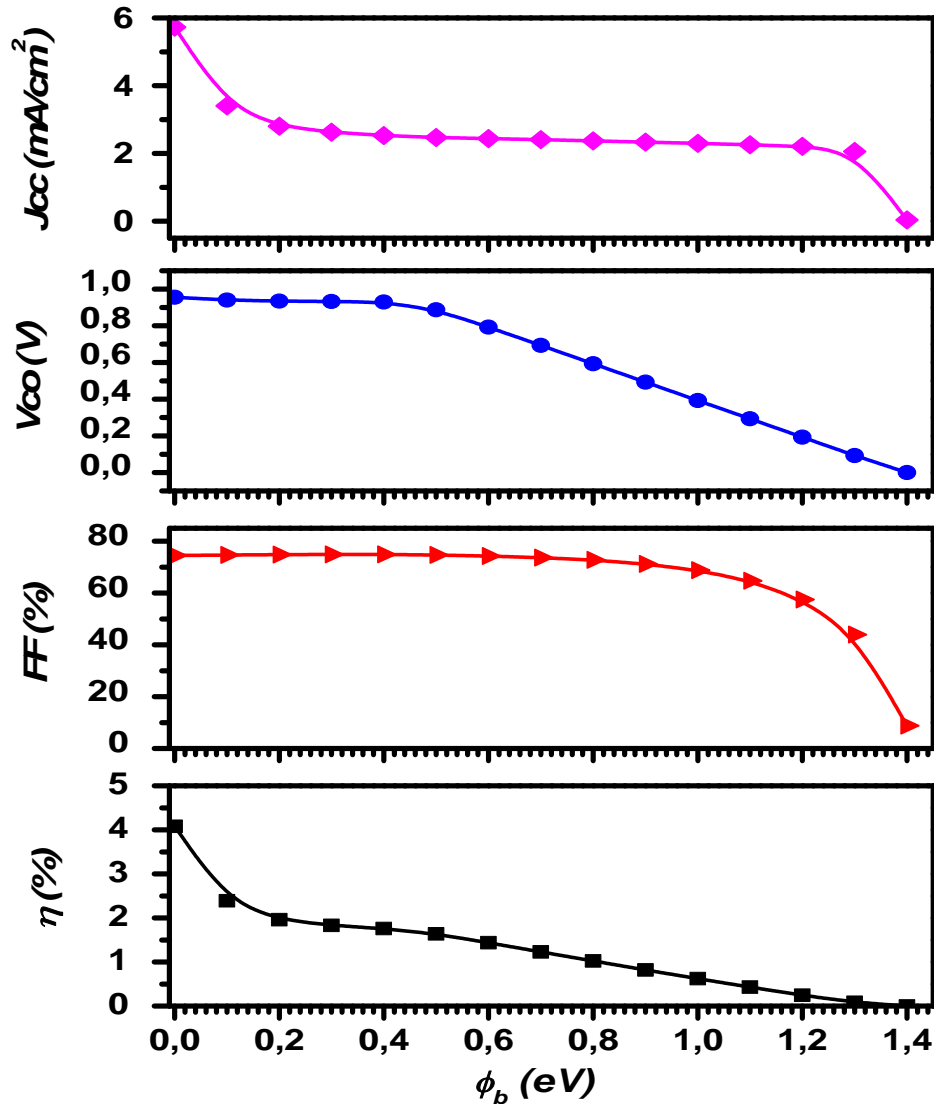


Figure IV.10. Variation des paramètres photovoltaïques de la cellule bifaciale éclairée de la face arrière en fonction de la barrière ϕ_b .

IV.4.7. Evaluation du rendement quantique

Le rendement quantique pour une éclairage de la face arrière varié d'une manière différente que celle de la face avant. La figure (IV.11) présente l'influence du rendement quantique QE pour un éclairage face arrière.

Plusieurs remarques on peut les tirer:

- Le rendement quantique QE augmente dans la partie de la lumière rouge (grandes longueurs d'onde), le maximum qu'il peut l'atteindre c'est 21% pour faible barrière ($\phi_b \leq 0.8$ eV).
- Le rendement quantique ne subit pas des variations importante pour les faibles longueurs d'onde ($\lambda \leq 500$ nm) en fonction de la barrière ϕ_b , et le rendement quantique QE est presque nulle.

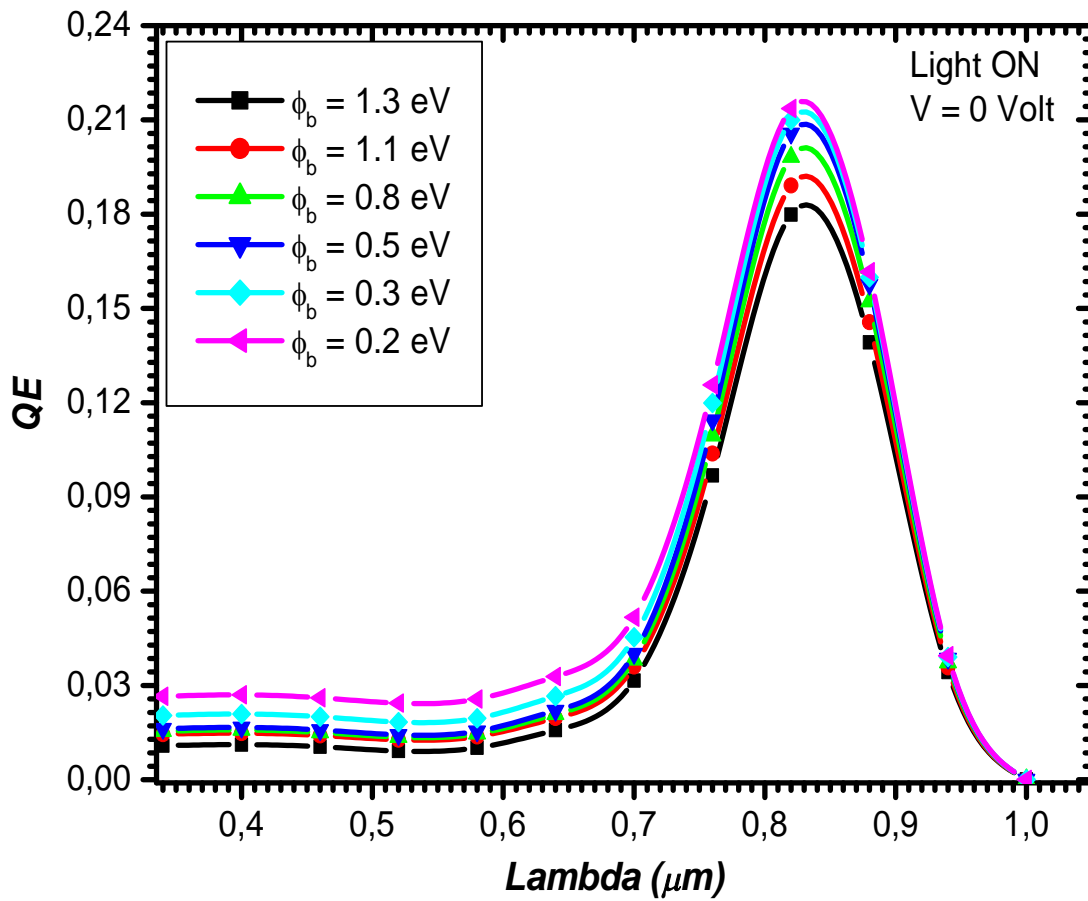


Figure IV.11. Evaluation du rendement quantique pour différentes valeurs de la barrière ϕ_b .

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les résultats d'une étude de simulation utilisant un logiciel unidimensionnel (AMPS-1D), le but visé est de déterminer l'influence de la barrière de potentielle ϕ_b qui joue le rôle comme un obstacle contre le passage des porteurs majoritaires à l'interface CZTS de type p/TCO .

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 2000 nm et que cette épaisseur suffit pour avoir les meilleures performances. Dans un deuxième temps, le rendement est diminué par l'augmentation de la barrière ϕ_b , cette diminution est remarquable et importante dans le cas de l'éclairement de la face avant. Le champ électrique à l'interface p-*CZTS/TCO* prend des valeurs négatives, en sens opposé avec le champ électrique à l'interface *CdS/CZTS* ce qui dégrade les performances globales de la cellule bifaciale. Le rendement quantique *QE* augmente dans les faibles longueurs d'onde quand on éclaire la cellule de la face avant avec une barrière minimale. L'éclairement de la face arrière donne en générale des propriétés photovoltaïques très faibles.

Conclusion
générale

Conclusion générale

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule dite photovoltaïque, basée sur un phénomène physique appelé **effet photovoltaïque** qui consiste à produire un courant lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière.

Dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, de grands espoirs reposent sur l'utilisation de cellules en couches minces pour atteindre des coûts compétitifs pour la production d'électricité.

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ (CZTSSe) a été récemment démontré d'être un matériau prometteur pour utiliser dans les cellules solaires en couches minces. Il a une largeur de la bande interdite comprise entre 1 eV (CZTSe) et 1,5 eV (CZTS). Dans ce contexte, les composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (notés CZTS) sont abondamment étudiés depuis quelques années. Les meilleures cellules solaires obtenues à base de CZTS atteignent des rendements de l'ordre de 12%. Cependant, les propriétés cristallographiques des composés réellement mis en œuvre dans ces cellules solaires ne sont pas complètement clarifiées. Lever ces incertitudes a non seulement un intérêt fondamental mais aussi une grande importance pour l'amélioration des performances photovoltaïques via une meilleure maîtrise de la relation structure-propriétés de ces matériaux.

Dans ce travail nous avons utilisé la simulation numérique pour l'étude des caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire à base de CZTS. Nous avons aussi optimisé les paramètres physiques et électriques d'une structure spécifique de la cellule solaire dite bifaciale à base de CZTS pour obtenir un rendement de conversion électrique maximal.

La simulation a été faite par la dernière version du logiciel AMPS-1D, pour calculer les paramètres photovoltaïques tel que : le courant de court-circuit, la tension de circuit-ouvert, le facteur de forme FF et le rendement de conversion, le rendement quantique et le champ électrique de la cellule solaire bifaciale à base de composé CZTS.

Dans un premier temps, nous avons déterminé l'épaisseur optimale de la couche absorbante CZTS qui conduit à un maximum de rendement. On a remarqué que l'épaisseur de

la couche absorbante a une influence directe sur le rendement, et que la valeur optimale de l'épaisseur de la couche CZTS est 2 μm , qui donne un rendement de 12.92%.

Par la suite nous avons étudié l'influence de la barrière de potentielle qui joue un rôle important contre le passage des porteurs photogénérés sur la caractéristique (I-V), le rendement quantique QE et sur toutes les performances photovoltaïques, pour les deux faces d'éclairement (éclairement face avant et face arrière).

A la fin de ce travail, on a terminé notre étude par une bonne présentation de la variation du champ électrique et des bandes d'énergie en fonction de la hauteur de la barrière à l'interface p-CZTS/TCO.

D'une façon générale, on peut dire que la barrière de potentielle influe de façon remarquable sur les performances photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CZTS. Mais cette influence est devenue plus claire dans la cas de l'éclairement face avant que de la face arrière. La même remarque a été observée pour la variation du champ électrique dans la structure.

Ce travail de simulation ouvre la voie à des nouvelles perspectives dans le domaine photovoltaïque avec des applications potentielles dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Nous suggérons de : a) Fabriquer et caractériser la couche mince quaternaire à base de composé CZTS, b) Fabriquer la cellule photovoltaïque bifaciale à base de CZTS et de buffer de CdS, c) Effectuer une étude plus approfondie sur la possibilité de développer des cellules solaires à une jonction «La cellule superstrate» et/ou double jonction «La cellule Tandem » en se basant sur le même composé CZTS comme un absorbeur.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] 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.
- [2] A. Zerga, « Optimisation du rendement d'une cellule solaire à base de silicium monocristallin de type n+p », Mémoire de Magistère, Tlemcen-1998.
- [3] Energie solaire photovoltaïque.doc / B. Flèche - D. Delagnes / juin 07.
- [4] C. Miller and P.N. Edwards, « Changing the Atmosphere Expert Knowledge and Environmental Governance », Cloth / June 2001.
- [5] A. Ricaud. « Photopiles solaires". 1^{er} Edition, Presses polytechniques et universitaires romandes (1997) ».td, New York, 2003.
- [6] A. Luque, S. Hegedus, « Handbook of Photovoltaic Science and Engineering », pp. 703, John Wiley & Sons.
- [7] R. Chaoui, « Etude d'une cellule solaire $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIS}$ », Mémoire de Master Setif-2012.
- [8] F. Abdo, « Croissance de Couches Minces de Silicium par Epitaxie en Phase Liquide à Basse Température pour Applications Photovoltaïques », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [9] Xi.Zhenqiang, Daren Yang et a « Investigation of texturization for monocrystalline silicon solar cells with different kinds of alkaline » Renewable Energy - 2004.
- [10] B. Mohammed, « Modélisation des phénomènes de vieillissement des modules Photovoltaïques », Mémoire de magister en Physique Electronique et Modélisation, Université Abou-Bakr Belkaïd, Tlemcen, 2012.
- [11] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films 186, pp. 259-262;1990.

- [12] T.Todorov, K.Reuter and D.Mitzi, « High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid processed solar cell, *Advanced materials* », 22, pp. 156-159, 2010.
- [13] 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, 203.
- [14] 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).
- [15] K. Ito and T. Nakazawa, « Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films ». *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, pp. 2094-2097, 1988
- [16] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T.Fukano, T. Ito, T. Motohiro, « Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique », *Appl. Phys. Express* 1 041201, pp. 2, 2008.
- [17] Hongxia Wang, « Progress in Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *International Journal of Photoenergy* », Volume 2011, Article ID 801292, 10 pages, doi:10.1155/2011/801292.
- [18] <http://www.La recherche dans le photovoltaïque : matériau CZTS et photovoltaïque troisième génération.>
- [19] N. Nakayama and K. Ito, « Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », *Appl. Surf. Sci.* 92, pp.171–175, 1996.
- [20] G. Kühn and H. Neumann, *Z. Chem, Thin Solid Films* 27, pp. 197, (1987).
- [21] D. S. Su and S. H. Wei, « Kesterites and Chalcopyrite: A Comparison of Close Cousins », *Appl. Phys. Lett.* 74, pp. 2483–2485, (1999).
- [22] J.E. Jaffe and Zunger, « Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors », *Phys. Rev.*, B 29, pp. 1882–1906, (1984).
- [23] R. Magri, S. H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42, 11388, (1990).
- [24] 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).

- [25] S. Schorr, « Structural Aspects of Adamantine like multinary chalcogenides », *Thin Solid Films*, 515(15) 5985 (2007).
- [26] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach, « *Journal of Alloys and Compound* », 368(1-2), 135 (2004).
- [27] 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).
- [28] O. Daranfed, « 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).
- [29] 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).
- [30] 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).
- [31] 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).
- [32] 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).
- [33] 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).
- [34] N. Nakayama, K. Ito, « Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », *Appl. Surf. Sci.* Vol 92, pp. 171–175, (1996).
- [35] F.D. Dhlamini, Mèmoire de Magister, Université de Rand Afrikaans, (2003).
- [36] 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).

- [37] 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).
- [38] 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).
- [39] 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).
- [40] 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).
- [41] 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).
- [42] 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).
- [43] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, Tomoyoshi Motohiro, *Appl. Phys. Express* 041,201,(2008).
- [44] Tooru Tanaka , Akihiro Yoshida , Daisuke Saiki, Katsuhiko Saito , Qixin Guo , « Influence of composition ratio on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films fabricated by co-evaporation », *Thin Solid Films* 518, S29–S33,(2010).
- [45] 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).
- [46] 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).

- [47] 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).
- [48] 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 Nishikatahai, Nagaoka, Niigata 940-8532, Japan, pp.2455–2460, (2008).
- [49] 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.
- [50] M. Gloeckler, « Device physics of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells », Thèse de doctorat en Physics, Université Fort Collins, Colorado, (2005).
- [51] T. Dhakal, C. Yi Peng, R. Reid Tobias, R. Dasharathy, C. Westgate, « Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method », *Solar Energy* 100, pp. 23-30, (2014).

Résumé

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des nouveaux matériaux abondants et moins onéreux, le recours à l'utilisation de ces matériaux aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. A ce titre, le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) semble promotrice. En effet, le rendement théorique de ces cellules dépasse les 30%.

Dans ce travail de simulation, on a choisi d'utiliser un outil très performant et très adapté (AMPS-1D), pour simuler la structure bifaciale de la cellule solaire $(n+)\text{ZnO:Al}/(n)\text{CdS}/(p)\text{CZTS}/\text{TCO}/\text{Verre}$ en couches minces. Nous avons évalué dans un premier temps, l'épaisseur optimale de l'absorbeur CZTS qui assure le meilleur rendement de conversion, ensuite on a étudié le rôle de l'interface CZTS/TCO pour améliorer la collecte des porteurs photogénérés dans la cellule solaire. Dans un deuxième temps, on a estimé la variation du champ électrique et la courbure des bandes d'énergie dans la structure, afin de calculer le rendement quantique et le rendement de conversion de la cellule étudiée dans les deux sens d'illumination. L'augmentation du travail de sortie de la couche transparente et conductrice (TCO) est le point clé pour une telle amélioration des performances globales de la cellule CZTS.

Mots clés : Cellule solaire, couche mince, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, structure kesterite, AMPS-1D.

Abstract

In the overall diversification context for the use of natural resources, abundant and cheaper, the use of these materials in renewable energies and in particular solar photovoltaic energy is becoming stronger. So, the development of a new generation of the photovoltaic cells based on CZTS materials seems promising. In fact, the theoretical efficiency of these cells exceeds 30%.

In this simulation work, we chose to use a very powerful and very suitable tool (AMPS-1D), to simulate the bifacial structure of ZnO:Al/(n)CdS/(p)CZTS/TCO/glass thin film solar cell. We evaluated in the first time, the optimum of the CZTS absorber thickness which ensures the best conversion efficiency, and then we studied the role of the CZTS/TCO interface to improve the photogenerated carriers collection in the solar cell. In the second time, we estimated the variation of the electric field and energy bands in the structure; the aim is to calculate the quantum efficiency and the conversion efficiency for the studied cell in both two illumination kinds. The increasing in the TCO work function is the key factor for such an improvement in the CZTS solar cell performances.

Key words: Solar cell, thin films, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, kesterite structure, AMPS-1D.

ملخص

في السياق العام للاستخدام المتنوع للموارد الطبيعية المتوفرة بكثرة و الرخيصة، الرجوع إلى الطاقة المتجددة وبشكل خاص الطاقة الشمسية الكهروضوئية أصبح أقوى. لهذا تطوير جيل جديد من الخلايا الضوئية القائمة على أساس مركب (CZTS) تبدو واعدة، حيث فاق أداء هذه الخلايا 30%.

في هذا العمل المنجز بالمحاكاة، اخترنا استعمال أداة جد قوية ومناسبة (AMPS-1D)، لمحاكاة البنية ذات الوجهين للخلية الشمسية : $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{TCO}/\text{Verre}$ ذات الطبقات الرقيقة، قمنا في أول الأمر بتقييم السمك المثالي للممتص CZTS الذي يضمن أحسن مردود التحويل للخلية، ثم قمنا بدراسة دور الواجهة CZTS/TCO لتحسين تجميع الشحنات الكهربائية المولدة في الخلية الشمسية. بعدها قمنا بتقدير تغيرات الحقل الكهربائي وانحناء طبقات الطاقة في البنية، بهدف حساب المردود الكمي ومردود تحويل الخلية المدروسة في كلتا جهتي الإضاءة. إن إرتفاع عمل الخروج من الطبقة الشفافة والناقلة (TCO) هي النقطة المفتاحية للتوصل لمثل هذه التحسينات العامة للخلية CZTS.

الكلمات المفتاحية : الخلايا الشمسية، الطبقة الرقيقة ، CZTS ، AMPS-1D.