

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

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB –BLIDA-1**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES**



**MEMOIRE**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**MASTER EN ENERGIES RENOUVELABLES**  
**Option : Conversion Photovoltaïque**

**THEME :**

***Etude des performances d'une cellule solaire en  
couche mince à base de  $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$***

**Présenté par :**

**M'RABTI KAWTAR**

**Soutenu devant le jury compose de :**

|                    |            |                              |                  |
|--------------------|------------|------------------------------|------------------|
| <b>R. BOUKENOU</b> | <b>MCB</b> | <b>Université de Blida 1</b> | <b>Président</b> |
| <b>A. BEDIA</b>    | <b>MCB</b> | <b>Université de Blida 1</b> | <b>Encadreur</b> |
| <b>T. DOMAZ</b>    | <b>MAA</b> | <b>Université de Blida 1</b> | <b>Examineur</b> |

**Année universitaire : 2019 /2020**

# Remerciement

*En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

*Au terme de ce travail, je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Dr ASMA BEDIA pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je la remercie pour son suivi et pour le temps qu'elle a consacré et aussi pour les précieuses informations qu'elle m'a prodiguées avec intérêt et compréhension tout au long de ce travail.*

*Je tiens à remercier également les membres de jury pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail*

*Un grand merci à mon père et ma mère pour leurs soutiens aussi bien morale que financier et pour leurs sacrifices et aussi je remercie également mon frère et mes deux sœurs pour leurs encouragements tout au long de ma démarche. Je leur adresse toute ma gratitude du fond du cœur.*

*Finalement, je remercie tous mes chers ami(e)s et toutes les personnes qui d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique.*

# Dédicace

Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à Allah le tout puissant.

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissances et de remerciement :

A mes chers parents, qui m'ont aidé et m'encourager.

A mes chères sœurs Amel et Merieme, leurs maris et aussi leurs enfants.

A mon unique frère Mounir, sa femme et sa petite fille.

A toutes mes chers ami(e) s surtout : Omar-El Farouk, El-Hadi ,Chaima, Thanina  
,Maria.

# Sommaire

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| <i>Remerciement</i> .....          | 1 |
| <i>Dédicaces</i> .....             |   |
| <i>Sommaire</i> .....              |   |
| <i>Liste des figures</i> .....     |   |
| <i>Liste des tableaux</i> .....    |   |
| <i>Résumé</i> .....                |   |
| <i>Introduction générale</i> ..... | 1 |

## Chapitre I :

### Généralité sur les cellules solaires photovoltaïques

|  |    |
|--|----|
| <i>I.1 Introduction</i> .....  | 3  |
| <i>I.2 Energie Solaire</i> .....   | 3  |
| <i>I.2.1 Spectre solaire</i> .....   | 4  |
| <i>I.3 Cellule photovoltaïque</i> .....  | 5  |
| <i>I.3.1 Effet photovoltaïque</i> .....  | 5  |
| <i>I.3.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque</i> .....                                       | 6  |
| <i>I.3.3 Différentes caractéristiques d'une cellule photovoltaïque</i> .....                                     | 7  |
| <i>I.3.3.1 Courant de court-circuit (<math>I_{CC}</math> en A)</i> .....   | 7  |
| <i>I.3.3.2 Tension en circuit ouvert (<math>V_{co}</math> en V)</i> .....  | 7  |
| <i>I.3.3.3 Puissance maximale (<math>P_m</math> en Watt)</i> .....   | 8  |
| <i>I.3.3.4 Facteur de forme (<math>FF</math>) [%]</i> .....  | 8  |
| <i>I.3.3.5 Rendement de conversion <math>\eta</math> [%]</i> .....   | 8  |
| <i>I.3.3.6 La réponse spectrale <math>R_s</math></i> .....   | 8  |
| <i>I.3.3.7 Résistance série (<math>R_s</math>) et résistance de court-circuit (<math>R_{shunt}</math>)</i> ..... | 9  |
| <i>I.3.4 Le mécanisme de la recombinaison des porteurs</i> .....   | 9  |
| <i>I.3.4.1 Recombinaison en volume :</i> .....   | 10 |
| ➤ <i>Recombinaison Shockley Read Hall (SRH) :</i> .....  | 10 |
| ➤ <i>Recombinaison Auger:</i> .....  | 11 |
| ➤ <i>Recombinaison radiative :</i> .....   | 12 |
| <i>I.3.4.2 Recombinaison en surface :</i> .....  | 13 |

|                |   |           |
|----------------|---|-----------|
| <b>I.3.5</b>   | <b>Cellules solaire en couche mince.....</b>        | <b>13</b> |
| <b>I.3.5.1</b> | <b>Technique de dépôt des couches minces :.....</b> | <b>14</b> |
| <b>I.4</b>     | <b>Conclusion.....</b>                              | <b>15</b> |

## Chapitre II

### Celleule solaire à base de CZTSSe

|               |   |           |
|---------------|---|-----------|
| <b>II.1</b>   | <b>Introduction.....</b>  | <b>16</b> |
| <b>II.2</b>   | <b>Généralité.....</b>  | <b>16</b> |
| <b>II.3</b>   | <b>Propriétés de CZTSSe.....</b>                                  | <b>17</b> |
| <b>II.3.1</b> | <b>Structure cristalline.....</b>                                 | <b>18</b> |
| <b>II.3.2</b> | <b>Energie Bande de CZTSSe.....</b>                               | <b>18</b> |
| <b>II.3.3</b> | <b>Dopage et défaut de CZTSSe.....</b>                            | <b>19</b> |
| <b>II.4</b>   | <b>Composants d'une cellule solaire à base de CZT(S, Se).....</b> | <b>20</b> |
| <b>II.4.1</b> | <b>Substrat.....</b>  | <b>20</b> |
| <b>II.4.2</b> | <b>Contact arrière.....</b>                                       | <b>20</b> |
| <b>II.4.3</b> | <b>Couche absorbante.....</b>                                     | <b>21</b> |
| <b>II.4.4</b> | <b>Couche tampon.....</b>   | <b>21</b> |
| <b>II.4.5</b> | <b>Couche d'oxyde transparent conducteur (TCO).....</b>           | <b>21</b> |
| <b>II.4.6</b> | <b>Grilles métalliques.....</b>                                   | <b>22</b> |
| <b>II.4.7</b> | <b>Propriétés de la cellule solaire à base de CZT(S, Se).....</b> | <b>22</b> |
| <b>II.5</b>   | <b>Performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe.....</b>   | <b>23</b> |
| <b>II.6</b>   | <b>Conclusion.....</b>  | <b>24</b> |

## Chapitre III

### Présentation du logiciel et de la structure de la cellule solaire CZTSSe

|                |   |           |
|----------------|---|-----------|
| <b>III.1</b>   | <b>Introduction.....</b>  | <b>25</b> |
| <b>III.2</b>   | <b>Présentation du logiciel SCAPS.....</b>                            | <b>25</b> |
| <b>III.2.1</b> | <b>Utilisation et étapes de la simulation.....</b>                    | <b>26</b> |
| <b>III.2.2</b> | <b>Lancer SCAPS.....</b>  | <b>27</b> |
| <b>III.2.3</b> | <b>Définir le problème.....</b>                                       | <b>27</b> |
| <b>III.2.4</b> | <b>Définir le point de fonctionnement.....</b>                        | <b>30</b> |
| <b>III.2.5</b> | <b>Sélection des caractéristiques à simuler.....</b>                  | <b>30</b> |
| <b>III.2.6</b> | <b>Lancer le calcul.....</b>  | <b>30</b> |
| <b>III.2.7</b> | <b>Afficher les courbes simulées.....</b>                             | <b>30</b> |
| <b>III.3</b>   | <b>Présentation de la structure de la cellule solaire CZTSSe.....</b> | <b>31</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III.4 Paramètres de simulation de la cellule solaire CZTSSe .....</b> | <b>31</b> |
| <b>III.4.1 Paramètres du dispositif .....</b>                            | <b>31</b> |
| <b>III.4.2 Défauts .....</b>   | <b>33</b> |
| <b>Conclusion .....</b>  | <b>33</b> |

## Chapitre IV

### Résultats et discussion

|   |           |
|---|-----------|
| <b>IV.1 Introduction .....</b>  | <b>35</b> |
| <b>IV.2 Caractéristique électrique de la cellule solaire .....</b>                      | <b>35</b> |
| <b>IV.3 Effet de la couche CZTSSe sur les performances de la cellule solaire .....</b>  | <b>36</b> |
| <b>IV.3.1 Effet de l'épaisseur de la couche en CZTSSe .....</b>                         | <b>36</b> |
| <b>IV.3.2 Effet du dopage de la couche en CZTSSe .....</b>                              | <b>39</b> |
| <b>IV.4 Effet de la couche Cds sur les performances de la cellule solaire .....</b>     | <b>41</b> |
| <b>IV.4.1 Effet de l'épaisseur de la couche en CdS .....</b>                            | <b>41</b> |
| <b>IV.4.2 Effet du dopage de la couche en CdS .....</b>                                 | <b>43</b> |
| <b>IV.5 Effet de la couche en n-ZnO sur les performances de la cellule solaire.....</b> | <b>45</b> |
| <b>IV.5.1 Effet de l'épaisseur de la couche en n-ZnO .....</b>                          | <b>45</b> |
| <b>IV.5.2 Effet u dopage de la couche en n-ZnO.....</b>                                 | <b>47</b> |
| <b>IV.6 Effet de la température.....</b>  | <b>49</b> |
| <b>IV.7 L'effet du contact arrière sur les paramètres externes .....</b>                | <b>50</b> |
| <b>IV.8 Conclusion .....</b>  | <b>52</b> |
| <b>Conclusion Générale .....</b>  | <b>53</b> |

## *Liste des figures*

### *Chapitre I*

#### *Généralité sur les cellules solaires photovoltaïques*

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Figure I.1 Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique .....</i>                                  | <i>3</i>  |
| <i>Figure I.2 Schéma descriptif de l'incidence solaire sur terre .....</i>                                     | <i>4</i>  |
| <i>Figure I.3 Représentation du spectre solaire.....</i>   | <i>4</i>  |
| <i>Figure I.4 Représentation du principe d'effet photovoltaïque .....</i>                                      | <i>5</i>  |
| <i>Figure I.5 Représentation du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....</i>               | <i>6</i>  |
| <i>Figure I.6 Caractéristique <math>I=f(V)</math> et <math>P=f(V)</math> d'une cellule photovoltaïque.....</i> | <i>7</i>  |
| <i>Figure I.7 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.....</i>  | <i>9</i>  |
| <i>Figure I.8 Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison SRH .....</i>                              | <i>10</i> |
| <i>Figure I.9 Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison Auger.....</i>                             | <i>12</i> |
| <i>Figure I.10 Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison Radiative.....</i>                        | <i>12</i> |
| <i>Figure I.11 Techniques de dépôt des couches minces.....</i>   | <i>14</i> |

### *Chapitre II*

#### *Celleule solaire à base de CZTSSe*

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Figure II.1 Les familles de Semi-conducteurs dans le CZTSSe est issue.....</i>   | <i>17</i> |
| <i>Figure II.2 Structure cristalline du <math>Cu_2ZnSn(S, Se)_4</math>.....</i>   | <i>18</i> |
| <i>Figure II.3 Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition x qui vaut pour ce schéma.....</i>   | <i>19</i> |
| <i>Figure II.4 Structure de la cellule solaire à base de CZTSSe.....</i>  | <i>20</i> |
| <i>Figure II.5 Hétérojonction de la couche CZTSSe et la couche Cds, A présent hétérojonction) l'équilibre, B en polarisation.....</i> | <i>22</i> |

### Chapitre III

#### Présentation du logiciel et de la structure de la cellule solaire CZTSSe

|   |    |
|---|----|
| <i>Figure III.1</i> La fenêtre du panneau d'action SCAPS-1D.....                                | 27 |
| <i>Figure III.2</i> La fenêtre de la définition de la cellule solaire du logiciel SAPS-1D... .. | 28 |
| <i>Figure III.3</i> La fenêtre des propriétés des couches minces de la cellule solaire.....     | 28 |
| <i>Figure III.4</i> La fenêtre des propriétés des contacts .....                                | 29 |
| <i>Figure III.5</i> Panneau des bandes d'énergie.....   | 30 |
| <i>Figure III.6</i> Structure de la cellule solaire étudié .....                                | 31 |

### Chapitre IV

#### Résultats et discussion

|  |    |
|--|----|
| <i>Figure IV-1</i> (a) Caractéristique $J(V)$ et (b) La réponse spectrale de la cellule solaire à base de CZTSSe. ....   | 34 |
| <i>Figure IV-2</i> : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe ( $d_{CZTSSe}$ ) sur la caractéristique $J(V)$ ... ..                                  | 36 |
| <i>Figure IV-3</i> : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe ( $d_{CZTSSe}$ ) sur la caractéristique $P(V)$ .....                                   | 36 |
| <i>Figure IV-4</i> Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes : (a) $V_{co}$ , (b) $J_{cc}$ , (c) $FF$ et (c) $\eta$ ..... | 37 |
| <i>Figure IV-5</i> Influence du dopage $N_A$ de la couche d'absorbeur CZTSSe sur la caractéristique $J(V)$ .....   | 39 |
| <i>Figure IV-6</i> Influence du dopage $N_A$ de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes: (a) $V_{co}$ , (b) $J_{cc}$ , (d) $FF$ et (d) $\eta$ ..... | 39 |
| <i>Figure IV-7</i> Influence de l'épaisseur de la couche CdS sur la caractéristique $J(V)$ .....   | 41 |
| <i>Figure IV-8</i> Influence de l'épaisseur de la couche en CdS sur les paramètres externes : (a) $V_{co}$ , (b) $J_{cc}$ , (c) $FF$ et (d) $\eta$ .....             | 41 |



|   |           |
|---|-----------|
| <i>Figure IV. 9 Influence du dopage de la couche en CdS sur la caractéristique J(V).....</i>  | <i>43</i> |
| <i>Figure IV.10 : Influence du dopage de la couche en CdS sur les paramètres externes : (a) Vco, (b) Jcc, (c) η et (d) FF.....</i>                    | <i>43</i> |
| <i>FigureIV-11 Influence de l'épaisseur de la couche n-ZnO sur la caractéristique J(V).....</i>   | <i>45</i> |
| <i>Figure IV-12 Influence de l'épaisseur de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes :(a) Vco, (b) Jcc , (c) FF et (d) η .....</i>              | <i>45</i> |
| <i>Figure IV. 13: Influence du dopage <math>N_D</math> de la couche en n-ZnO sur la caractéristique J(V) .....</i>                                    | <i>47</i> |
| <i>Figure IV.14 : Influence du dopage <math>N_D</math> de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes : (a) Vco, (b) Jcc, (c) η et (d) FF.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Figure IV.15. Effet de la température sur les caractéristiques J(V).....</i>   | <i>48</i> |
| <i>Figure IV-16 Effet de la température sur les paramètres externes :(a) Vco, (b) Jcc , (c) FF et (d) η .....</i>                                     | <i>49</i> |
| <i>Figure IV.17 :Effet du travail du sortie de contacte arrière sur les paramètres externe : (a) Vco, (b) Jcc,(c) FF et (d) η.....</i>                | <i>51</i> |

## *Liste des tableaux*

### *Chapitre II*

#### *Celleule solaire à base de CZTSSe*

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Tableau II .1.Prix et abondance des éléments des matériaux CZTS et CIGS au sein de la croûte terrestre.....</i> | <i>16</i> |
|--|-----------|

### *Chapitre III*

#### *Présentation du logiciel et de la structure de la cellule solaire CZTSSe*

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Tableau III.1 : Les paramètres électriques des contacts utilisés dans la simulation .....</i> | <i>33</i> |
| <i>Tableau III.2.Paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation.....</i>        | <i>33</i> |
| <i>Tableau III.3 : Paramètres de la densité de défauts des matériaux.....</i>                    | <i>34</i> |

### *Chapitre IV*

#### *Résultats et discussion*

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Tableau IV.1 – Paramètres électriques de la cellule solaire à base de CZTSSe simulée et de la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport .....</i> | <i>34</i> |
| <i>Tableau IV.2 : Paramètres optimum ayant donné <math>\eta=14.59</math> %.....</i>   | <i>48</i> |

## *Liste –des-symboles*

| <i>Symbole</i>                           | <i>Signification</i>   | <i>Unité</i>                               |
|--|--|--|
| <i>AM</i>                                | <i>Masse d'air</i>   | <i>Watt.m<sup>-2</sup></i>                 |
| <i>E</i>                                 | <i>Energie des photons</i>   | <i>J</i>                                   |
| <i>h</i>                                 | <i>Constante de Planck [6.626.10<sup>-34</sup>]</i>                              | <i>J.s</i>                                 |
| <i>C</i>                                 | <i>Vitesse du photon dans le vide [3.10<sup>8</sup>]</i>                         | <i>m.s<sup>-1</sup></i>                    |
| <i>ν</i>                                 | <i>Fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon</i>                  | <i>Hz</i>                                  |
| <i>λ</i>                                 | <i>Longueur d'onde électromagnétique associée au photon</i>                      | <i>m</i>                                   |
| <i>α</i>                                 | <i>Coefficient d'absorption</i>  | <i>cm<sup>-1</sup></i>                     |
| <i>I</i>                                 | <i>Courant de la cellule</i>   | <i>A</i>                                   |
| <i>I<sub>cc</sub></i>                    | <i>Courant de court-circuit</i>  | <i>A</i>                                   |
| <i>J<sub>cc</sub></i>                    | <i>Densité du courant de court circuit</i>                                       | <i>mA/cm<sup>-2</sup></i>                  |
| <i>I<sub>ph</sub></i>                    | <i>Photo-courant</i>   | <i>A</i>                                   |
| <i>I<sub>s</sub></i>                     | <i>Courant de saturation</i>   | <i>A</i>                                   |
| <i>I<sub>max</sub> (I<sub>mpp</sub>)</i> | <i>Courant maximale</i>  | <i>A</i>                                   |
| <i>V<sub>co</sub></i>                    | <i>Tension de circuit ouvert</i>   | <i>V</i>                                   |
| <i>V<sub>max</sub> (V<sub>mpp</sub>)</i> | <i>Tension maximale</i>  | <i>V</i>                                   |
| <i>P<sub>inc</sub></i>                   | <i>Puissance incidente</i>   | <i>Watt</i>                                |
| <i>P<sub>m</sub></i>                     | <i>Puissance maximale</i>  | <i>Watt</i>                                |
| <i>K<sub>B</sub></i>                     | <i>Constante de Boltzmann [1.38.10<sup>-23</sup>]</i>                            | <i>m2.Kg. s<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup></i> |
| <i>q</i>                                 | <i>Charge d'électron [ 1.602.10<sup>-19</sup>]</i>                               | <i>C</i>                                   |
| <i>T</i>                                 | <i>Température</i>   | <i>K</i>                                   |
| <i>R<sub>s</sub></i>                     | <i>Résistance série</i>  | <i>Ω</i>                                   |
| <i>R<sub>sh</sub></i>                    | <i>Résistance parallèle</i>  | <i>Ω</i>                                   |
| <i>η</i>                                 | <i>Rendement</i>   | <i>%</i>                                   |
| <i>FF</i>                                | <i>Facteur de forme</i>  | <i>%</i>                                   |
| <i>RS</i>                                | <i>Réponse spectrale</i>   | <i>%</i>                                   |
| <i>N<sub>A</sub>, N<sub>D</sub></i>      | <i>Concentration des atomes accepteurs et des atomes donneurs respectivement</i> | <i>cm<sup>-3</sup></i>                     |
| <i>n, p</i>                              | <i>Concentration des électrons et des trous respectivement</i>                   | <i>cm<sup>-3</sup></i><br><i>eV</i>        |

|                |   |                        |
|----------------|---|------------------------|
| $E_t$          | <i>Energie du niveau proche de la bande interdite</i>           | <i>eV</i>              |
| $E_{fi}$       | <i>Le niveau de fermi intrinsèque</i>                           | <i>cm<sup>-3</sup></i> |
| $An(\Delta p)$ | <i>la densité d'électrons (de trous)</i>                        | <i>cm<sup>-3</sup></i> |
| $n_i$          | <i>Concentration intrinsèque</i>                                | <i>cm<sup>-3</sup></i> |
| $N_c$          | <i>La densité d'états équivalente dans la BV, ramenée en Ev</i> | <i>cm<sup>-3</sup></i> |
| $N_D$          | <i>La densité d'états équivalente dans la BV, ramenée en Ev</i> | <i>nm</i>              |
| $C$            | <i>Paramètre de maille</i>                                      |                        |

### *Nomo-cloture*

|               | <i>Signification</i>  |
|---------------|---|
| <i>PV</i>     | <b>Photovoltaïque</b>   |
| <i>Eg</i>     | <b>L'énergie de bande interdite en eV</b>   |
| <i>CZTS</i>   | <b>Cuivre, Zinc, Étain, Soufre(Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>)</b>                 |
| <i>CZTSe</i>  | <b>Cuivre, Zinc, Etain, Sélénium</b>  |
| <i>CZTSSe</i> | <b>Cuivre, Zinc, Etain, Soufre, Sélénium (Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>)</b> |
| <i>CdS</i>    | <b>Sulfure de Cadmium</b>   |
| <i>CIGS</i>   | <b>Di-sélénium de galium d'indium de cuivre (Cu (In, Ga)Se<sub>2</sub>)</b>         |
| <i>CdTe</i>   | <b>Tellure de Cadmium</b>   |
| <i>GaAs</i>   | <b>Arséniure de Gallium</b>   |
| <i>ZnO</i>    | <b>Oxyde de Zinc</b>  |
| <i>a-Si</i>   | <b>Silicium amorphe</b>   |
| <i>CVD</i>    | <b>Chemical VaporDeposition</b>   |
| <i>PVD</i>    | <b>PysicalVaporDeposition</b>   |
| <i>ITO</i>    | <b>Indium Tin Oxide</b>   |
| <i>TCO</i>    | <b>Transparent Conducting Oxide</b>   |
| <i>Mo</i>     | <b>Molybdénium</b>  |
| <i>Ni</i>     | <b>Nickel</b>   |
| <i>AM 1.5</i> | <b>Spectre de la lumière solaire</b>  |
| <i>IBM</i>    | <b>International Business Machines</b>  |
| <i>SRH</i>    | <b>Shockley-Read-Hall</b>   |

## ملخص

في السياق العام للاستخدام المتنوع للموارد الطبيعية، الرجوع إلى الطاقات المتجددة و بشكل خاص الطاقة الشمسية الكهروضوئية أصبحوا قيذا تطوير أجيال الخلايا الشمسية أصبح مهم جدا . و لهذا قمنا بهذا العمل و المتمثل في محاكاة الخلايا الشمسية ذات الأفلام الرقيقة القائمة على CZTSSe. نهتم في هذا العمل بدراسة تأثير سمك و الشوائب المضافة للطبقات المختلفة المشكلة لهذه الخلية و كذلك تأثير درجة الحرارة و عمل الإخراج على كثافة تيار الدارة القصيرة و جهد الدارة المفتوحة, معامل الشك و المرود الكهربائي للنموذجية Mo | CZTSSe | CdS | ZnO | ZnO:Al | Ni/Al. الهدف من هذه الدراسة هو تحسين المعلمات ( السمك، الشوائب و درجة الحرارة ) من اجل تحقيق أفضل مرود تحويل كهربائي ممكن. في هذا العمل استعملنا برنامج سكايس للمحاكاة.

الكلمات المفتاحية: خلية شمسية، كهروضوئي، طبقات رقيقة، CZTSSe، محاكاة، سكايس.

## Résumé

Dans le contexte global de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort donc le développement des générations des cellules photovoltaïques devient trop nécessaire. C'est pour cela on a réalisé ce travail qui est sur la simulation d'une cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe. On est intéressé dans ce travail à étudier l'effet d'épaisseur et du dopage des différentes couches constituant cette cellule solaire et aussi l'effet de la température et du travail de sortie sur : la densité du courant de court-circuit  $J_{SC}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$ , le facteur de forme FF et le rendement électrique  $\eta$  de la structure typique Mo | CZTSSe | CdS | ZnO | ZnO:Al | Ni/Al. Le but de cette étude est d'optimiser les meilleurs paramètres (dopage, épaisseur, température) afin d'aboutir au meilleur rendement de conversion photovoltaïque possible. Dans ce travail on a utilisé le logiciel SCAPS pour la simulation.

**Mots Clés : Cellule solaire, photovoltaïque, couches minces, CZTSSe, simulation, SCAPS.**

## Abstract:

In the global context of the use of natural resources, the use of renewable energies in particular photovoltaic solar energy is getting stronger and stronger, so the development of photovoltaic cells generations become too necessary. That's why we did this work which is on the simulation, of a thin layer solar cell based on CZTSSe. We are interested in this work on the study effect of thickness and doping of the different layers constituting this solar cell and also the effect of the temperature and the output workfunction on: the short circuit-current density  $J_{sc}$ , the open circuit voltage  $V_{oc}$ , Form factor FF and the efficiency  $\eta$  of the typical structure Mo | CZTSSe | CdS | ZnO | ZnO:Al | Ni/Al. The aim of this study is to optimize the best parameters (doping, thickness, temperature..) in order to achieve the best possible photovoltaic connection efficiency. In this work we used the SCAPS software for the simulation.

**Key words: Solar cell, Photovoltaic, Thin layer, CZTSSe, Simulation, SCAPS**

# **Introduction Générale**

Au rythme de consommation actuelle, l'épuisement des énergies fossiles n'est qu'une question de temps. Cela rend la nécessité de développer d'autres sources d'énergies, afin de substituer les énergies conventionnelles. Les énergies renouvelables désignent un ensemble de moyens de produire à partir des sources et des ressources théoriquement illimités comme : l'eau des rivières, le vent, les végétaux et le soleil. Il existe plusieurs types d'énergie alternative telle que l'énergie solaire photovoltaïque qui est devenue un thème au centre de l'actualité depuis la prise de conscience mondiale du réchauffement de la planète par le gaz à effet de serre. Ce type a la propriété souhaitable d'être essentiellement illimité et de n'être ni polluant ni dangereux. A partir de ce type d'énergie on peut produire de l'énergie électrique par la conversion directe du rayonnement solaire à l'aide des dispositifs appelé « cellules solaires photovoltaïques ».

Actuellement plusieurs filières et technologies photovoltaïques existe dans le marché, Sachant bien que la technologie du silicium cristallin qui en occupe la plus grosse place. A partir des années 1980 [1], plusieurs recherches sont fait sur cette technologies avec un objectif prioritaire de réduction du coût de fabrication et d'atteindre un rendement élevé. Diminuer la quantité de matériaux semi-conducteurs entrant dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie est l'un des solutions proposés. Ceci a par conséquent conduit à l'émergence des nouvelles filières technologiques, dites de deuxièmes et troisièmes générations basées sur l'utilisation des couches minces, les plus connues sont à base de silicium amorphe, CdTe, CIGS, GaAs, etc.

Mais malheureusement la majorité de ces dernières sont composés des éléments coûteux et rares (par exemple In, Ga, Te) et toxiques (par exemple Cd). D'où, la nécessité d'explorer de nouveaux matériaux absorbeurs solaires constitués d'éléments respectueux de l'environnement, moins cher et abondants sur la crotte terrestre.

Les travaux de recherche de plus en plus nombreux sont menés sur l'étude d'autres structures et matériaux nouveaux tel que l'utilisation de Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Sélénium  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe) est le remplacement le plus approprié. Les métaux composant le CZTSSe sont entre 25 et 400 fois moins chers que l'indium et le gallium. L'abondance et les prix peu élevés des métaux cuivre, zinc, étain constituant le CZTSSe en font un matériau très intéressant pour la conversion photovoltaïque. Les derniers records avec les absorbeurs CZTSSe atteignent 12.6% [2], valeurs encourageante mais encore insuffisante pour envisager un développement industriel.

## Introduction Générale

L'objectif de ce travail est d'améliorer les performances de la cellule solaire CZTSSe. Ce travail se fera avec des outils de simulation qui permettent d'étudier les différents paramètres influant sur le rendement de la cellule solaire à base de CZTSSe. La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SCAPS.

Pour mener à bien ce travail nous l'avons structuré comme suit:

- Le premier chapitre est consacré aux données bibliographiques générales des cellules photovoltaïques ;
- Le deuxième chapitre présente un état d'art des cellules solaires à base de CZTSSe ;
- Le troisième chapitre est entièrement consacré à la présentation du logiciel de simulation SCAPS et la structure de la cellule solaire étudiée ;
- Le quatrième chapitre traite les résultats de la simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de CZTSSe et leurs interprétations.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui met l'accent sur les principaux résultats obtenus.



**Chapitre I :**  
**Généralité sur les cellules  
solaires photovoltaïques**

## I.1 Introduction

L'énergie solaire est une ressource considérée comme inépuisable à l'échelle humaine. La conversion de cette énergie en énergie électrique se fait à l'aide des dispositifs électronique appelé « *Cellules Photovoltaïques* ».

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les notions fondamentales indispensables dans le domaine photovoltaïques pour entamer le sujet de recherche.

## I.2 Energie Solaire

L'énergie solaire est l'origine de la formation des réserves d'énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) et des flux d'énergie renouvelable (bois, vent, énergie hydraulique). La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte (Figure I.1).

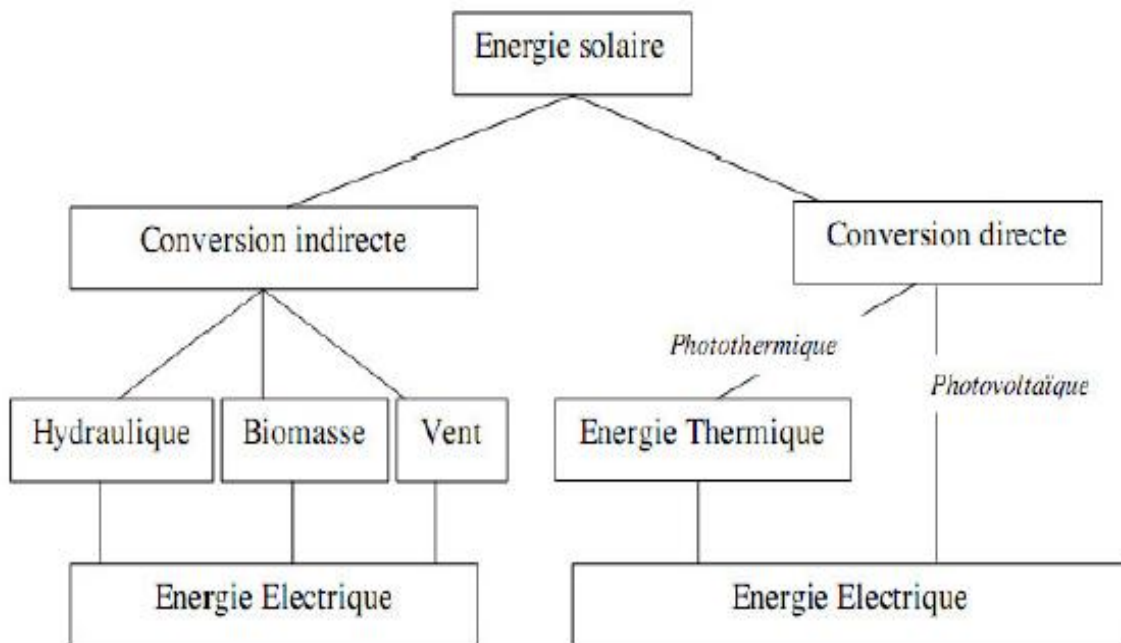


Figure I.1. Conversion de l'énergie l'énergie solaire en énergie électrique [3]

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Une moyenne de 1350 watts atteint chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre (pour une distance moyenne Terre-Soleil de 150 Millions de km), c'est ce que l'on appelle constante solaire hors atmosphère égale à  $1350\text{W}/\text{m}^2$  (figure I.2) [4].

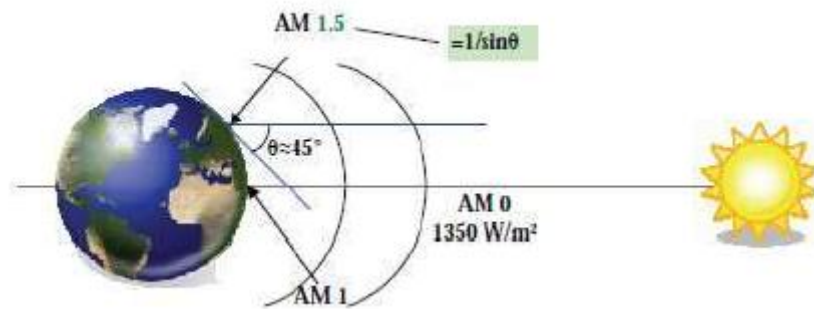


Figure I.2. Schéma descriptif de l'incidence solaire sur terre[5].

La part d'énergie reçue sur la surface de la terre dépend de l'épaisseur de l'atmosphère à traverser. Celle-ci est caractérisée par le nombre de masse d'air AM défini par :

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

### 1.2.1 Spectre solaire

Le soleil émet un rayonnement qui est décomposé en spectre électromagnétique. Il est en effet composé de couleurs différentes, caractérisées par leur longueur d'onde. La fréquence de la lumière détermine sa couleur [6].

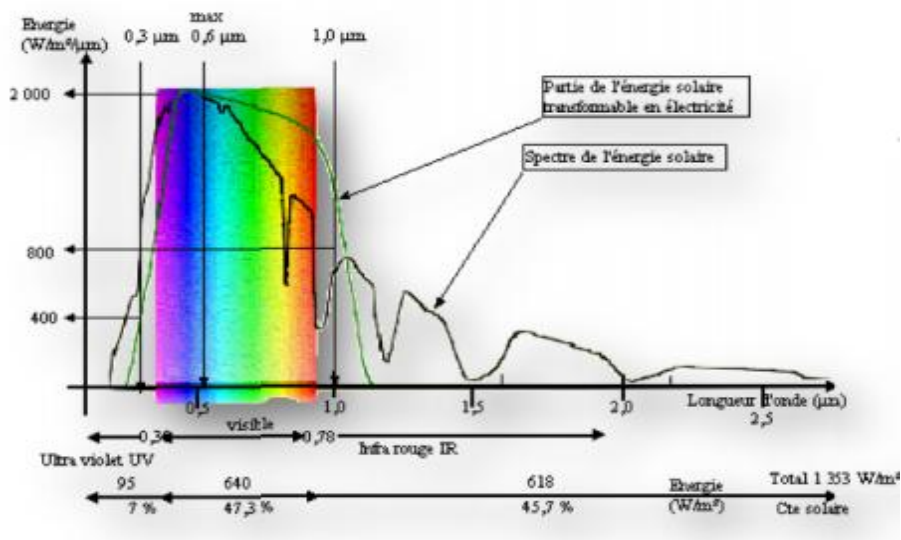


Figure I.3. Représentation du spectre solaire [7].

Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur fréquence (longueur d'onde) par la relation suivante :

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I. 2})$$

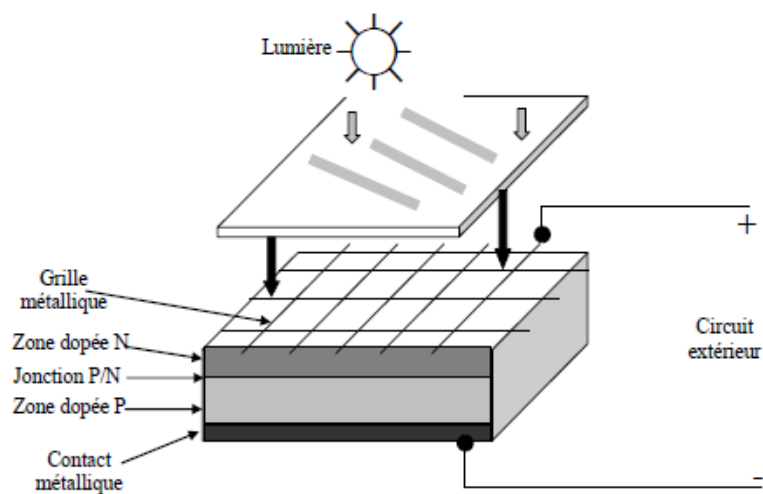
Une courbe standard de la répartition spectrale du rayonnement solaire extraterrestre, compilée selon les données recueillies par les satellites [7]. Sa distribution en énergie est répartie comme il est indiqué sur la figure I.3.

### **I.3 Cellule photovoltaïque**

La cellule photovoltaïque (PV) ou cellule solaire, est une photodiode à jonction PN de grande surface qui génère un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire.

#### **I.3.1 Effet photovoltaïque**

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique qui mise en œuvre dans les cellules photovoltaïques pour produire de l'électricité à partir du rayonnement solaire. Lorsque les photons issus du soleil frappent la cellule solaire, certains sont réfléchis et d'autres sont transmis ou absorbés, seuls les photons absorbés participent à cet effet donc la cellule solaire doit être constituée d'au moins d'un matériau susceptible d'absorber les photons qui composent le spectre lumineux [8]. La structure de la cellule solaire est illustrée dans la figure I.4. Elle montre un schéma simplifié d'une cellule solaire typique car l'architecture des dispositifs photovoltaïques modernes se révèle particulièrement complexe.



**Figure I.4. Représentation du principe d'effet Photovoltaïque [9]**

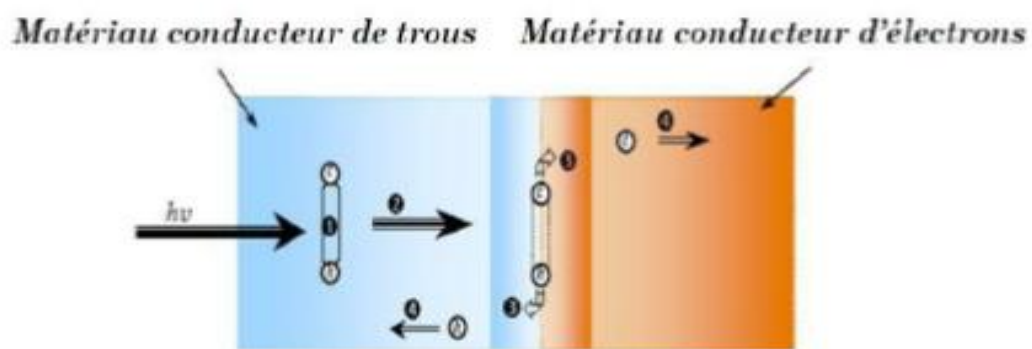
Le recours à l'énergie photovoltaïque est devenu alors une évidence et des efforts considérables pour le développement de cette énergie ont été consentis depuis quelques années. Sur le long terme, on estime que l'électricité solaire pourrait contribuer de façon significative à la consommation totale d'énergie. Le photovoltaïque pourrait produire assez d'énergie pour fournir de l'électricité plusieurs personnes dans le monde. La majorité d'entre eux se situe dans des zones isolées, dépourvues de tout accès au réseau électrique.

### ***1.3.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque***

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, comme le montre la figure (I.5) est expliquée selon les étapes suivantes:

1. Absorption des photons : les grains de lumière pénètrent très légèrement dans le semi-conducteur ;
2. Le déplacement des porteurs de charge : le déplacement des électrons vers la zone n et des trous vers la zone p sous l'effet d'un champ électrique crée par la jonction P-N ;
3. La séparation des porteurs de charge : qui se traduit par l'apparition d'un champ électrique et par conséquent, il apparaît une différence de potentiel entre la zone N et la zone P ;
4. Transport et collection des charges vers les électrodes ;

- Si on connecte la jonction à une résistance de charge on obtient un courant électrique et le dispositif permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique.



**Figure I.5. Représentation du principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque[10]**

### 1.3.3 Différentes caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Lorsqu'une cellule PV est sous illumination, des paires électrons-trous se créent et forment ainsi le courant photo générés  $I_{ph}$ . La caractéristique  $I(V)$  de la cellule PV est représenté sur la figure (I.6) qui montre la variation du courant en fonction de la tension (I-V) pour une cellule PV typique.

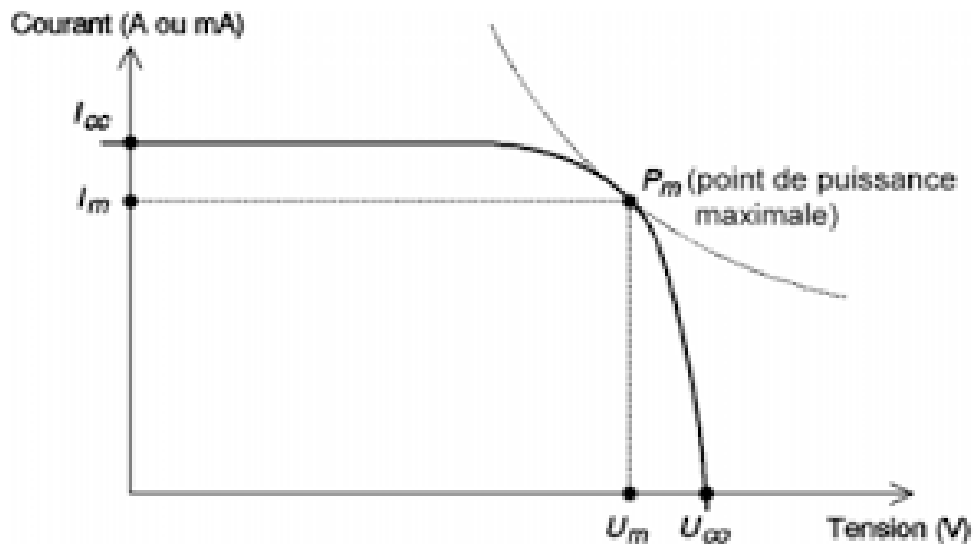


Figure I.6. Caractéristique  $I=f(V)$  et  $P=f(V)$  d'une cellule solaire [10]

#### 1.3.3.1 Courant de court-circuit ( $I_{CC}$ en A)

Le courant de court-circuit est le courant débuté par la cellule sous éclairément en court -circuitant la sortie. C'est-à-dire que :  $I_{CC} = I(V=0)$ . Pour une cellule solaire idéale le courant de court-circuit est égal au courant photovoltaïque  $I_{ph}$ .

#### 1.3.3.2 Tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ en V)

La tension en circuit ouvert est la tension maximale que peut générer la cellule. Celle-ci se mesure lorsque le courant est nul. Pour une cellule solaire idéale la tension de circuit ouvert est donnée par :

$$V_{co} = \frac{nk_B T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (I.3)$$

Avec :  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $q$  est la charge électrique,  $T$  est la température absolue,  $n$  est le facteur d'idéalité et  $I_s$  est le courant de saturation.

### **1.3.3.3 Puissance maximale ( $P_m$ en Watt)**

La puissance débitée par une cellule PV est maximum quand le produit  $V.I$  est maximum. C'est la surface du plus grand rectangle de côté  $V_m$  et  $I_m$  qu'on peut inscrire sous la courbe  $I(V)$ . La relation de la puissance maximum est donnée par

$$P_m = I_m \times V_m \quad (I.4)$$

### **1.3.3.4 Facteur de forme ( $FF$ ) [%]**

Le facteur de forme permet de qualifier la qualité de la cellule PV. C'est le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule sur le produit de  $V_{co} \times I_{cc}$ . Ce rapport doit avoir une valeur la plus proche possible de 1 :

$$FF = \frac{I_m \times V_m}{V_{co} \times I_{cc}} = \frac{P_m}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (I.5)$$

### **1.3.3.5 Rendement de conversion $\eta$ [%]**

Le rendement de conversion c'est le paramètre le plus important puisqu'il permet d'évaluer les performances de la cellule PV. C'est le rapport entre la puissance générée par la cellule ( $P_m$ ) et la puissance incidente ( $P_{in}$ ) du rayonnement lumineux éclairant la cellule. Il est défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} \quad (I.6)$$

### **1.3.3.6 La réponse spectrale $R_s$**

La réponse spectrale d'une cellule PV est le rapport entre le courant de court-circuit généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. Elle est donnée par la relation suivante:

$$R_s(\lambda) = \frac{I_{cc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \quad (I.7)$$

### 1.3.3.7 Résistance série ( $R_s$ ) et résistance de court-circuit ( $R_{shunt}$ )

Une cellule PV n'est jamais parfaite. Pour bien traduire le comportement d'une cellule PV, deux résistances sont ajoutées sur le schéma équivalent (Figure I.7).

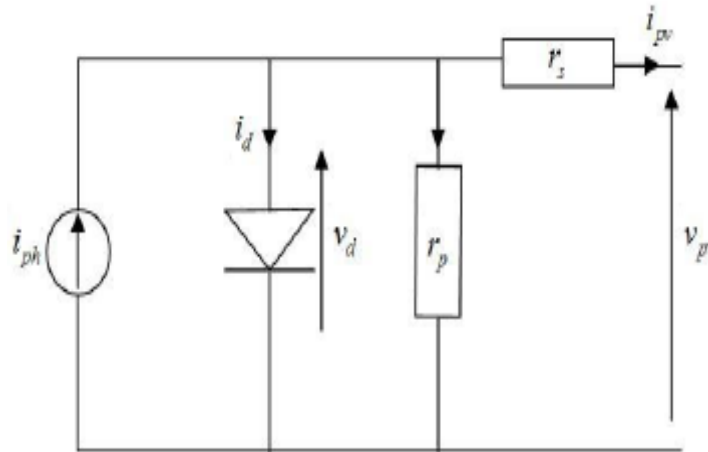


Figure I.7. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque [9]

La première est la résistance série ( $R_s$ ) qui traduit la résistance aux interfaces, notamment au contact avant et arrière. Cette résistance doit donc être la plus faible possible.

La seconde est la résistance de court-circuit  $R_{shunt}$  qui s'établit en parallèle de la diode et du générateur de courant. Elle traduit les phénomènes de court-circuit au travers de la cellule. Cette résistance doit donc être la plus grande possible. Ces deux résistances affectent notamment le facteur de forme.

### 1.3.4 Le mécanisme de la recombinaison des porteurs

La recombinaison est un mécanisme conduisant à la perte de paires électron-trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons.

Expérimentalement, elle correspond à une durée de vie des porteurs minoritaires capable d'être mesurée. Celle-ci correspond au temps moyen au bout duquel une paire électron-trou générée se recombine. La valeur de ce paramètre peut être déterminée, à partir du taux de recombinaison par la relation (I.8)

$$\tau = \frac{\Delta n (\Delta p)}{U} \quad (\text{I.8})$$

Où  $\Delta n(\Delta p)$  est la densité d'électrons (de trous) en excès.



D'une façon très générale, on distingue deux types de recombinaisons dans un semi-conducteur [11]:

- La recombinaison dite directe-bande à bande où un électron de la bande de conduction franchit la bande interdite vers un état inoccupé de la bande de valence ;
- La recombinaison indirecte où l'électron de la bande de conduction transite par un niveau profond dans la bande interdite avant de se recombiner avec un trou de la bande de valence.

Ces types de recombinaisons se manifestent selon plusieurs mécanismes :

### I.3.4.1 Recombinaison en volume :

#### ➤ Recombinaison Shockley Read Hall (SRH) :

Les recombinaisons SRH se font par l'intermédiaire des niveaux d'énergie des défauts situés dans la bande interdite. La théorie élaborée par Shockley, Read et Hall [12,13] décrit les phénomènes d'émission et de capture des charges. Le processus de recombinaison SRH est représenté sur la figure (I-8).

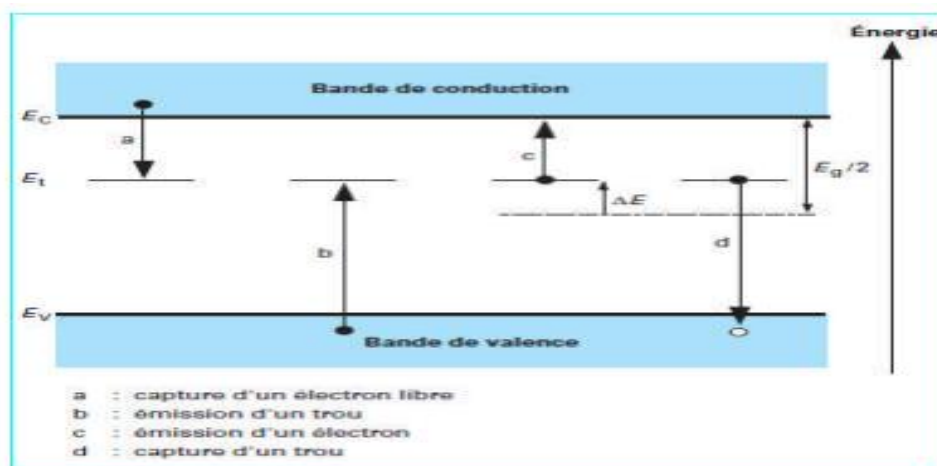


Figure I.8. Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison SRH [14]

La présence inévitable des impuretés et l'imperfection cristallines dans les semi-conducteurs cause l'apparition d'états électroniques permis dans le gap. Ces défauts peuvent jouer le rôle de pièges à électron (trous) qui piègent momentanément les électrons (les trous) avant de les renvoyer vers la bande de conduction (la bande de valence) ce qui influence la conductivité du semi-conducteur (figure I.8). Ils peuvent aussi jouer le rôle de centre de recombinaison des paires électrons-trous par la capture d'un électron de la bande de la conduction et d'un trou de la bande de valence [15].

Le taux de la recombinaison Shockley Read Hall est donné par l'expression suivante [16] :

$$R_{SRH} = \frac{P_n - n_i^2}{\tau_n (p + p_1) + \tau_p (n + n_1)} \quad (I.9)$$

Où  $n_i$  correspond à la concentration intrinsèque,  $n$  et  $p$  représentent les concentrations des électrons et des trous libres, et  $n_1$  et  $p_1$ , représentent les termes d'émission et sont donnés par:

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_{Fi}}{k_B \cdot T}\right) \text{ et } p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_{Fi} - E_t}{k_B \cdot T}\right) \quad (I.10)$$

Tels que  $E_t$  représente l'énergie du niveau piège proche du milieu de la bande interdite,  $E_{Fi}$  le niveau de Fermi intrinsèque et  $\tau_n$  et  $\tau_p$  sont les durées de vie des électrons et des trous. Les durées de vie limites sont inversement proportionnelles à la concentration des centres de recombinaison et à leur section de capture vis-à-vis des trous d'une part, des électrons d'autre part.

Si plusieurs types de centres contribuent aux recombinaisons, ce qui est fréquemment le cas, le taux de recombinaison est donné par une somme de termes de la forme de l'équation (I.11).

$$R_{SRH} = \sum_i R_{SRH_i} \quad (I.11)$$

Chaque  $i$  étant un piège avec un niveau d'énergie  $E_{i,t}$  dans la bande interdite.

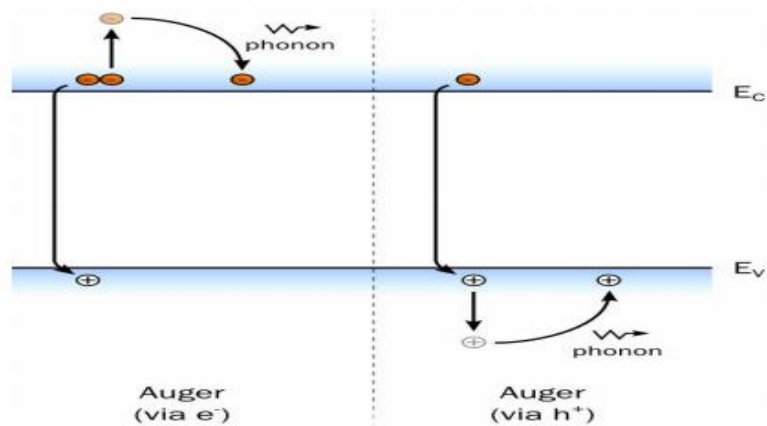
➤ **Recombinaison Auger:**

C'est le mécanisme qui intervient lors d'une forte concentration de porteur libre, comme dans les semi-conducteurs à gap indirect [14]. Lors de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence, l'énergie excédentaire est transférée sous forme d'énergie cinétique à un autre porteur libre (électron ou trou). Le taux de recombinaison  $R_{Aug}$  se calcule à l'aide de la relation suivante [12] :

$$R_{Aug} = (C_n n + C_p p)(np - n_i^2) \quad (I.12)$$

Avec  $C_n$  et  $C_p$  sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous exprimé en  $(\text{cm}^6/\text{s})$

Le processus de recombinaison Auger est représenté sur la figure (I.9).



**Figure I.9. Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison Auger [14]**

➤ **Recombinaison radiative :**

Une recombinaison radiative, bande à bande, correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence avec l'émission d'un photon. Le taux de recombinaison radiative  $R_{rad}$  est proportionnel aux concentrations des deux types de porteurs :

$$R_{rad} = \beta_r (pn - n_{ie}^2) \quad (I.13)$$

Avec  $\beta_r$  est le coefficient de la recombinaison radiative

Le processus de recombinaison radiative est représenté sur la figure (I.10).



**Figure I.10. Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison Radiative [14]**

Le mécanisme de recombinaison radiative est un processus dominant dans les semi-conducteurs à gap direct comme le GaAs. Pour le silicium à gap indirect, ce mécanisme est relativement rare du fait que cette transition ne peut avoir lieu qu'avec l'assistance d'un photon.

### **1.3.4.2 Recombinaison en surface :**

La surface d'un semi-conducteur est un lieu où les recombinaisons sont particulièrement nombreuses, en raison des liaisons non satisfaites des atomes de surface et autre défauts caractéristiques à température (T=300°K). Le taux de recombinaison en surface est donné par l'expression suivante :

$$R_{Surf} = \frac{p_s n_s - n_i^2}{\tau_p^{eff} [p_s + n_{ie} \exp(\frac{E_t - E_i}{k_B T})] + \tau_n^{eff} [n_s + n_{ie} \exp(\frac{E_i - E_t}{k_B T})]} \quad (I.14)$$

Avec :

$E_t$  : Le niveau du défaut      et       $E_i$  : Le niveau intrinsèque

$n_s, p_s$  : Concentration à la surface des électrons et des trous respectivement ;

$\tau_n, \tau_p$  : Vitesse de recombinaison des électrons et des trous à la surface respectivement ;

### **1.3.5 Cellules solaire en couche mince**

C'est la deuxième génération des cellules solaires qui repose sur la déposition de matériaux semi-conducteurs en fine couche « *Thin Film* ». C'est à dire qu'on ne dépose que la quantité de matériau photosensible efficace pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (de quelques "nm" à quelques "µm" d'épaisseur). L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile et peu coûteuse).

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince. En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elle est formée. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et

d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente. [4]

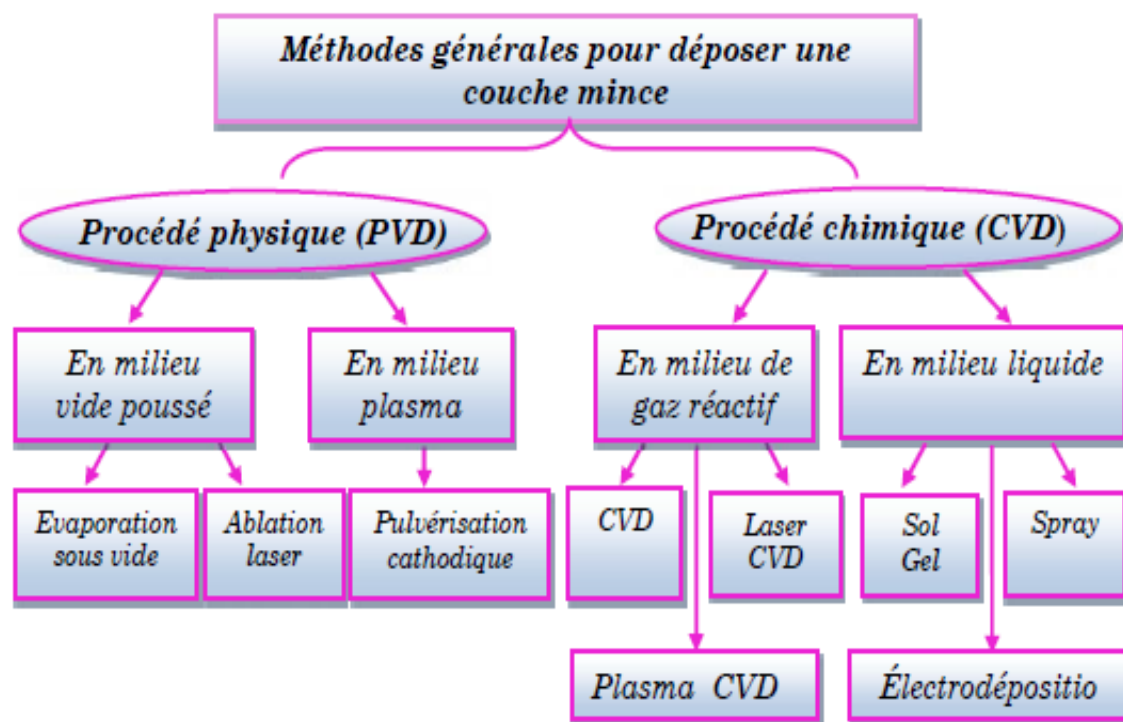
Parmi les technologies en couches minces qui sont exploitées industriellement (production de masse), on distingue : CdTe(Telluride de cadmium), CIS / CIGS (Diséléniure de cuivre et d'indium/ Gallium), Silicium en couche mince (silicium amorphe  $\alpha$ -Si) et actuellement le CZTSSe (Le cuivre, le zinc, l'étain, le soufre, Sélénium).

### **1.3.5.1 Technique de dépôt des couches minces :**

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces qui sont réparties en deux catégories :

- Les méthodes physiques.
- Les méthodes chimiques.

La figure I.11 représente l'intégralité de ces méthodes d'élaboration.



**Figure I.11. Techniques de dépôt des couches minces [10]**

## **I.4 Conclusion**

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les bases fondamentales à la compréhension de la cellule photovoltaïque. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous avons ensuite expliqué le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques principales après nous avons parlé de l'une des technologies des cellules solaires qui est les cellules solaires de la 2eme génération dite les couches minces.

## **Chapitre II**

# **Cellule solaire à base de CZTSSe**

## **II.1 Introduction**

Aujourd'hui les modules à couches minces disponibles, dans le commerce souffrent d'une faible efficacité comme a-Si, la pénurie de matières premières, comme Te dans le cas de CdTe, et In dans le cas de la technologie CIGS ou matériaux toxicité comme Cd dans la technologie CdTe. Dans ce contexte les chercheurs pensant à utiliser un nouveau matériau, c'est le CZTSSe.

Dans ce chapitre nous donnerons une aperçu sur le CZTS en générale après on nous allons parler du CZTSSe.

## **II.2 Généralité**

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. C'est un chalcogénure métallique composé des éléments métalliques cuivre(Cu), zinc (Zn) et étain (Sn). Ces éléments sont largement présents dans la croûte terrestre notamment en comparaison aux composés indium et gallium qui forment le CIGS .Le tableau suivant(II .1 )représente le prix et l'abondance des éléments des matériaux CZTS et CIGS au sein de la croûte terrestre.

| Eléments | Prix (\$) | Abondance (ppb) |
|----------|-----------|-----------------|
| Cu       | 9         | 68000           |
| Zn       | 2         | 79000           |
| In       | 670       | 160             |
| Ga       | 800       | 19000           |
| Sn       | 27        | 2200            |

**Tableau II .1 Prix et abondance des éléments des matériaux CZTS et CIGS au sein de la croûte terrestre [17].**

D'après ce tableau on remarque que les métaux composant le CZTS sont entre 25 et 400 fois moins chers que l'indium et le gallium. Le CZTS est un matériau SC à gap direct pour lequel les chercheurs ont porté un intérêt croissant ces dernières années en vue de son intégration dans des dispositifs PV en couche mince.



L'absence possible en indium dans les prochaines années qui pourrait bloquer le développement de la filière CIGS. C'est pour cela depuis quelques années, de plus en plus de laboratoires travaillent sur le nouveau matériau CZTSSe du fait de l'augmentation rapide des rendements de conversion photovoltaïque des cellules solaires à base de CZT(S,Se). De plus, ce matériau possède de nombreux avantages :

- ✓ Un matériau à gap direct compris entre 1.0 eV et 1.5 eV [18] et avec un coefficient d'absorption  $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [19];
- ✓ Les productions de zinc et d'étain sont respectivement 200 et 500 fois supérieures à celle de l'indium [20] ;
- ✓ Un matériau non polluant (non toxique), peu coûteux et ses éléments sont abondants sur la terre ;
- ✓ C'est un semi-conducteur de type p, c.-à-d. les défauts intrinsèques conduisent généralement ;

### II.3 Propriétés de CZTSSe

Les semi-conducteurs usuels les plus simples sont issus de la 4e colonne du tableau périodique (colonne du Si). Ces éléments comptent 4 électrons de valence et cristallisent dans la maille diamant. En conservant le nombre d'électrons de valence et en doublant la maille élémentaire, il est possible de former des semi-conducteurs binaires, par exemple en substituant l'élément de la 4e colonne par un élément de la 2e colonne et un élément de la 6e colonne. C'est le cas du CdTe qui cristallise dans la structure sphalérite cubique (ou zinc blende). C'est un semi-conducteur II-VI.

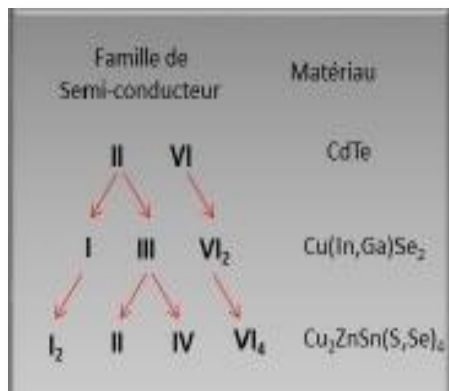
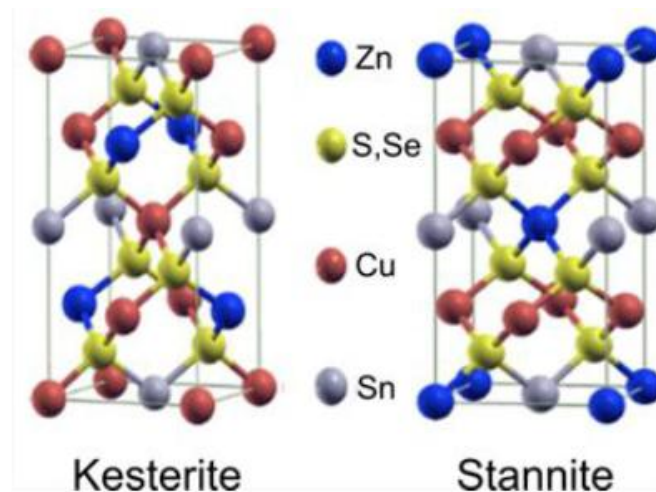


Figure II.1. Les familles de semi-conducteurs dont le CZTSSe est issu [21]

Les semi-conducteurs à base de CIGS sont dérivés de la structure du CdTe dans lequel les atomes du groupe II sont remplacés par des atomes du groupe I et III qui donnent une structure du type : I-III-VI<sub>2</sub>. Les semi-conducteurs à base de CZTSSe sont quant à eux dérivés du CIGS. L'atome du groupe III est remplacé par deux atomes des groupes II et IV formant une structure du type : I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> qui est représentée sur la figure II.1[22].

### **II.3.1 Structure cristalline**

Le CZTSSe cristallise dans une structure type kesterite et/ou stannite (représenté dans la figure II.2) qui est dérivée de celle des chalcopyrites, elle-même dérivée de la structure sphalérite-cubique (Zinc-Blende). Il est très probable d'avoir les deux types de structures dans un matériau car leurs énergies de formation diffèrent très peu (environ 3 meV par atome). La structure kesterite est celle qui aurait l'énergie la plus basse et serait donc la plus stable [23].



**Figure II.2. Structures cristallines du  $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$  (maille élémentaire) [20]**

La figure II.2 montre que la structure cristalline du CZTSSe est composée de l'alternance de deux plans cationiques le long de l'axe c de la maille :

- Les plans de Cu et Sn situés à  $z=0$  et  $z=1/2$ .
- Les plans de Cu et Zn situés à  $z=1/4$  et  $z=3/4$ .

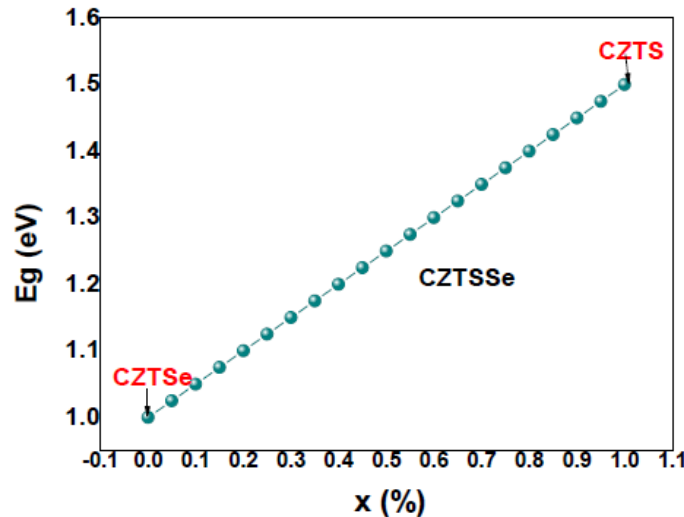
### **II.3.2 Energie Bande de CZTSSe**

L'énergie de bande interdite vaut 1.0 eV pour le CZTSe pur tandis que celle du CZTS pur est de 1.5 eV [23]. Elle varie entre ces deux valeurs pour le CZTSSe et peut être modulée grâce au taux de soufre et de sélénium dans le matériau [24]. Les valeurs des largeurs de bande interdite qui peuvent être atteintes sont proches de la valeur optimale qui permet une

absorption du spectre solaire. Chen et al. [25] montrent que la largeur de bande interdite peut être donnée par l'équation suivante :

$$E_g(x) = (1-x) E_g(\text{CZTSSe}) + x E_g(\text{CZTS}) - bx(1-x) \quad (\text{II.1})$$

où  $x$  représente le taux  $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$  et  $b$  est un paramètre d'ajustement appelé "bowing parameter" où  $b = 0.1$  eV. La largeur de bande interdite est représentée par la figure II.3.



**Figure II.3. Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition  $x$  qui vaut pour ce schéma**

Le CZTSSe possède un coefficient d'absorption supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [26] au maximum d'émission du spectre solaire. Cela lui permet d'absorber au moins 90% de la lumière [27] du spectre solaire sur une épaisseur relativement faible de l'ordre du micromètre.

### **II.3.3 Dopage et défaut de CZTSSe**

CZTSSe est un matériau auto-dopé (intrinsèquement dopé), qui signifie que, lorsque le composé est formé, il devient automatiquement dopé.

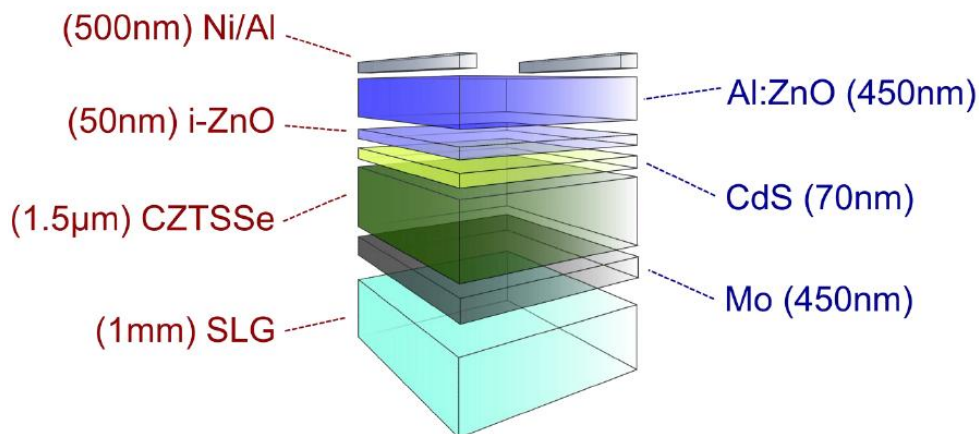
Le CZTSSe utilisé dans les cellules solaires est de type p. Ce dopage est dû à la présence de défauts cristallins générant des états accepteurs (dopage intrinsèque). Les états accepteurs sont principalement dus aux lacunes de cuivre et les anti-sites de cuivre-sur-Zinc ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ) [28]. C'est donc l'abondance de ce dernier défaut dans le CZTSSe qui est à l'origine de son dopage p.

Les couches minces de CZTSSe ont des bonnes propriétés 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.4 Composants d'une cellule solaire à base de CZT(S, Se)**

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale d'environ 5  $\mu\text{m}$ . La structure de la cellule photovoltaïque à base de CZTSSe synthétisées au laboratoire est représentée dans la figure II.4.



*Figure II.4. Structure de la cellule solaire à base de CZTSSe [29].*

### **II.4.1 Substrat**

Un support ou repose la couches active, c'est un substrat qui est flexible ou métallique ainsi, d'épaisseur allant de 1 à 3 mm. Généralement on utilise le verre sodo de 1mm

### **II.4.2 Contact arrière**

La première étape de la fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1 $\mu\text{m}$  d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique. Cette couche constitue le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat.

### ***II.4.3 Couche absorbante***

C'est la couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque car elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous). Elle est souvent composée d'un semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de 1 à 3  $\mu\text{m}$  et doit être caractérisée par :

- Un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible ( $\text{CZTS} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [30])
- Une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1-1.7 eV ( $\text{CZTS} - 1.5 \text{ eV}$  [31]).
- Une conductivité de l'ordre de  $1-10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

### ***II.4.4 Couche tampon***

Un semi-conducteur de type n située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO), elle est utilisée pour l'optimisation des performances de la cellule solaire et elle doit être caractérisée par :

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

Parmi les couches tampon qui répondent à ces critères nous citons le CdS avec un meilleur rendement.

### ***II.4.5 Couche d'oxyde transparent conducteur (TCO)***

La jonction p-n est finalement recouverte d'une couche d'oxyde de zinc qui sert d'électrode en face avant de la cellule. Une couche d'oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque de 50 nm d'épaisseur puis de ZnO dopée avec de l'aluminium de 400 nm d'épaisseur sont déposées sur la couche tampon en CdS. En effet ; la couche de ZnO intrinsèque, non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur.

Cette couche doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80% et la conductivité doit être supérieure à  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

### II.4.6 Grilles métalliques

La cellule photovoltaïque est complétée par le dépôt de grilles métalliques sur le TCO. Les grilles sont composées d'une couche de nickel (Ni) d'environ 50 nm d'épaisseur puis d'une couche d'aluminium (Al) de 450 nm d'épaisseur. Le Ni sert de couche d'accroche pour l'Al et pour éviter également la formation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'interface entre le TCO et l'Al.

### II.4.7 Propriétés de la cellule solaire à base de CZT(S, Se)

L'architecture d'une cellule solaire à base de CZT(S, Se) peut être la même que celle des cellules CIGS sauf que au lieu de CIGS on met CZTSSe. Les cellules solaires avec un meilleur rendement, ont été fabriquées avec une couche tampon de CdS. Le contact arrière est également un paramètre important donc les métaux avec des travaux de sortie supérieurs au Mo, tel que Au, Ni ou Pt pourraient améliorer le  $V_{\text{CO}}$  [23].

La jonction PN est formée par la couche absorbante de CZT(S, Se) dopé de type p et la couche tampon de CdS dopé de type n. Si les deux semi-conducteurs sont des matériaux différents, on parle d'hétérojonction. Le diagramme de bande de cette hétérojonction est présenté dans la figure II.5.

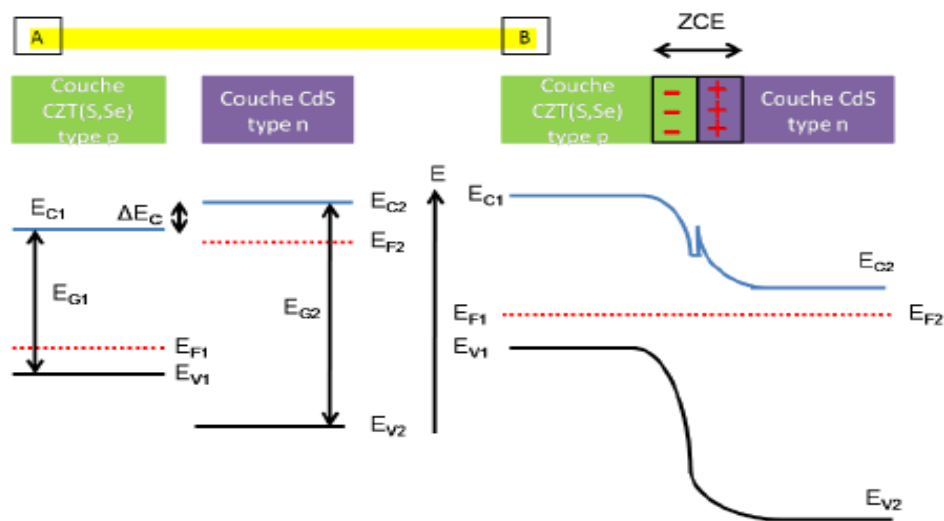


Figure II.5. Hétérojonction la couche CZTSSe et la couche Cds, A présent hétérojonction à l'équilibre, B en polarisation [21].

Les deux semi-conducteurs c'est-à-dire CZT(S, Se) et CdS possède une bande de valence et une bande de conduction. Le niveau de Fermi dans le cas du CZT(S, Se) a une énergie proche de celle de la bande de valence type p alors que celui du CdS est proche de la bande de conduction type n (Figure II.5 A). Lorsque l'on met en contact ces deux

matériaux(Figure II.5B), les niveaux de Fermi sont alignés à l'équilibre. Lorsque la diode est polarisée, il est possible de contrôler la différence d'énergie entre ces deux niveaux de Fermi. Dans le cas d'une polarisation en directe, cette tension va permettre d'abaisser la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs, permettant le passage des électrons de la couche de CdS vers la couche de CZT(S, Se).

Les propriétés des cellules solaires à base de CZT(S, Se) sont peu dans la littérature, car peu de cellules avec un haut rendement ont été synthétisées. L'équipe d'IBM, a commencé à contrôler ces propriétés [24] concluant que les rendements de conversion sont limités par les recombinaisons à l'interface absorbeur-couche tampon, la durée de vie des porteurs minoritaires et la barrière de type Schottky au contact arrière.

La durée de vie des porteurs minoritaires, cela ne devrait pas poser de problème, car comme dans le CIGS et le CdTe, les joints de grain collectent les porteurs minoritaires et leur assurent le passage vers les couches de CdS et de ZnO [32].

### ***II.5 Performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe***

La première cellule solaire à base de CZTSSe a été signalée en 1997 par Katagiri et al. [16]. Katagiri et al ont construit la première cellule solaire à base de CZTS pur (0.66% de rendement) où l'absorbeur CZTS est dans une hétérojonction avec la couche tampon de CdS, et Mo et ZnO : Al sont les contacts arrière et avant, respectivement. L'absorbeur CZTS a été préparé par sulfuration. Dans la même année, Friedlmeier et al ont fabriqué des cellules solaires à base des couches de CZTSe, avec un rendement de 0.6% [24]. Katagiri et al. Ont établi un nouveau record de rendement de 2.62% par le procédé de sulfuration en deux étapes à partir des précurseurs déposé sous vide [32]. Le rendement est augmenté lorsqu'ils ont optimisé le procédé de sulfuration (5.4% de rendement) [33]. En 2009, l'efficacité des cellules solaire à base CZTSe avait augmenté à 3.2% [34]. Ce rendement s'est amélioré par la réalisation d'alliage formé par CZTSSe. Au sein d'IBM, Mitzi et al ont fabriqué des cellules solaires à base de CZTSSe avec un rendement 9.7% [2].Dernièrement, le résultat annoncé par IBM, l'efficacité des cellules solaires CZTSSe est fixée à 12.6% [2].

## **II.6 Conclusion**

Le CZT(S,Se) est un matériau pour lequel la recherche est en pleine expansion. Dans ce chapitre, nous avons abordé plus précisément, ses propriétés et aussi les avantages qu'il possède pour le domaine photovoltaïque. Ensuite, nous verrons les composants de la cellule solaire en CZTSSe. Enfin, nous finirons cette partie avec un passage en revue des principales propriétés optoélectroniques de cette cellule solaire et les questions associées à ses performances.



**Chapitre III**

**Présentation du logiciel et de la  
structure de  
la cellule solaire CZTSSe**

### III.1 *Introduction*

Quel que soit la structure d'une cellule solaire, une optimisation de ses paramètres est nécessaire. Habituellement, les paramètres à optimiser sont les épaisseurs et les niveaux de dopage de différentes couches constituant la cellule. L'optimisation de la cellule solaire comprend donc l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement afin d'obtenir une structure conduisant au rendement maximum. Cette optimisation peut se faire soit expérimentalement ou soit par simulation.

L'optimisation expérimentale a l'avantage d'être réelle mais elle est fastidieuse, ennuyeuse et coutant chère. En plus, nous n'avons pas accès à certains paramètres de la cellule. Tandis que l'optimisation par simulation, vu qu'elle suit un modèle mathématique du système réel. Elle présente les avantages suivants :

- ✓ Elle permet d'éviter la fabrication de plusieurs prototypes de cellules avec des paramètres différents
- ✓ Elle est indépendante de la technologie utilisée (on peut donc faire varier largement les paramètres)
- ✓ On peut séparer l'influence de chaque zone de la cellule dans le cas de paramètres interdépendants (par exemple: mobilité, longueur de diffusion et durée de vie).

Les simulateurs existants sur le marché (SCAPS [35], AMPS-1D [35], SILVACO [35], AFORS [35], ...) ont le même principe de fonctionnement. Ils résolvent les équations différentielles qui régissent le fonctionnement des dispositifs électroniques par des méthodes numériques (éléments finis, moindre carré, méthode de monté Carlo, etc.). Parmi les logiciels disponibles, notre choix c'est porté vers le simulateur des dispositifs SCAPS.

Dans ce chapitre, nous allons présenter le logiciel SCAPS, ainsi qu'une brève description de la méthode de simulation cellule solaire par ce logiciel. Dans ce travail, le simulateur SCAPS est utilisé pour étudier la cellule solaire à base CZTSSe. Pour cela nous avons choisi un modèle de structure selon la littérature [2].

### III.2 *Présentation du logiciel SCAPS*

Le SCAPS acronyme de « Solar Cell Capacitance Simulator » est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électronique et informatique (ELIS) de l'Université de Gent, Belgique. Plusieurs

chercheurs ont contribué à son développement : Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Alex Niemegeers, Stefaan Degraeve [36].

Ce logiciel est disponible gratuitement pour la communauté des recherches photovoltaïques (PV) (Instituts et établissements de recherche).

Le SCAPS a été développé à l'origine pour des structures des cellules de  $\text{CuInSe}_2$  et de  $\text{CdTe}$ . Cependant, plusieurs versions ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour des cellules solaires cristallines (Si et GaAs) et des cellules amorphes (a-Si et de Si micro-morphe). Avec le SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre défini de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires ainsi que les contacts avant et arrière), avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des niveaux donneurs ou accepteurs donnés, dans le volume et aux interfaces pour un spectre de lumière arbitraire [47]. La majorité des paramètres peuvent être introduits avec variations graduées (en dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule). Par exemple,  $N_C$ ,  $N_V$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$ ,  $N_A$ ,  $N_D$ , tous les pièges (défauts).

Le SCAPS présente des avantages suivants:

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

### ***III.2.1 Utilisation et étapes de la simulation***

Afin de simuler et contrôler toutes les paramètres d'un dispositif photovoltaïque au moyen du Logiciel SCAPS nous devons passer par trois grandes fenêtres :

- Fenêtre d'exécution « action panel ».
- Fenêtre de conception de dispositif et la définition du problème « Définition panel ».
- Fenêtre des résultats.

### III.2.2 Lancer SCAPS

Après avoir cliqué sur l'icône qui représente le logiciel, la fenêtre ci dessous (figure III.1) apparait et ce qu'on appelle le panneau d'action.

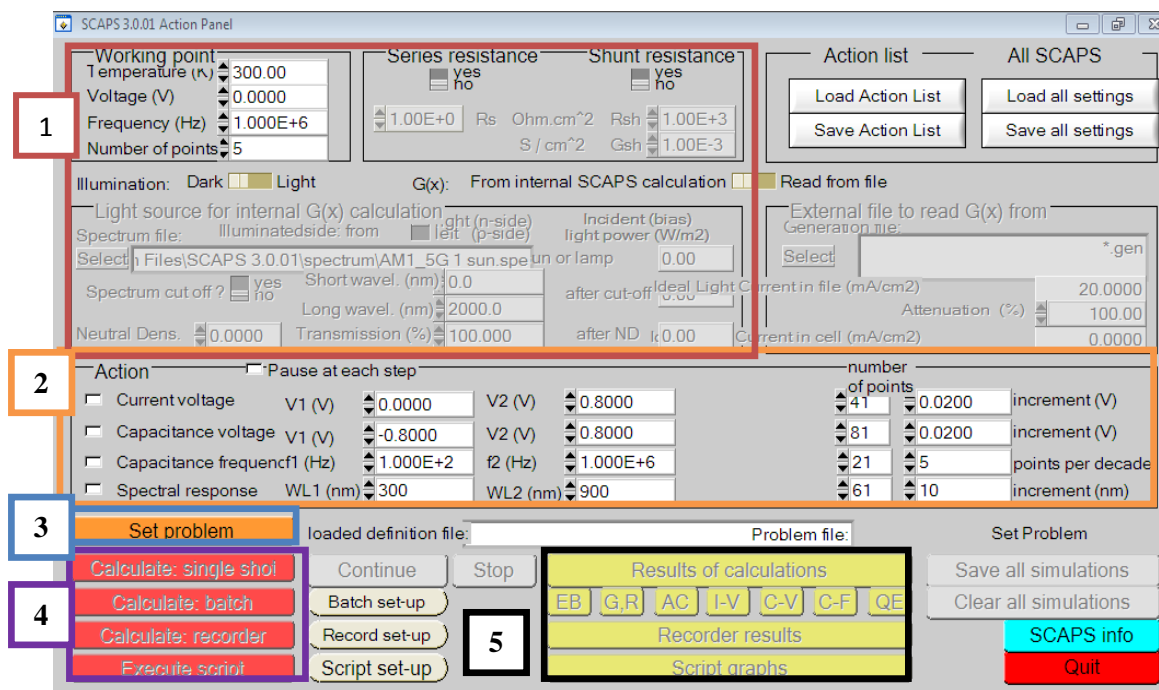


Figure. III.1 La fenêtre du panneau d'action du logiciel SCAPS

Cette fenêtre permettra de :

- 1- indiquer les circonstances et les conditions dans lesquelles la simulation est effectuée (température fréquence, spectre de l'éclairement, irradiation....),
- 2- indiquer la mesure (la caractéristique) à simuler,
- 3- définir le problème, ainsi que la géométrie, les matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire étudiée (**Set-problem**),
- 4- commencer le(s) calcul(s),
- 5- afficher les courbes de simulation.

### III.2.3 Définir le problème

On clique sur le bouton « **Set-problem** » dans le panneau d'action, le panneau « **SolarCell Definition Panel** » s'affichera (figure III.2). Les propriétés des couches, contacts et de l'interface peuvent être modifiées en cliquant sur le bouton approprié. De la même manière, des couches peuvent être rajoutées en cliquant « **add-layer** ».

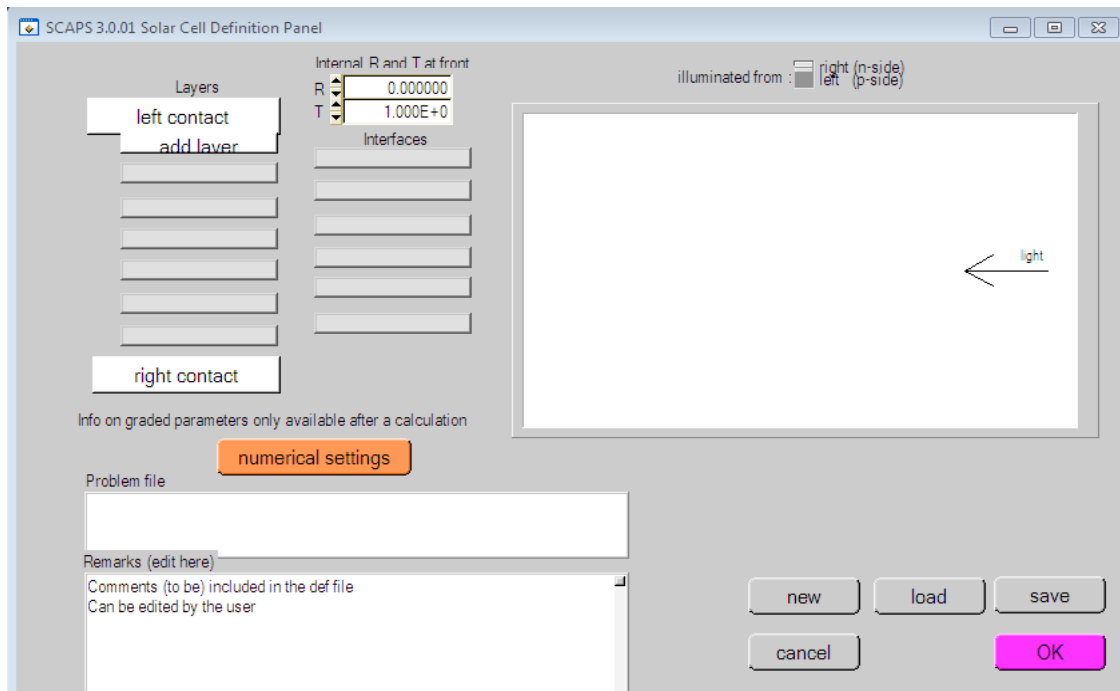


Figure III.2 La fenêtre de la définition de la cellule solaire du logiciel SCAPS

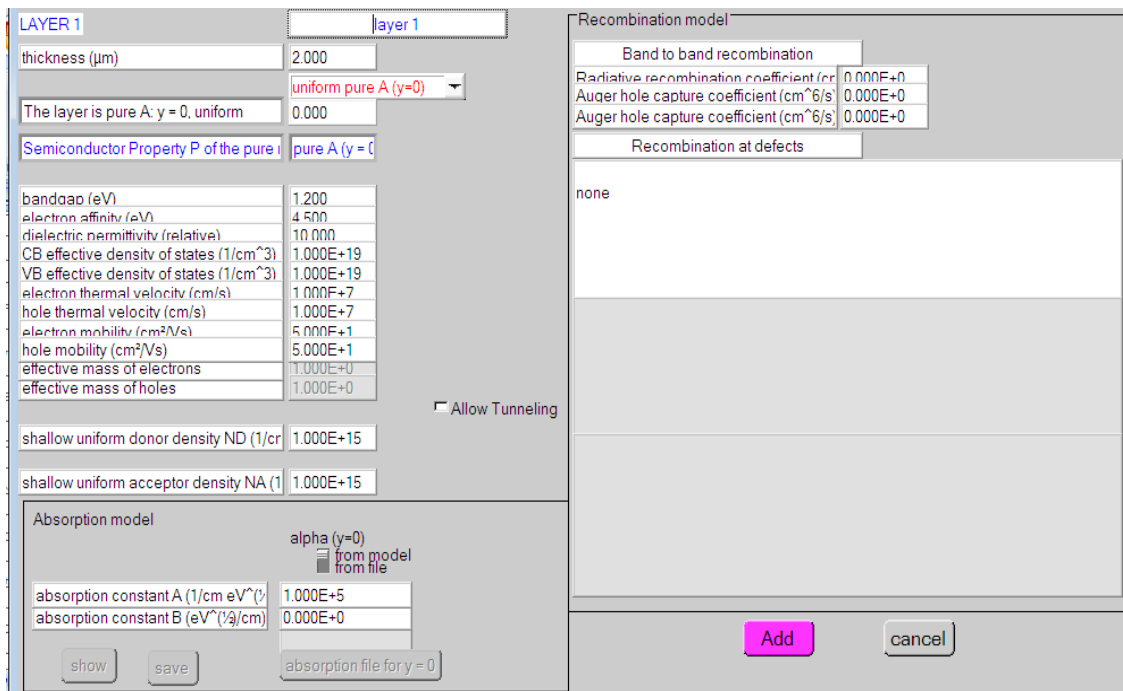


Figure III.3 La fenêtre des propriétés des couches de la cellule solaire

En cliquant sur le bouton « **add-layer** », une fenêtre (Figure III.3) s'ouvre qui contient les différents paramètres du matériau à introduire :

- ✓ Composition, dimensionnement, dopage, défauts.

## Chapitre : Présentation du logiciel et de la structure de la cellule solaire CZTSSe

- ✓ Propriété des couches tels que la constante diélectrique, paramètres des bandes (band interdite, affinité électronique..) mobilité des porteurs libres, coefficient d'absorption, paramètres de recombinaison, défauts...etc.

Les propriétés des contacts peuvent être introduits soit en cliquant sur le bouton du contact avant ou celui du contact arrière sur le panneau de définition de la cellule « **Left ou right contact** ». Un panneau des propriétés de contact 'CONTACT PROPERTIES PANEL' s'ouvre (Figure III.4). Les propriétés des contacts, se divisent en propriétés électriques et optiques. Dans les propriétés électriques, on définit :

- Les vitesses de recombinaison surfaciques des électrons et des trous libres.
- Si le contact a un travail de sortie, ou il est idéal (régime de bande plates).
- La barrière des porteurs majoritaires.
- L'effet tunnel (si on veut en tenir compte).

Pour les propriétés optiques, on peut définir la transmission ou la réflexion, par une valeur ou un fichier de données dans le SCAPS.

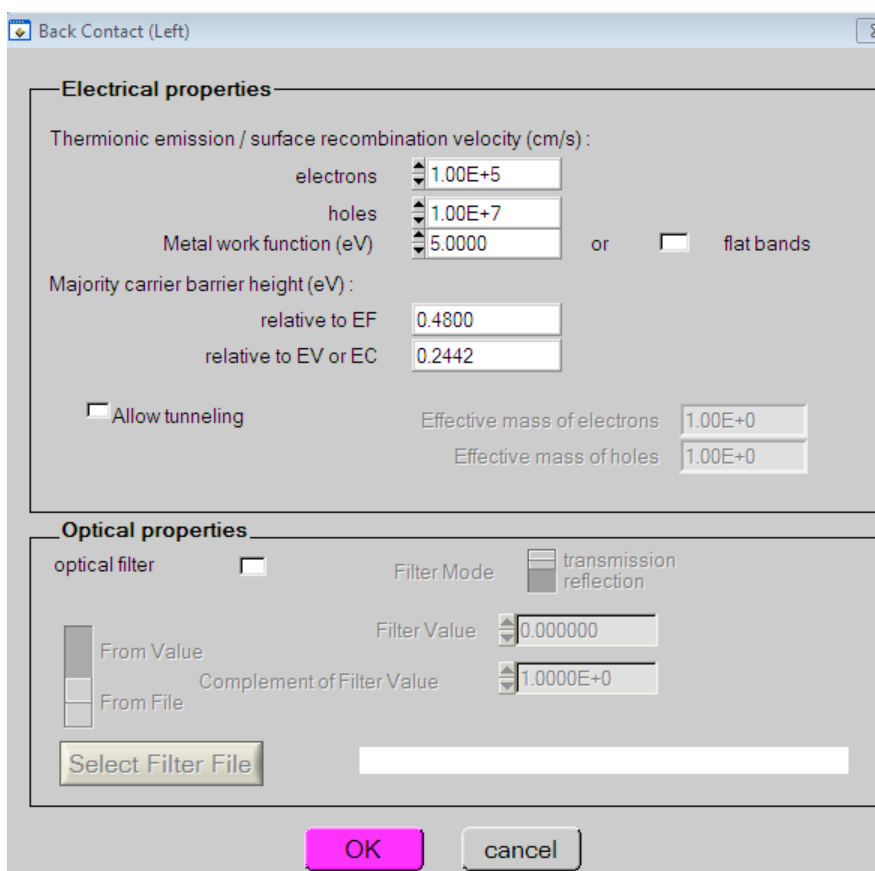


Figure III.4 La fenêtre des propriétés des contacts

### III.2.4 Définir le point de fonctionnement

Le point de fonctionnement spécifie les paramètres qui ne sont pas variables dans les mesures de la simulation, et qui sont relatifs à l'opération de mesure. On trouve la température  $T$ , le voltage  $V$  de la polarisation, la fréquence  $f$  et les illuminations (l'obscurité ou la lumière).

### III.2.5 Sélection des caractéristiques à simuler

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

### III.2.6 Lancer le calcul

En cliquant sur l'icône « **Calculate single shot** »

### III.2.7 Afficher les courbes simulées

Après les calculs, SCAPS passe au panneau de bande d'énergie, présenté dans la figure (III.5). Dans ce panneau, on peut voir les diagrammes de bandes, les densités des porteurs libres, la densité du courant ; au dernier point de polarisation. Si on veut afficher les résultats pour des tensions intermédiaires, on utilise le bouton pause dans le panneau d'action. On peut faire apparaître les résultats par les commandes « **SAVE GRAPHS, SHOW** », et les valeurs s'affichent par la suite à l'écran. Il est possible de faire du Couper & Coller vers, par ex., Excel, ou sauvegarder les valeurs dans un fichier de données. Vous pouvez basculer vers un de vos panneaux personnalisés (si vous avez toutefois simulé au moins une seule opération de mesure).

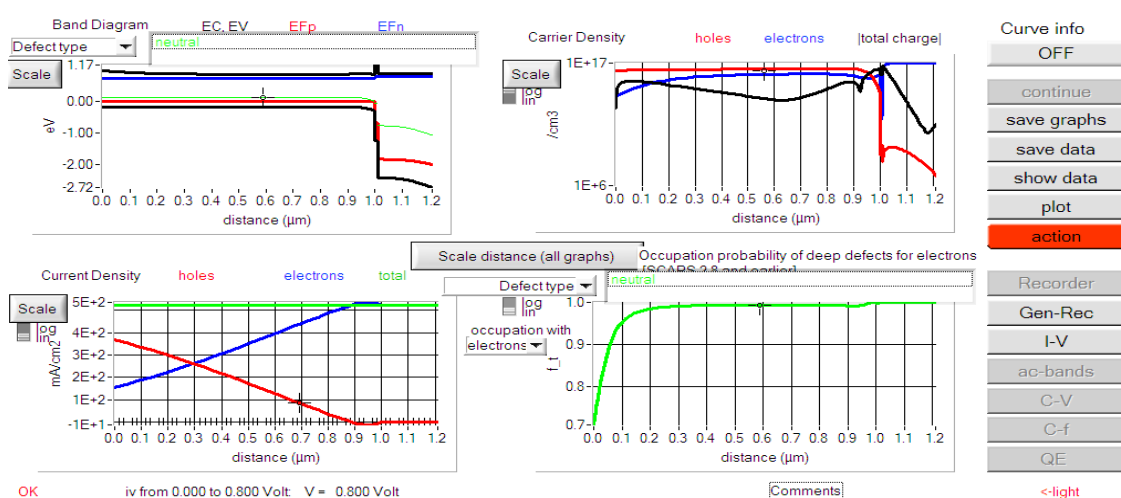


Figure III.5 Panneau des bandes d'énergie.

### III.3 Présentation de la structure de la cellule solaire CZTSSe

Pour effectuer une simulation sous l'environnement SCAPS, il est nécessaire de bien définir la structure à simuler. Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices. Dans ce travail, la structure de la cellule solaire avec une couche absorbeur en CZTSSe est la suivante : Mo | CZTSSe | CdS | ZnO | ZnO:Al | Ni/Al. Le schéma simplifié de l'hétérostructure est représenté sur la figure III.6.

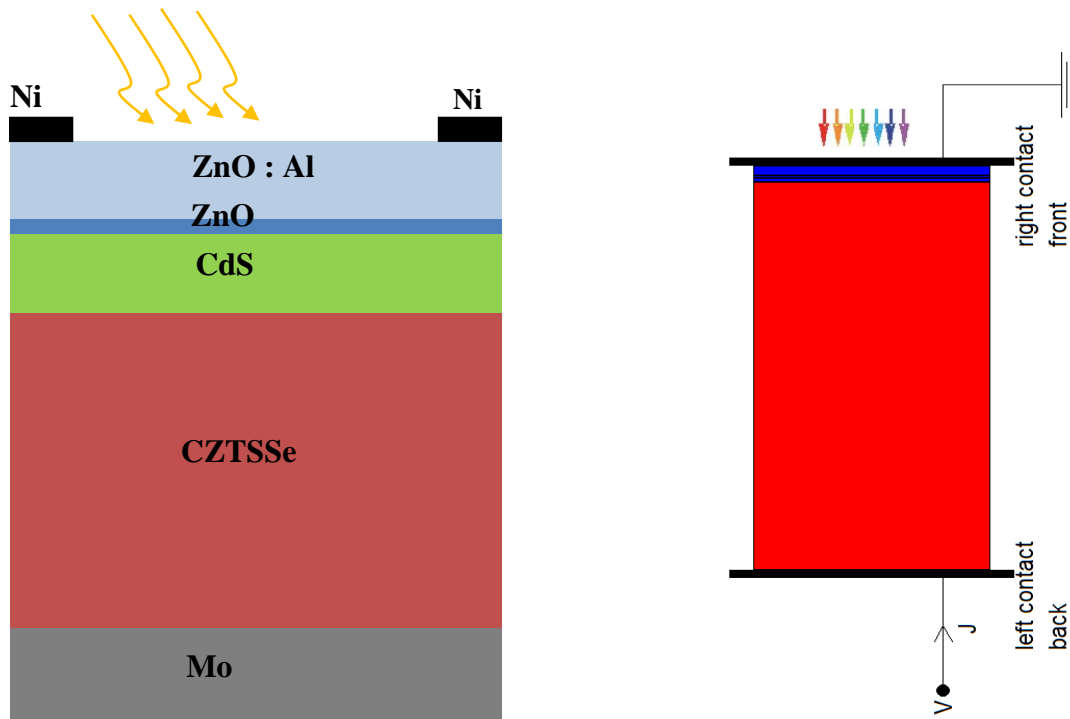


Figure III.6 Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces en CZTSSe.

### III.4 Paramètres de simulation de la cellule solaire CZTSSe

#### III.4.1 Paramètres du dispositif

Le Molybdène (Mo) et le Nickel (Ni) sont les contacts les plus utilisés en technologie de CZTSSe [3]. Le Mo est utilisé comme un contact arrière et le Ni comme un contact avant. Dans notre simulation, les contacts métalliques sont définis par leur travail de sortie et la vitesse de recombinaison en surface (VRS). Les propriétés électriques des contacts sont récapitulées dans le tableau (III.1)



| Propriétés        | Contact arrière | Contact avant |
|-------------------|-----------------|---------------|
| Travail de sortie | 5.0 eV (Mo)     | 5.1 eV (Ni)   |
| VRS d'électron    | $10^7$ cm/s     | $10^7$ cm/s   |
| VRS de trou       | $10^7$ cm/s     | $10^7$ cm/s   |

**Tableau III.1 Les paramètres électriques des contacts utilisés dans la simulation [37].**

Les valeurs expérimentales de la résistance en série et la résistance en parallèle de la cellule solaire CZTSSe du record mondiale sont respectivement  $0.72 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $621 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [2].

### III.4.2. Paramètres des couches

Les paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation sont groupés dans le tableau III.2.

| Couches<br>Paramètres                 | p-CZTSSe                 | n-Cds                     | ZnO                       | ZnO :Al                   |
|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| d (nm)                                | 2000 [2]                 | 25 [2]                    | 10 [2]                    | 50 [2]                    |
| $E_g$ (eV)                            | 1.13 [2]                 | 2.4 [38]                  | 3.1 [39]                  | 3.3 [39, 40]              |
| $\epsilon_r$                          | 8 [2]                    | 10 [38, 39]               | 9 [38, 39]                | 9 [38, 39]                |
| $\chi$ (eV)                           | 4.35                     | 4.2 [38]                  | 4.4 [38]                  | 4.6 [37, 41]              |
| $\mu_n / \mu_p$ (cm <sup>2</sup> /Vs) | 100/ 25 [4]              | 100/25 [38]               | 100/25 [38]               | 100/25 [38]               |
| $N_c$ (cm <sup>-3</sup> )             | $2.2 \times 10^{18}$ [5] | $2.2 \times 10^{18}$ [39] | $2.2 \times 10^{18}$ [39] | $2.2 \times 10^{18}$ [39] |
| $N_v$ (cm <sup>-3</sup> )             | $1.8 \times 10^{19}$ [5] | $1.8 \times 10^{19}$ [39] | $1.8 \times 10^{19}$ [39] | $1.8 \times 10^{19}$ [39] |
| $v_n / v_p$ (cm/s)                    | $10^7 / 10^7$ [4]        | $10^7 / 10^7$ [38]        | $10^7 / 10^7$ [38]        | $10^7 / 10^7$ [38]        |
| $N_D$ (cm <sup>-3</sup> )             | -                        | $10^{17}$ [40, 39]        | $10^{16}$ [39]            | $10^{18}$ [39]            |
| $N_A$ (cm <sup>-3</sup> )             | $2 \times 10^{15}$ [38]  | -                         | -                         |                           |
| $\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )          | $2 \times 10^4$ [38]     | Fiche data                | Fiche data                | Fiche data                |

**Tableau III.2 Paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation**

Les paramètres du tableau III.2 sont reportés dans la littérature, on mentionne l'épaisseur du matériau (d), l'énergie de gap ( $E_g$ ), la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ), l'affinité électronique ( $\chi$ ), la mobilité des électrons ( $\mu_n$ ), la mobilité de trous ( $\mu_p$ ), la densité d'état dans la bande de conduction  $N_c$ , la densité d'état dans la bande de valence  $N_v$ , la vitesse thermique des électrons ( $v_n$ ), la vitesse thermique des trous ( $v_p$ ), la densité du donneur ( $N_D$ ), la densité de l'accepteur ( $N_A$ ) et l'absorption optique( $\alpha$ ).

### III.4.2 Défauts

Le coefficient de recombinaison radiative et les coefficients de recombinaison Auger des électrons/trous pour la couche absorbante CZTSSe sont respectivement  $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  et  $10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$  [42].

La présence des défauts (impuretés et l'imperfection cristallines) dans les semi-conducteurs joue un rôle très important dans le processus de la recombinaison non radiative de type Shockley-Read-Hall. En générale les défauts existent dans les semi-conducteurs sont de type donneur (D) et accepteur (A). Dans notre étude, la distribution des défauts est de la forme gaussienne. Le tableau (III.3) récapitule les différents paramètres des défauts.  $E_{A(D)}$  est l'énergie du pic de la gaussienne,  $W_d$  est la largeur de la distribution,  $N_{th}$  est la concentration des défauts (eV) et  $\sigma_{n(p)}$  est section de capture. Les valeurs de ces paramètres sont extraites de refs. [39, 43].

|                          | p-CZTSSe              | n-CdS                 | ZnO                   | Al-ZnO                |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Type de défaut           | A / D                 | A / D                 | A / D                 | A / D                 |
| $\sigma_n (\text{cm}^2)$ | $10^{-15} / 10^{-15}$ | $10^{-15} / 10^{-15}$ | $10^{-17} / 10^{-13}$ | $10^{-17} / 10^{-13}$ |
| $\sigma_p (\text{cm}^2)$ | $10^{-15} / 10^{-15}$ | $10^{-13} / 10^{-17}$ | $10^{-15} / 10^{-15}$ | $10^{-15} / 10^{-15}$ |
| $E_A (\text{eV})$        | $E_v + 0.8$           | $E_v + 1.2$           | $E_v + 1.55$          | $E_v + 1.65$          |
| $E_D (\text{eV})$        | $E_c - 0.8$           | $E_c - 1.2$           | $E_c - 1.55$          | $E_c - 1.65$          |
| $W_{A/D}$                | 0.1                   | 0.1                   | 0.1                   | 0.1                   |
| $N_{thA/D}$              | $10^{14}/10^{12}$     | $10^{12}/10^{14}$     | $10^{12}/10^{14}$     | $10^{12}/10^{14}$     |

**Tableau III.3 Paramètres de la densité de défauts des matériaux.**

### Conclusion

Le logiciel Scapes est un logiciel très pratique et très utilisable par la communauté scientifique depuis sa mise en service. Dans ce chapitre nous avons décrit ce logiciel ce qui nous a permis de bien comprendre son fonctionnement et de l'exploiter par la suite dans notre simulation. Ainsi il est nécessaire pour l'optimisation des structures des dispositifs photovoltaïques et leurs caractéristiques principales ainsi que les paramètres qui influent sur leurs caractéristiques. Puis nous avons présenté quelques notions sur les cellules solaires à base de CZTSSe que nous allons étudier.

**Chapitre IV**  
**Résultats et**  
**discussion**

## IV.1 Introduction

Pour améliorer les performances d'une cellule solaire photovoltaïque, il est utile de connaître l'ordre des grandeurs des paramètres électriques et optiques des différentes couches la constituant. La simulation a été utilisée dans le domaine photovoltaïque afin d'optimiser ces paramètres pour obtenir un rendement maximale.

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés à optimiser les paramètres d'un type de cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe. Nous avons tout d'abord défini une cellule de référence avec un ensemble des paramètres fixés, puis nous avons étudié l'influence des différents paramètres en faisant varier les paramètres géométriques et physiques afin d'analyser leur influence sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire qui sont, la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$ , le courant de court-circuit  $J_{CC}$ , le facteur de forme  $FF$  et le rendement de conversion  $\eta$ . La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SCAPS.

## IV.2 Caractéristique électrique de la cellule solaire

La structure et les paramètres de la cellule solaire à base de CZTSSe sont présentés dans le chapitre précédent. La caractéristique densité de courant-tension  $J(V)$  et la réponse spectrale de la cellule solaire à base de CZTSSe sous l'éclairement par le spectre solaire AM 1.5 et de densité de puissance  $1000\text{W}/\text{cm}^2$  sont représentées par la figure IV.1.

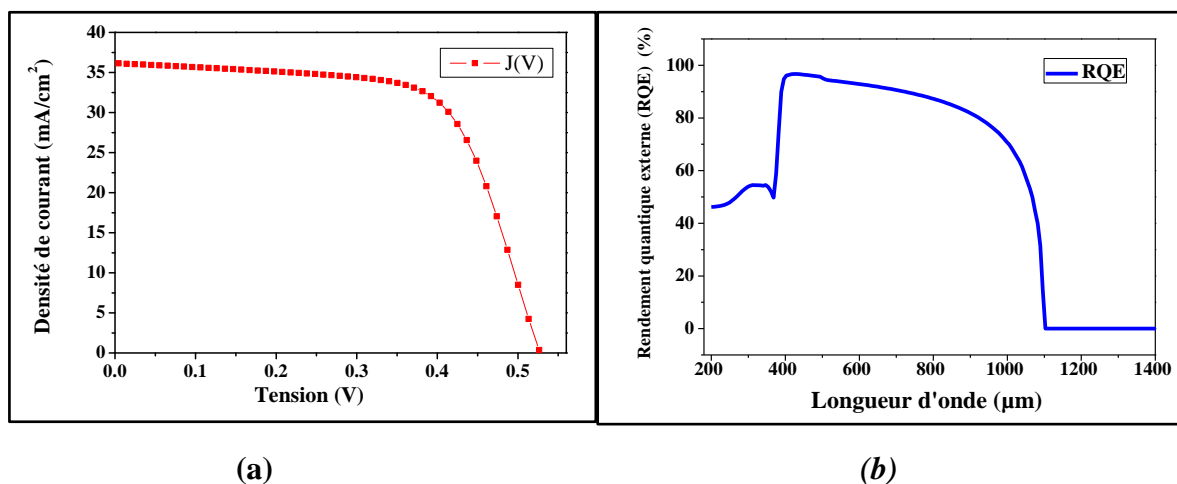


Figure IV.1 : (a) Caractéristique  $J(V)$  et (b) La réponse spectrale de la cellule solaire à base de CZTSSe.

Les paramètres électriques de la cellule solaire étudiée, sont évalués à partir de la caractéristique (J-V) simulée. Ils sont représentés dans le tableau (IV.1) avec ceux de la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport [2] :

| Paramètre          | V <sub>co</sub> (mV) | J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF%   | η %   |
|--------------------|----------------------|---------------------------------------|-------|-------|
| Simulation (Scaps) | 0.5267               | 36.23                                 | 65.86 | 12.57 |
| Expérimentaux      | 0.5134               | 35.2                                  | 69.80 | 12.6  |

**Tableau IV.1 – Paramètres électriques de la cellule solaire à base de CZTSSe simulée et de la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport [2]**

Les paramètres électriques de la cellule solaire simulée sont : la densité de courant de court-circuit  $J_{cc} = 36.23 \text{ mA/cm}^2$ , la tension en circuit ouvert  $V_{co} = 0.5267 \text{ V}$ , le facteur de forme  $FF = 65.86 \%$  et le rendement de conversion  $\eta = 12.57 \%$ . En comparant nos résultats avec les résultats trouvés dans la référence [2], nous remarquons que les paramètres ( $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$  et  $\eta$ ) se rapprochent à ceux obtenus par Wang et al.

### IV.3 Effet de la couche CZTSSe sur les performances de la cellule solaire

#### IV.3.1 Effet de l'épaisseur de la couche en CZTSSe

Nous avons fait varier l'épaisseur de couches CZTSSe ( $d_{CZTSSe}$ ) entre  $0.1 \mu\text{m}$  et  $5 \mu\text{m}$  pour voir son influence sur les paramètres électriques et nous fixons les paramètres suivants :  $N_{A/CZTSSe} = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{D/CdS} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $d_{CdS} = 25 \text{ nm}$  et  $N_{D/n-ZnO} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $d_{n-ZnO} = 50 \text{ nm}$

La figure IV.2 montre l'influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe ( $d_{CZTSSe}$ ) sur la caractéristique (J-V). D'après la figure IV.2, on remarque que l'épaisseur de la couche absorbante CZTSSe agit sur la pente de la caractéristique dans la zone où la cellule solaire se comporte comme un générateur de tension, c'est-à-dire qu'elles influent aussi sur la puissance maximale. Cette puissance est optimale pour la valeur d'épaisseur  $2 \mu\text{m}$  (figure IV.3).

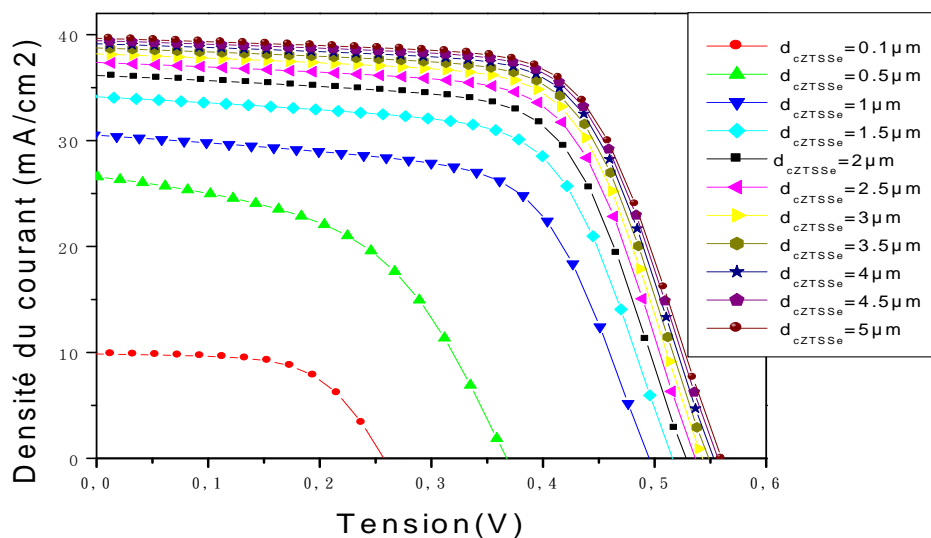


Figure IV.2 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe ( $d_{cztss_e}$ ) sur la caractéristique  $J(V)$

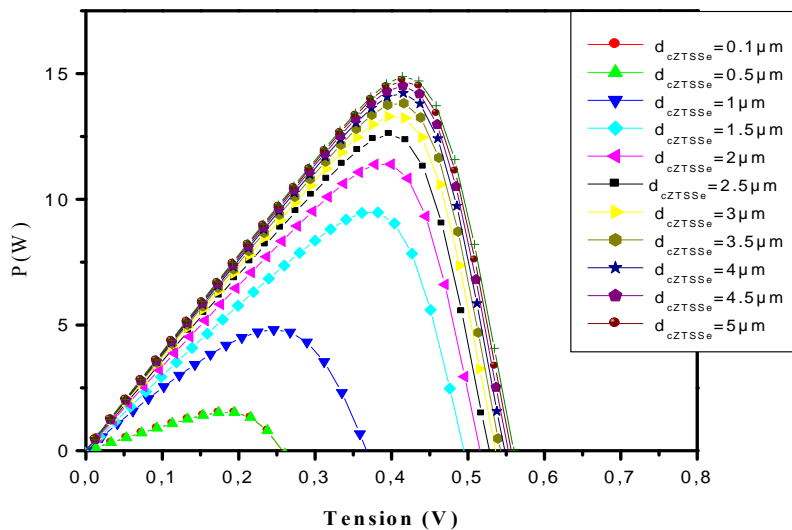
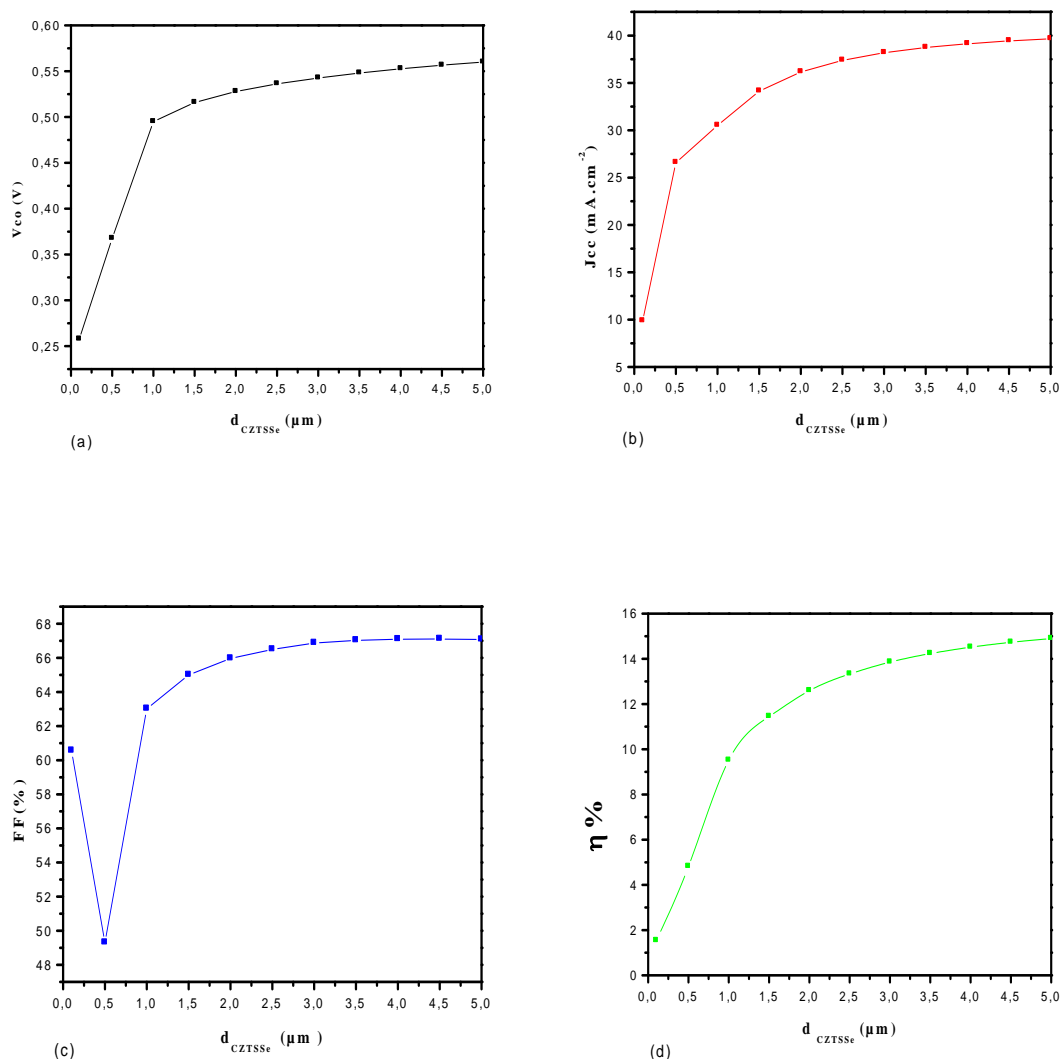


Figure IV.3 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe ( $d_{cztss_e}$ ) sur la caractéristique  $P(V)$ .



**Figure IV.4 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes : (a)  $V_{co}$ , (b)  $J_{cc}$ , (c) FF et (d)  $\eta$ .**

La figure IV.4 représente l'influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe ( $d_{CZTSSe}$ ) sur les paramètres externes de la cellule solaire étudiée et elle que  $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ , le facteur de forme (FF) et le rendement ( $\eta$ ). Nous observons que l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante de type p en CZTSSe entraîne une augmentation des paramètres externes. Ces résultats sont en accord avec des résultats de simulation dans [6]. Pour une couche absorbante de 0.1  $\mu m$ , le rendement obtenu est de 4%. Le plus haut rendement trouvé est de 14.5 % correspondant à une épaisseur de 5  $\mu m$  de la couche absorbante.

Une couche absorbante très mince ( $<1 \mu m$ ) signifie physiquement que le contact en arrière et la région de déplétion sont très proches, ce qui favorise la capture d'électrons par ce

contact. Cette forme de processus de recombinaison est préjudiciable aux performances de la cellule car il affecte  $V_{co}$ ,  $J_{cc}$  et le rendement de conversion. Plus l'épaisseur de la couche absorbante augmente ( $>1\mu\text{m}$ ), plus de photons ayant des longueurs d'onde plus longues peuvent être collectées dans cette couche [44]. Par la suite, ceci contribuera à plus de génération de paires d'électron-trou et par conséquent une augmentation de la tension en circuit ouvert et la densité du courant de court-circuit (figure IV.4 (a), (b)).

L'augmentation de la puissance maximale conduit à une augmentation du facteur de forme et aussi une amélioration du rendement de conversion de la cellule solaire (figure IV.3 (c), (d)). Nous pouvons constater que le taux d'augmentation de l'efficacité est lent lorsque l'épaisseur de la couche est de plus de  $2\mu\text{m}$ , ce qui signifie que l'épaisseur de l'ordre  $2\mu\text{m}$  est suffisante pour absorber la plupart du spectre solaire.

Par conséquent, si l'on prend en compte le coût des matériaux et le processus de fabrication, il ne serait pas rentable pour produire des cellules solaires CZTSSe avec des couches absorbantes épaisses.

### ***IV.3.2 Effet du dopage de la couche en CZTSSe***

Pour une couche en CZTSSe ( $2\mu\text{m}$ ), CdS (25 nm) et n-ZnO (50 nm), nous avons simulé les paramètres de la cellule solaire pour différentes valeurs de la concentration du dopage de la couche CZTSSe ( $N_{A/CZTSSe}$ ), allant de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  tandis que les concentrations du dopage de CdS et de ZnO sont respectivement  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

L'influence du dopage  $N_A$  de la couche d'absorbeur CZTSSe sur la caractéristique  $J(V)$  et les paramètres externes sont illustrées sur les figures IV.5 et IV.6. L'évolution de la caractéristique  $J(V)$  en fonction de la concentration du dopage  $N_{A/CZTSSe}$  montre que l'augmentation du dopage entraîne une décroissance de la densité du courant de court-circuit contrairement à la tension en circuit ouvert  $V_{co}$  qui se croit.



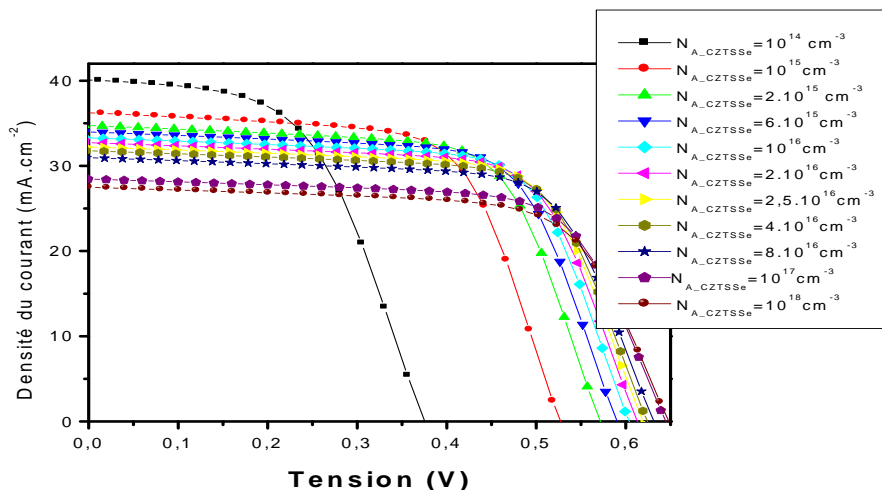


Figure IV.5 : Influence du dopage  $N_A$  de la couche d'absorbeur CZTSSe sur la caractéristique  $J(V)$

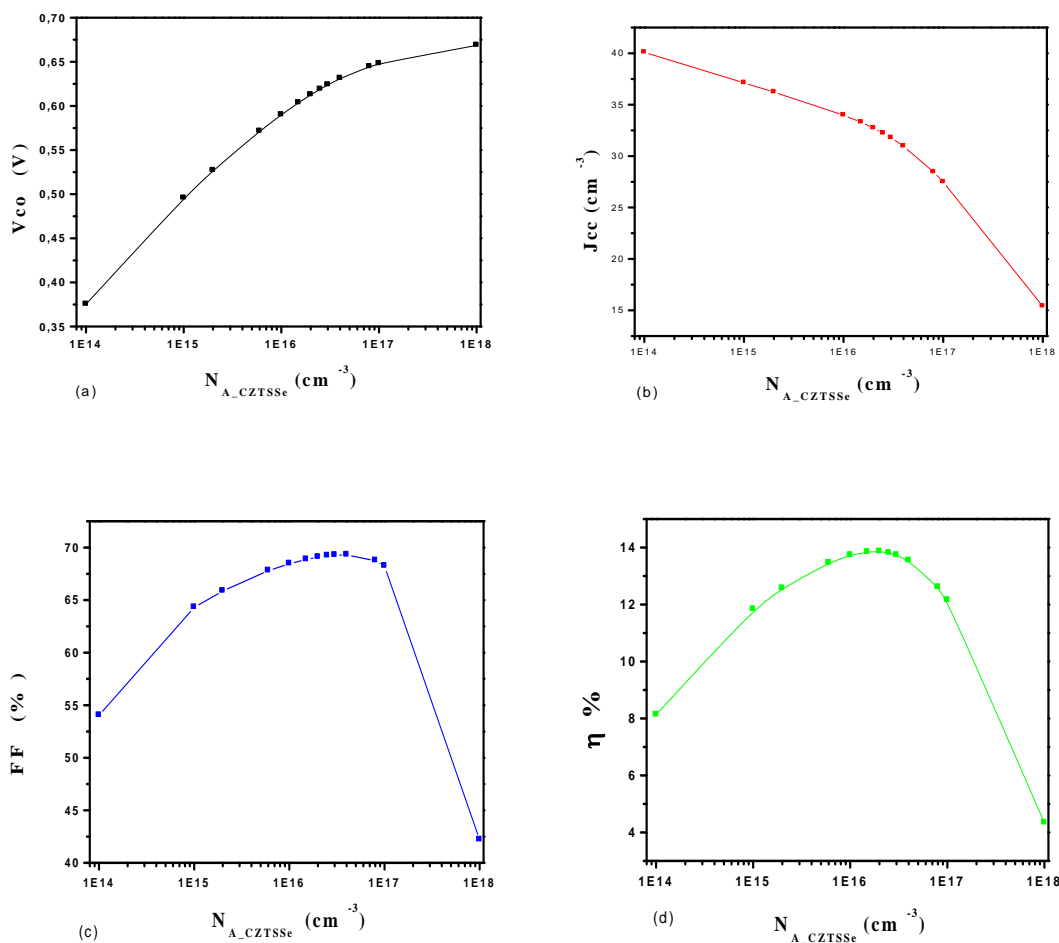


Figure IV.6: Influence du dopage  $N_A$  de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes : (a)  $V_{co}$ , (b)  $J_{cc}$ , (d)  $FF$  et (d)  $\eta$ .

Dans la figure IV. 6 (a), la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  augmente avec l'augmentation du dopage  $N_{A/CZTSSe}$ . Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du courant de saturation puisque ce dernier est lié à la tension du circuit ouvert. D'autre part, le courant de court-circuit  $J_{cc}$  diminue avec l'augmentation de la densité des porteurs  $N_{A/CZTSSe}$ (figure III. 6 (b)). Ceci est principalement dû au fait que les densités des porteurs plus élevée permettra d'augmenter le processus de recombinaison et de réduire la probabilité de la collecte des électrons de photons générés [42]. Cet effet du dopage a été aussi obtenu dans ref[42].

Dans la figure IV.6 (c) et (d), quand le dopage  $N_{A/CZTSSe}$  augmente de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , le rendement,  $\eta$  et le facteur de forme, FF augmentent et passent respectivement de 8.13% à 13.86 % et de 65.86% à 68.88%. Pour des valeurs de dopages supérieurs à  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\eta$  et FF diminuent. Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique et améliorer les caractéristiques de la cellule solaire mais à partir d'un certain seuil de cette quantité, agissent comme un facteur de pertes qui réduisent le rendement de conversion. Dans notre simulation, la valeur optimale du dopage de la couche absorbeur CZTSSe est égale à  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

### **IV.4 Effet de la couche Cds sur les performances de la cellule solaire**

#### **IV.4.1 Effet de l'épaisseur de la couche en CdS**

Nous avons fait varier l'épaisseur de couches CdS entre 1 nm et 200 nm pour voir son influence sur les paramètres électriques et nous fixons les paramètres suivants :  $N_{A\_ZTSSe} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{CZTSSe} = 2 \mu\text{m}$ ,  $N_{D/CdS} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{D\_n-ZnO} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $d_{n-ZnO} = 50 \text{ nm}$ . L'influence de l'épaisseur de la couche en CdS sur la caractéristique (J-V) et les paramètres électriques sont illustrées sur les figures IV.7 et IV.8.

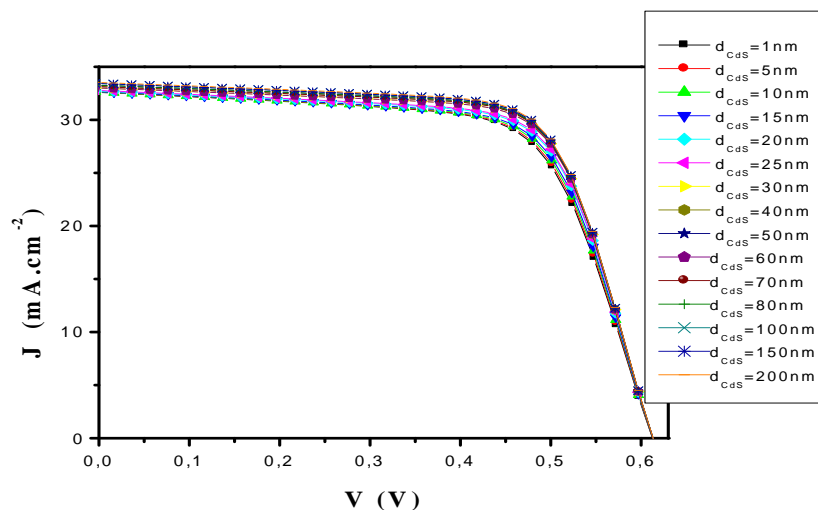


Figure IV.7: Influence de l'épaisseur de la couche CdS sur la caractéristique  $J(V)$

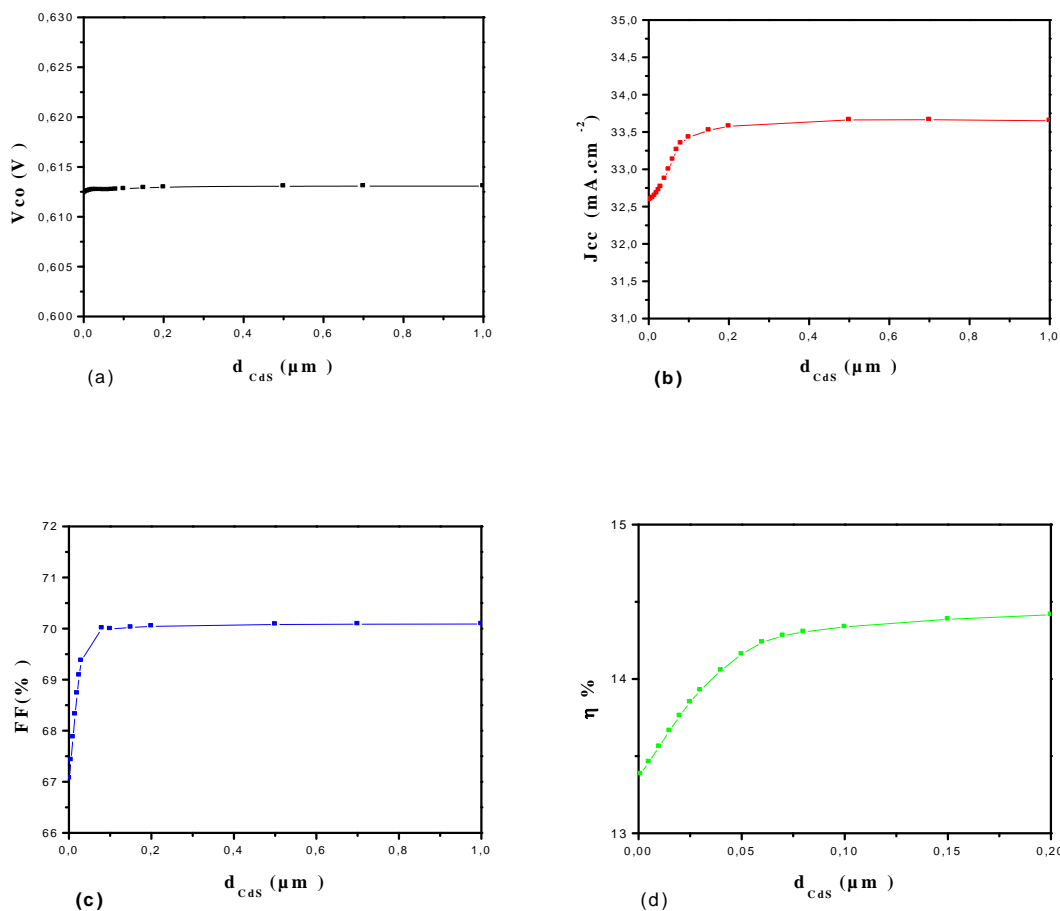


Figure IV. 8 : Influence de l'épaisseur de la couche en CdS sur les paramètres externes :

(a)  $V_{\text{co}}$ , (b)  $J_{\text{cc}}$ , (c)  $FF$  et (d)  $\eta$ .

Dans la figure IV. 8 (a), nous observons une très faible augmentation de la tension en circuit ouvert donc l'épaisseur n'a pas beaucoup d'influence sur  $V_{oc}$ . La figure IV. 8 (b) montre que l'augmentation de l'épaisseur de la couche en CdS provoque une augmentation de la densité du courant de court-circuit. Dans la figure IV. 8 (c), le facteur de forme augmente progressivement jusqu'à la valeur 70.13 (épaisseur CdS = 60nm) et après cette valeur il diminue. Dans la figure IV. 8 (d), le rendement augmente progressivement jusqu'à la valeur 14.24 % (épaisseur CdS = 60nm) après cette valeur il est presque constant.

L'effet de l'épaisseur de la couche en CdS peut être expliqué comme suit : pour une couche en CdS plus mince, la plupart des porteurs photo générés dans cette couche sont collectés. Quand l'épaisseur augmente, les photons de courtes longueurs d'onde sont absorbés à une distance plus loin de la jonction CdS/CZTSSe par conséquent les porteurs photo générés se recombinent avant d'atteindre la jonction.

Nous pouvons constater que le taux d'augmentation de l'efficacité est lent lorsque l'épaisseur de la couche CdS est plus de 60nm, ce qui signifie que l'épaisseur de l'ordre 60 nm est optimum. Généralement l'épaisseur de la couche en CdS doit être entre 50 nm et 60 nm [45].

### ***IV.4.2 Effet du dopage de la couche en CdS***

Pour voir l'influence du dopage de la couche en CdS sur les performances de la cellule solaire CZTSSe, nous avons procédé à la variation des valeurs de la concentration du dopage  $N_{D/CdS}$  dans la gamme  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour :  $N_{A/CZTSSe} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{CZTSSe} = 2 \mu\text{m}$ ,  $d_{CdS} = 60 \text{ nm}$ ,  $N_{D/n-ZnO} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $d_{n-ZnO} = 50 \text{ nm}$ . L'influence du dopage de la couche en CdS sur la caractéristique (J-V) et les paramètres externes sont illustrées sur les figures IV.9 et IV.10.

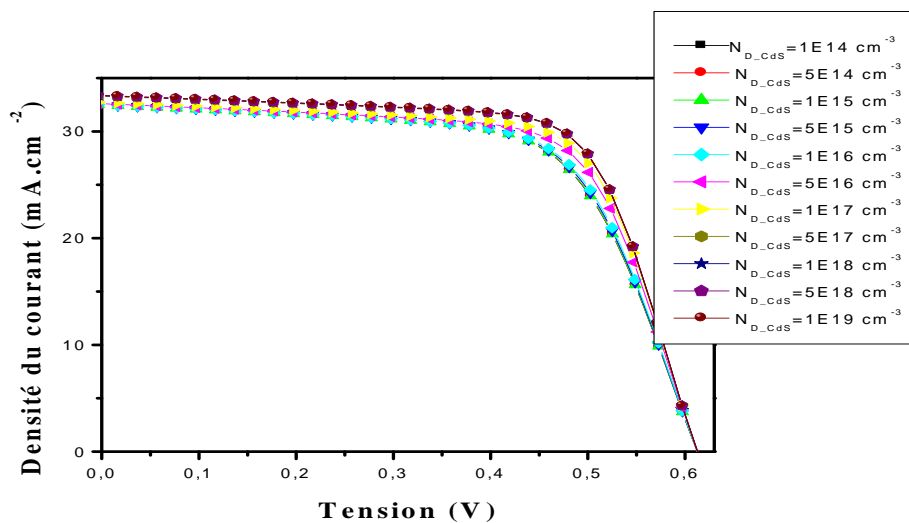


Figure IV. 9 Influence du dopage de la couche en CdS sur la caractéristique J(V)

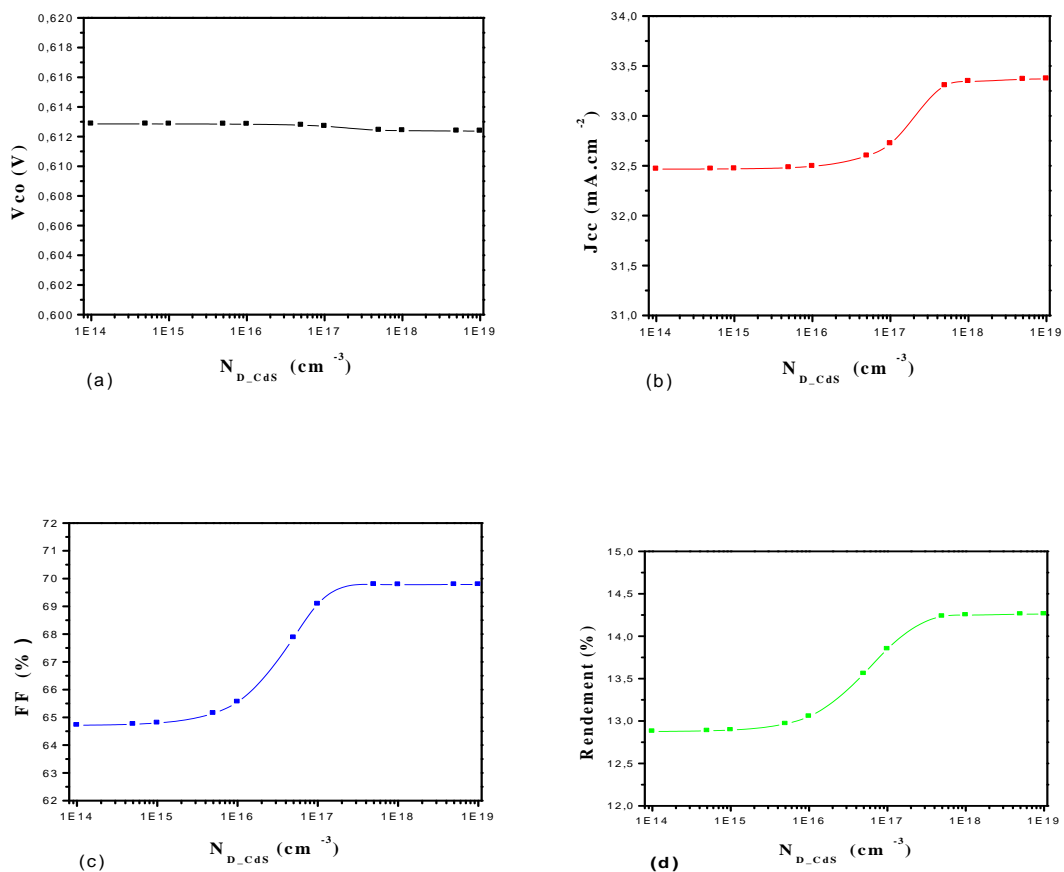


Figure IV.10 Influence du dopage de la couche en CdS sur les paramètres externes : (a)  $V_{co}$ , (b)  $J_{cc}$ , (c)  $\eta$  et (d) FF.

D'après la figure IV.10, nous remarquons que l'accroissement du dopage de  $10^{14}$  à  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  mène à une faible diminution de la tension de circuit ouvert et à une augmentation de la densité du courant de court-circuit et il mène aussi à un accroissement du rendement de conversion et du facteur de forme. L'accroissement du rendement est principalement dû l'augmentation du facteur de forme. Pour notre cas la valeur optimale du  $N_{D/CdS}$  égale à  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

## IV.5 Effet de la couche en n-ZnO sur les performances de la cellule solaire

### IV.5.1 Effet de l'épaisseur de la couche en n-ZnO

Nous avons fait varier l'épaisseur de la couche n-ZnO entre 1 nm et 300 nm pour voir son influence sur les paramètres externe et nous fixons les paramètres suivants :  $N_{A/CZTSSe} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{CZTSSe} = 2 \mu\text{m}$ ,  $N_{D/CdS} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{CdS} = 60 \text{ nm}$  et  $N_{D/n-ZnO} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . L'influence du dopage de la couche en n-ZnO sur la caractéristique J(V) et les paramètres électriques sont représentés sur les figures IV.11 et IV.12.

Nous pouvons remarquer d'après la figure IV.11 que la variation de l'épaisseur de la couche n-ZnO ne change pas la caractéristique J(V) dans l'intervalle de tension de polarisation (0 à 0.5V), l'influence de l'épaisseur de la couche fenêtre est visible dans le intervalle de tension de polarisation (0.5V à 0.65V).

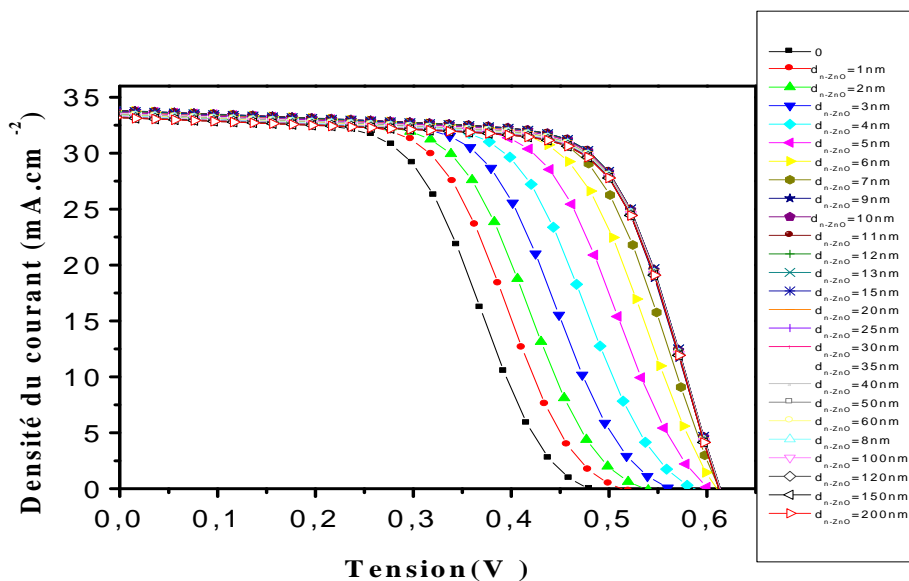


Figure IV. 11: Influence de l'épaisseur de la couche en n-ZnO sur la caractéristique J(V)

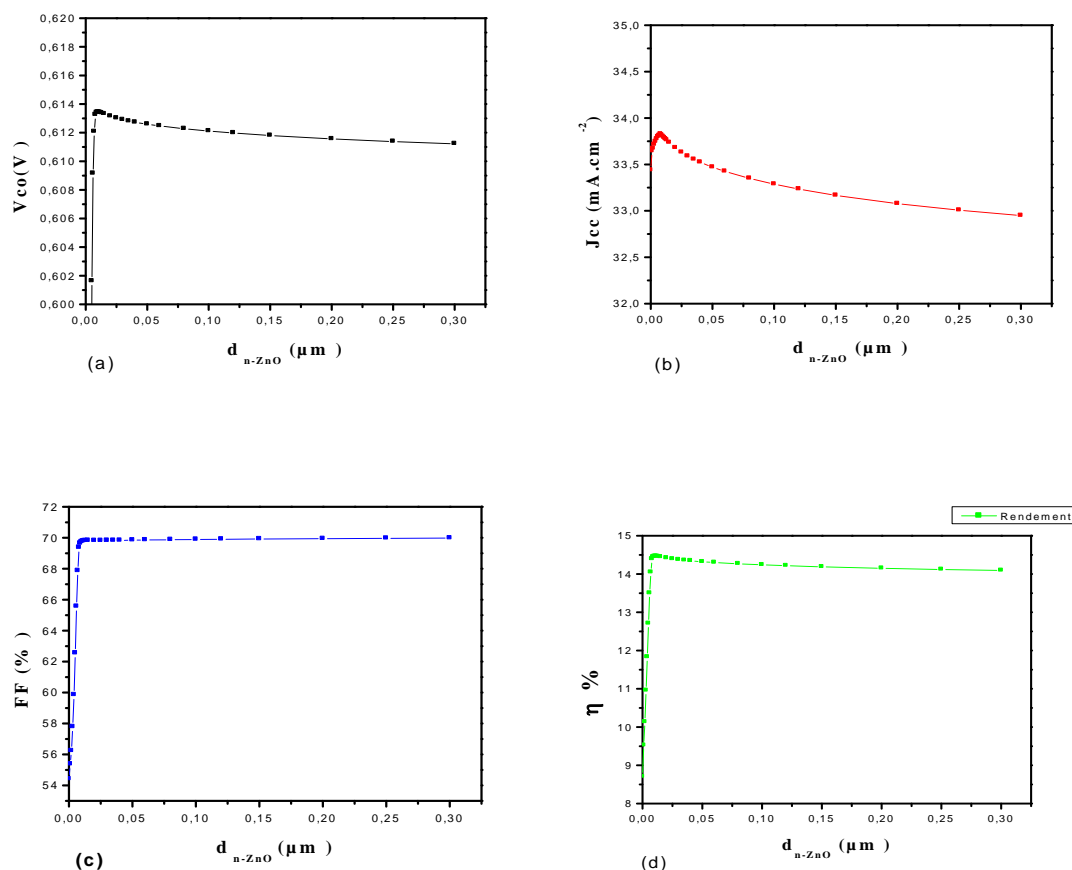


Figure IV. 12: Influence de l'épaisseur de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes : (a)  $V_{co}$ , (b)  $J_{cc}$ , (c) FF et (d)  $\eta$ .

D'après la figure IV. 12, nous remarquons que l'ajout et l'augmentation de l'épaisseur de la couche en n-ZnO entre de 0nm au 12nm provoque une augmentation significative de la tension de circuit ouvert, du facteur de forme et du rendement, et une faible augmentation de la densité du courant de court-circuit. Nous remarquons une faible diminution de tous les paramètres externes pour des couches de n-ZnO supérieure à 12nm et la valeur du rendement affichée pour cette couche est 14.46 %.

L'effet de l'épaisseur de la couche en n-ZnO peut être expliqué par : quand la couche ZnO est très épaisse, la performance de cellules se dégrade en raison d'une part de l'augmentation de la résistance en série, et d'autre part de l'épaisseur de la couche. Plus l'épaisseur diminue, plus l'absorption augmente (pour les longues longueurs d'onde). Par conséquent une épaisseur optimale de la couche ZnO est nécessaire pour la meilleure performance de la pile solaire.

### IV.5.2 Effet u dopage de la couche en n-ZnO

Pour voir l'influence du dopage de la couche n-ZnO sur les performances de la cellule nous avons procédé à la variation des valeurs de la concentration du dopage  $N_{D/n-ZnO}$  dans la gamme  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour :  $N_{A/CZTSSe} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{CZTSSe} = 2 \mu\text{m}$ ,  $N_{D/CdS} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{CdS} = 60 \text{ nm}$ ,  $d_{n-ZnO} = 12 \text{ nm}$ . L'influence du dopage de la couche en n-ZnO sur la caractéristique  $J(V)$  et les paramètres externes sont illustrés sur les figures IV.13 et IV.14. D'après l'allure de différentes courbes  $J(V)$ , nous constatons qu'elles ont parfaitement la même forme. Ceci nous permet de dire que la concentration du dopage de la couche fenêtre n'influe pas de manière significative sur la caractéristique  $J(V)$  de la structure.

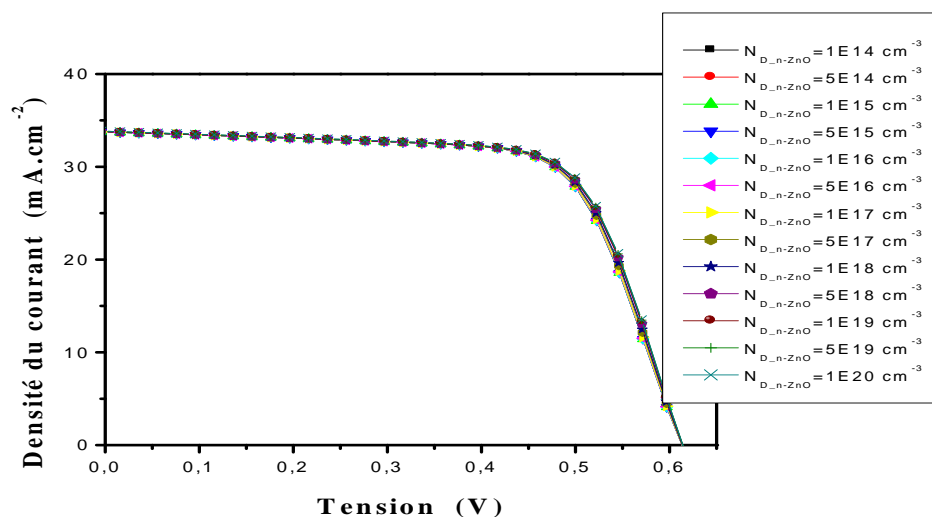
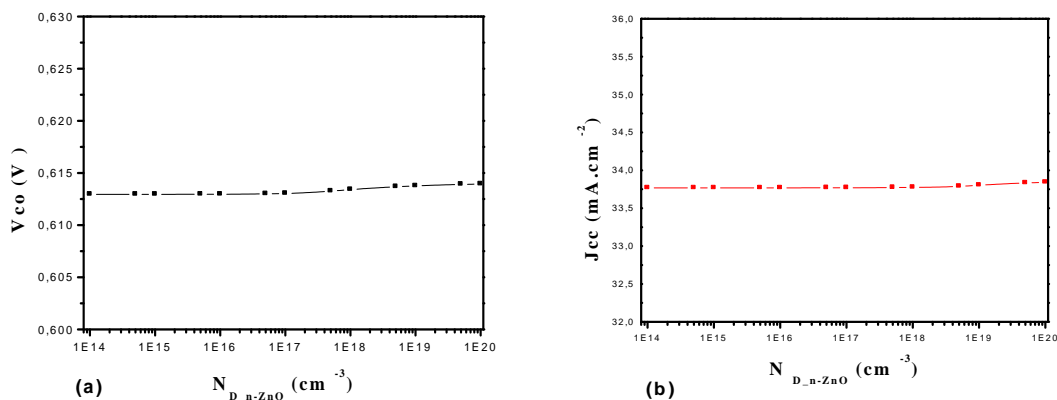


Figure IV. 13: Influence du dopage  $N_D$  de la couche en n-ZnO sur la caractéristique  $J(V)$





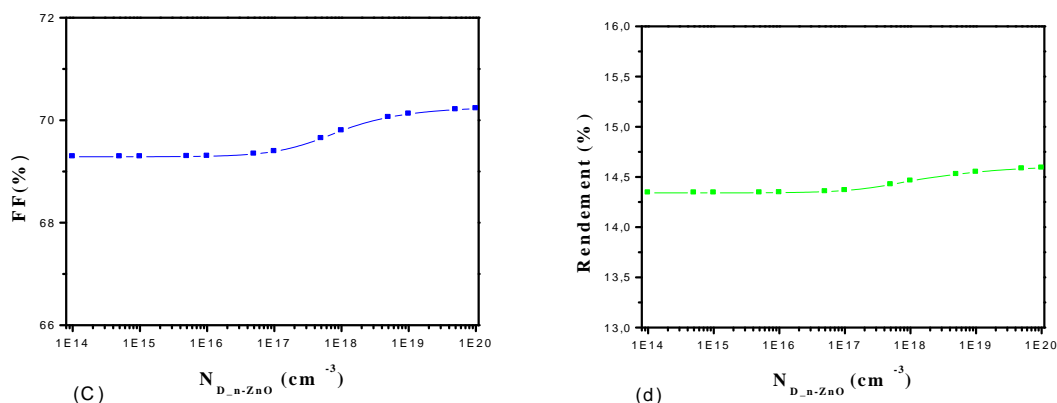


Figure IV. 14: Influence du dopage de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes : (a)  $V_{co}$ , (b)  $J_{cc}$ , (c) FF et (d)  $\eta$ .

Dans la figure IV.14, nous remarquons que les paramètres externes restent stables entre  $10^{14} cm^{-3}$  et  $10^{17} cm^{-3}$  puis augmentent légèrement avec l'augmentation du dopage de la couche fenêtre n-ZnO entre  $10^{17} cm^{-3}$  et  $10^{20} cm^{-3}$ . Le rendement subit une légère augmentation de 0.23%, il devient 14.59% pour la valeur optimale  $10^{20} cm^{-3}$ .

L'augmentation du nombre des dopants de la couche TCO peut améliorer la collecte des porteurs photo générés et qui par conséquent favorise l'augmentation du rendement électrique. Donc, pour avoir une amélioration du rendement, il faudrait utiliser une couche de ZnO de type n fortement dopée.

Cette étude nous a permis, de trouver les paramètres optimums de chacune des différentes couches constituant la structure solaire (ZnO, CdS et CZTSSe) qui donnent les meilleurs rendements. Ceci nous a permis d'obtenir la structure optimale, qui nous a donné un rendement de conversion de 14.59 %. Cette amélioration varie d'une couche à une autre. Nous présentons les paramètres optimums de la structure optimale obtenus par notre simulation dans le tableau IV.2 suivant :

| n-ZnO       |                   | CdS       |                            | CZTSSe       |                            |
|-------------|-------------------|-----------|----------------------------|--------------|----------------------------|
| $d_{n-ZnO}$ | $N_{D/n-ZnO}$     | $d_{CdS}$ | $N_{D/CdS}$                | $d_{CZTSSe}$ | $N_{A/CZTSSe}$             |
| 12nm        | $10^{20} cm^{-3}$ | 60nm      | $5 \times 10^{17} cm^{-3}$ | 2 $\mu m$    | $2 \times 10^{16} cm^{-3}$ |

Tableau IV.2 : Paramètres optimum ayant donné  $\eta=14.59$  %.

## IV.6 Effet de la température

Comme tous les autres dispositifs semi-conducteurs, les cellules solaires sont sensibles à la température, Nous voulons examiner sur les performances de la cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe, nous allons varier la température entre 298K et 333K. La figure IV.15 représente la caractéristique  $J(V)$  d'une cellule solaire à différentes températures gardant les mêmes paramètres physiques et technologiques de la cellule solaire optimale. Nous remarquons que la densité de courant augmente légèrement avec la température; par contre la tension de circuit ouvert diminue. Ceci entraîne une diminution de la puissance maximale disponible.

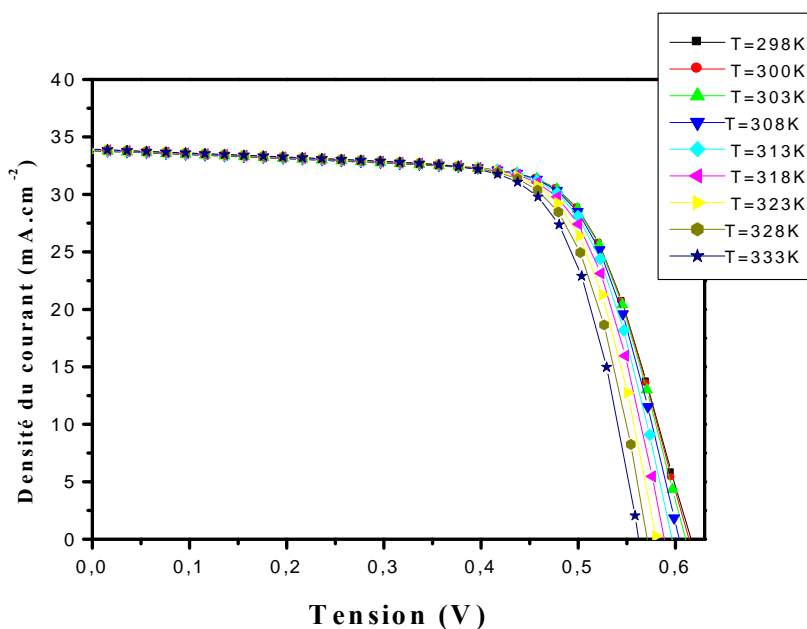


Figure IV.15. Effet de la température sur les caractéristiques  $J(V)$

Effet de la température sur les paramètres électrique de la cellule solaire à base de CZTSSe est présenté par la figure IV.16. D'après la figure IV.16. On remarque que l'augmentation de la température mène à une faible augmentation de  $J_{cc}$  et à une dégradation linéaire du  $V_{co,FF}$  et  $\eta$ . Lorsque la température augmente, la bande de gap devient plus étroite et ceci accélère le phénomène de recombinaison des paires électrons-trous entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) [46]. Les électrons dans la cellule gagnent plus d'énergie et deviennent par-là plus instables et plus susceptibles à se

recombinaison avec les trous avant d'atteindre la zone de charge et d'espace et être collectés. Ceci contribue à décroître les valeurs de tension et, de facteur de forme et de rendement de conversion [46]. Le meilleur rendement optimal est de l'ordre 14.57% à 300°K.

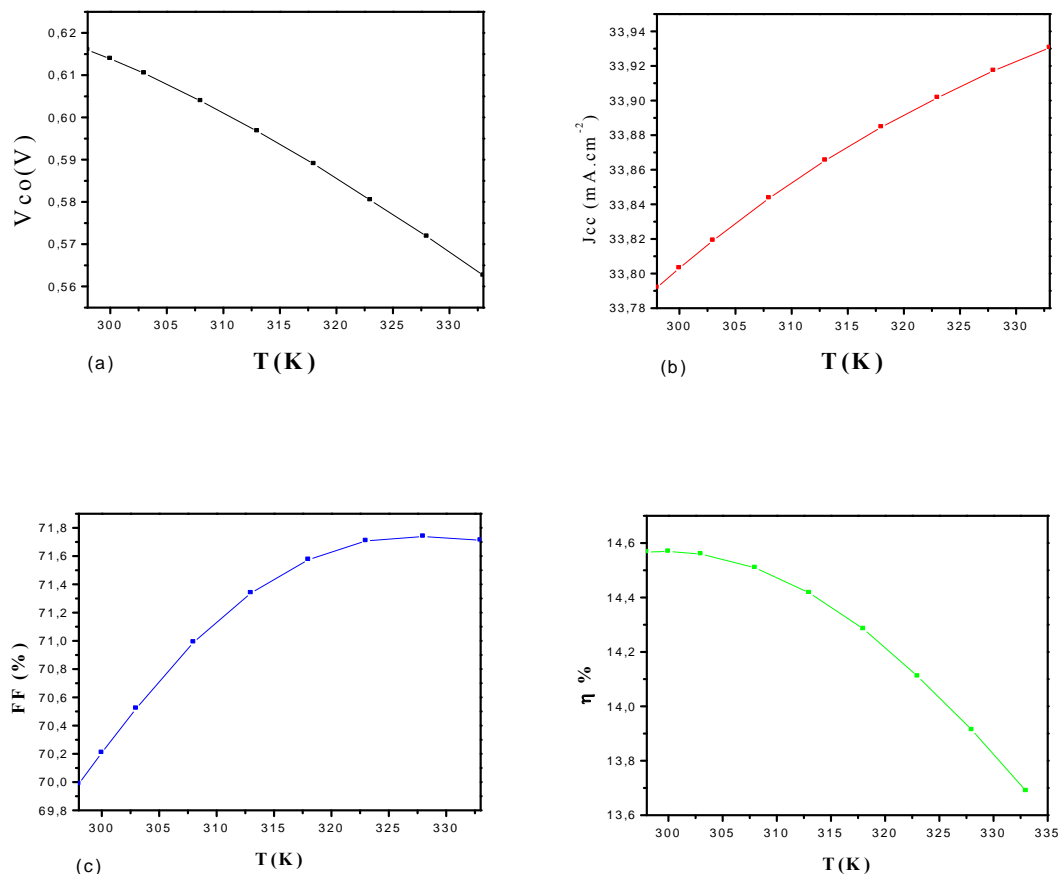


Figure IV.16 : Effet de la température sur les paramètres électrique de la cellule solaire à base de CZTSSe

#### IV.7 L'effet du contact arrière sur les paramètres externes

Pour voir l'influence du contact arrière sur les paramètres photovoltaïques  $V_{co}$ ,  $J_{cc}$ , FF et  $\eta$  de la cellule solaire étudiée, nous allons varier le métal du contact arrière (Mo, C, Ni, W, Au, Pd, Pt, Re, Ir). Pour faire cette étude dans le logiciel SCAPS, nous allons varier le travail de sortie du contact arrière dans l'intervalle de (5-5.8) eV et en fixant celui du contact avant (5.1eV). Nous utilisons les paramètres de la structure optimale obtenus par notre simulation. L'effet du travail de sortie du contact arrière sur les performances de la cellule solaire

CZTSSe est illustré dans la figure IV.17. L'insert de la figure IV.17 montre l'influence du contact idéal (Flat band) sur les performances de la cellule solaire CZTSSe.

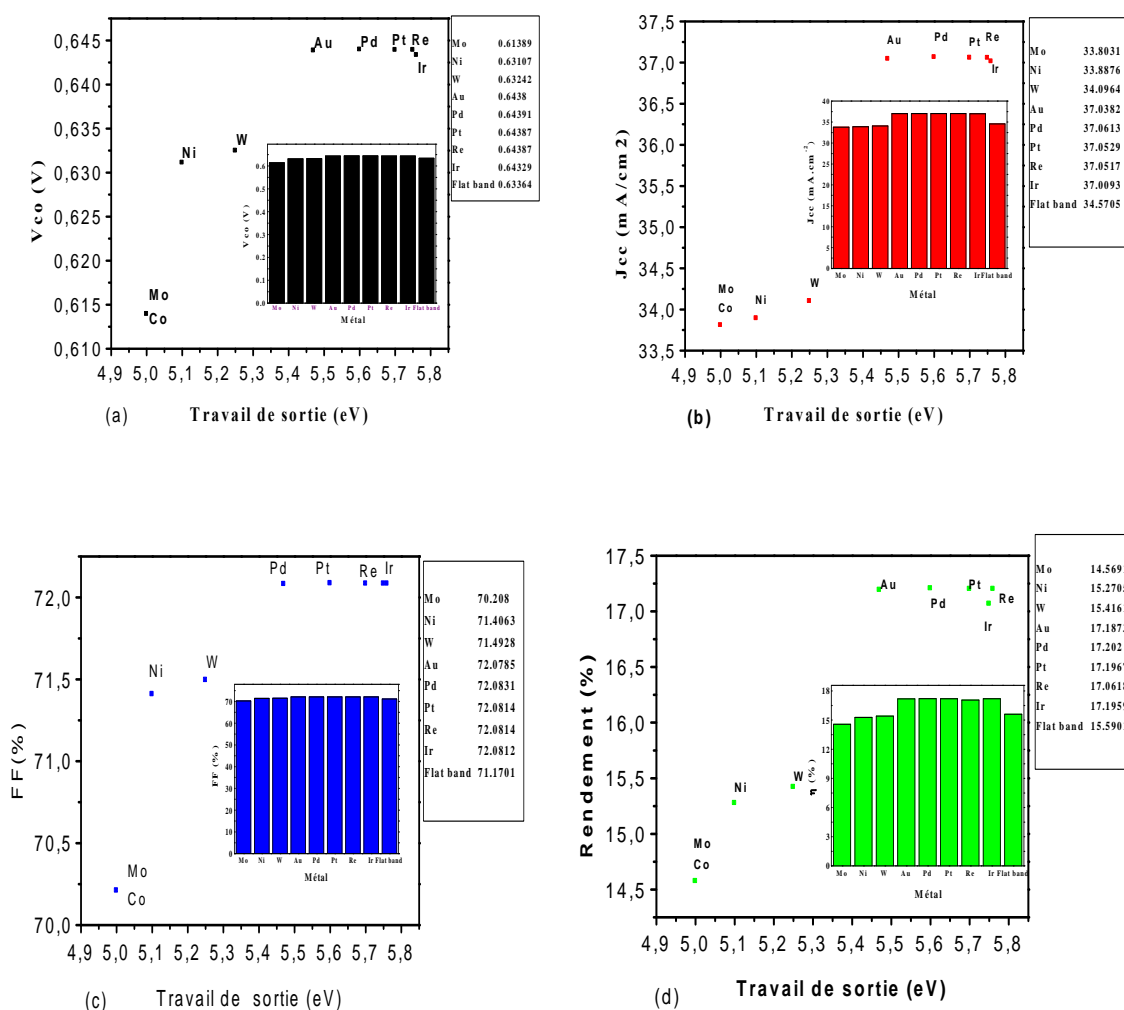


Figure IV.17 : Effet du travail du sortie de contact arrière sur les paramètres externe : (a)  $V_{co}$ , (b)  $J_{cc}$ , (c) FF et (d)  $\eta$ .

La figure (IV.17) montre que tous les paramètres externes de la cellule CZTSSe ( $V_{co}$ ,  $J_{cc}$ , FF,  $\eta$ ) augmentent quand le travail de sortie du contact arrière augmente de 5 eV à 5.8 eV. Lorsque le travail de sortie varie entre 5 et 5.5 eV, le rendement augmente de 14.59 % à 17.18% et de 5.5 à 5.76 eV, le rendement demeure pratiquement constant. L'insert de la figure IV.17(d) montre que le rendement de la cellule CZTSSe avec un contact arrière idéal est de l'ordre 15.59% par contre le meilleur rendement (17.20%) est obtenu par le métal Pd (Pladium). Le contact arrière a donc des effets sur les performances photovoltaïques de la cellule solaire.

## **IV.8 Conclusion**

La conception des cellules solaires nécessite un ensemble de spécifications qui doivent être respecté afin de garantir que ces dernières atteignent le meilleur rendement électrique. Dans ce chapitre, nous avons optimisé les performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe, en utilisant le logiciel SCAPS-1D.

Nous avons alors étudié l'effet du dopage et de l'épaisseur de chaque couche sur la caractéristique J-V et sur les paramètres électriques plus que l'effet de la température sur ces derniers. Cette étude nous a permis de trouver les paramètres optimaux de la structure (Mo | CZTSSe | CdS | ZnO | ZnO:Al | Ni/Al) et d'après cette étude nous pouvons dire que les paramètres de chaque couche jouent un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif étudié et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base de matériaux  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe).

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

Avec les diverses applications de l'énergie solaire photovoltaïque dans les domaines terrestres et spatiales, l'amélioration de l'efficacité de conversion des cellules solaires devient indispensable. Cela n'est faisable qu'à travers l'amélioration des matériaux semi-conducteurs existant et le développement de nouveaux matériaux.

Ce travail de mémoire est axé sur la simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  en utilisant le logiciel SCAPS-1D. Ce dernier nous fournit les caractéristiques  $J(V)$  et les valeurs des paramètres externes ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ).

Le but fixé au cours de ce mémoire a été guidé par deux idées principales, d'une part la simulation des performances des trois couches de la cellule solaire étudiée (CZTSSe, CdS et n-ZnO) et d'autre part l'optimisation des paramètres pour avoir un meilleur rendement.

Au premier lieu, nous avons commencé par la définition de la structure de la cellule solaire de référence. Après nous avons calculé à l'aide de la simulation les paramètres électriques qui caractérisent cette cellule solaire. Les valeurs de ces paramètres sont : la densité du courant de court-circuit ( $J_{CC} = 36.23 \text{ mA/cm}^2$ ), la tension en circuit ouvert ( $V_{co} = 0.53 \text{ V}$ ), le facteur de forme ( $FF = 65.86\%$ ) et le rendement de conversion ( $\eta = 12.57\%$ ). Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature.

Nous avons ensuite étudié la sensibilité des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire aux grandeurs (épaisseur, dopage) des couches CZTSSe de type p, CdS de type n et de n-ZnO et aussi la sensibilisation à la température de l'environnement et au travail de la sortie du contact arrière.

Les résultats obtenus ont montré que :

- Les performances de la cellule augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbeur CZTSSe et celle de la couche tampon CdS et la valeur optimale dans notre étude c'est  $2 \mu\text{m}$  pour le CZTSSe et  $60 \text{ nm}$  pour le CdS.
- Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par la concentration du dopage dans notre cas on a  $N_{D/CZTSSe} = 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_{D/CdS} = 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ;
- L'augmentation de l'épaisseur de la couche n-ZnO mène à une dégradation des performances de la cellule pour le CZTSSe l'épaisseur optimale pour la meilleure performance est  $12 \text{ nm}$  ;

## Conclusion Générale

- Pour améliorer les performances de la cellule la couche ZnO de type n doit être fortement dopée sa valeur optimal est à l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .
- La température influence beaucoup plus sur la tension de circuit-ouvert c-à-d elle influe aussi sur le rendement et le facteur de forme, avec l'augmentation de la température on a une diminution de  $V_{co}$ , FF et  $\eta$ .
- Le contact arrière a des effets sur les performances photovoltaïques de la cellule solaire. Le meilleur rendement obtenu par le métal Pd (Palladium) est de l'ordre 17.20%

D'où ; les valeurs optimales donnant un bon rendement de l'ordre de 17.20% sont :

- $d_{CZTSSe} = 2 \mu\text{m}$ ,  $N_{D-CZTSSe} = 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{CdS} = 60 \text{ nm}$ ,  $N_{A-CdS} = 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{n-ZnO} = 12 \text{ nm}$  et  $N_{D-n-ZnO} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et contact arrière Pd.



## *Bibliographique*

- [1] Naïma TOUAFEK « Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  » Université Des Frères Mentouri – Constantine, 2015
- [2] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, « Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency », *Adv Energy Mater* 4 (2014) 1301465.
- [3] B. Fléche- D. Delagnes « Energie solaire photovoltaïque » 2007.
- [4] LAHOUEL Asma « Influence de la température sur les caractéristiques d'une cellule solaire à base d'InGaN » mémoire Master, Université de Tlemcen 2016
- [5] Belalem Abdeldjabar, Sandali Walid « Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  » UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2017
- [6] Wenham S. R., Green M. A. and Watt M. E, « Applied Photovoltaic », Bridge Printer, Sidney, 1994
- [7] Amar Hichem « Propriétés électriques de cellule solaire à base de di-Séléniure de Cuivre Indium Galium  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) », mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [8] BELKAID ABDELHAKIM « Conception et implémentation d'une commande MPPT de haute performance pour une chaîne de conversion photovoltaïque autonome », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif 1, 2015
- [9] Daranféd. Ouarda « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  », thèse DOCTORAT, Université Mentouri De Constantine 1, année 2013.
- [10] David Réaux « Cellule photovoltaïque à hétérojonction de silicium (a-si :H/c-Si) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface », Université Paris Sud 11, 2007
- [11] W. Shockley and W.T. Jr Read. « Statistics of the recombinations of holes and electrons ». *Physical Review*, 87(5):835, 1952.
- [12] R.N. Hall. « Electron-hole recombination in germanium. » *Physical Review*, 87(2):387, 1952.
- [13] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, « Solar Energy Materials & Solar Cells », article Vol 49 pp. 407-414(1997),

- [14] Y. Sayade, «Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière», thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 2009.
- [15] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», 2ème Edition, Masson, 1990.
- [16] A.Haug « Auger recombination indirect-gap semi-conductors: band structure effects »; J-Phys.C:Solid state phys.164159 ;1983.
- [17] Yun Seog Lee, Talia Gershon, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Tayfun Gokmen, YudistiraVirgus, and Supratik Guha. (Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length.) Advanced Energy Materials, 5(7) :n/a–n/a, 2015.
- [18] C. P. Chan, H. Lam, et C. Surya, «Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>films by electrode position using ionic liquids» Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 94, p. 207, 2010.
- [19] USGS, Indium Statistics and Information. 2010.
- [20] Raphaël Fillon « Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe »,These de doctorat, Université de Grenoble ,2016
- [21] M. Patel, A. Ray, «Enhancement of output performance of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells numerical simulation approach and comparison to experiments », Physica B: Condensed Matter, vol. 407, p. 4391,( 2012).
- [22] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Crystal and electronic band structure of Cu<sub>2</sub>ZnSnX<sub>4</sub> (X= S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights. Applied Physics Letters, 94(4):41903, 2009.
- [23]S.Siebentritt and S. Schorr. « Kesterites a challenging material for solar cells» Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20(5):512–519, 2012.
- [24]H.Katagiri, K. Jimbo, W.-S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi. « Development of CZTS-based thin film solar cells. Thin Solid Films» 517(7):2455–2460, 2009.
- [25] S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, X.-G. Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, and S.-H. Wei. «Compositional dependence of structural and electronic properties of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S, Se)<sub>4</sub> alloys for thin film solar cells». Physical Review B, 83(12):125201, 2011.
- [26] S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, and G. Dennler. Is« the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells» Advanced Energy Materials, 2016
- [27] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, ET D. B. Mitzi, «Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu<sub>2</sub>ZnSn (Se, S) <sub>4</sub> solar cell », Progress in photovoltaics: Research and Applications,(2012).

- [28] S. Chen, L. Wang, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 101(2012), pp. 223901
- [29] K. Biswas, S. Lany, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), pp. 201902
- [30] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, «Enhanced conversion efficiencies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells by using preferential etching technique», *Appl. Phys. Express* 1 041201, pp. 2, 2008.
- [31] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, «Fabrication and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique», *Thin Solid Films* 515, pp. 5949-5952, 2007.
- [32] Giovanni Altamura. «Développement de cellules solaires à base de couche minces CZTSSe» thèse de doctorat, Université de Grenoble France (2014)
- [33] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, L. M. Peter, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* article Vol 17, pp. 315–319(2009)
- [34] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, A.G. Schrott, «*Advanced Materials*», article Vol 20 pp. 3657-3662(2008).
- [35] Niemegeers and M. Burgelman, «Effects of the Au/CdTe back contact on I(V) and C(V) characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells» *J. Appl. Phys.*, article Vol. 81, N°6 pp. 2881-2886 (1997) .
- [36] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degraeve «Modelling polycrystalline semiconductor solar cells *Thin Solid Films*», article Vol 362-361 pp. 527-532 (2000).
- [37] Giovanni Altamura. «Développement de cellules solaires à base de couche minces CZTSSe» thèse de doctorat, Université de Grenoble France (2014).
- [38] O.K. Simya, A. Mahaboobatcha, K. Balachander, «A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPSSimulation program Superlattices and Microstructures» 82 (2015) 248–261
- [39] Marko Nerat, Franc Smole, Marko Topič, «A simulation study of the effect of the diverse valence-band offset and the electronic activity at the grain boundaries on the performance of polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells», *Thin Solid Films* 519 (2011) 7497–7502.
- [40] Ana Kanevce, Ingrid Repins, Su-Huai Wei, «Impact of bulk properties and local secondary phases on the Cu<sub>2</sub>(Zn,Sn)Se<sub>4</sub> solar cells open-circuit voltage», *Solar Energy Materials & Solar Cells* 133 (2015) 119–125.
- [41] J. C. Gonzalez, G. M. Ribeiro, E. R. Viana, P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, K. Gutierrez, A. Abelenda, F. M. Matinaga, J. P. Leitao, A. F. da Cunha, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 155107 ;

[42] M. Patel, A. Ray, «Enhancement of output performance of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells numerical simulation approach and comparison to experiments», Physica B: Condensed Matter, vol. 407, p. 4391, (2012).

[43] Daisuke Hironiwa, Masashi Murata, Naoki Ashida, Zeguo Tang, and Takashi Minemoto, «Simulation of optimum band-gap grading profile of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells with different optical and defect properties», Jpn. J. Appl. Phys. 53, 071201 (2014).

[44] Wenhao Zhao, Wenli Zhou, Xiangshui Miao, «Numerical Simulation of CZTS Thin Film Solar Cell», NEMS 2012, Kyoto, JAPAN, March 5-8, 2012

[45] Yamamoto, Y. Saito, K. Takahashi, M. Konagai, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 65 (2001) 125–132.

[46] LAGHOUAG Ahlam & BENCHEIKH Halima, «Etude et simulation d'une cellule solaire à base des éléments chalcogènes», Mémoire Master Académique, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2018/2019.

### *Webographie*

*[47] <http://scaps.elis.ugent.be/>*