

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHESCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB –BLIDA-1  
DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES**



**MEMOIRE  
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MASTER EN ENERGIES RENOUVELABLES**

**Option : Conversion Photovoltaïque**

**THEME:**

---

***Amélioration des performances de la cellule  
solaire composée d'alliage de type késterite en  
couche mince***

---

**Présenté par :**

**BALAMINE Lalla  
BOUNAGA Fatma**

**Soutenu devant le jury compose de :**

<b>R.BOUKENOUI</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>H.MAZOUZ</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de Blida 1</b>	<b>Examineur</b>

**2020-2021**

### ملخص

في هذا العمل، يتم استخدام محاكي السعة للخلايا الشمسية في بعد واحد (SCAPS-1D) لمحاكاة بنية الخلية الشمسية CZTSSe(Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>) Ni/ZnO:Al/ZnO(i)/CdS/CZTSSe/Mo. تمت مقارنة نتائج المحاكاة و التحقق من صحتها مع النتائج التجريبية الفعلية. بعد ذلك يتم تقديم استقبال فعال من اجل تحسين كفاءة الخلية الشمسية CZTSSe. تمت دراسة تأثير إعادة التركيب والعيوب وسمك الطبقة الماصة (CZTSSe) على معاملات الخلية الشمسية الكهروضوئية بالتفصيل. أظهرت النتائج المحصل عليها زيادة كفاءة الخلايا الشمسية CZTSSe من 12.58 % إلى 18.16%. يظهر التحليل المقارن لهذه النتيجة مع الأعمال الأخرى المبلغ عنها وجهة نظر واعدة. الكلمات المفتاحية: الخلية الشمسية، الطبقة الماصة، CZTSSe، الكفاءة، طبقة رقيقة، سبيكة.

### Résumé

Dans ce travail, Simulateur de capacité de cellule solaire en une dimension (SCAPS-1D) est utilisé pour simuler la structure de la cellule solaire CZTSSe (Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>) Ni/ZnO:Al/ZnO(i)/CdS/CZTSSe/Mo. Les résultats de simulation ont été comparés et validés avec des résultats expérimentaux réels. Après cela, une réception effective est proposée dans le but d'améliorer l'efficacité de la cellule solaire CZTSSe. L'influence de la recombinaison, des défauts et de l'épaisseur de la couche absorbante (CZTSSe) sur les paramètres de la cellule solaire photovoltaïque ont été étudiées en détail. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la cellule solaire CZTSSe est augmentée de 12.58% à 18.16%. L'analyse comparative de ce résultat avec d'autres travaux rapportés reflète de perspectives prometteuses.

**Mot clés :** CZTSSe, Cellule solaire, Couche absorbante, Efficacité, Couche mince, Alliage.

### Abstract

In this work, SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension) is used to simulate the CZTSSe (Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>) solar cell with Ni/ZnO:Al/ZnO(i)/CdS/CZTSSe/Mo structure. The simulation results have been compared and validated with real experimental results. After that, an effective receipt is proposed with the aim of improving the efficiency of the CZTSSe solar cell. The influences of recombination, defects and thickness of (CZTSSe) absorber layer on the photovoltaic cell parameters were studied in detail. The obtained results show that the efficiency of CZTSSe solar cells is increased from 12.58% to 18.16%. The comparative analysis of this result with other reported works reflects promising prospects.

**Keywords:** CZTSSe, Solar cell, Absorber layer, Efficiency, Thin film, Alloy.



## *Dédicace*

À mes **parents** qui m'ont soutenu durant toutes ces années d'études et qui ont été toujours présent pour me pousser vers toujours plus d'efforts

À mes **sœurs**, mes **frères**

À tous les membres de ma grande famille **BOUNAGA**

A mon binôme **Lalla**,

A mes amis de la section

Et toute la promotion des énergies renouvelables  
(2021)

**Je dédie ce travail**

**Fatima**





## *Dédicace*

*A toi Dieu très haut je dédie cet essai, A toi Bon Dieu, je te dois un merci pour tout le courage et la volonté que tu m'as donnés pour l'achèvement de ce travail*

*Je dédie ce mémoire, au signe de respect, de reconnaissance et de gratitude à :*

*Ma chère **mère**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*Mon cher frère, **Mohammed** qui peut être fier en trouvant ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi. Que Dieu vous protège et vous garde pour moi.*

*« Que dieu vous préserve une longue vie heureuse »*

*A ma chère tante **Mariam** et son époux qui n'ont pas cessée de m'encourager et me soutenir tout au long de mes études.*

*« Que Dieu les protège et leurs offre une vie plein de sante, bonheur et joie. »*

*À mes très chères sœurs ; Jamais un jour ne passent sans que je remercie Dieu de vous avoir toujours à mon côté. Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*« Je vous souhaite une vie pleine de prospérité et de réussite »*

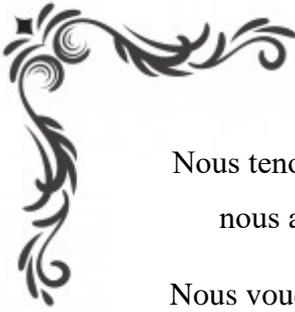
*A mon binôme **fatima**,*

*A mes meilleures copines **Asmahane**, meilleures amis et tous ceux que j'aime, qui m'aiment et qui me comblent de conseils, les mots ne sauraient exprimer ma redevance.*

*À toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail, À tous ceux qui ont marqué ma vie pour toujours et à tous ceux que j'ai omis de citer.*

## *Lalla*





### *Remerciements*

Nous tenons tout d'abord à remercier **Allah** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Nous voudrions aussi témoigner toute notre reconnaissance à toutes les personnes, dont l'aide nous a été précieuse, et sans lesquelles ce travail n'aurait pas vu le jour :

Nous remercions profondément notre encadreur **Dr. Bedia Asma** pour sa disponibilité, ses précieux conseils, ses orientations, son encouragement, son suivi attentif pour la réalisation de ce travail.

Nous adressons aussi nos remerciements à notre chef de spécialité **Mr. Doumaz Towfik** pour tous les conseils judicieux et leurs critiques constructives et surtout leurs gentilleses.

Nos sincères remerciements vont à notre chef de département **Dr Lafri Djamel** d'avoir facilité notre cursus en restant à notre écoute.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury, **Dr Boukenoui Rachid** et **Dr Mazouz Halima**, pour leur présence, pour leur lecture attentive de notre mémoire ainsi que pour les remarques qu'ils nous adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer notre travail

Nous saisissons cette occasion pour prouver notre gratitude envers toutes les personnes ayant collaboré à l'élaboration de ce travail et qui ont su par leurs questions ou leurs conseils nous permettre de toujours pousser un peu plus notre raisonnement. Nous remercions enfin nos familles qui ont toujours été à nos côtés lors de l'élaboration de ce mémoire et qui nous ont toujours encouragées.

Nous nous adressons maintenant aux étudiants qui vont un jour peut être feuilleter les pages de ce mémoire que rien ne s'acquiert facilement à tout, il faut de la persévérance et de la patience.





Symbole	Signification	Unité
AM	Masse d'air	Watt. m <sup>-2</sup>
AM 1.5	Spectre de la lumière solaire	
E	Energie des photons	J
h	Constante de Planck [6.626 10 <sup>-34</sup> ]	J.s
C	Vitesse du photon dans le vide [3 10 <sup>8</sup> ]	m.s <sup>-1</sup>
v	Fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon	Hz
λ	Longueur d'onde électromagnétique associée au photon	m
α	Coefficient d'absorption	cm <sup>-1</sup>
Jcc	Densité du courant de court circuit	mA/cm <sup>-2</sup>
Vco	Tension de circuit ouvert	V
k <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann [1.38 10 <sup>-23</sup> ]	m <sup>2</sup> .Kg. s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
q	Charge d'électron [1.602 10 <sup>-19</sup> ]	C
T	Température	K
R <sub>s</sub>	Résistance série	Ω
R <sub>sh</sub>	Résistance parallèle	Ω
η	Rendement	%
FF	Facteur de forme	%
RS	Réponse spectrale	%
NA, ND	Concentration des atomes accepteurs et des atomes donneurs respectivement	cm <sup>-3</sup>
n, p	Concentration des électrons et des trous respectivement	cm <sup>-3</sup>
E <sub>t</sub>	Energie du niveau proche de la bande interdite	eV
E <sub>fi</sub>	Le niveau de fermi intrinsèque	eV
Δn(Δp)	la densité d'électrons (de trous)	cm <sup>-3</sup>
n <sub>i</sub>	Concentration intrinsèque	cm <sup>-3</sup>
N <sub>c</sub>	La densité d'états équivalente dans la BV, ramenée en E <sub>v</sub>	cm <sup>-3</sup>
ND	La densité d'états équivalente dans la BV, ramenée	cm <sup>-3</sup>

<b>c</b>	<b>en E<sub>v</sub></b> <b>Paramètre de maille</b>	<b>nm</b>
----------	---	-----------

**Nomenclature**

<b>PV</b>	<b>Photovoltaïque</b>
<b>E<sub>g</sub></b>	<b>L'énergie de bande interdite en eV</b>
<b>CZTS</b>	<b>Cuivre, Zinc, Étain, Soufre (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>)</b>
<b>CZTSe</b>	<b>Cuivre, Zinc, Etain, Sélénium</b>
<b>CZTSSe</b>	<b>Cuivre, Zinc, Etain, Soufre, Sélénium (Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>)</b>
<b>CdS</b>	<b>Sulfure de Cadmium</b>
<b>CIGS</b>	<b>Di-sélénium de galium d'indium de cuivre (Cu (In, Ga)Se<sub>2</sub>)</b>
<b>CdTe</b>	<b>Tellure de Cadmium</b>
<b>GaAs</b>	<b>Arséniure de Gallium</b>
<b>ZnO</b>	<b>Oxyde de Zinc</b>
<b>ITO</b>	<b>Indium Tin Oxide</b>
<b>TCO</b>	<b>Transparent Conducting Oxide</b>
<b>Mo</b>	<b>Molybdénium</b>
<b>Ni</b>	<b>Nickel</b>
<b>IBM</b>	<b>International Business Machines</b>
<b>SRH</b>	<b>Shockley-Read-Hall</b>

## Sommaire

<b>RESUME</b> .....	<b>2</b>
<b>DEDICACE</b> .....	<b>3</b>
<b>DEDICACE</b> .....	<b>4</b>
<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>13</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>12</b>

### Chapitre I: Cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe

<b>I.1 INTRODUCTION</b> .....	<b>14</b>
<b>I.2 L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE</b> .....	<b>14</b>
I.2.1 RAYONNEMENT SOLAIRE .....	14
I.2.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE .....	16
I.2.3 CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES ET OPTIQUES D'UNE CELLULE SOLAIRE.....	17
I.2.4 PARAMETRES PAR DEFAUT .....	19
I.2.4.1 Résistance en série .....	19
I.2.4.2 Résistance en parallèle .....	19
<b>I.3 DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE LA CELLULE SOLAIRE EN COUCHE MINCE</b> .....	<b>19</b>
<b>I.4 CELLULE SOLAIRE EN COUCHE MINCE A BASE DE CZTSSe</b> .....	<b>20</b>
I.4.1 GENERALITE .....	20
I.4.2 LES AVANTAGES DE CZTSSE.....	21
I.4.3 STRUCTURE CRISTALLINE DE CZTSSE.....	21
I.4.4 PROPRIETES OPTIQUES .....	22
I.4.5 FABRICATION D'UNE CELLULE A BASE DE CZTSSE.....	22
I.4.5.1 Le substrat .....	23
I.4.5.2 Contact arrière .....	23
I.4.5.3 Couche absorbante .....	24
I.4.5.4 Couche tampon.....	24
I.4.5.5 Couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) .....	24
<b>I.5 DOPAGE ET DEFECTS DE CZTSSE</b> .....	<b>22</b>
<b>I.6 PERFORMANCES D'UNE CELLULE SOLAIRE A BASE DE CZTSSE</b> .....	<b>25</b>
<b>I.7 CONCLUSION</b> .....	<b>26</b>

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

<b>II.1 INTRODUCTION</b> .....	<b>27</b>
<b>II.2 ÉQUATIONS FONDAMENTALES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS</b> .....	<b>27</b>
II.2.1 ÉQUATION DE POISSON.....	27
II.2.2 ÉQUATIONS DE CONTINUITÉ.....	28
II.2.3 ÉQUATIONS DE TRANSPORT.....	28

<b>II.3 LES PHENOMENES DE RECOMBINAISON DANS LES SEMI-CONDUCTEURS....</b>	<b>29</b>
II.3.1 RECOMBINAISON RADIATIVE.....	29
II.3.2 LA RECOMBINAISON AUGER.....	30
II.3.3 LA RECOMBINATION SHOCKLEY READ HALL (SRH).....	30
<b>II.4 SIMULATION DES CELLULES SOLAIRES .....</b>	<b>31</b>
II.4.1 LOGICIEL DE SIMULATION .....	31
II.4.1.1 Utilisation du logiciel SCAPS.....	33
II.4.1.2 Menu principal (Action panel).....	33
II.4.1.3 Choix de la cellule.....	33
II.4.1.4 Les propriétés des couches.....	34
II.4.1.5 Résultat de la simulation (Caractéristique J(V)) .....	34
II.4.2 PRESENTATION DE LA STRUCTURE DE LA CELLULE SOLAIRE CZTSSE.....	35
II.4.3 PARAMÈTRES DE SIMULATION DE LA CELLULE SOLAIRE CZTSSE.....	35
II.4.3.1 Contacts & Résistances.....	35
II.4.3.2 Paramètres des couches de la cellule solaire .....	36
II.4.3.3 Coefficient d'absorption des couches.....	37
II.4.3.4 Défauts .....	38
<b>II.5 CONCLUSION.....</b>	<b>39</b>

### Chapitre III: Résultats et discussions

<b>III.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>40</b>
<b>III.2 SIMULATION DE LA CELLULE SOLAIRE A BASE DE CZTSSE DE REFERENCE</b>	<b>40</b>
.....	40
III.2.1 EFFET DU DOPAGE ET D'ABSORPTION DE LA COUCHE EN CZTSSE .....	40
III.2.2 SIMULATION DE PHENOMENE DE RECOMBINAISON .....	41
III.2.3 CARACTERISTIQUE ELECTRIQUE DE LA CELLULE SOLAIRE CZTSSE.....	42
<b>III.3 EFFET DE L'ENERGIE DE GAP ET LE COEFFICIENT D'ABSORPTION .....</b>	<b>43</b>
<b>III.4 EFFET DE L'EPaisseur DE LA COUCHE CZTSSE .....</b>	<b>44</b>
III.4.1 EFFET DE LA RECOMBINAISON AUGER .....	45
III.4.2 L'IMPACT DES DEFAUTS .....	47
<b>III.5 EFFET DU DOPAGE DE LA COUCHE CZTSSE.....</b>	<b>48</b>
III.5.1 EFFET DE LA RECOMBINAISON AUGER .....	48
III.5.2 L'IMPACT DES DEFAUTS .....	50
<b>III.6 PERFORMANCE DE LA CELLULE SOLAIRE OPTIMALE.....</b>	<b>51</b>
<b>III.7 CONCLUSION .....</b>	<b>52</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>53</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>54</b>

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>FIGURE I. 1:</b> RADIATION SPECTRAL POUR DIFFERENT AIR MASSES. ....	15
<b>FIGURE I. 2 :</b> SPECTRE SOLAIRE. ....	16
<b>FIGURE I. 3:</b> STRUCTURE (IMAGE GAUCHE) ET DIAGRAMME DE BANDE (IMAGE DROITE) D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE. LES DIMENSIONS RESPECTIVES DES DIFFERENTES ZONES NE SONT PAS RESPECTEES. ....	17
<b>FIGURE I. 4 :</b> CARACTERISTIQUE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE. ....	18
<b>FIGURE I. 5 :</b> STRUCTURES CRISTALLINES DU $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ DESORDONNE. ....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
<b>FIGURE I. 6:</b> VARIATION DE L'ENERGIE DE BANDE INTERDITE DU CZTSSE EN FONCTION DE LA COMPOSITION X QUI VAUT POUR CE SCHEMA. ....	22
<b>FIGURE I. 7:</b> SCHEMA REPRESENTATIF D'UNE CELLULE SOLAIRE TYPIQUE A BASE DE CZTSSE.....	23
<b>FIGURE I. 8 :</b> COURBE DE J–V DE CELLULE SOLAIRE CZTSSE CERTIFIEE DE RECORD MONDIAL PAR NEWPORT D'EFFICACITE DE 12.6% . ....	25

### Chapitre II

<b>FIGURE II. 1:</b> RECOMBINAISON RADIATIVE D'UN ELECTRON DE LA BANDE DE CONDUCTION AVEC UN TROU DE LA BANDE DE VALENCE.....	29
<b>FIGURE II. 2:</b> EXEMPLE DE RECOMBINAISON AUGER. ....	30
<b>FIGURE II. 3:</b> TRANSITIONS VIA UN NIVEAU DE LA BANDE INTERDITE. ....	31
<b>FIGURE II. 4:</b> PANNEAU DE DEMARRAGE DE SCAPS, LE PANNEAU D'ACTION OU PRINCIPAL. ....	33
<b>FIGURE II. 5:</b> DEFINITION DE LA STRUCTURE D'UNE CELLULE SOLAIRE. ....	34
<b>FIGURE II. 6:</b> PARAMETRES D'UNE COUCHE (ABSORBEUR CZTSSE) D'UNE CELLULE. ....	34
<b>FIGURE II. 7:</b> PANNEAU D'AFFICHAGE DES COURBES J-V A L'OBSCURITE ET EN ECLAIREMENT. ....	35
<b>FIGURE II. 8:</b> SCHEMA SIMPLIFIE D'UNE CELLULE SOLAIRE EN COUCHES MINCES EN CZTSSE. ....	35
<b>FIGURE II. 9:</b> VARIATION DU COEFFICIENT D'ABSORPTION EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE DES DEUX COUCHES A) CDS ; B) I-ZNO. ....	37
<b>FIGURE II. 10:</b> VARIATION DU COEFFICIENT D'ABSORPTION EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE. ....	38

### Chapitre III

<b>FIGURE III. 1:</b> GRAPHES DE CONTOURS DE LA VARIATION DES PARAMETRES EXTERNES AVEC LE DOPAGE ET L'ABSORPTION DE LA COUCHE D'ABSORBEUR CZTSSE.....	40
<b>FIGURE III. 2:</b> EFFET DU COEFFICIENT DE LA RECOMBINAISON AUGER POUR LES ELECTRONS ET LES TROUS SUR LES PARAMETRE VOC, JSC, FF ET LE RENDEMENT H.....	41
<b>FIGURE III. 3 :</b> EFFET DE LA RECOMBINAISON RADIATIVE SUR LES PARAMETRES VOC, JSC, FF ET LE RENDEMENT H. ....	42
<b>FIGURE III. 4:</b> CARACTERISTIQUE J(V) DE LA CELLULE SOLAIRE CZTSSE (EXPERIMENTALE ET SIMULATION). ....	43
<b>FIGURE III. 5:</b> VARIATIONS (A) DU VCO, (B) DU JSC, (C) DU RENDEMENT H ET (D) DU FACTEUR DE FORME FF EN FONCTION DE L'ENERGIE DE GAP POUR LE COEFFICIENT D'ABSORPTION. ....	44
<b>FIGURE III. 6:</b> EFFET DU COEFFICIENT DE LA RECOMBINAISON AUGER ELECTRON ET DE L'EPaisseur DE LA COUCHE CZTSSE SUR LES PARAMETRES EXTERNES. ....	46
<b>FIGURE III. 7 :</b> EFFET DU COEFFICIENT DE LA RECOMBINAISON AUGER TROU ET DE L'EPaisseur DE LA COUCHE CZTSSE SUR LES PARAMETRES EXTERNES. ....	46
<b>FIGURE III. 8:</b> EFFET DU DEFAUT DE TYPE DONNEUR ET DE L'EPaisseur DE LA COUCHE CZTSSE SUR LES PARAMETRES EXTERNES. ....	47
<b>FIGURE III. 9:</b> EFFET DU DEFAUT DE TYPE ACCEPTEUR ET DE L'EPaisseur DE LA COUCHE CZTSSE SUR LES PARAMETRES EXTERNES. ....	48
<b>FIGURE III. 10:</b> EFFET DU COEFFICIENT DE LA RECOMBINAISON AUGER DES ELECTRONS ET DU DOPAGE $N_A$ DE LA COUCHE CZTSSE SUR LES PARAMETRES EXTERNES. ....	49
<b>FIGURE III. 11:</b> EFFET DU COEFFICIENT DE LA RECOMBINAISON AUGER DES TROUS ET DU DOPAGE $N_A$ DE LA COUCHE CZTSSE SUR LES PARAMETRES EXTERNES. ....	49

## Liste des figures

---

<b>FIGURE III. 12:</b> L'INFLUENCE DE DEFAUT (DONNEUR) EN FONCTION DE DOPAGE SUR LES PARAMETRES EXTERNES.....	50
<b>FIGURE III. 13:</b> L'INFLUENCE DE DEFAUT (ACCEPTEUR) EN FONCTION DE DOPAGE SUR LES PARAMETRES.....	51
<b>FIGURE III. 14:</b> CARACTERISTIQUE J(V) DE LA CELLULE SOLAIRE CZTSSE (AVANT OPTIMISATION ET APRES OPTIMISATION). .....	52

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>TABLEAU I. 1:</b> PRIX ET ABONDANCE DES ELEMENTS DES MATERIAUX CZTS ET CIGS AU SEIN DE LA CROUTE TERRESTRE.....	20
--	----

### Chapitre II

<b>TABLEAU II. 1:</b> LES PARAMETRES ELECTRIQUES DES CONTACTS UTILISES DANS LA SIMULATION.....	36
<b>TABLEAU II. 2:</b> PARAMETRES DES DIFFERENTS MATERIAUX UTILISES DANS LA SIMULATION. ....	36
<b>TABLEAU II. 3 :</b> PARAMETRES DE LA DENSITE DE DEFAUTS DES MATERIAUX. ....	38

### Chapitre III

<b>TABLEAU III. 1:</b> PARAMETRES ELECTRIQUES DE LA CELLULE SOLAIRE A BASE DE CZTSSE SIMULEE ET DE LA CELLULE SOLAIRE A BASE DE CZTSSE DE RECORD MONDIAL CERTIFIEE PAR NEWPORT.....	43
<b>TABLEAU III. 2 :</b> PARAMETRES OPTIMUMS.....	51
<b>TABLEAU III. 3:</b> COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES.....	52

---

## *Introduction générale*

---

### Introduction Générale

L'énergie solaire photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables et la plus utilisée. Elle consiste à convertir directement le rayonnement électromagnétique (solaire ou autre) en électricité. Elle utilise des convertisseurs photovoltaïques cellules solaires qui représentent l'élément de base dans la conversion photovoltaïque. L'utilisation des cellules solaires comme convertisseurs d'énergie solaire a fait apparaître le besoin d'étudier ces systèmes afin de les optimiser, et par conséquent développer l'exploitation de cette nouvelle source d'énergie renouvelable propre et qui n'émet pas de gaz à effet de serre, pour ces derniers raisons la branche solaire photovoltaïque mérite vraiment d'être mise à contribution.

Le domaine de la technologie des couches minces a considérablement augmenté au ces dernières années. Différents types de matériaux (t.e que CdTe, CIGS, CIS) ont été développés par des chercheurs pour obtenir des cellules solaires à couche mince à faible coût et très efficaces. Cependant, le CIGS et le CdTe sont composés d'éléments coûteux et rares (e.g : In, Ga, Te) et toxiques (e.g : Cd). D'où la nécessité d'explorer de nouveaux matériaux d'absorbeurs solaires fabriqués à partir d'éléments respectueux de l'environnement, moins chers et abondants dans les excréments de la terre. Le sulfure de cuivre-zinc-étain / sélénium  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe) est le substitut le plus approprié pour CIGS et CdTe.

Le CZTSSe est un matériau semi-conducteur à gap direct pour lequel les chercheurs ont porté un intérêt croissant durant ces dernières années en vue de son intégration dans des dispositifs photovoltaïques en couche mince. Le CZTSSe est un chalcogénure métallique composé d'éléments métalliques tel que le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et l'étain (Sn). Ces éléments sont largement présents dans la croûte terrestre notamment en comparaison aux composés d'indium et de gallium qui forment le CIGS. 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, d'où l'intérêt très important a été porté à celui-ci ces dernières années. Les derniers records avec les absorbeurs CZTSSe atteignent 12.6% [1], valeur 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.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique concernant les cellules photovoltaïques à base de CZTSSe.
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons le logiciel de simulation SCAPS et la structure de la cellule solaire étudiée.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la simulation et leurs interprétations.

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

---

*Chapitre I : Cellule solaire en  
couche mince à base de  
CZTSSe*

---

### I.1 Introduction

Dans ce chapitre on fait appel à quelques bases indispensables dans le domaine photovoltaïque. Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur la source d'énergie photovoltaïque. Nous décrirons ensuite les caractéristiques photovoltaïques et les différentes technologies de la cellule solaire en couche mince et nous avons présenté quelques notions sur les cellules solaires à base de CZTSSe.

### I.2 L'effet photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques (PV) sont des composants optoélectroniques capables de convertir directement la lumière en électricité, en utilisant l'interaction de la lumière avec certains matériaux semi-conducteurs. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque fait appel aux propriétés du rayonnement solaire et celles des semi-conducteurs. Il a été découvert en 1839 par le physicien français Edmond Becquerel qui mirent en évidence l'effet électrique produit sous l'influence de la lumière. Il a observé l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution hautement conductrice, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle [2]. Cette découverte représente l'origine des piles solaires mais elle reste longtemps en suspens jusqu'à 1954, année de fabrication de la première cellule solaire au silicium [3]. Le rendement énergétique de cette cellule était de 6 %. Dès lors, de nombreux progrès ont été réalisés dans ce domaine, notamment motivés par la conquête de l'espace. Au cours des années 1980, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales. Le recours à l'énergie photovoltaïque est devenu alors une évidence depuis quelques années.

#### I.2.1 Rayonnement solaire

Le rayonnement reçu par la terre en incidence normale avoisine les 1400 W/m<sup>2</sup> avant d'aborder la couche atmosphérique [4]. Pour tenir compte de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire incident, on introduit un coefficient appelé nombre de masse (AM) défini par :

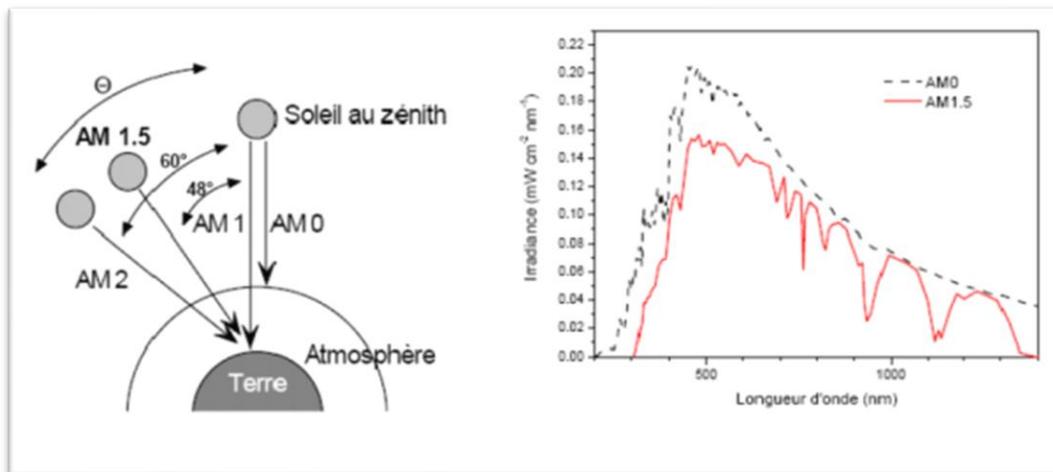
$$AM = 1/\cos(\theta) \quad (\text{I. 1})$$

Où  $\theta$  est l'angle que fait le soleil avec son zénith. Par définition, AM1 correspond aux conditions hors atmosphère.

Quand le soleil fait un angle de  $48^\circ$  par rapport au zénith, la lumière incidente est dite AM1.5. Le nombre de masse d'air caractérise la puissance transportée par le rayonnement Solaire ( $83.3 \text{ mW/cm}^2$  pour AM1.5) et de plus, sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques.

Au sol, le rayonnement solaire a au moins deux composantes : une composante directe et un composant diffusé (rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle : nuages, sol) formant le rayonnement global.

La Figure (I.1) montre le spectre d'émission solaire sous AM 1.5G global normalisé à  $100 \text{ mW/cm}^2$  [4].



**Figure I. 1:**Radiation spectral pour différent air masses [5].

- **Spectre solaire**

Le spectre solaire c'est sa décomposition en longueurs d'onde ou « couleurs ». La lumière solaire est en effet composée de tous sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, elles sont porteuses d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :

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

Avec  $h$  est constante de Planck,  $\nu$  est fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon,  $c$  est vitesse du photon dans le vide et  $\lambda$  est longueur d'onde.

Une courbe standard de la répartition spectrale du rayonnement solaire extraterrestre, compilée selon les données recueillies par les satellites [6]. Sa distribution en énergie est répartie comme il est indiqué sur (Figure I.2) :

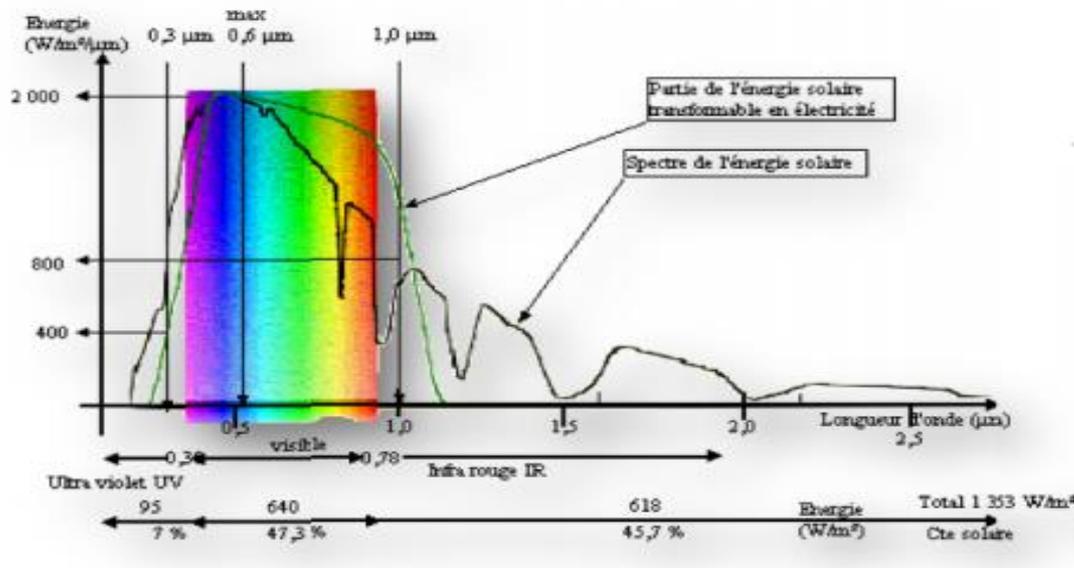


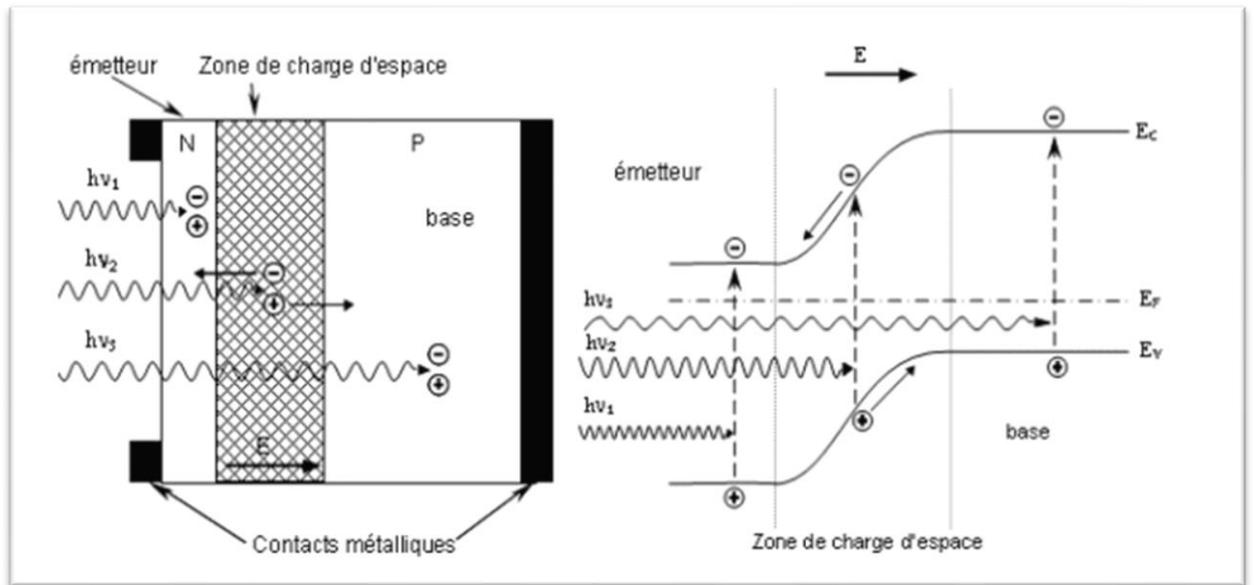
Figure I. 2 : Spectre solaire [6].

### I.2.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- absorption des photons (dont le matériau est supérieur au gap) par l'énergie constituant le dispositif ;
- conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteur ;
- collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque. Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électrons / trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction p-n. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées. Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la Figure I.3:



**Figure I. 3:**Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées [7].

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace. Les photos porteuses auront un comportement différent suivant la région :

- dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura une photo courant de diffusion

- dans la zone de charge d'espace, les paires électrons / trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura une photo courant de génération. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner une photo courant résultant  $I_{ph}$ . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse [8].

### I.2.3 Caractéristiques électriques et optiques d'une cellule solaire

Le tracé de la caractéristique  $I(V)$  de la cellule solaire est représenté sur la figure (I.4) qui montre la variation du courant en fonction de la tension (I-V) pour une cellule solaire typique. Sous obscurité, la courbe caractéristique est la même que celle d'une diode simple, et sous éclaircissement, la courbe est décalée vers le bas d'une valeur égale au photocourant  $I_{ph}$ .  $I_{cc}$  et  $V_{co}$  sont, respectivement, le courant de court-circuit et la tension du circuit ouvert.

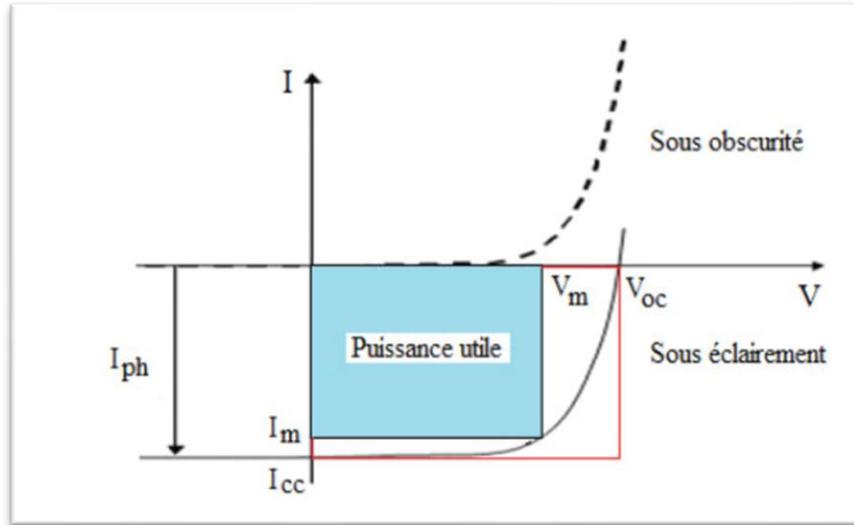


Figure I. 4 : Caractéristique d'une cellule photovoltaïque [8].

- Courant de court-circuit : il est obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule ( $V=0$ ). Il correspond au photo-courant  $I_{ph}$  généré par le rayonnement. Pour une distribution spectrale donnée, ce photo-courant croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule, de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température [8].
- Tension en circuit ouvert : si la cellule est laissée en circuit ouvert (courant nul), la tension mesurée aux bornes des électrodes est appelée tension de circuit ouvert  $V_{co}$ . C'est la tension qu'il faudrait appliquer à la diode dans le sens passant pour générer un courant égal au photo-courant  $I_{cc}$ . Elle est donnée par la relation :

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right) \quad (I. 3)$$

Où :  $I_0$  est le courant de saturation de diode,  $q$  est la charge électrique et  $kT$  est tension thermique.

- Facteur de forme : le facteur de forme ou FF (Fill Factor). Le rapport entre la puissance maximale débitée  $V_m \cdot I_m$  (la surface du plus petit rectangle) et la puissance idéale  $V_{co} \cdot I_{cc}$  (la surface du plus grand rectangle). Où  $V_m$  et  $I_m$  sont les valeurs de tension et du courant correspondant au point de fonctionnement pour lequel la puissance, qui est égale à  $U \cdot I$ , est maximale. Le FF, est. Donne par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (I. 4)$$

- Rendement : il est défini par le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule  $P_{MAX}$  et l'énergie lumineuse incidente  $P_{in}$  par unité de surface :

$$\eta = \frac{VmIm}{Pin} = \frac{FFVco Icc}{Pin} \quad (I. 5)$$

### I.2.4 Paramètres par défaut

#### I.2.4.1 Résistance en série

La résistance série  $R_s$  : modélise [9] les pertes résistives au sein de la photopile (les métallisations). Elle est liée à l'impédance des électrodes et du matériau ; il en résulte que la tension  $V$  aux bornes de la cellule est différente de la tension  $V_j$  aux bornes de la jonction pn. Ce terme doit idéalement être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule.

#### I.2.4.2 Résistance en parallèle

La résistance parallèle  $R_p$  (résistance shunt  $R_{sh}$ ) : correspond [9] à une résistance de fuite entre les deux zones n et p de la jonction ; il en résulte qu'une partie du courant  $I_{ph}$  sera dérivée par cette résistance et ne pourra être délivrée à la charge. Cette résistance devra être la plus élevée possible.

### I.3 Différentes technologies de la cellule solaire en couche mince

Une couche mince ou TF (Thin Film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. La technologie des cellules solaires en couches minces ne dépose que la quantité de matériau photosensible efficace pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseurs suffisent), ce qui rend ces cellules peu gourmandes en matériaux de fabrication et facilement adaptables aux supports flexibles. Cependant, le problème majeur est le rendement moindre de ce type de cellules et la toxicité de certains éléments (cadmium) utilisés pour leur fabrication.

La technologie en couches minces, qui utilise des couches absorbantes poly cristallines ou amorphes, concerne actuellement l'a-Si hydrogéné, le GaAs, le CdTe, CuInSe<sub>2</sub> et sa variante Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS). Ces matériaux sont considérés comme les meilleurs choix pour la production des cellules solaires à couches minces en raison de leurs bonnes propriétés optiques et de leurs bandes interdites souhaitables à l'absorption du spectre solaire [10,11]. Les couches minces commencent à pénétrer le marché mondial du photovoltaïque, elles ont atteint en 2012 le 15%, ce qui confirme leur l'intérêt en tant que solution photovoltaïque [12]. Actuellement, il existe trois principales concurrentes technologies couches minces photovoltaïques à base d'a-Si, CdTe, et CIGS disponibles

pour la production d'énergie terrestre à grande échelle et d'autres applications électroniques grand public. Cependant, Le CIGS et le CdTe 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 croûte terrestre. Le Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Sélénium  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) est le remplacement le plus approprié du CIGS et CdTe.

### I.4 Cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe

#### I.4.1 Généralité

La technologie à base de CZTS (Cuivre-zinc-étain-soufre) est un semi-conducteur avec d'excellentes propriétés photovoltaïques, utilise des matériaux facilement disponibles à un coût moindre. Grâce à ces matériaux, l'objectif est de créer la prochaine génération de technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité photovoltaïque et en permettant à l'énergie solaire de devenir une alternative aux sources d'énergie omniprésentes à base de carbone.

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 (I.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	6800
Zn	2	79000
In	670	160
Ga	800	19000
Sn	27	2200

**Tableau I. 1:** prix et abondance des éléments des matériaux CZTS et CIGS au sein de la croûte terrestre [13].

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.

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).

### I.4.2 Les avantages de CZTSSe

- Un matériau à gap direct compris entre 1.0 eV et 1.5 eV [11] et avec un coefficient d'absorption  $> 10^4$  cm [12] ;
- Les productions de zinc et d'étain sont respectivement 200 et 500 fois supérieures à celle de l'indium [9] ;
- Un matériau non polluant (non toxique), peu coûteux et ses éléments sont abondant sur la terre ;
- C'est un semi-conducteur de type p, c.-à-d. les défauts intrinsèques conduisent généralement ;

### I.4.3 Structure cristalline de CZTSSe

Le CZTSSe cristallise dans une structure type kesterite et/ou stannite qui est dérivée de celle des chalcopyrites, elle-même dérivée de la structure sphalérite-cubique (Zinc-Blende). Les structures kesterites et stannites diffèrent par les séquences d'empilements des cations sur l'axe c [14, 15, 16]. La figure I.5 montre un empilement du type ( -[CuSn]-[CuZn]-[CuSn]-[CuZn]- ) pour la structure kesterite tandis que l'empilement pour la structure stannite est du type ( -[ZnSn]-[Cu<sub>2</sub>]-[ZnSn]-[Cu<sub>2</sub>]- ). 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 [15].

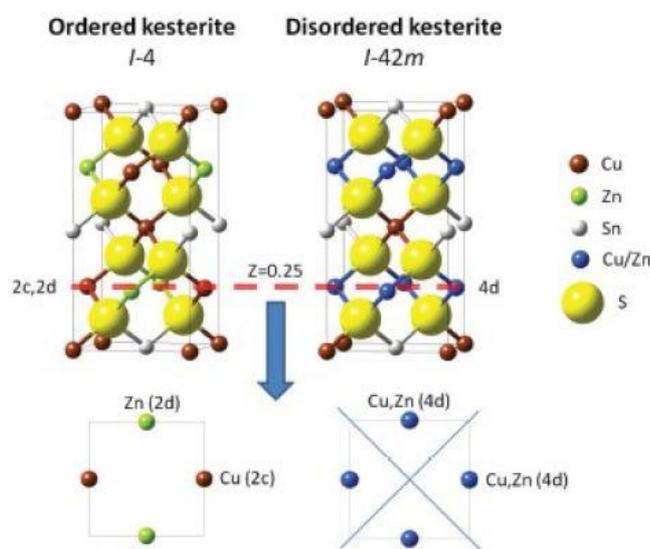


Figure I. 5 : Structures cristallines du Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (maile élémentaire)[9].

La structure cristalline du CZTSSe est composée de l'alternance de deux plans cationiques le long de l'axe c de la maille :

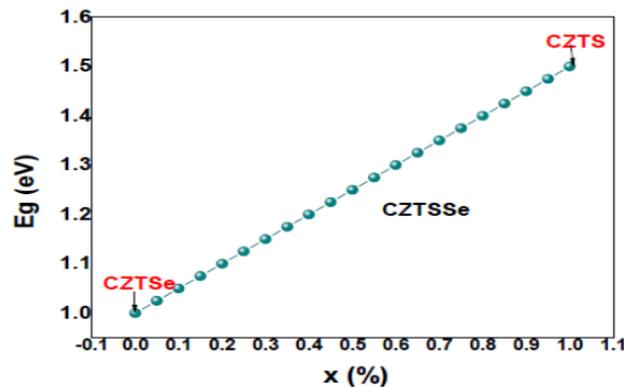
- Les plans de Cu et Sn situés à  $z=0$  et  $z=1/2$ .
- Les plans de Cu et Zn situés à  $z=1/4$  et  $z=3/4$ .

### I.4.4 Propriétés optiques

L'énergie de bande interdite vaut 1,0 eV pour le CZTSe pur tandis que celle du CZTS pur est de 1,5 eV. Elle varie entre ces deux valeurs pour le CZTSSe et peut être modulée grâce au taux de soufre et de sélénium dans le matériau. Chen et al. Montrent que la largeur de bande interdite peut être donnée par l'équation suivante [17] :

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

Où  $x$  représente le taux  $[S]/([S]+[Se])$  et  $b$  est un paramètre d'ajustement appelé "Bowling paramètre" où  $b \approx 0,1$  eV. La largeur de bande interdite représentée par la figure I.6.



**Figure I. 6:** Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition  $x$  qui vaut pour ce schéma [17].

Le CZTSSe possède un coefficient d'absorption supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  au maximum d'émission du spectre solaire. Cela lui permet d'absorber au moins 90% de la lumière du spectre solaire sur une épaisseur relativement faible de l'ordre du micromètre [17].

### I.4.5 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 (CuZn) [10]. 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 :

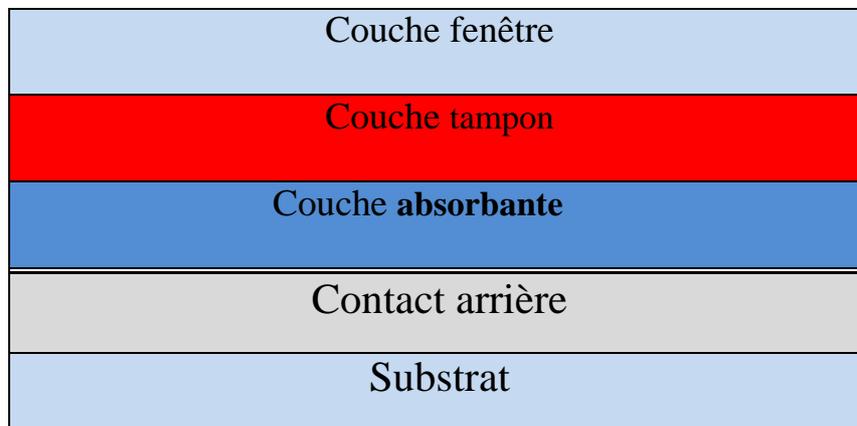
- La température.
- L'épaisseur de la couche.
- La composition de la couche.

### I.4.6 Fabrication d'une cellule à base de CZTSSe

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale d'environ 5  $\mu\text{m}$  (figure I.7).

Le substrat de ce composant électronique est en verre. La première étape de 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.

La couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque est la couche absorbante, car, elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous).



**Figure I. 7:**Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de CZTSSe.

#### I.4.6.1 Le substrat

Le substrat le plus utilisé est une couche de verre sodé, ainsi que des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques sont utilisés, d'épaisseur allant de 1 à 3mm.

#### I.4.6.2 Contact arrière

Le contact arrière, qui constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque, est un métal déposé sur la partie inférieure de l'absorbeur dont le rôle est de collecter les porteurs

à partir de l'absorbeur et de les livrer à la charge externe. Il doit donc, répondre à certains critères chimiques, mécaniques et économiques. De nombreux métaux ont été étudiés comme le Tungstène, le Molybdène, le Chrome, le Tantale, le Manganèse, l'Or, l'Aluminium, l'Argent et le cuivre. Parmi ces métaux, le Molybdène qui est le plus couramment utilisé comme contact arrière des cellules solaires CZTSSe. Son épaisseur est d'environ 0.2-1  $\mu\text{m}$ .

### I.4.6.3 Couche absorbante

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1.1-1.7 eV. Sa conductivité doit être de type p, et de l'ordre de  $1-10^{-2}$  ( $\Omega\text{-cm}^{-1}$ ).

### I.4.6.4 Couche tampon

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO). Le TCO est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister, mais son rendement sera limité par :

- L'inadaptation des bandes interdites ;
- Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.
- De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :
  - Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV ;
  - Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p ; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de  $10^{-3}$  ( $\Omega\text{ cm}^{-3}$ ) ;
  - Morphologiquement elle doit être très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.

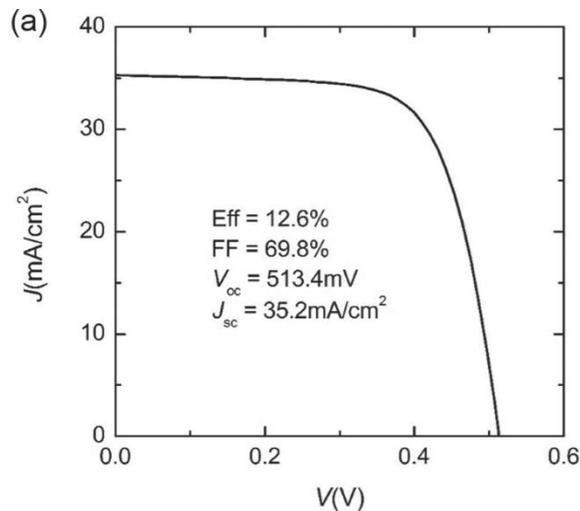
### I.4.6.5 Couche d'oxyde transparent conducteur (TCO)

La couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80 %. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure à  $10^3$  ( $\Omega\text{ cm}^{-1}$ ).

De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de leur alliage ITO et de  $\text{ZnO}$ . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, tandis que, leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de  $\text{ZnO}$ , puis une couche dopée de  $\text{ZnO} : \text{Al}$  ou d'ITO. En effet, la couche de  $\text{ZnO}$  intrinsèque, donc non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon ( $\text{CdS}$  par exemple) plus épaisse.

### I.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. [19]. Ils 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  $\text{CdS}$ , la couche de TCO est à base de  $\text{ZnO} : \text{Al}$  et  $\text{Mo}$  est le contact arrière. 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% [19]. 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 déposés sous vide [20].



**Figure I. 8 :** Courbe de J–V de cellule solaire CZTSSe certifiée de record mondial par Newport d'efficacité de 12.6% [1].

Le rendement est augmenté lorsqu'ils ont optimisé le procédé de sulfuration (5.4% de rendement) [21]. En 2009, l'efficacité des cellules solaire à base CZTSe avait augmenté à 3.2% [22]. 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% [1].Dernière résultat annoncé par IBM en 2014, l'efficacité des cellules solaires CZTSSe est fixée à 12.6% [1].

### **I.6 Conclusion**

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les bases fondamentales à la compréhension de la cellule solaire. 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 ainsi que les paramètres qui influent sur leurs caractéristiques. Puis nous avons présenté quelques notions sur les cellules solaires à base de CZTSSe.

---

*Chapitre II : présentation du  
logiciel et de la structure de la  
cellule solaire CZTSSe*

---

## II.1 Introduction

La modélisation est un outil puissant permettant de reproduire mathématiquement le fonctionnement d'objets et de systèmes. Par fonctionnement, on entend l'évolution des variables électriques externes et des grandeurs physiques internes sous l'effet de différentes contraintes. La modélisation est basée sur les principes physiques régissant le comportement des semi-conducteurs. De cette modélisation il a été créé des simulations numériques utilisées pour l'optimisation des cellules photovoltaïques. Les avantages de la simulation numérique sont :

- ✓ 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) ;
- ✓ Un outil d'investigation scientifique car elle permet d'étudier l'influence de chaque zone séparément lorsqu'on a des paramètres interdépendants (mobilité, durée de vie, dopage...) dans une structure donnée.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter le modèle physique utilisé pour simuler le fonctionnement de dispositifs à base de semi-conducteurs, Puis, nous présentons le simulateur numérique et les différents paramètres utilisés dans la simulation de la cellule solaire à base de CZTSSe.

## II.2 Équations fondamentales dans les semi-conducteurs

Les équations de fondamentales de la physique sont l'équation de Poisson, les deux équations de courant et les deux équations de continuité. Ce système de cinq équations de base peut être ramené à un système de trois équations car les deux équations de courant sont en effet incluses dans les deux équations de continuité. La simulation numérique est basée sur la résolution de ces trois équations fondamentales qui régissent le transport de charge dans les semi-conducteurs

### II.2.1 Équation de Poisson

C'est l'équation qui relie le potentiel électrostatique ( $\psi$ ) à la densité de charge d'espace ( $\rho$ ). L'équation de Poisson est définie ci-dessous :

$$\text{div}(\epsilon \nabla \psi) = - \rho \quad (\text{II.1})$$

Où ;  $\epsilon$  : la permittivité électrique du matériau

## II.2.2 Équations de continuité

Les équations de continuité décrivent la vitesse de variation en fonction du temps des concentrations des porteurs. L'équation de continuité s'exprime par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 1/q \vec{\text{div}} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad \text{pour les électrons} \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -1/q \vec{\text{div}} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad \text{pour les trous} \quad (\text{II.3})$$

$G_n$  et  $G_p$  sont les taux de génération pour les électrons et les trous,  $R_n$  et  $R_p$  sont respectivement les taux de recombinaisons pour les électrons et les trous,  $J_n$  et  $J_p$  sont les densités des courants des électrons et des trous.

## II.2.3 Équations de transport

Afin de pouvoir résoudre les équations précédentes, nous avons besoin de trouver une expression pour  $J_n$  et  $J_p$ . Ces deux grandeurs sont calculées par le modèle dit Drift-Diffusion, et elles sont données par :

$$\vec{J}_n = -q\mu_n n \vec{\nabla} E_{fn} \quad (\text{II.4})$$

$$\vec{J}_p = -q\mu_p p \vec{\nabla} E_{fp} \quad (\text{II.5})$$

Avec  $q$  est la charge électrique, ( $\mu_n$  et  $\mu_p$ ) sont les mobilités des électrons et des trous. ( $E_{fn}$  et  $E_{fp}$ ) sont les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous sont reliés ainsi aux concentrations des électrons et des trous ( $n$  et  $p$ ), ils sont égaux et constants tout au long de la structure à l'équilibre thermodynamique, le courant est alors nul. On peut donc en déduire que :

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_{fi} - E_{fn}}{KT}\right) \quad (\text{II.6})$$

$$p = n_i \exp\left(-\frac{E_{fi} - E_{fp}}{KT}\right) \quad (\text{II.7})$$

$$E_{fn} = E_i - kT \ln(n/n_i) \quad (\text{II.8})$$

$$E_{fp} = E_i - kT \ln(n/p_i) \quad (\text{II.9})$$

En introduisant ces équations dans les expressions de densité de courant, on obtient :

$$\vec{J}_n = -n\mu_n \vec{\nabla} E_{fn} + \mu_n KT \vec{\nabla} n - n\mu_n \nabla KT \ln(n_i) \quad (\text{II.10})$$

$$\vec{J}_p = -p\mu_p \vec{\nabla} E_{fp} - \mu_p KT \vec{\nabla} p + p\mu_p \nabla KT \ln(n_i) \quad (\text{II.11})$$

Le dernier terme est nul dans le cas où l'énergie de la bande interdite ne varie pas en fonction de la position, comme par exemple l'effet de rétrécissement de gap. Sachant que :

$$\vec{E}_{fi} = q \cdot \vec{\nabla} \psi \quad (\text{II.12})$$

Nous pouvons réécrire l'Eq. (II.10) et l'Eq. (II.11) comme suit :

$$\vec{J}_n = qn\mu_n \vec{\varepsilon} + qD_n \vec{\nabla} n \quad (\text{II.13})$$

$$\vec{J}_p = qn\mu_p\vec{\varepsilon} + qD_p\vec{\nabla}n \quad (\text{II.14})$$

Dans les équations Eq. (II.13) et Eq. (II.14), le premier terme est lié au déplacement des porteurs par le champ électrique (en anglais Drift), et le deuxième terme est lié à la diffusion des porteurs. C'est la raison pour laquelle ce modèle est appelé le modèle de Drift-Diffusion.

Où ( $D_n, D_p$ ) sont les coefficients de diffusion des électrons et des trous et ils sont donnés par :

$$D_{n,p} = \frac{kT}{q}\mu_{n,p} \quad (\text{II.15})$$

### II.3 Les phénomènes de recombinaison dans les semi-conducteurs

Les principaux mécanismes de recombinaison des porteurs de charge libres dans les semi-conducteurs sont : la recombinaison SRH, radiatives, Auger et la recombinaison surface (cas particulier de SRH (Shockley-Read-Hall)).

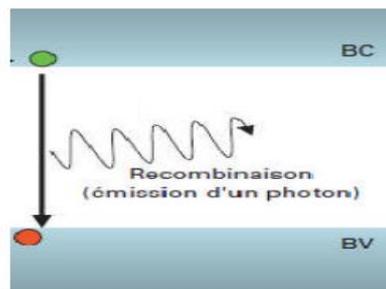
À chaque mécanisme de recombinaison des porteurs de taux  $R$  est associée une durée de vie  $\tau$  par la relation :

$$R = \frac{\Delta n(p)}{\tau_{n(p)}} \quad (\text{II.16})$$

$\Delta n(p)$  : La densité d'électrons (de trous) en excès. Dans notre cas, ils correspondent aux porteurs photo-générés.

#### II.3.1 Recombinaison radiative

Le porteur en excès repasse directement de la bande de conduction à la bande de valence, en évacuant son énergie par émission d'un photon (figure II.1).



**Figure II. 1:** Recombinaison radiative d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence [23].

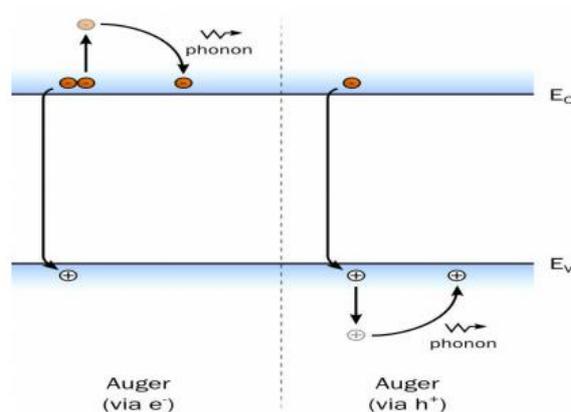
Ce processus est important pour les matériaux à bande interdite directe et faible pour les matériaux à gaps indirects. Le taux de recombinaison net est défini par :

$$U = B_r (np - n_i^2) \quad (\text{II. 17})$$

Où  $B_r$  ( $\text{cm}^3 / \text{s}$ ) est le coefficient de recombinaison radiative. Pour un semi-conducteur à gap direct,  $B_r$  compris entre  $10^{-11}$  et  $10^{-9} \text{cm}^3 / \text{s}$  [25].

### II.3.2 La recombinaison Auger

La recombinaison Auger est aussi un des phénomènes physiques à prendre en compte dans notre étude. La recombinaison Auger est un processus d'interaction à trois particules (voir figure II.2). L'excès d'énergie de la recombinaison d'une paire électron-trou est fourni à une troisième particule qui peut être un trou dans la bande de valence ou un électron dans la bande de conduction [26].



**Figure II. 2:**Exemple de recombinaison Auger [24].

L'expression correspondante du taux net de recombinaison s'écrit [24] :

$$U = (C_n n + C_p p) (np - n_i^2) \quad (\text{II. 20})$$

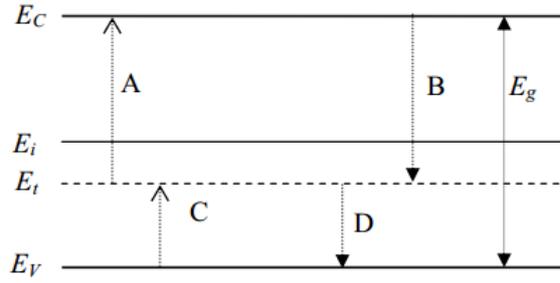
Avec :  $C_n$  et  $C_p$  les coefficients Auger pour les électrons et les trous.

La recombinaison Auger devient dominante dans le cas de substrats fortement dopés ou dans le cas où nous sommes en régime de forte injection (cellules sous concentration de la lumière). Les coefficients Auger dépendent donc de la concentration de dopants et du niveau d'injection.

### II.3.3 La recombinaison Shockley Read Hall (SRH)

La recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) est unanimement reconnue pour décrire les processus de recombinaison des porteurs excédentaires via des défauts situés à une énergie  $E_t$  dans la bande interdite d'un matériau semi-conducteur. Le taux de recombinaison SRH est calculé en considérant, comme représentés sur la figure II.3, les quatre mécanismes responsables de la population ou de la dépopulation d'un état particulier à l'énergie  $E_t$  dans la bande interdite de mobilité :

(A) l'émission d'un électron, (B) la capture d'un électron, (C) l'émission d'un trou, (D) la capture d'un trou.



**Figure II. 3:** Transitions via un niveau de la bande interdite.

L'expression correspondante du taux net de recombinaison SRH est :

$$R_{SRH} = \frac{(pn - n_i^2)}{\tau_{p0} \left[ n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{K_B T}\right) \right] + \tau_{n0} \left[ p + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{K_B T}\right) \right]} \quad (\text{II. 21})$$

Avec  $E_i$  : est le niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque.  $\tau_{n0}$  et  $\tau_{p0}$  sont respectivement la durée de vie pour les électrons et les trous définies par les expressions suivantes :

$$\tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th,n} N_t} \quad \text{et} \quad \tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th,p} N_t} \quad (\text{II. 22})$$

Où  $N_t$  est la densité des pièges situés à  $E_t$ ,

$v_{th,n}$  et  $v_{th,p}$  sont les vitesses thermiques des électrons et des trous,  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  sont les sections efficaces de capture des électrons et des trous par les états  $N_t$  situés à l'énergie  $E_t$ .

## II.4 Simulation des cellules solaires

### II.4.1 Logiciel de simulation

Plusieurs logiciels ont été écrits avec un but précis de modélisation des cellules solaires. Ils ont différentes possibilités et limitations, mais les principes de base sont les mêmes. En principe, n'importe quel programme numérique capable de résoudre les équations de base des semi-conducteurs peut être employé pour modéliser les piles solaires à couches minces. Un certain nombre de ces logiciels de simulation ont été développés dans des universités ou des instituts de recherche, et ceux-ci sont généralement disponibles sans frais et sans soutien. Ce groupe de programmes comprend AMPS-1D [27], SCAPS-1D [28], ASA, AFORS-HET[29]. Tous ces éléments sont unidimensionnels et peut être utilisé pour évaluer directement ou indirectement les performances des cellules solaires. Certains contiennent également d'autres expériences telles que la capacité liée

caractérisation (SCAPS-1D, ASA [28], AFORS-HET). AMPS-1D, SCAPS-1D, ASA, et ont été comparés dans un article de revue de Burgelman et al. [30].

L'extension en deux ou trois dimensions, ce qui permet de simuler fluctuations latérales dans les cellules solaires en couches minces poly cristallin (par exemple, les limites de grains), est plus difficile à atteindre et reste dans le domaine des logiciels commerciaux, tels que APSYS, ATLAS 2D [28].

Les équations de base sont l'équation de Poisson, reliant la charge au potentiel électrostatique, et les équations de continuité pour les électrons et les trous. Cependant, plusieurs options additionnelles doivent être réunies dans le programme quand on veut simuler des piles solaires à couches minces. Il devrait être capable de prendre en compte la présence de plusieurs couches dans la cellule ; le phénomène de recombinaison à l'interface des couches, introduit par les discontinuités dans les bandes d'énergie ( $E_c$  et  $E_v$ ). Il devrait aussi, traiter correctement le problème de recombinaison et les centres de génération recombinaisons dans les états profonds dans le volume des couches. Il devrait être aussi capable de calculer et simuler des mesures électro-optiques effectuées généralement sur les piles solaires à couches minces, non seulement la caractéristique  $I(V)$ , mais également la réponse spectrale et les mesures de capacité  $C(V)$  et  $C(f)$ . En fin, il devrait fournir la convergence au moins pour les structures les plus communes des cellules à couches minces. Toutes ces options sont mises en application dans le programme de simulation SCAPS [28].

Pour cela on a utilisé un logiciel de simulation numérique unidimensionnel appelé SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension), développé au laboratoire ELIS (Electronics and Information Systems) de l'université de Gent, Belgique [33]. SCAPS est un logiciel à application sur Windows. Il a été développé pour simuler les caractéristiques électriques des cellules solaires à hétérojonction et à couches minces.

Avec SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre définis 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. En effet, SCAPS possède une base de données contenant plusieurs types de cellules solaires, fichier data, d'extension « def » dont on peut modifier leurs différents paramètres (largeur, dopage...).

### II.4.1.1 Utilisation du logiciel SCAPS

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.

### II.4.1.2 Menu principal (Action panel)

Après le lancement du logiciel et l'ouverture de la fenêtre d'exécution on modifie les paramètres : la température, la résistance série et parallèle et les paramètres d'illumination. On peut à n'importe quel moment accéder aux deux autres fenêtres, fenêtre de conception de dispositif et fenêtre des résultats comme le montre les figures ci-dessous.

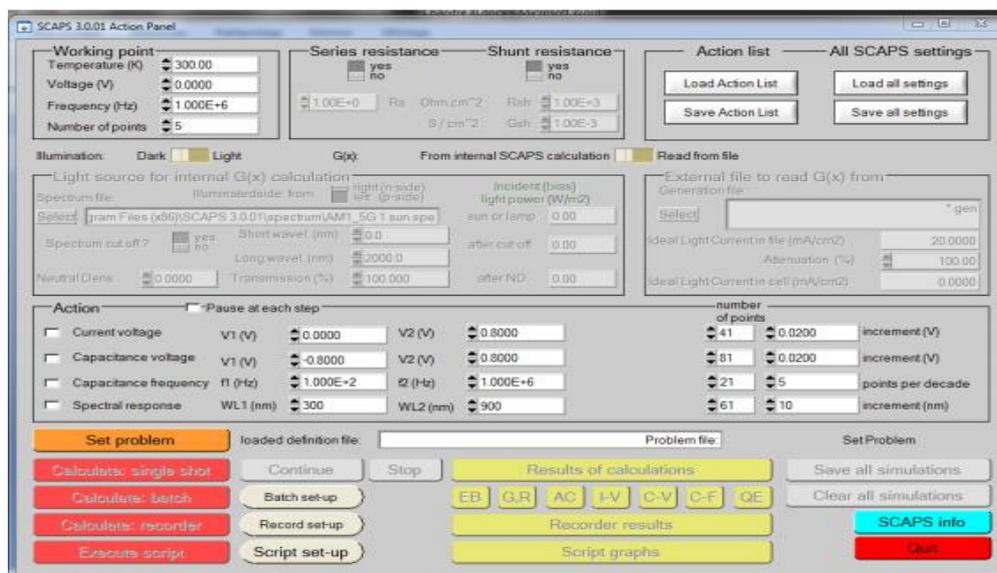


Figure II. 4: Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

### II.4.1.3 Choix de la cellule

Quand on clique sur le bouton " SET PROBLEME " sur le panneau d'action le panneau " SOLAIRE DEFFINITION " s'affichera. Ce dernier paramètre de créer ou modifier les structures des cellules solaires et enregistrer charger a partir d'autres fichiers (Figure II.6).

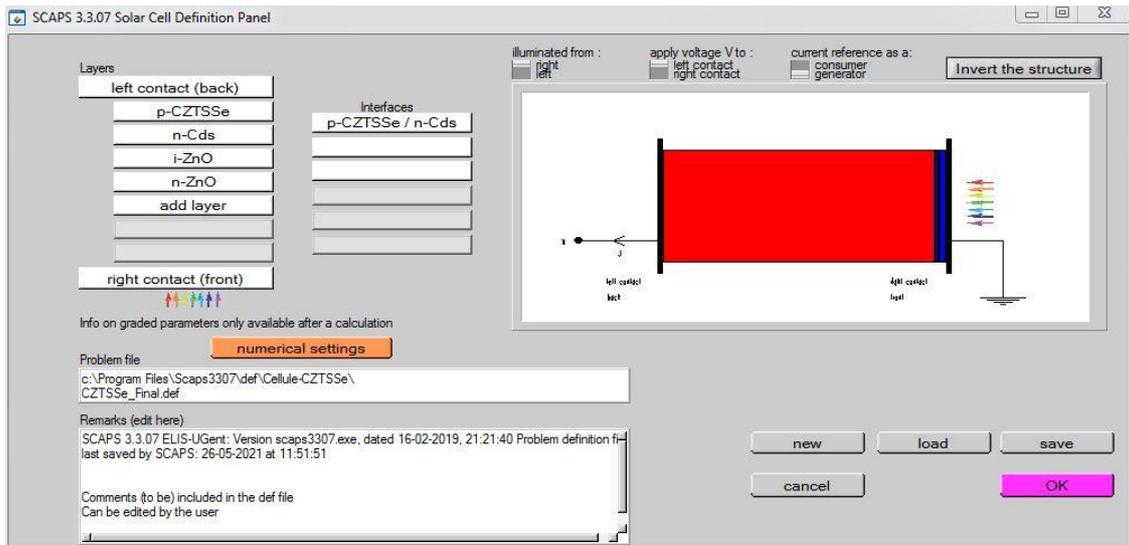


Figure II. 5: Définition de la structure d'une cellule solaire.

### II.4.1.4 Les propriétés des couches

La fenêtre représentée par la figure II.6 contient plusieurs paramètres comme énergie de gap, permittivité électrique, l'affinité, dopage, type de dopage. Il faut noter que l'utilisateur peut utiliser directement des valeurs standards dans les fichiers data du logiciel.

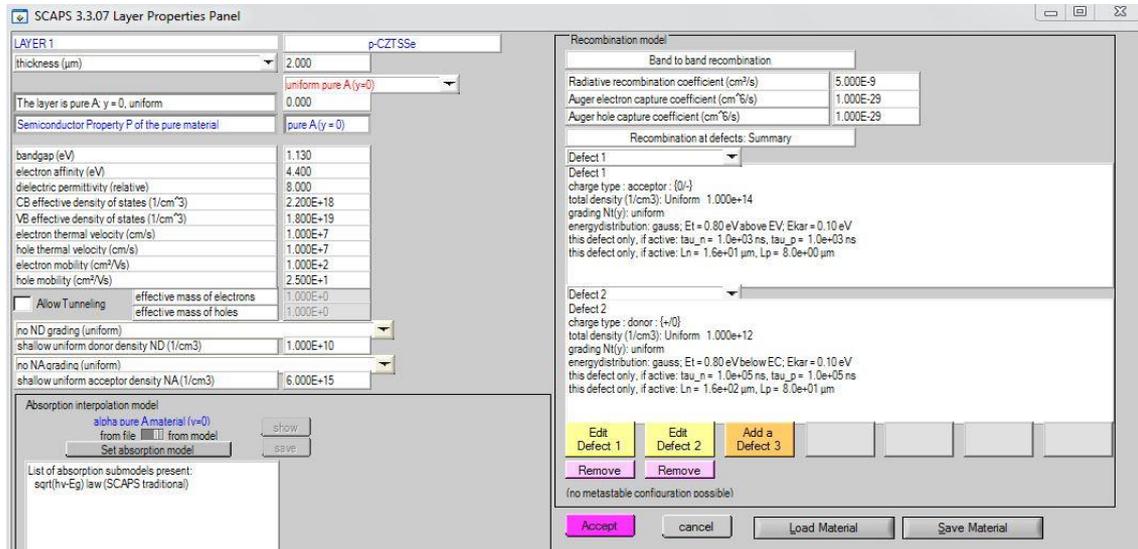


Figure II. 6: Paramètres d'une couche (absorbeur CZTSSe) d'une cellule.

### II.4.1.5 Résultat de la simulation (Caractéristique J(V))

Exécuter la simulation « Calculate », noter les résultats de simulation ( $J_{CC}$ ,  $V_{co}$ , FF,  $\eta$ ) dans la fenêtre « J-V panel », la caractéristique J-V... On peut afficher et copier ces résultats sous forme de tableau en appuyant « show ».

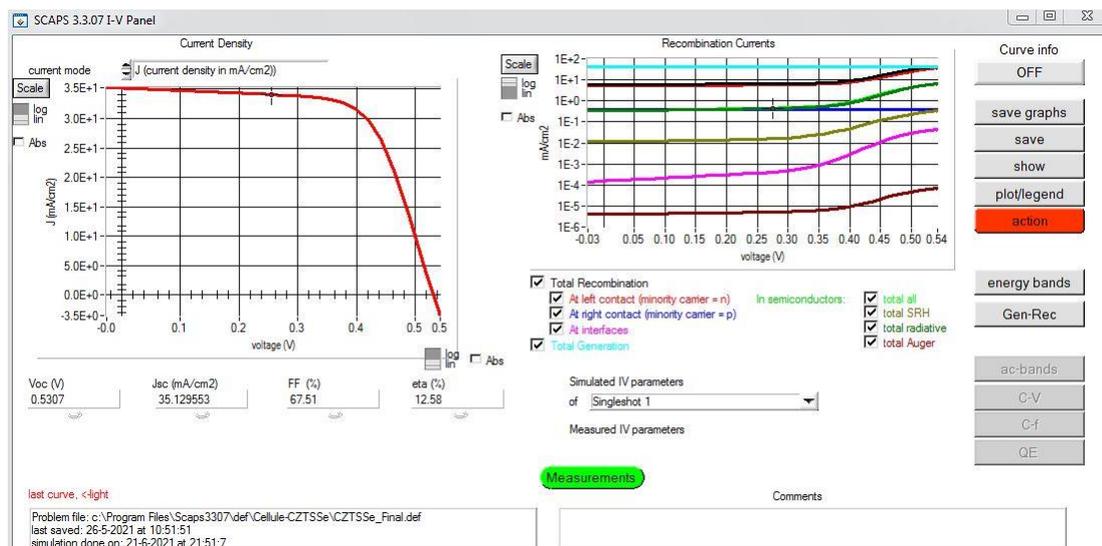


Figure II. 7: Panneau d’affichage des courbes J-V à l’obscurité et en éclaircissement.

## II.4.2 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 à base de CZTSSe est la suivante : Mo | CZTSSe | CdS | ZnO | ZnO:Al | Ni/Al. Le schéma simplifié de l’hétéro structure est représenté sur la figure II.8.

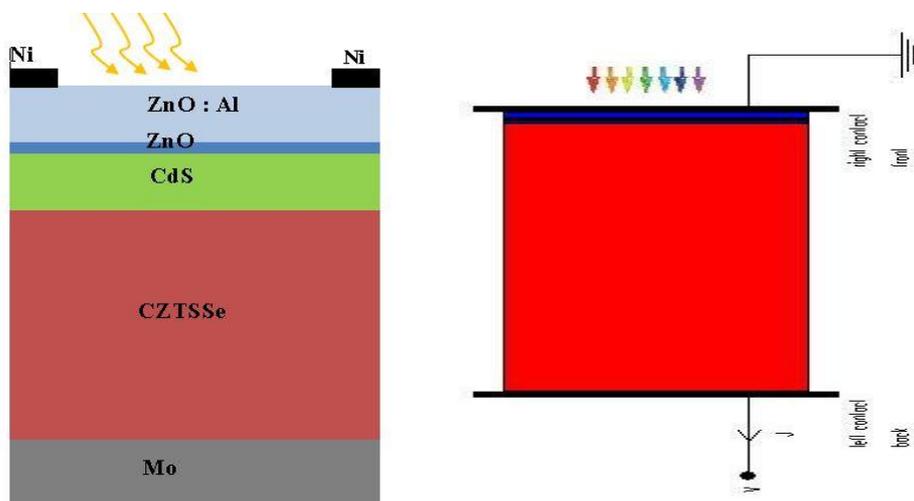


Figure II. 8: Schéma simplifié d’une cellule solaire en couches minces en CZTSSe.

## II.4.3 Paramètres de simulation de la cellule solaire CZTSSe

### II.4.3.1 Contacts & Résistances

Le Molybdène (Mo) et le Nickel (Ni) sont les contacts les plus utilisés en technologie de CZTSSe [32]. 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 (II.1)

Propriétés	Contact arrière	Contact avant
Travail de sortie	5.0 eV (Mo)	5.1 eV (Ni)
VRS d'électron	$10^5$ cm/s	$10^7$ cm/s
VRS de trou	$10^7$ cm/s	$10^5$ cm/s

**Tableau II. 1:** Les paramètres électriques des contacts utilisés dans la simulation [33].

Les valeurs de la résistance en série et la résistance en parallèle de la cellule solaire étudiée sont respectivement  $0.72 \Omega\text{cm}^2$  et  $6.21 \times 10^2 \Omega\text{cm}^2$  [1].

#### II.4.3.2 Paramètres des couches de la cellule solaire

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

Couches Paramètres	p-CZTSSe	n-Cds	ZnO	ZnO :Al
d (nm)	2000 [1]	25 [1]	10 [1]	50 [1]
Eg(eV)	1.13 [1]	2.4 [33]	3.1 [34]	3.3 [34, 35]
$\epsilon_r$	8 [1]	10 [33, 34]	9 [33, 34]	9 [33, 34]
$\chi$ (eV)	4.4	4.2 [33]	4.4 [33]	4.6 [32, 36]
$\mu_n / \mu_p$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	100/ 25 [4]	100/25 [33]	100/25 [33]	100/25 [33]
$N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{18}$ [5]	$2.2 \times 10^{18}$ [33]	$2.2 \times 10^{18}$ [33]	$2.2 \times 10^{18}$ [33]
$N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$ [5]	$1.8 \times 10^{19}$ [33]	$1.8 \times 10^{19}$ [33]	$1.8 \times 10^{19}$ [33]
$v_n / v_p$ (cm/s)	$10^7 / 10^7$ [4]	$10^7 / 10^7$ [27]	$10^7 / 10^7$ [27]	$10^7 / 10^7$ [27]
$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	-	$10^{17}$ [34, 35]	$10^{16}$ [34]	$10^{18}$ [34]
$N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Variable	-	-	
$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Variable	Fiche data	Fiche data	Fiche data

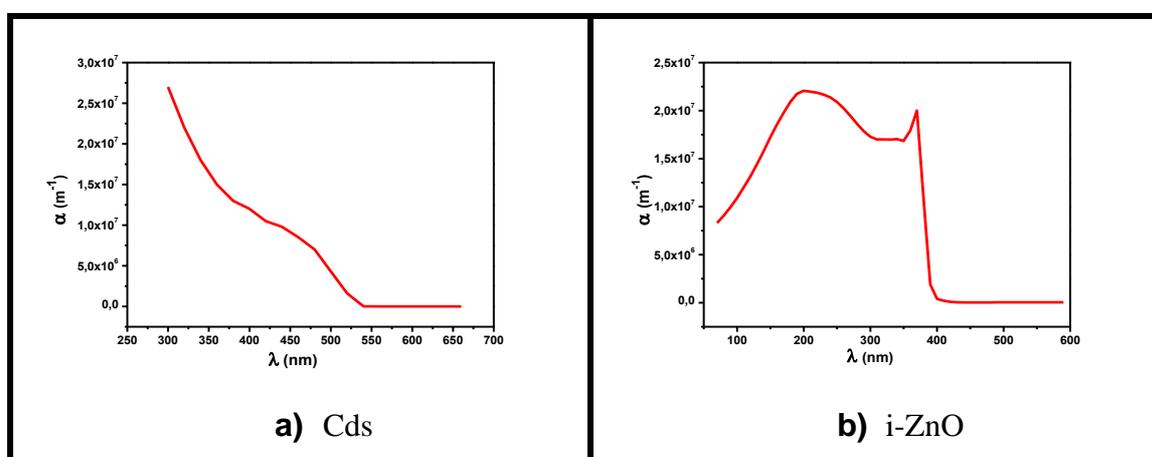
**Tableau II. 2:** Paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation.

Les paramètres du tableau II.2 sont reportés dans la littérature, on mentionne l'épaisseur du matériau (d), l'énergie de gap (Eg), 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 ( $N_A$ ).

### II.4.3.3 Coefficient d'absorption des couches

L'absorption d'un rayonnement par un matériau s'explique en effet simplement par l'échange d'énergie entre les atomes du matériau et les corpuscules de la lumière. Le coefficient d'absorption pour les différentes couches, à l'exception de la couche CZTSSe, était déjà incorporé dans les fichiers de données du programme SCAPS (figure II.9).



**Figure II. 9:** variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde des deux couches a) CdS ; b) i-ZnO.

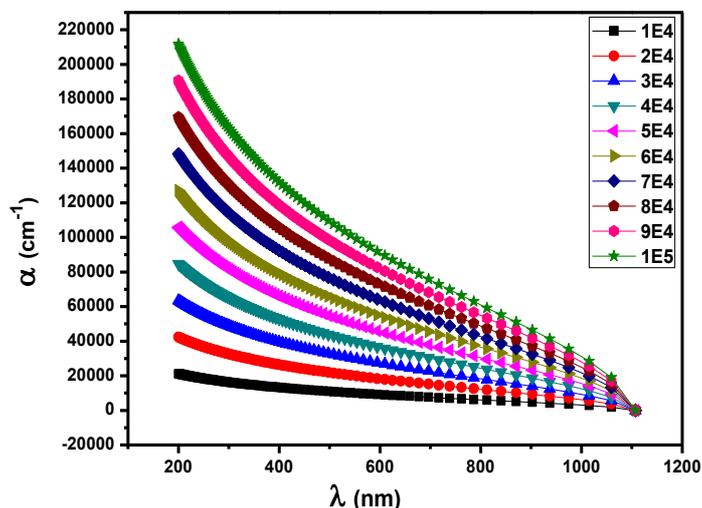
La figure II.9 montre que la couche ZnO présente une large absorbance dans la région UV ( $< 400\text{nm}$ ) et une bonne transparence optique au-dessus de  $400\text{ nm}$ , c.à.d dans la région du visible ; et la couche CdS présente une large absorbance entre  $300\text{ nm}$  et  $540\text{ nm}$  (Ultraviolette- visible).

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  (en  $\text{m}^{-1}$ ) de la couche de CZTSSe n'est pas constant et qu'elle est variable d'un échantillon à l'autre. Dans SCAPS, le coefficient d'absorption de cette couche dépend de la longueur d'onde des photons incidents ainsi que de la bande interdite selon la relation [30] suivante :

$$\alpha(\lambda) = \left( A + \frac{B}{h\nu} \right) \sqrt{h\nu - E_g} \quad (\text{II.23})$$

Telle qu' $A_\alpha$  et  $B_\alpha$  les constantes d'absorption,  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la vitesse de la lumière.

Pour  $E_g = 1.13$  eV et  $B_\alpha = 0$ , l'absorption optique de la couche CZTSSe en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de la constante d'absorption  $A_\alpha$  est illustré par figure II.10. On observe que le coefficient d'absorption augmente quand la constante d'absorption  $A_\alpha$  augmente



**Figure II. 10:**variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

#### II.4.3.4 Défauts

En générale les défauts existents 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 (II.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. [35, 38].

	p-CZTSSe	n-CdS	ZnO	Al-ZnO
Type de défaut	A / D	A / D	A / D	A / D
$\sigma_n$ (cm <sup>2</sup> )	$10^{-15} / 10^{-15}$	$10^{-15} / 10^{-15}$	$10^{-17} / 10^{-13}$	$10^{-17} / 10^{-13}$
$\sigma_p$ (cm <sup>2</sup> )	$10^{-15} / 10^{-15}$	$10^{-13} / 10^{-17}$	$10^{-15} / 10^{-15}$	$10^{-15} / 10^{-15}$
$E_A$ (eV)	$E_v + 0.8$	$E_v + 1.2$	$E_v + 1.55$	$E_v + 1.65$
$E_D$ (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 II. 3 :** Paramètres de la densité de défauts des matériaux.

## **II.5 Conclusion**

L'utilisation de logiciel Scapes est très pratique et très utilisable par la communauté scientifique depuis sa mise en service. Les différentes étapes que nous avons décrites dans ce chapitre nous a permis de bien comprendre le fonctionnement du logiciel et de l'exploiter par la suite dans notre simulation. Ainsi elle 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 afin d'étudier l'influence des différents paramètres de la cellule.

---

*Chapitre III : Résultats et discussions*

---

### III.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de la simulation numérique de la cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe. Dans le but d'améliorer les performances de cette cellule solaire, nous avons étudié l'effet des différents paramètres. Nous avons tout d'abord défini une cellule de référence avec un ensemble des paramètres fixés. Nous avons étudié l'effet de la densité et des types de défauts, qui sont situés à différents niveaux d'énergie dans la bande interdite de la couche absorbante, afin d'optimiser les paramètres externes de notre cellule. La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SCAPS.

### III.2 Simulation de la cellule solaire à base de CZTSSe de référence

La structure et les paramètres de la cellule solaire à base de CZTSSe sont présentés dans le chapitre précédent. Dans cette partie, les paramètres de la cellule solaire à base de CZTSSe ( $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ , FF, Rendement) ont été simulés afin de déterminer les valeurs mieux adaptées pour la cellule solaire à base d'absorbeur CZTSSe de référence.

#### III.2.1 Effet du dopage et d'absorption de la couche en CZTSSe

L'étude des graphes de contours fournit une méthode simple d'optimisation du taux de dopage ( $N_{A/CZTSSe}$ ) et du constant d'absorption ( $A_{\alpha/CZTSSe}$ ) de la couche d'absorbeur CZTSSe. La simulation a été réalisée en utilisant les conditions suivantes : la concentration du dopage de  $N_{A/CZTSSe}$  :  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $A_{\alpha/CZTSSe}$  :  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

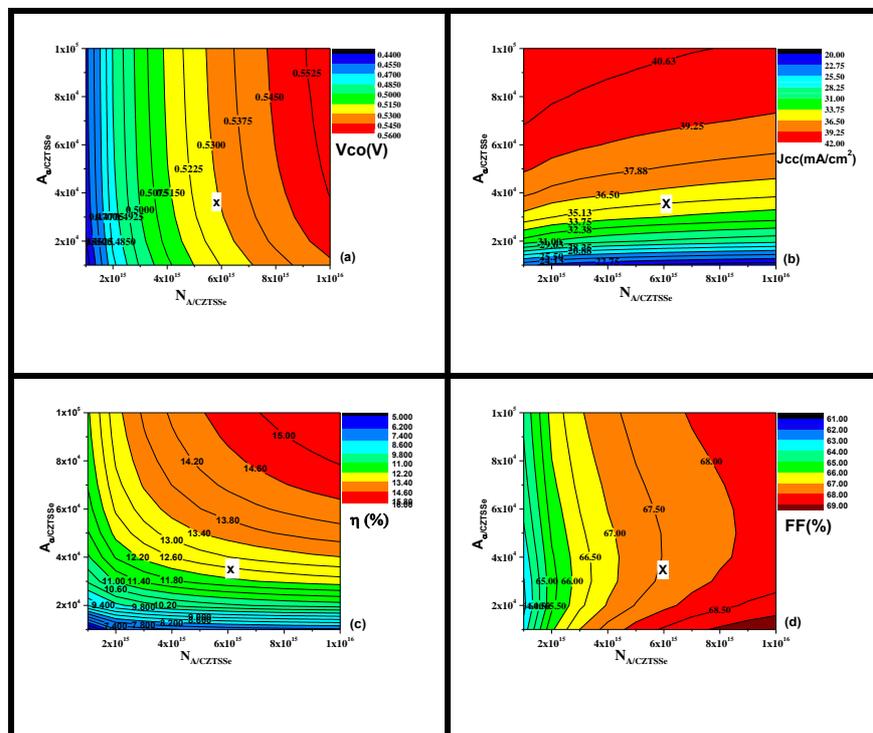
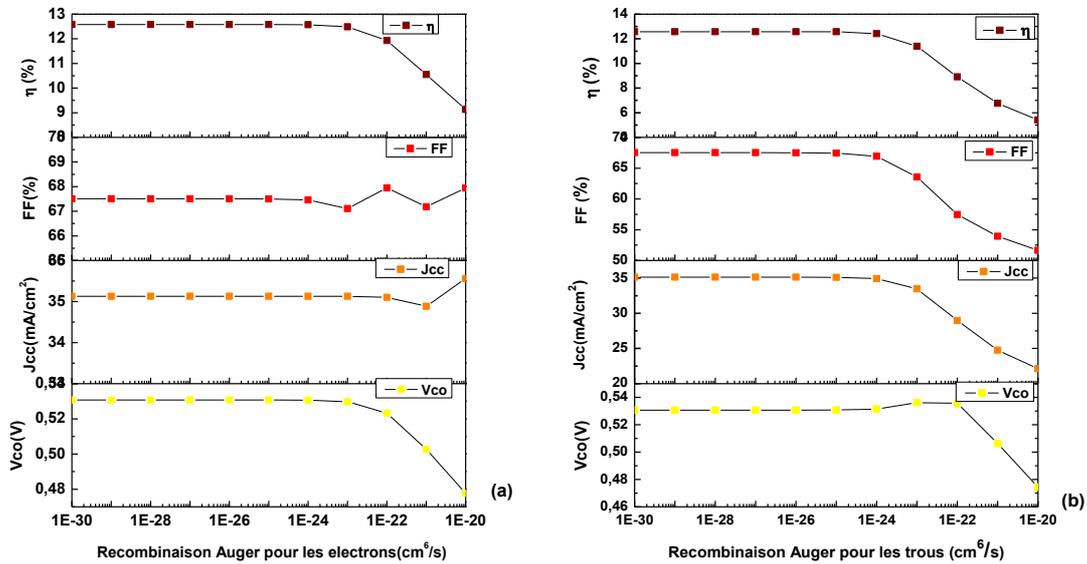


Figure III. 1: Graphes de contours de la variation des paramètres externes avec le dopage et l'absorption de la couche d'absorbeur CZTSSe.

La figure III.1 (a-d) présente les tracés de contour des paramètres externes de la cellule solaire à base d'une couche absorbante CZTSSe avec un gap d'énergie  $E_g=1.13\text{eV}$ . Les zones rouges et bleues de la carte signifient respectivement des valeurs hautes et basses. Dans chaque carte, les conditions du profil  $N_{A/CZTSSe}/A_{a/CZTSSe}$  répondant aux exigences d'une cellule solaire CZTSSe de record mondial [1] sont indiquées par « X » sur la figure :  $N_{A/CZTSSe} = 6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  et  $A_{a/CZTSSe} = 3.5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ .

### III.2.2 Simulation de phénomène de recombinaison

Dans le programme SCAPS, il est possible d'introduire trois types de recombinaison différents, tels que la recombinaison radiative Br, coefficient de capture d'électrons et de trous Auger. Dans les cellules solaires polycristallines, la recombinaison est l'une des préoccupations majeures limitant l'efficacité de la cellule solaire. Donc, dans cette étude, nous avons varié le coefficient de recombinaison radiative entre  $10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$  jusqu'à  $0.1 \text{cm}^6/\text{s}$  et les coefficients de recombinaisons Auger (électron/trou) entre  $10^{-30} \text{cm}^6/\text{s}$  jusqu'à  $10^{-21} \text{cm}^6/\text{s}$  [34] afin de déterminer les valeurs mieux adaptées pour la cellule solaire à base d'absorbeur CZTSSe de référence.



**Figure III. 2:**Effet du coefficient de la recombinaison Auger pour les électrons et les trous sur les paramètres Vco, Jcc, FF et le rendement  $\eta$ .

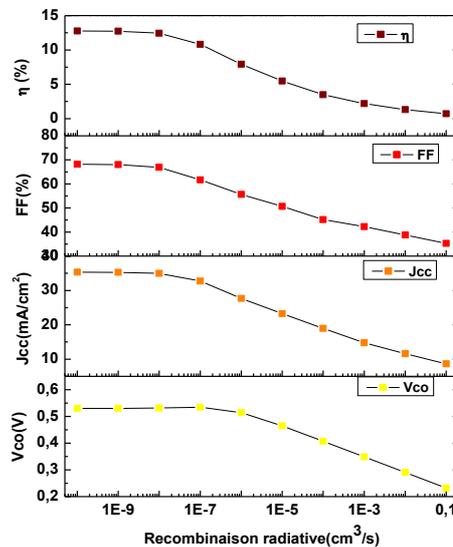
La figure III.2 montre l'effet du coefficient de la recombinaison Auger (électron/trou) sur les paramètres externes. Nous remarquons dans la figure III.2 (a), le Vco et le  $\eta$  restent stables entre  $10^{-30} \text{cm}^6/\text{s}$  et  $10^{-24} \text{cm}^6/\text{s}$  puis diminuent légèrement avec

l'augmentation du coefficient de la recombinaison Auger des électrons par contre le facteur de forme et la densité de courant semblent stables. Dans la figure III.2 (b), les paramètres externes semblent stables avec l'augmentation du coefficient de la recombinaison Auger des trous entre  $10^{-30}$   $\text{cm}^6/\text{s}$  et  $10^{-24}$   $\text{cm}^6/\text{s}$  puis diminuent.

La figure III.3 montre l'effet de la variation de recombinaison radiative sur les paramètres externes. Nous remarquons que les paramètres semblent stables pour des faibles valeurs de Br et au-delà de  $10^{-7}$   $\text{cm}^6/\text{s}$  diminuent légèrement avec l'augmentation de la recombinaison.

Les mécanismes de recombinaisons agissent directement sur la performance de la cellule CZTSSe car ils sont liés à la durée de vie des porteurs de charge. D'une façon générale, ces mécanismes quand ils deviennent prépondérants diminuent le rendement de conversion.

Pour une analyse plus approfondie, les paramètres de recombinaison utilisées pour une optimisation supplémentaire dans la simulation sont : le coefficient de recombinaison radiative  $5 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^3/\text{s}$  et les coefficients de recombinaisons Auger (électrons/trous)  $10^{-29}$   $\text{cm}^6/\text{s}$ .

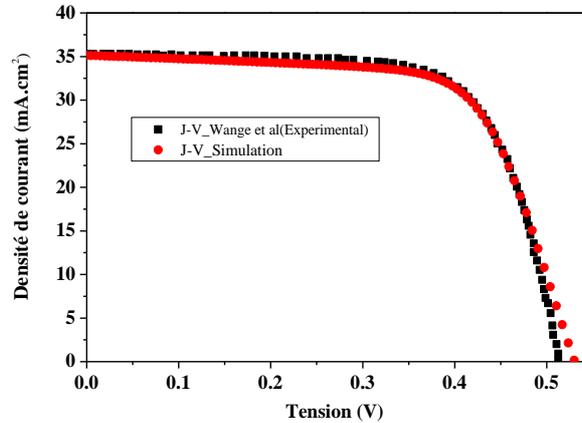


**Figure III. 3 :** Effet de la recombinaison radiative sur les paramètres Vco, Jcc, FF et le rendement  $\eta$ .

### III.2.3 Caractéristique électrique de la cellule solaire CZTSSe

La figure III.3 montre la comparaison entre les courbes J(V) simulée de la cellule solaire à base de CZTSSe de la structure proposée et la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport. Il est clair que la caractéristique J(V) de la

structure simulée est plus proche de celle de l'expérience. Le tableau III.1 indique les paramètres externes obtenus de ces cellules solaires. Nous remarquons que les paramètres ( $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ , FF et  $\eta$ ) obtenus de notre structure se rapprochent à ceux de la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport [1].



**Figure III. 4:** Caractéristique J(V) de la cellule solaire CZTSSe (Expérimentale et Simulation).

Paramètre	$V_{co}$ (mV)	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF%	$\eta$ %
Simulation (Scaps)	0.5304	35.13	67.56	12.58
Expérimentaux	0.5134	35.2	69.80	12.6

**Tableau III. 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 [1].

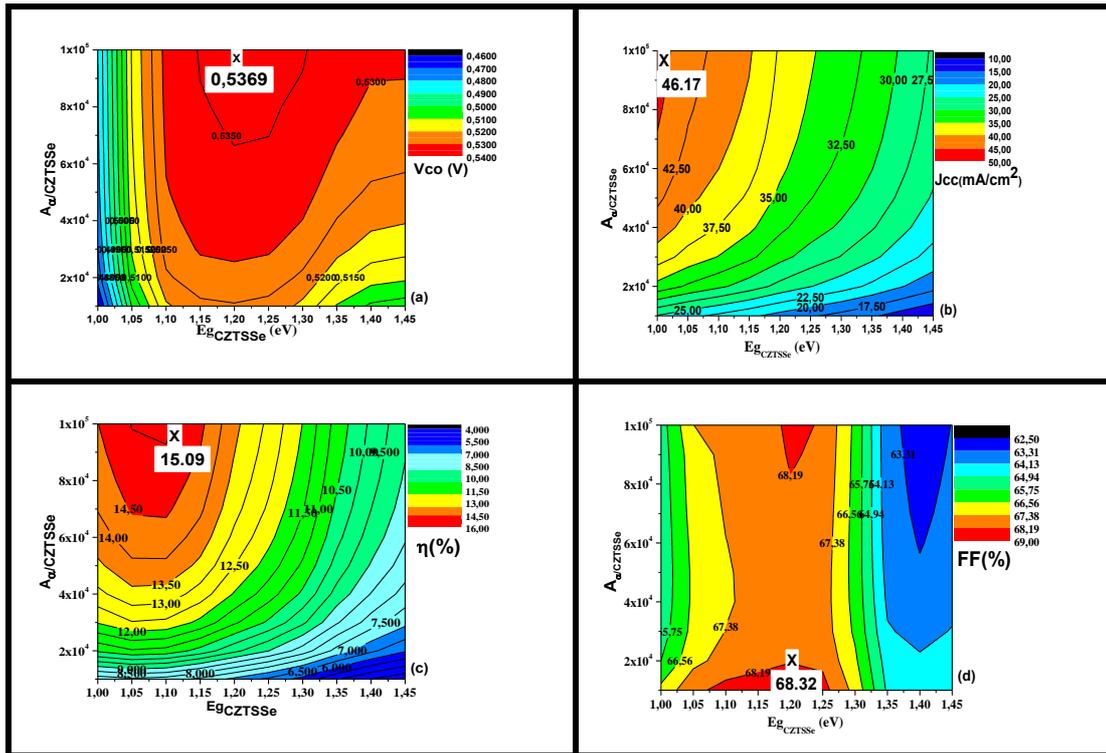
### III.3 Effet de l'énergie de gap et le coefficient d'absorption

Nous avons fait varier l'énergie de gap de couche CZTSSe ( $E_{g/CZTSSe}$ ) entre 1 eV et 1.45 eV et l'absorption entre  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour voir son influence sur les paramètres électriques.

La figure III.5 montre les tracés de contour des paramètres externes de la cellule solaire pour différentes valeurs d'énergie de gap et de constante d'absorption de la couche d'absorbeur CZTSSe. Dans chaque carte, les conditions du profil  $A_{\alpha/CZTSSe} / E_{g/CZTSSe}$  présentant la valeur la plus élevée sont indiquées par « X » : cette valeur est également indiquée sur la figure III.5.

Dans la figure III.5, nous remarquons que :

- Le  $V_{co}$  connaît une augmentation avec de l'augmentation du coefficient d'absorption et de l'énergie de gap ; sa meilleure valeur 0.5369 V est obtenue avec  $E_{g/CZTSSe} = 1.2 \text{ eV}$  et  $A_{\alpha/CZTSSe} = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III. 5:** Variations (a) du  $V_{co}$ , (b) du  $J_{cc}$ , (c) du rendement  $\eta$  et (d) du facteur de forme FF en fonction de l'énergie de gap pour le coefficient d'absorption.

- Le  $J_{cc}$  augmente significativement avec l'augmentation coefficient d'absorption et diminue avec l'augmentation de l'énergie de gap ; sa meilleure valeur est obtenue avec  $E_{g_{CZTSSe}} = 1$  eV.
- Le FF varie ; sa meilleure valeur 68.32 V est obtenue avec  $E_{g_{CZTSSe}} = 1.2$  eV et  $A_{\alpha_{CZTSSe}} = 10^5$  cm<sup>-1</sup>.
- Le rendement s'améliore ; sa meilleure valeur (15.09%) est obtenue avec  $E_{g_{CZTSSe}} = 1.1$  eV et  $A_{\alpha_{CZTSSe}} = 10^5$  cm<sup>-1</sup>.

En conséquence, les meilleures performances de la cellule solaire CZTSSe sont obtenues avec de faibles taux  $[S]/([S]+[Se]) \sim 23\%$  c-à-d. avec la couche de  $CZTSSe_{(1-x)S_x}$  riche en Se (voir figure I.6). Ce dernier rendement (15.09%) est supérieur à celui de la cellule solaire CZTSSe la plus performante (12.6%) publiée par IBM [1] avec un taux  $[S]/([S]+[Se]) \sim 30\%$ .

### III.4 Effet de l'épaisseur de la couche CZTSSe

Dans cette partie, on va étudier l'effet de l'épaisseur de la couche CZTSSe sur les paramètres externes de la cellule solaire avec la recombinaison Auger des électrons/trous et avec les défauts. Dans cette étude, nous avons fixé l'énergie de gap et le constant d'absorption de CZTSSe ;  $E_{g_{CZTSSe}} = 1.13$  eV et  $A_{\alpha_{CZTSSe}} = 6 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>.

### III.4.1 Effet de la recombinaison Auger

Nous avons varié l'épaisseur entre  $0.5\mu\text{m}$  et  $5\mu\text{m}$  et la recombinaison Auger des électrons et les trous entre  $10^{-30}\text{cm}^6/\text{s}$  et  $10^{-21}\text{cm}^6/\text{s}$  pour voir son influence sur les paramètres externes (figure III.6 et III.7).

Les figures III.6 et III.7 (a-d) représentent l'influence de l'épaisseur et du coefficient de la recombinaison Auger des électrons/trous de la couche absorbante de type p en CZTSSe sur les paramètres externes. Nous observons que l'augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation de  $V_{co}$ , de  $J_{cc}$  et du rendement de conversion tandis que l'augmentation de l'épaisseur plus de  $2.5\mu\text{m}$  entraîne la diminution du facteur de forme. Une couche absorbante très mince ( $<1\mu\text{m}$ ) 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 le  $V_{co}$ , le  $J_{cc}$  et le rendement de conversion. Plus l'épaisseur de la couche absorbante augmente ( $>1\mu\text{m}$ ), plus des photons ayant des longueurs d'onde plus longues peuvent être collectés dans cette couche [39]. 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.

Nous remarquons aussi que la diminution du coefficient de la recombinaison Auger des électrons/trous entraîne une augmentation des paramètres externes et au-delà  $C_p/C_n = 10^{-25}\text{cm}^6/\text{s}$  les paramètres externes ne changent pas. Pour des couches absorbantes avec une grande valeur du coefficient de la recombinaison Auger des trous, le FF diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. En plus, la variation du coefficient de la recombinaison Auger des trous a un effet significatif sur les paramètres externes de la cellule solaire par contre la variation du coefficient de la recombinaison Auger des électrons n'a pas un effet significatif.

Dans cette partie, nous pouvons constater que le taux d'augmentation de l'efficacité est lent lorsque l'épaisseur de la couche est de plus de  $2.5\mu\text{m}$ , ce qui signifie que l'épaisseur de l'ordre  $2.5\mu\text{m}$  est suffisante pour absorber la plupart du spectre solaire. Pour une épaisseur de  $2.5\mu\text{m}$  et un coefficient de recombinaison Auger des électrons/trous égale à  $10^{-25}\text{cm}^6/\text{s}$ .

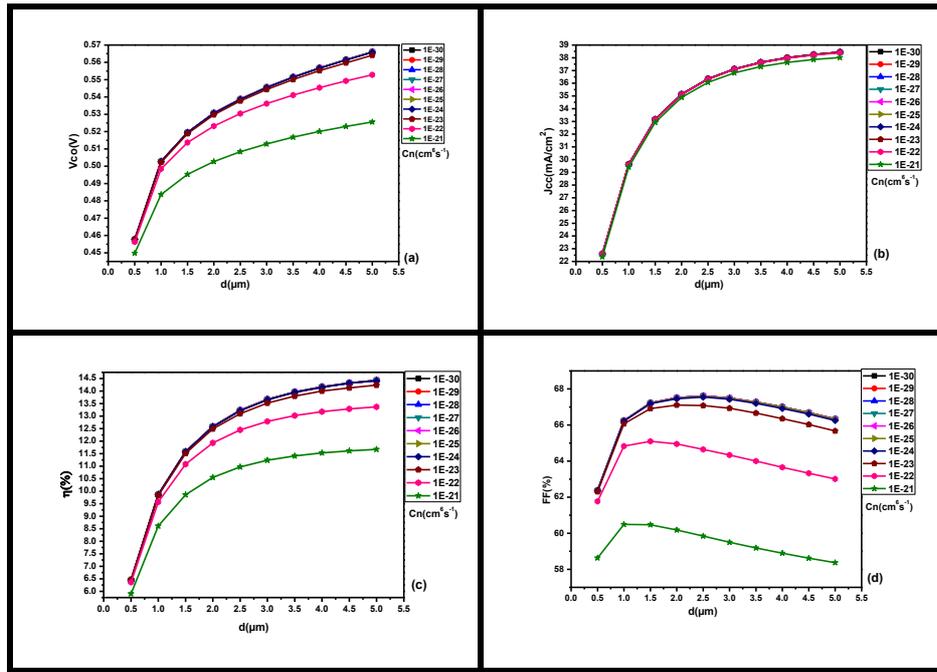


Figure III. 6: Effet du coefficient de la recombinaison Auger électron et de l'épaisseur de la couche CZTSSe sur les paramètres externes.

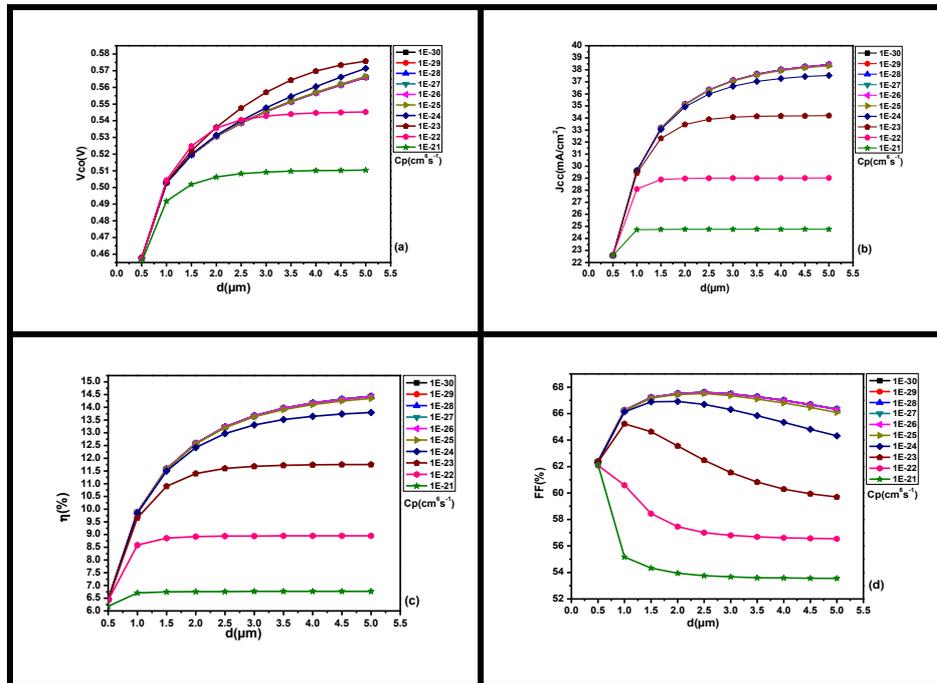


Figure III. 7 : Effet du coefficient de la recombinaison Auger trou et de l'épaisseur de la couche CZTSSe sur les paramètres externes.

### III.4.2 L'impact des défauts

Dans la fabrication des cellules solaire à hétérojonctions, l'augmentation de la quantité de la matière utilisée provoque des défauts dans la couche. Ces défauts peuvent être donneurs et où accepteurs. Nous allons étudier dans cette partie l'impact des défauts de type donneur et accepteur avec la variation de l'épaisseur de la couche absorbante sur les paramètres externes de la cellule solaire. Nous avons varié l'épaisseur entre  $0.5\mu\text{m}$  et  $5\mu\text{m}$  et la densité de défaut de type donneur et accepteur entre  $10^{10}\text{cm}^{-3}$  et  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ .

Les figures III.8- III.9 montrent la variation des paramètres externes en fonction de l'épaisseur et la densité de défaut de type donneur  $N_{ID}$  et de type accepteur  $N_{IA}$ . Nous observons qu'avec la couche de CZTSSe de bonne qualité ( $N_{ID} < 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ), les paramètres externes augmentent lorsque la couche absorbante est devenue épaisse. Pour une couche de faible qualité ( $N_{ID} = 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) les paramètres externes diminuent avec des défauts de type donneur  $N_{ID}$  et semblent constants avec des défauts de type accepteur  $N_{IA}$ . Nous pouvons constater aussi que l'épaisseur de la couche CZTSSe de bonne qualité est de l'ordre  $2.5\mu\text{m}$ .

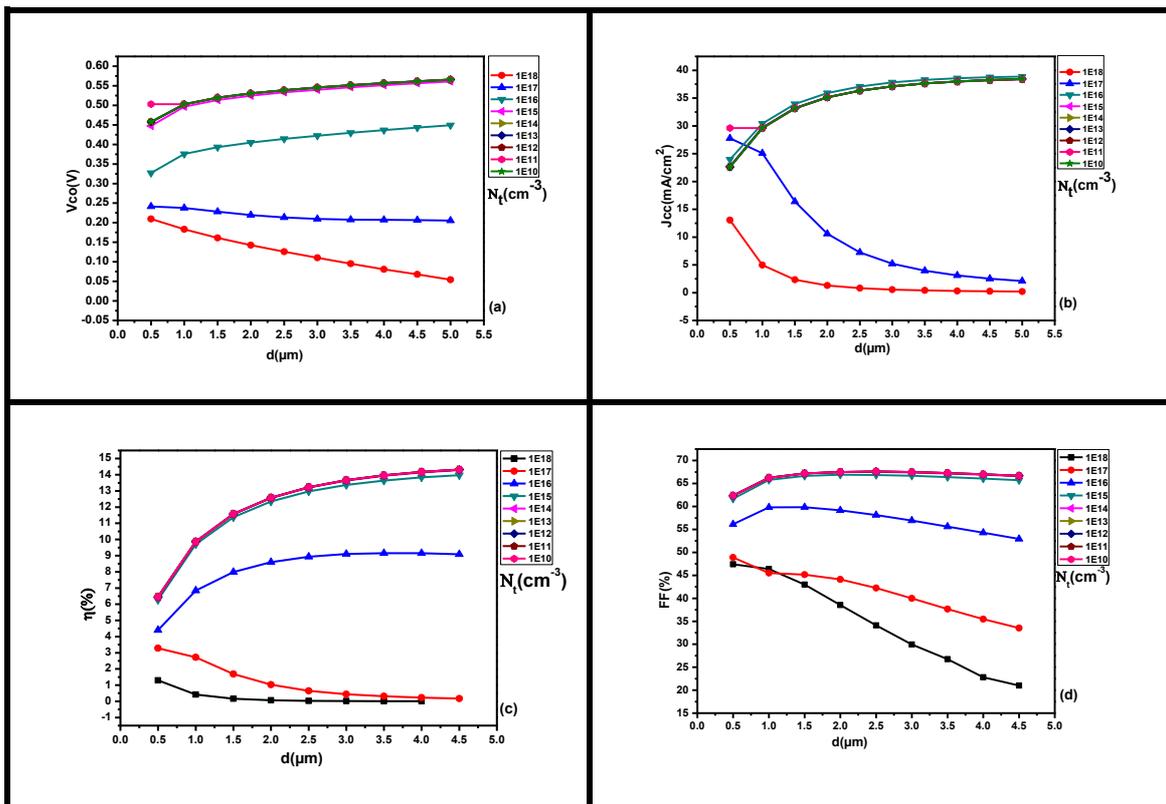


Figure III. 8: Effet du défaut de type donneur et de l'épaisseur de la couche CZTSSe sur les paramètres externes.

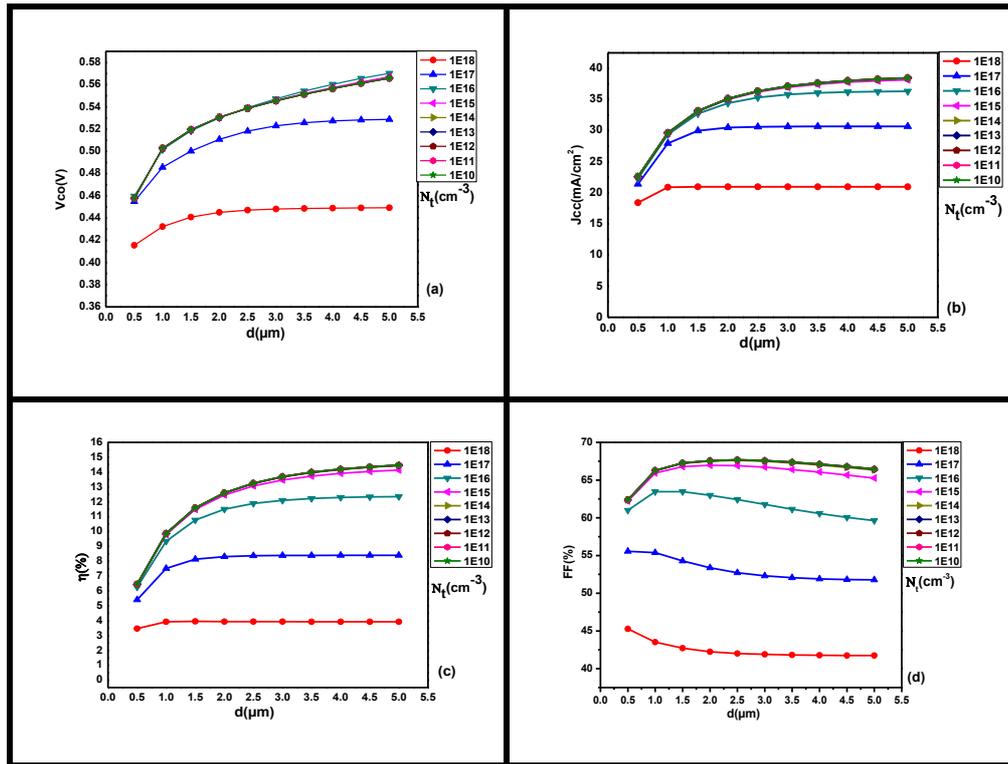


Figure III. 9: Effet du défaut de type accepteur et de l'épaisseur de la couche CZTSSe sur les paramètres externes.

### III.5 Effet du dopage de la couche CZTSSe

#### III.5.1 Effet de la recombinaison Auger

Dans cette partie nous avons simulé les paramètres de la cellule solaire pour différentes valeurs du coefficient de la recombinaison Auger (électron trou) allant de  $10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$  à  $10^{-21} \text{ cm}^6/\text{s}$  en fonction du dopage  $N_{A/CZTSSe}$  varié entre  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . L'influence du coefficient de la recombinaison en fonction du dopage  $N_A$  de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes sont illustrés sur les figures III.10 et III.11.

Dans les figures III.10 et III.11, la tension du circuit ouvert  $V_{co}$  augmente avec l'augmentation du dopage  $N_A$ . 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 du court-circuit  $J_{cc}$  est diminué avec l'augmentation de la densité des porteurs  $N_A$ . Quand le dopage  $N_A$  augmente de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , le rendement,  $\eta$  et le facteur de forme, FF augmentent. Pour des valeurs de dopage supérieur à  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\eta$  et FF diminuent.

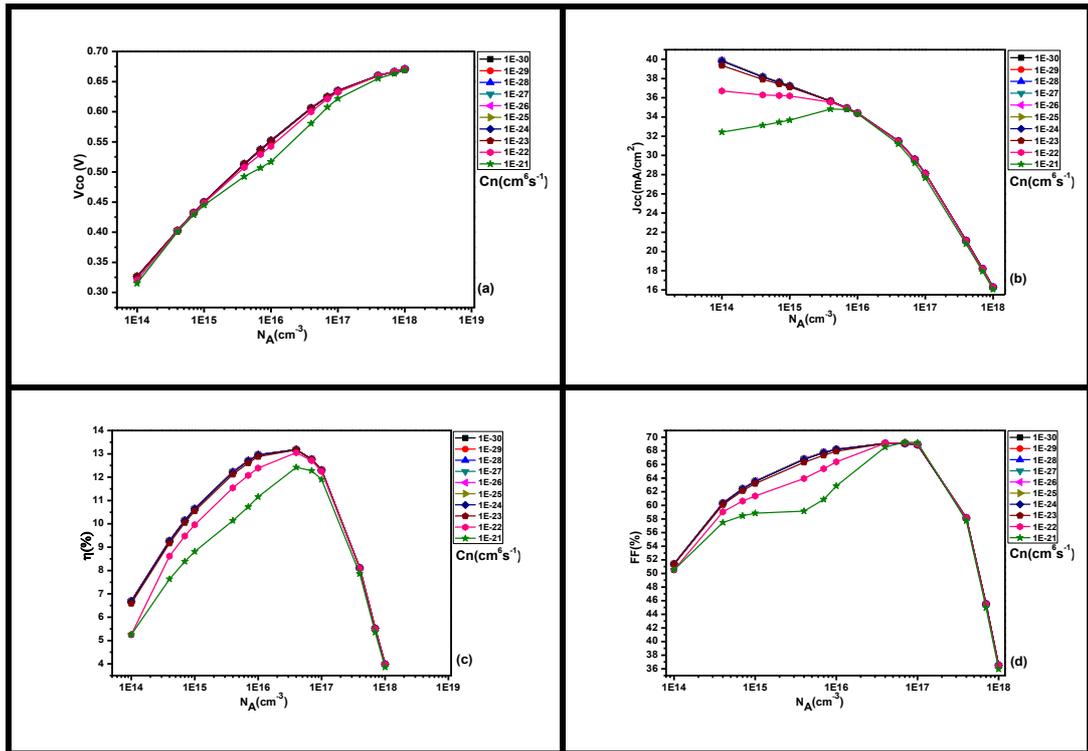


Figure III. 10: Effet du coefficient de la recombinaison Auger des électrons et du dopage  $N_A$  de la couche CZTSSe sur les paramètres externes.

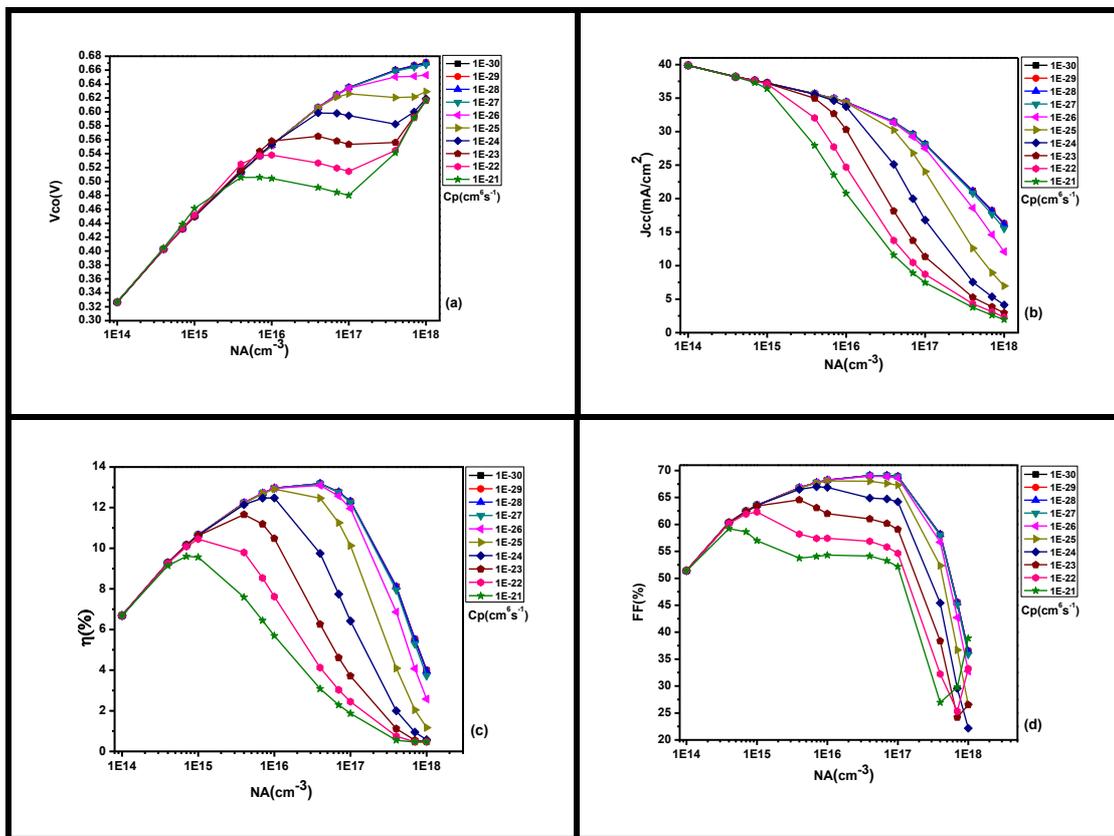


Figure III. 11: Effet du coefficient de la recombinaison Auger des trous et du dopage  $N_A$  de la couche CZTSSe sur les paramètres externes.

En plus, la variation du coefficient de la recombinaison Auger des électrons a un effet significatif sur les paramètres externes de la cellule solaire pour des valeurs de dopage inférieures à  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  alors que la variation du coefficient de la recombinaison Auger des trous a un effet significatif sur les paramètres externes de la cellule solaire pour des valeurs de dopage supérieures à  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Dans notre simulation, les performances optimales sont obtenues avec un dopage de la couche absorbeur CZTSSe égale à  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  et un coefficient de la recombinaison Auger des trous égale à  $10^{-28} \text{cm}^6/\text{s}$ .

### III.5.2 L'impact des défauts

Nous avons varié les défauts de type accepteur et donneur en fonction du dopage  $N_A$  pour voir son influence sur les paramètres externes de la couche CZTSSe. Les figures III.12- III.13 montrent la variation des paramètres externes en fonction du dopage et de la densité des défauts de type donneur  $N_{ID}$  et de type accepteur  $N_{IA}$ . Nous observons qu'avec la couche de CZTSSe de bonne qualité ( $N_{ID} < 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ), les paramètres externes augmentent lorsque la couche absorbante est devenue épaisse. Pour une couche de faible qualité ( $N_{ID} = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) les paramètres externes diminuent avec des défauts de type donneur  $N_{ID}$  et semblent constantes avec des défauts de type accepteur  $N_{IA}$ .

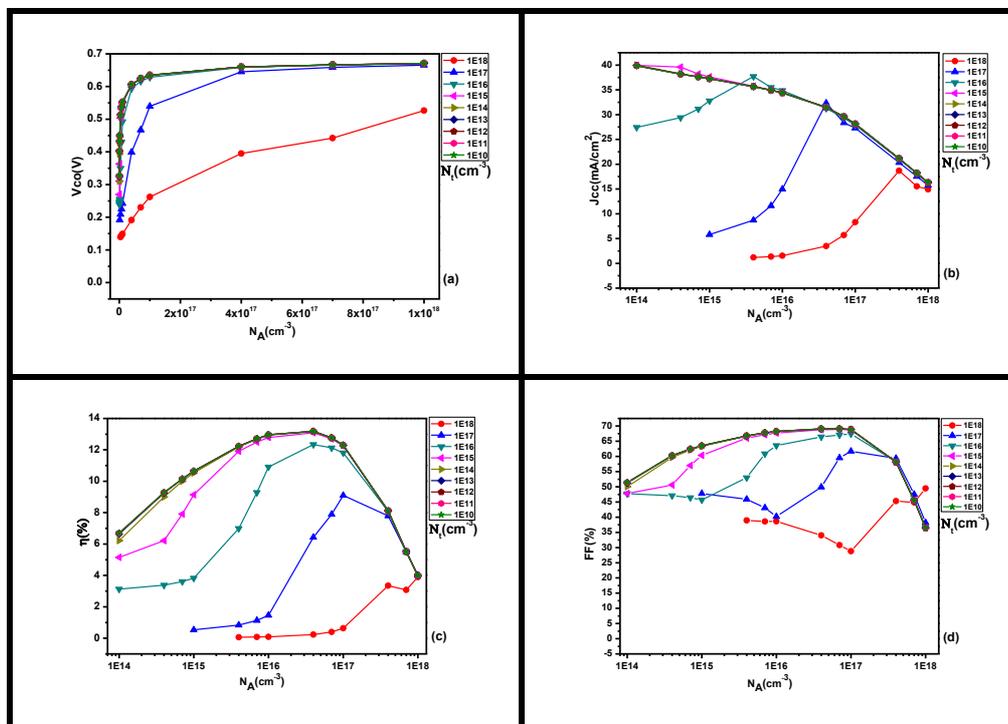


Figure III. 12: L'influence de défaut (donneur) en fonction de dopage sur les paramètres externes.

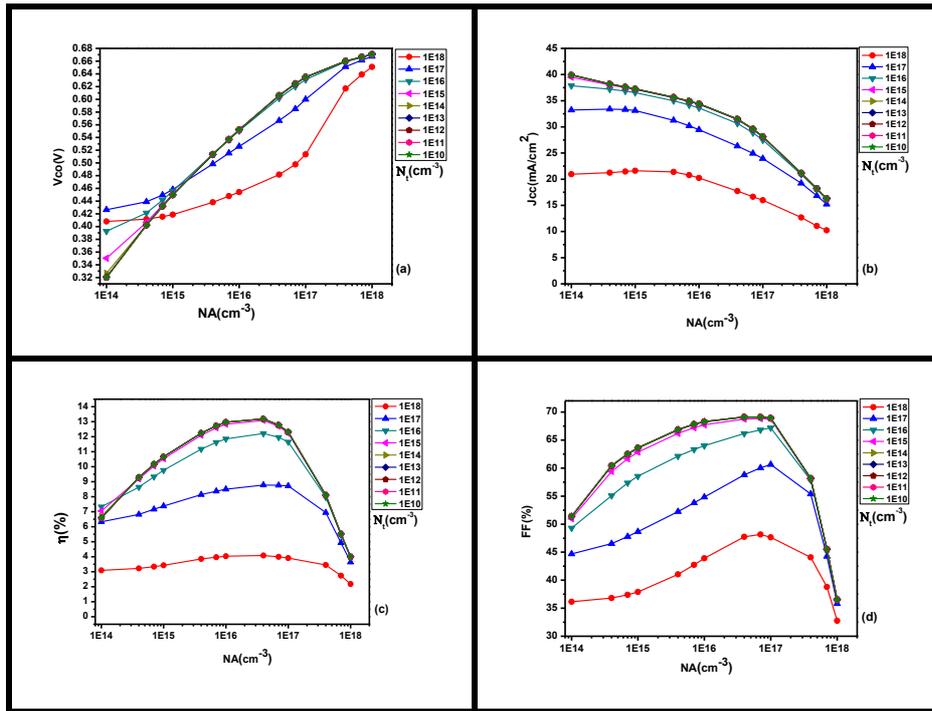


Figure III. 13: L'influence de défaut (accepteur) en fonction de dopage sur les paramètres.

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, ils agissent comme un facteur de pertes qui réduit le rendement de conversion.

Cette étude nous a permis, de trouver les différents paramètres optimaux de la couche CZTSSe qui donnent le meilleur rendement. Nous présentons les paramètres optimaux de la structure optimale obtenus par notre simulation dans le tableau III.2 :

$E_g$ (eV)	$A_\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$C_p$ ( $\text{cm}^6/\text{s}$ )	$C_n$ ( $\text{cm}^6/\text{s}$ )	$N_{LA}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_{LD}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
1.1	$10^5$	2.5	$4 \times 10^{16}$	$10^{-28}$	$10^{-25}$	$10^{13}$	$10^{13}$

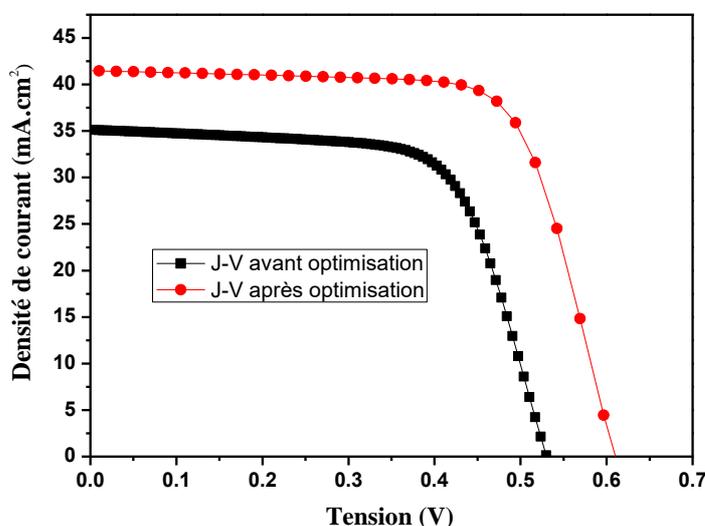
Tableau III. 2 : Paramètres optimaux.

### III.6 Performance de la cellule solaire optimale

Les caractéristiques  $J(V)$  de la cellule solaire à base de CZTSSe avant et après l'optimisation sont présentées dans la figure III.13. Les paramètres photovoltaïques sont la densité du courant de court-circuit  $J_{cc} = 41.48 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , la tension en circuit ouvert  $V_{co} = 606.94\text{mV}$ , le facteur de forme  $FF = 71.31 \%$  et le rendement de conversion  $\eta = 18.16 \%$ .

## Chapitre III: Résultats et discussions

La comparaison des données simulé avec les données expérimentalement réalisés par d'autre chercheurs est présentée dans le tableau III.3.



**Figure III. 14:** Caractéristique J(V) de la cellule solaire CZTSSe (avant et après optimisation).

A partir le tableau III.3, nous remarquons que nos résultats semblent mieux à ceux de l'expérience et de la simulation.

Cellule solaire	Jcc(mA/cm <sup>2</sup> )	Vco(V)	FF(%)	η(%)	Références
CZTSSe(expérimentale)	34.1	0.4140	60.8	8.6	Li et al(2016)
CZTSSe(expérimentale)	34.9	0.5210	67.2	12.3	Yang et al(2016)
CZTSSe(expérimentale)	35.2	0.5134	69.8	12.6	Wang et al (2014)
CZTSSe(simulation)	32.1	0.7314	74.4	17.5	D.K. Dwivedi(2019)
CZTSSe(optimisé)	<b>41.42</b>	<b>0.6140</b>	<b>71.41</b>	<b>18.16</b>	Notre travail

**Tableau III. 3:** Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.

### III.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons optimisé les performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe, en utilisant le logiciel SCAPS-1D. Nous avons étudié l'effet des différents paramètres de la couche absorbante. Le rendement maximum de 18.16% pour ces cellules solaires est atteint. Une amélioration des performances de la cellule solaire en CZTSSe a été apportée par l'évaluation de l'effet de la densité et des types de défauts. Les résultats obtenus par l'optimisation de la cellule de référence sont mieux à celles de l'expérience et de la simulation.

---

## *Conclusion générale*

---

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail 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 afin d'améliorer le rendement de conversion de cette cellule.

Ce travail a été guidé par deux idées principales, d'une part la simulation de la cellule solaire de référence et d'autre part l'optimisation des paramètres de la couche absorbante CZTSSe 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 ( $J_{cc} = 35.13 \text{ mA/cm}^2$ ), la tension en circuit ouvert ( $V_{co} = 0.5304 \text{ V}$ ), le facteur de forme ( $FF = 67.55 \%$ ) et le rendement de conversion ( $\eta = 12.59 \%$ ). 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, gap, dopage, recombinaison, défaut donneur et accepteur) de la couche absorbante CZTSSe de type p.

Les résultats obtenus ont montré que :

- L'influence du gap et le coefficient d'absorption du CZTSSe sont cruciales où le rendement atteint le 15 % pour un gap égal à 1.1 eV et  $A_{\alpha/\text{CZTSSe}} = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .
- Les performances de la cellule augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbeur CZTSSe et la valeur optimale dans notre étude est 2.5  $\mu\text{m}$ .
- Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par la concentration du dopage, les défauts et les phénomènes de recombinaison.
- Les performances optimales sont obtenues avec un dopage de la couche absorbante CZTSSe égale à  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et un coefficient de la recombinaison Auger des trous égale à  $10^{-28} \text{ cm}^6/\text{s}$ .
- L'efficacité de la cellule solaire CZTSSe est augmentée de 12.58% à 18.16%.
- L'analyse comparative de ce résultat avec d'autres travaux rapportés reflète de perspectives prometteuses.

### Bibliographie

- [1] 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.
- [2] Edmond Becquerel, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires », *C.R. Acad. Sci.* **9**, 561 (1839).
- [3] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
- [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] Djicknoum DIOUF « cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière ». Thèse de doctorat, 2010.
- [8] GUITOUNI Samira. « Élaboration et étude de structure à base de couche mince de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des application photovoltaïques ». Thèse de doctorat. Université des frèresmentouri-CONSTANTINE1. 2017.
- [9] Raphaël Fillon. Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe. Electronique. Université Grenoble Alpes, 2016.
- [10] S. Chen, L. Wang, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 101(2012), pp.223901.
- [11] C. P. Chan, H. Lam, et C. Surya, «Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by electrode position using ionic liquids» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, p. 207, 2010.
- [12] USGS, Indium Statistics and Information. 2010.
- [13] Yun Seog Lee, Talia Gershon, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Tayfun Gokmen, Yudistira Virgus, and Supratik Guha. ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Thin-Film Solar Cells by Thermal Coevaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length.) *Advanced Energy Materials*, 5(7) :n/a–n/a, 2015.
- [14] S. Siebentritt and S. Schorr. Kesterites a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5):512–519, 2012.

- [15] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *Physical Review B*, 79(16):165211, 2009.
- [16] S. Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1482–1488, 2011.
- [17] 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.
- [18] A.Haug « Auger recombination indirect-gap semi-conductors: band structure effects »; *JPhys.C:Solid state phys.*164159 ;1983.
- [19] 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.
- [20] Giovanni Altamura. « Développement de cellules solaires à base de couche minces CZTSSe » thèse de doctorat, Université de Grenoble France (2014).
- [21] 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).
- [22] 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)
- [23] S. Siebentritt, «Why are kesterite solar cells not 20% efficient? ». *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 1–4, 2013.
- [24] 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.
- [25] Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Stefaan Degraeve SCAPS manual, Version: 20 May 2014.
- [26] J.G. Fossum and D.S. Lee, *Solid State Electronics* **25**, 741 (1982).
- [27] AMPS-1D web site, Pennsylvania State University, <http://psu.edu/dept/AMPS>
- [28] 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) .
- [29] M. Zeman, J. A. Willems, L. L. A. Vosteen, G. Tao and J. W. Metselaar, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **46**, 81 (1997).

- [30] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave «Modelling polycrystalline semiconductor solar cells Thin Solid Films», article Vol362-361pp.527-532 (2000).
- [31] Manuel d'utilisation de Silvaco, version 5.12.1.R
- [32] B.Fléche- D. Delagnes « Energie solaire photovoltaïque » 2007.
- [33] O.K. Simya, A. Mahaboobatcha, K. Balachander, «A comparative study on the performance of Kesteritebased thin film solar cells using SCAPS Simulation program Super lattices and Microstructures» 82 (2015) 248–261.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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).
- [38] Vincent FONCROSE, Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de Cu<sub>2</sub>ZnSn(SSe)<sub>4</sub> par impression d'encre, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2015.
- [39] Wenhao Zhao, Wenli Zhou, Xiangshui Miao, «Numerical Simulation of CZTS Thin Film Solar Cell», NEMS 2012, Kyoto, JAPAN, March 5-8, 2012.