

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

UNIVERSITE DEBLIDA 1-

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES



MEMOIRE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME

DE MASTER EN ENERGIES RENOUVELABLES

Option : Conversion Photovoltaïque

THEME :

Effet des défauts de la couche absorbante sur les performances de la cellule solaire à base de CZTSSe

Présenté par :

HAMMADI Hanane

Soutenu devant le jury composé de :

O.AIT SAHED	MCB	Université de Blida 1	Président
A. BEDIA	MCA	Université de Blida 1	Encadreur
F.KHOUDJA	MCB	Université de Blida 1	Examineur

Année universitaire 2023/2024

الملخص

كجزء من هذه الدراسة، أجرينا محاكاة للخلايا الشمسية الكهروضوئية ذات الأغشية الرقيقة المعتمدة على $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) باستخدام برنامج SCAPS-1D. كان الهدف الرئيسي هو تحليل تأثير العيوب الموجودة في طبقة امتصاص CZTSSe على أداء الخلايا الشمسية. قمنا أولاً بإنشاء خلية شمسية مرجعية ثم قمنا بتغيير كثافة العيوب المستقبلية والمانحة لمراقبة آثارها. أظهرت النتائج أن كثافة عيوب الجهة المانحة لها تأثير كبير على الأداء، مما يؤدي إلى انخفاض ملحوظ في كفاءة التحويل، في حين أن عيوب المتقبل ليس لها تأثير كبير. تسلط هذه النتائج الضوء على أهمية تقليل عيوب المانحين لتحسين كفاءة الخلايا الشمسية CZTSSe.

الكلمات المفتاحية: العيوب، CZTSSe، الخلية الشمسية، الطبقة الماصة.

Résumé

Dans le cadre de cette étude, nous avons entrepris la simulation de cellules solaires photovoltaïques en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) en utilisant le logiciel SCAPS-1D. L'objectif principal était d'analyser l'impact des défauts présents dans la couche absorbante de CZTSSe sur les performances des cellules solaires. Nous avons d'abord établi une cellule solaire de référence, puis avons varié la densité des défauts accepteurs et donneurs pour observer leurs effets. Les résultats montrent que la densité des défauts donneurs a un impact significatif sur les performances, entraînant une baisse notable de l'efficacité de conversion, tandis que les défauts accepteurs n'ont pas d'effet significatif. Ces conclusions soulignent l'importance de minimiser les défauts donneurs pour améliorer l'efficacité des cellules solaires CZTSSe.

Mot clé : Défauts, CZTSSe, Cellule solaire, Couche absorbante.

Abstract

In this study, we simulated thin-film photovoltaic solar cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) using the SCAPS-1D software to analyze the impact of defects in the CZTSSe as absorber layer on solar cell performance. We first established a reference solar cell and then varied the donor and acceptor defect densities to observe their effects. The results indicated that donor defect density significantly impacts performance, leading to a notable decrease in conversion efficiency, whereas acceptor defects had minimal impact. These findings underscore the importance of minimizing donor defects to enhance the efficiency of CZTSSe solar cells.

Keywords: Defects, CZTSSe, Solar Cell, Absorber Layer.

Remerciement

Au nom d'Allah, le Clément, le Miséricordieux,

Nous exprimons notre reconnaissance et notre gratitude sincères envers toutes les personnes qui ont rendu possible la réalisation de ce mémoire.

À Dr. BEDIA Asma, votre guidance éclairée et votre soutien indéfectible ont été les piliers essentiels de notre parcours académique. Votre expertise et votre bienveillance ont enrichi chaque étape de ce travail, nous laissant un héritage de savoir et d'inspiration durable.

Aux membres éminents du jury, Dr. Ait Sahed Oussama et Dr. Khoudja Fouad, nous sommes profondément reconnaissants pour avoir examiné avec attention et discernement notre mémoire. Vos conseils précieux ont permis d'assurer la rigueur et la clarté nécessaires à notre travail.

À notre directeur de spécialité, M. Doumaz Toufik, nous vous remercions chaleureusement pour votre soutien inconditionnel et votre encouragement constant. Votre guidance éclairée a été un phare qui a illuminé notre chemin vers la réussite.

Au distingué chef du département, Dr. Bouzaki Moustafa, nous témoignons notre gratitude pour votre leadership éclairé et votre soutien institutionnel qui ont facilité notre parcours académique.

Enfin, à toutes les âmes bienveillantes qui ont contribué par leur soutien, leur expertise et leur encouragement, nous vous adressons nos sincères remerciements. Votre générosité et votre engagement ont été la pierre angulaire de notre succès.

Que notre humble travail puisse être une contribution significative dans notre domaine, grâce à la bénédiction d'Allah, le Tout-Puissant.

Dédicace

À ma merveilleuse famille,

À ma mère et mon père, mes piliers de force et mes sources d'inspiration infinies. Votre amour inconditionnel et votre soutien indéfectible sont les fondations sur lesquelles je construis mes rêves. Chaque succès est le reflet de vos sacrifices et de votre amour infini.

À mes sœurs et mes frères, compagnons de vie et complices de chaque moment. Votre présence joyeuse et vos encouragements constants sont un trésor précieux qui illumine mon chemin.

À mes neveux Djad et Mustapha, qui apportent chaque jour une joie pure et inégalée à notre famille. Votre innocence et votre énergie sont une source d'inspiration constante.

À Mademoiselle ADMANE Amel, et à tous mes amis, qui ont partagé avec moi les hauts et les bas de ce parcours. Votre soutien inébranlable et vos sourires lumineux ont rendu chaque défi surmontable et chaque succès plus doux.

À chacun de vous, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance. Votre présence dans ma vie enrichit chaque instant, et je suis profondément reconnaissant pour chaque éclat de bonheur que vous apportez à ma vie.

Sommaire

Résumé.....	I
Remerciement.....	II
Dédicace	III
Sommaire	IV
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	X
Liste des symboles.....	XI
Nomenclature.....	XIII
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etat de l'art sur les cellules solaire en couches minces	
I.1 Introduction.....	5
I.2 Effet photovoltaïque	5
I.2.1 Rayonnement solaire.....	6
I.2.2 la cellule photovoltaïque	7
I.2.3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	7
I.2.4 Caractéristiques électriques et optiques d'une cellule solaire	8
I.2.4.1 Tension en circuit ouvert (V_{co})	9
I.2.4.2 Courant de court-circuit (I_{cc}).....	9
I.2.4.3 Facteur de forme (FF).....	10
I.2.4.4 Rendement photovoltaïque.....	10
I.2.4.5 Paramètres par défaut.....	10
I.2.4.5.1 Résistance en série R_s	11
I.2.4.5.1 Résistance en parallèle R_{sh}	11
I.3 Cellules photovoltaïques en couches minces.....	11
I.4 La cellule photovoltaïque en couche mince à base de CZTSSe.....	13
I.4.1 Propriétés et Avantages du CZT (S, Se).....	13
I.4.1.1La structure cristalline.....	13
I.4.1.2Propriétés électriques.....	14
I.4.1.3Propriétés optique	15

I.4.2 Structure de la Cellules solaires à base de CZT (S, Se).....	15
I.4.3 Fabrication d'une cellule solaire à base de CZTSSe.....	16
I.4.3.1 Substrat.....	17
I.4.3.2 Contact arrière.....	17
I.4.3.1 La couche absorbante.....	18
I.4.3.2 La couche tampon.....	18
I.4.2.3 La couche d'oxyde transparent conducteur (TCO).....	18
I.5 Les défauts dans les cellules solaires à base de CZTSSe	19
I.6 Performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe.....	19
I.7 Conclusion.....	20
 Chapitre II : Simulation de la cellule solaire CZTSSe : Présentation du logiciel et les paramètres de la cellule solaire.	
II.1 Introduction.....	22
II.2 Équations fondamentales dans les semi-conducteurs.....	22
II.2.1 Équation de Poisson.....	22
II.2.2 Équations de continuité.....	22
II.3 Phénomènes de recombinaison.....	23
II.3.1 Recombinaison radiative.....	23
II.3.2 Recombinaison Auger	24
II.3.3 La recombinaison Shockley Read Hall (SRH).....	25
II.4 Logiciel SCAPS	27
II.4.1 Notion de base.....	28
II.4.2 Choix de la cellule solaire.....	29
II.4.3 Propriétés des couches	30
II.4.4 Résultat de la simulation (Caractéristique J(V)	31
II.5 Présentation de la structure de la cellule solaire CZTSSe.....	31
II.5.1 Contacts et Résistances.....	32
II.5.2 Paramètres des couches de la cellule solaire.....	33

II.5.3 Défauts.....	33
II.6 Conclusion.....	34

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	36
III.2 Simulation de la cellule solaire à base de CZTSSe de référence.....	36
III.3 Effet de la densité des défauts accepteur et donneur sur les performances de la cellule solaire à base de CZTSSe.....	40
III.3.1 Effet de la densité de défaut accepteur sur les performances de la cellule solaire à base de CZTSSe.....	40
III.3.2 Effet de la densité de défaut donneur sur les performances de la cellule solaire à base de CZTSSe.....	43
III.4 L'influence des défauts donneurs et accepteurs sur les performances d'une cellule solaire en CZTSSe	46
III.5 Caractéristiques J(V) des cellules solaires en CZTSSe optimales.....	46
Conclusion générale.....	49
Bibliographiques.....	52

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Effet Photovoltaïque	5
Figure I.2 : Représentation du spectre solaire.....	6
Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	7
Figure I.4 : caractéristique courant-tension d'une cellule.....	8
Figure I.5 : Schéma équivalent d'une cellule PV idéale.....	9
Figure I.6 : Modèle de circuit électrique équivalent d'une cellule solaire incluant les résistances parasites.....	10
Figure I.7 : structure d'une cellule solaire à base de CZTSSE.....	13
Figure I.8 Structures cristallines du $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})$	14
Figure I.9 Diagramme de Bande d'Énergie d'une Hétérojonction.....	16
Figure I.10 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de CZTSSe.....	17
Figure I.11 : Courbe de J–V de cellule solaire CZTSSe certifiée de record mondial par Newport d'efficacité de 12.6%.....	20

Chapitre II

Figure II. 1 : Recombinaison radiative d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence	24
Figure II.2 : Exemple de recombinaison Auger.....	25
Figure II.3 : Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison SRH.....	26
Figure II.4 : Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.....	29
Figure II.5 : Définition de la structure d'une cellule solaire.....	30
Figure II.6 : Paramètres d'une couche (absorbeur CZTSSe) d'une cellule solaire.....	30
Figure II.7 : Panneau d'affichage des courbes J-V en éclaircissement.....	31
Figure II.8 : Le schéma simplifié d'une cellule solaire à base de CZTSSe.....	32

Chapitre III

Figure III.1 : Caractéristique $J(V)$ de la cellule solaire à base de CZTSSe.....	37
Figure III.2 : Courbe d'efficacité quantique externe (QE) en fonction de la longueur d'onde pour une cellule solaire à base de CZTSSe.....	39
Figure III.3 : Effet de la densité de défaut type accepteur sur la caractéristique $J(v)$	41
Figure III.4 : Influence de la densité de défaut CZTSSe sur les paramètres externes : η , FF, V_{oc} et J_{cc}	42
Figure III.5 : Effet de la densité de défaut type donneur sur la caractéristique $J(v)$	43
Figure III.6 : Effet de la Densité des Défauts Donneurs (N_{tA}) sur les Performances des Cellules Solaires à base de CZTSSe.....	44
Figure III.7 : Les caractéristiques $J(V)$ de la cellule solaire à base de CZTSSe pour les quatre résultats obtenus.....	43

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Les paramètres électriques des contacts utilisés dans la simulation.....	32
Tableau II. 2: Paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation.....	33
Tableau II. 3 : Paramètres de la densité de défauts des matériaux.....	34
Tableau III.1 : Les 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 [Wang el al.].....	37
Tableau III.2 : Influence de la densité des défauts donneurs (N_{tA}) sur les paramètres externes (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) de la cellule solaire à base de CZTSSe.....	40
Tableau III.3 : Influence de la densité des défauts donneurs (N_{tA}) et accepteur (N_{tA}) sur les paramètres externes (V_{oc} , J_{sc} , FF , η) de la cellule solaire à base de CZTSSe.....	46
Tableau III.4 : comparaison du résultat obtenu.....	48

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
AM	Masse d'air	Watt. m ⁻²
AM 1.5	Spectre de la lumière solaire	
E	Energie des photons	J
h	Constante de Planck [6.626 10 ⁻³⁴]	J.s
C	Vitesse du photon dans le vide [3 10 ⁸]	m.s ⁻¹
v	Fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon	Hz
λ	Longueur d'onde électromagnétique associée au Photon	m
α	Coefficient d'absorption	cm ⁻¹
Jcc	Densité du courant de court circuit	mA/cm ²
Vco	Tension de circuit ouvert	V
kB	Constante de Boltzmann [1.38 10 ⁻²³]	m ² .Kg. s ⁻² K ⁻¹
q	Charge d'électron [1.602 10 ⁻¹⁹]	C
T	Température	K
Rs	Résistance série	Ω
Rsh	Résistance parallèle	Ω
η	Rendement	%
FF	Facteur de forme	%
RS	Réponse spectrale	%
NA, ND	Concentration des atomes accepteurs et des atomes donneurs respectivement	cm ⁻³
n, p	Concentration des électrons et des trous respectivement	cm ⁻³

Et	Energie du niveau proche de la bande interdite	eV
E_{fi}	Le niveau de fermi intrinsèque	eV
Δn(Δp)	la densité d'électrons (de trous)	cm⁻³
n_i	Concentration intrinsèque	cm⁻³
N_c	La densité d'états équivalente dans la BV, ramenée en E_v	cm⁻³
N_D	La densité d'états équivalente dans la BV, ramenée	cm⁻³
P_m	Puissance maximale	Watt
R_n	Taux de recombinaison pour les électrons	cm⁻³
R_p	Taux de recombinaison pour les trous	cm⁻³
V_n	Vitesse thermique des électrons	m/s
W_d	Energie de crête gaussienne	
Θ	Angle que fait le soleil avec son zénith	Degrée
α	Coefficient d'absorption	cm⁻¹
Ψ	Potentiel électrostatique	V
ε	Permittivité	[H/m]
ε_r	Permittivité relative	
χ	Affinité électronique	(kJ/mol)
μ_n	Mobilité des électrons	(cm² V⁻¹ s⁻¹)
μ_p	Mobilité de trous	(cm² V⁻¹ s⁻¹)
σ_{n(p)}	Fraction piégée	
τ	Durée de vie	Km/h
Δn (p)	Densité d'électrons (de trous) en excès	cm⁻³

Nomenclature

PV	Photovoltaïque
Eg	L'énergie de bande interdite en eV Cuivre,
CZTS	Zinc, Étain, Soufre (Cu₂ZnSnS₄)Cuivre,
CZTSe	Zinc, Etain, Sélénium
CZTSSe	Cuivre, Zinc, Etain, Soufre, Sélénium (Cu₂ZnSn(S,Se)₄)
CdS	Sulfure de Cadmium
CIGS	Di-sélénium de galium d'indium de cuivre (Cu (In, Ga)Se₂)
CdTe	Tellure de Cadmium
GaAs	Arséniure de Gallium
ZnO	Oxyde de Zinc Indium
ITO	Tin Oxide
TCO	Transparent Conducting Oxide
Mo	Molybdénium
Ni	Nickel
SRH	Shockley-Read-Hall

Introduction Générale

Le monde est confronté à une crise énergétique majeure. Les combustibles fossiles, qui sont la principale source d'énergie aujourd'hui, sont non renouvelables et polluants. Il est donc nécessaire de développer les sources d'énergie alternatives durables et respectueuses de l'environnement.

Les énergies renouvelables sont des sources d'énergie qui se régénèrent naturellement et sont pratiquement inépuisables. Contrairement aux énergies fossiles, elles ne produisent pas ou peu de gaz à effet de serre et contribuent ainsi à la lutte contre le changement climatique. Ces sources incluent le solaire, l'éolien, l'hydroélectricité, la biomasse et la géothermie. Chaque type d'énergie renouvelable offre des avantages uniques et des possibilités d'application variées, ce qui permet de diversifier le mix énergétique et d'améliorer la sécurité énergétique mondiale tout en préservant l'environnement.

L'énergie solaire est une source d'énergie prometteuse qui peut répondre à la demande croissante en énergie. Elle est abondante, propre et renouvelable. Les cellules solaires sont des dispositifs qui convertissent directement l'énergie solaire en électricité. Elles sont au cœur du développement de l'énergie solaire.

Les cellules photovoltaïques sont classées en trois générations. La première génération repose sur des cellules en silicium cristallin, la seconde sur des technologies à couches minces (comme CdTe, CIGS et CIS), et la troisième génération comprend des cellules multicouches en silicium amorphe ou en arséniure de gallium. Cependant, certains matériaux de la deuxième génération, comme le CIGS et le CdTe, sont problématiques en raison de leur rareté, de leur coût élevé et de leur toxicité [3].

Le sulfure de cuivre-zinc-étain-sélénium (CZTSSe) émerge comme une alternative prometteuse, composée d'éléments abondants, non toxiques et bon marché. Le CZTSSe a montré un rendement de conversion atteignant 12,6 % [15], ce qui, bien que prometteur, nécessite encore des améliorations pour une adoption industrielle à grande échelle. Les métaux utilisés dans le CZTSSe sont entre 25 et 400 fois moins chers que ceux dans le CIGS, rendant cette technologie particulièrement attractive pour les applications photovoltaïques.

Pour maximiser l'utilisation de cette source d'énergie renouvelable, propre et durable, il est essentiel de continuer à optimiser les cellules solaires CZTSSe. Cette avancée contribuerait

significativement à la transition énergétique mondiale, répondant aux besoins croissants en énergie tout en réduisant les impacts environnementaux.

Le but de cette étude est d'étudier l'impact des défauts présents dans la couche absorbante de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) sur les performances des cellules solaires comprendre comment ces défauts influencent les paramètres clés de performance des cellules solaire. Ce travail est réalisé à l'aide d'outils de simulation permettant d'étudier divers paramètres affectant les performances des cellules solaires.

Les simulations sont réalisées à l'aide du logiciel Solar Cell Capacitance Simulator one dimension (SCAPS1-D).

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 : Etat de l'art sur les cellules solaire en couches minces

I.1 Introduction

Ce chapitre introduit les principes fondamentaux du domaine du photovoltaïque, où l'énergie solaire est convertie en énergie électrique par des dispositifs électroniques connus sous le nom de « cellules photovoltaïques ». Nous explorerons les concepts clés qui sous-tendent cette technologie, fournissant ainsi une base essentielle pour une compréhension approfondie du sujet.

I.2 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Les semi-conducteurs comportent deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type N et dopée de type P. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau N diffusent dans le matériau P. La zone initialement dopée N devient chargée positivement, et la zone initialement dopée P chargée négativement [1].

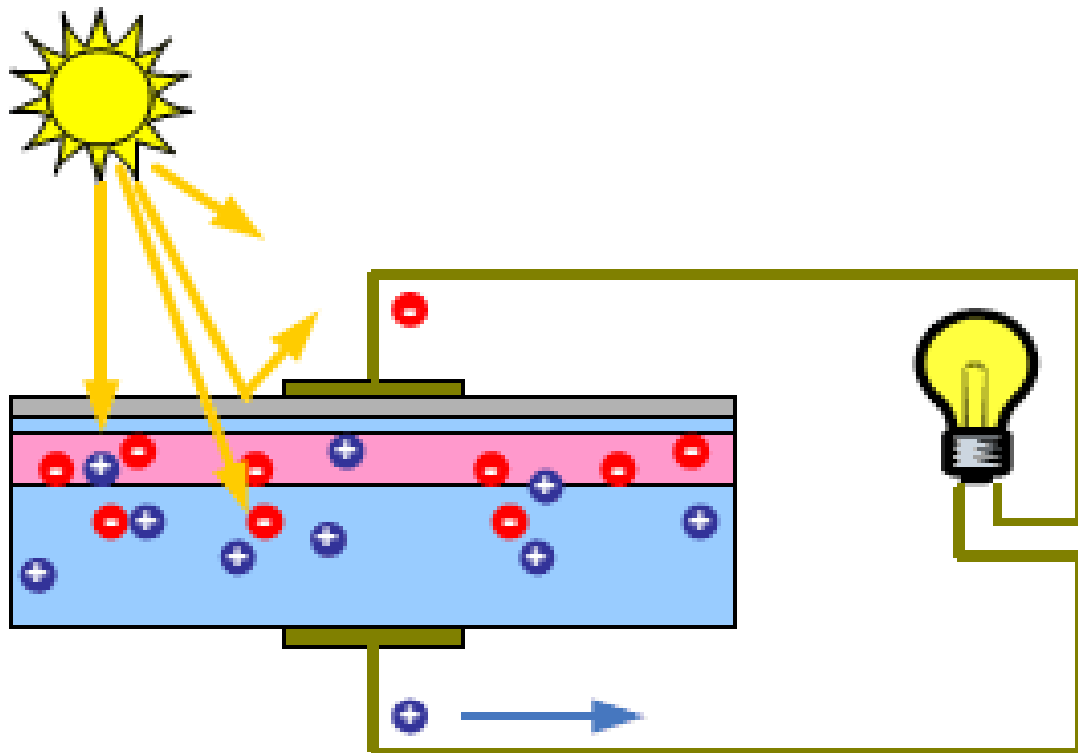


Figure I.1 : Effet Photovoltaïque [28]

I.2.1 Rayonnement et Spectre solaire

Le rayonnement électromagnétique émis par le soleil correspond à celui d'un corps noir à une température de 5800 K. Sur son chemin vers la Terre, ce rayonnement traverse différentes couches atmosphériques, composées de gaz tels que l'ozone ou le dioxyde de carbone, qui absorbent une partie de ce rayonnement. Par conséquent, la quantité de rayonnement solaire exploitée sur Terre est réduite, et cela dépend de la distance parcourue à travers l'atmosphère, appelée masse d'air, qui varie en fonction de l'angle d'incidence par rapport au zénith [3]. Elle vaut :

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

Dans le but d'établir des normes internationales pour les mesures, un spectre de référence appelé AM1.5G a été défini. Ce spectre représente le rayonnement solaire traversant une masse d'air de 1,5, sous un angle d'incidence de 48,2 degrés par rapport au zénith. Il tient compte à la fois du rayonnement direct, provenant directement du soleil, et du rayonnement diffus, résultant de la diffusion de la lumière solaire par les particules atmosphériques dans toutes les directions autres que celle du soleil. L'irradiance exploitable dépend donc de la position relative par rapport à l'incidence des rayons du soleil. L'irradiance associée au spectre AM1.5G est de 1000 W/m² [3].

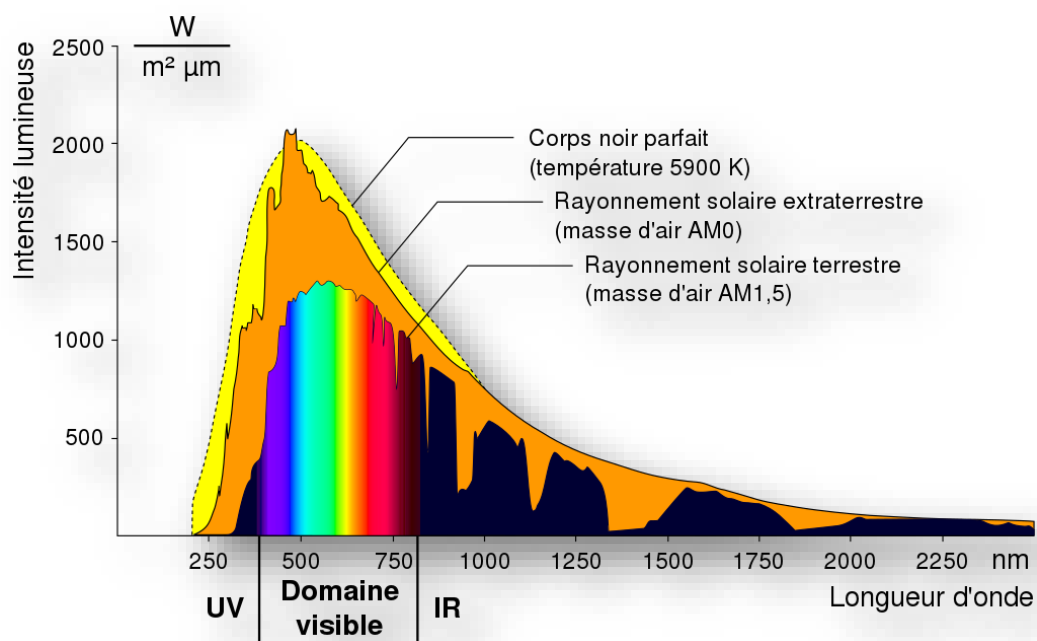


Figure I.2 : Représentation du spectre solaire [11]

I.2.2 La Cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est l'élément central d'un module photovoltaïque. Il s'agit d'une surface composée d'un matériau semi-conducteur, en général le silicium, qui absorbe la lumière et la transforme en électricité. C'est ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque [4].

Les premières cellules solaires sont basées sur l'utilisation du silicium comme élément principale du semi-conducteur. La cellule devient un générateur de courant continu [5].

L'effet photoélectrique décrit la création d'une tension électrique suite à la génération de porteurs de charge par l'excitation lumineuse près d'une jonction.

Les cellules solaires exploitent ce phénomène avec leur structure jonction p-n, qui convertit l'énergie lumineuse solaire en électricité [5].

I.2.3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Quand la cellule est exposée à la lumière, les photons interagissent avec elle, générant des paires d'électrons et de trous dans le semi-conducteur. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet photovoltaïque. Les porteurs de charge ainsi créés sont séparés dans la région d'épuisement de la cellule par le champ électrique présent. Cela crée une accumulation de tension, appelée photo-tension. Lorsqu'une charge est connectée à la cellule, cette tension induit un courant, appelé photo-courant, qui circule dans le circuit. En résumé, la lumière excite les électrons, créant des paires d'électrons-trous, dont la séparation crée une tension, capable de générer un courant une fois que la cellule est connectée à une charge [2].

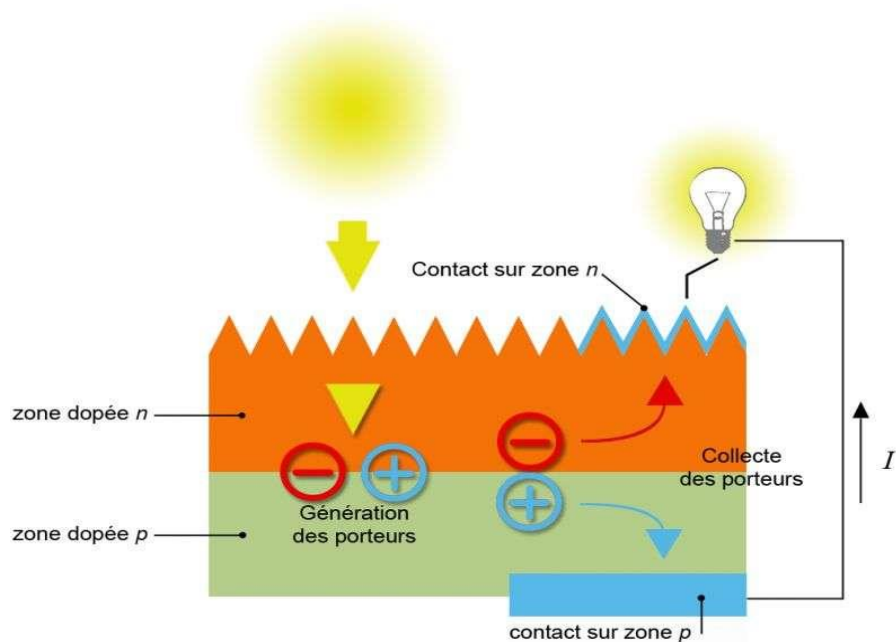


Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [6].

I.2.4 Caractéristiques électriques et optiques d'une cellule solaire

La caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire, soumise à l'éclairement solaire, représente la relation entre la tension appliquée et le courant qui circule à travers elle. Ce courant est composé de la photo courant générer par l'éclairement solaire et du courant de la diode interne. En l'absence de lumière, seul le courant de la diode est présent. La caractéristique $I(V)$ correspond donc à la différence entre la photo courant et le courant de la diode en conditions d'obscurité [7].

$$I(V) = I_{obs}(V) - I_{ph} = I_s \exp\left(\frac{qV}{K_B T} - 1\right) - I_{ph} \quad (I.2)$$

Avec

I_{ph} : le phot courant.

I_{obs} : le courant d'obscurité.

I_s : le courant de saturation de la diode.

q : la charge élémentaire.

K_B : la constante de Boltzmann $1.38 \cdot 10^{-23}$.

T : la température.

La caractéristique courant-tension d'une cellule solaire dans l'obscurité est similaire à celle d'une diode. Dans la figure I.4, nous avons représenté les deux caractéristiques : celle de la cellule solaire à l'obscurité en rose, et celle de la cellule sous illumination en vert.

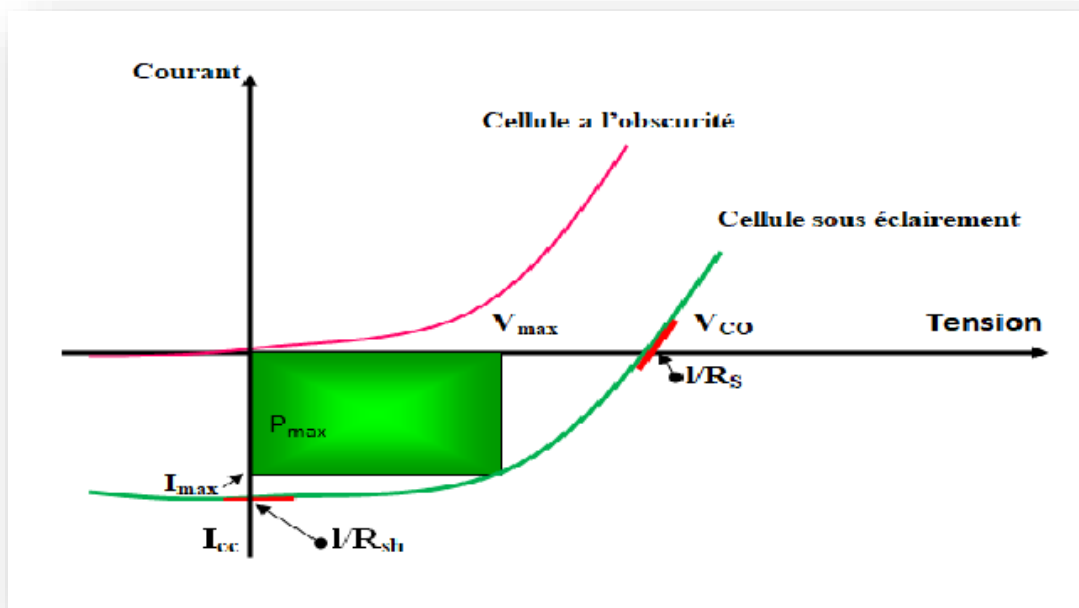


Figure I.4: caractéristique courant-tension d'une cellule [8].

Lorsqu'une cellule photovoltaïque est exposée à la lumière, elle génère des paires électrons trou, produisant ainsi un courant photogène, noté I_{ph} . Dans le schéma équivalent, ce courant photogène est représenté par l'incorporation d'un générateur de courant en parallèle avec la diode formée par la jonction p-n. Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale est présenté dans la figure (I.5) [8].

La courbe courant-tension de la cellule photovoltaïque est donc la résultante du courant de polarisation dû au déséquilibre des mouvements des porteurs au sein de la cellule et du courant photovoltaïque dû à la création de porteurs sous éclairage. Cette courbe est décrite par l'équation suivante : [8]

$$I(V) = I_{obs}(V) - I_{ph} = I_s \exp\left(\frac{qV}{K_B T} - 1\right) - I_{ph} \quad (I.3)$$

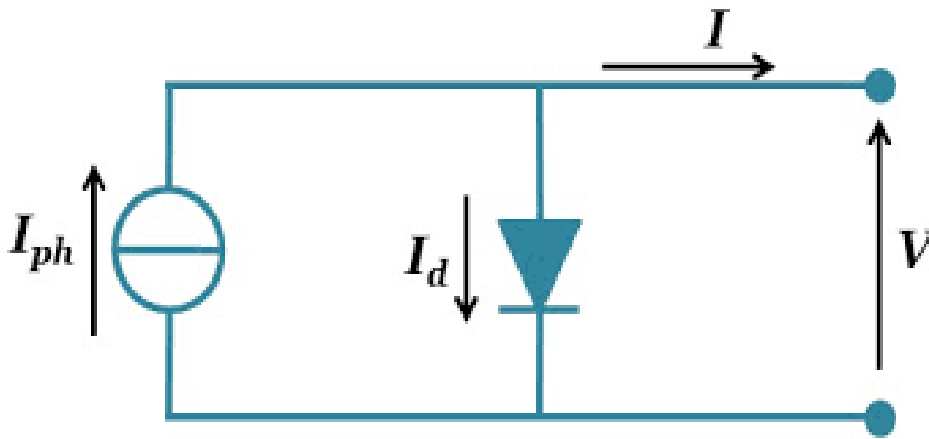


Figure I.5 : Schéma équivalent d'une cellule PV idéale [9].

I.2.4.1 Tension en circuit ouvert (V_{co})

Le premier paramètre caractéristique d'une cellule PV est la tension en circuit ouvert (V_{co}). Le V_{co} est la tension maximale que peut générer la cellule. Celle-ci se mesure lorsque le courant est nul [10].

$$V_{co} = \frac{K_B T}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1\right) \quad (I.4)$$

I.2.4.2 Courant de court-circuit (I_{cc})

En court-circuitant les bornes de la cellule ($V=0$), on obtient le photo courant I_{ph} , résultant du rayonnement. Cette photo courante augmente de façon linéaire avec l'intensité de l'éclairement, la surface exposée, la longueur d'onde du rayonnement, la mobilité des porteurs de charge et la température, pour une distribution spectrale donnée [11].

I.2.4.3 Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme permet d'évaluer la qualité de la cellule photovoltaïque. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale P_m fournie par la cellule et le produit de V_{co} multiplié par I_{cc} . Un facteur de forme proche de 1 indique une meilleure qualité de la cellule [10].

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

Où :

P_m : Puissance maximale.

I_m : Courant maximale.

V_m : Tension maximale.

I.2.4.4 Rendement photovoltaïque

C'est le paramètre le plus important puisqu'il permet d'évaluer les performances de la cellule PV [10]. C'est le rapport entre la puissance générée par la cellule (P_m) et la puissance incidente (P_{in}) du rayonnement lumineux éclairant la cellule. Il est défini par la relation suivante :

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

Où :

η : Rendement.

P_m : Puissance maximale.

P_{in} : Puissance incidente.

I.2.4.5 Paramètres par défaut

Une cellule photovoltaïque n'est jamais parfaite. Le schéma de base équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque tenant en compte les résistances séries R_s et parallèles R_{sh} est illustré sur la figure I.6 [11].

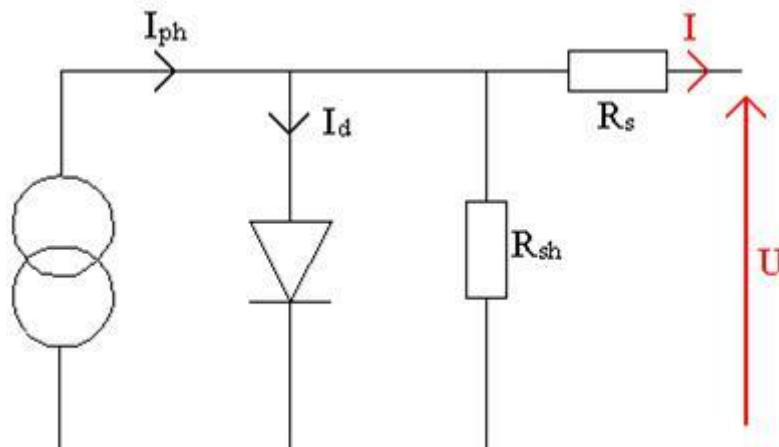


Figure I.6 : Modèle de circuit électrique équivalent d'une cellule solaire incluant les résistances parasites.

a- Résistance en série R_s

L'impédance des électrodes et du matériau est directement liée à la tension "V" mesurée aux bornes de la cellule, et cette tension diffère de celle mesurée aux bornes de la jonction pn. Il est souhaitable que cette différence soit minimale afin de limiter son impact sur le courant de la cellule [12].

b- Résistance en parallèle R_{sh}

Il s'agit d'une résistance de fuite entre les zones n et p de la jonction, ce qui signifie qu'une fraction du courant I_{ph} sera détournée par cette résistance et ne pourra pas être utilisée par la charge. Pour minimiser cette perte, il est crucial que la résistance soit aussi élevée que possible [10].

I.3 Cellules photovoltaïques en couches minces

Le laboratoire Bell fabrique les premières cellules photovoltaïques à base de silicium avec 6% de rendement en 1954. C'est d'abord le marché du silicium cristallin qui connaît un essor important. C'est un matériau bien connu du fait de son utilisation en micro-électronique et devient un matériau leader dans la technologie photovoltaïque. Cependant, sa bande interdite est indirecte. Avec cette contrainte, l'épaisseur effective de silicium nécessaire pour absorber efficacement la lumière doit être de l'ordre de la centaine de microns. Cette contrainte rend la synthèse des cellules photovoltaïques à base de silicium très peu compatible avec l'utilisation de substrats souples [3].

La technologie des couches minces émerge comme une alternative prometteuse au silicium. Ces couches minces, avec une épaisseur maximale d'environ une dizaine de micromètres, offrent une solution efficace. Parmi elles, les couches à base de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium ($Cu(In, Ga)Se_2$: CIGS) ainsi que celles à base de tellure de cadmium ($CdTe$) présentent les rendements les plus élevés. Elles sont largement adoptées dans l'industrie photovoltaïque en raison de leur capacité à absorber efficacement la lumière sur une minceur d'environ un micromètre. Comparées aux cellules photovoltaïques au silicium, les couches minces sont environ 100 fois plus fines. De plus, le $CdTe$ et le CIGS peuvent être déposés sur des substrats souples, ce qui offre une flexibilité supplémentaire. Les meilleurs rendements de laboratoire pour les cellules de $CdTe$ et de CIGS sont respectivement de 22,1% et 22,6%. Toutefois, il convient de noter que ces couches minces contiennent des éléments rares tels que l'indium et le tellure, ce qui limite leur pertinence pour une production d'énergie à grande échelle [3].

Les couches minces de CZTSSe sont constituées de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et/ou de sélénium, offrant ainsi une solution pour surmonter les problèmes de rareté du tellure avec le CdTe et de l'indium avec le CIGS. Le CZTSSe présente une bande interdite directe, réglable entre 1 eV et 1,5 eV [14]. Il se distingue par un coefficient d'absorption élevé et la possibilité d'être déposé sur des substrats souples. Grâce à ces avantages et à la relative disponibilité de ses éléments constitutifs, le CZTSSe émerge comme un candidat prometteur pour remplacer le CdTe et le CIGS dans les technologies photovoltaïques à couches minces. À ce jour, la cellule la plus performante, synthétisée par le laboratoire International Business Machines (IBM), affiche un rendement de 12,6% [15]. Pour rivaliser avec d'autres technologies photovoltaïques à couches minces, il est impératif d'augmenter considérablement le rendement des cellules photovoltaïques basées sur le CZTSSe [3].

Pour justifier pourquoi le CZTSSe est un bon matériau pour les cellules photovoltaïques à couches minces, il est primordial de prendre en compte plusieurs facteurs clés. Premièrement, en comparaison avec les matériaux ayant une bande interdite indirecte tels que le silicium, CZTSSe présente une bande interdite directe conduisant à une meilleure absorption de la lumière. De plus, les constituants du CZTSSe - cuivre, zinc, étain, soufre et sélénium – sont relativement abondants et non toxiques ce qui fait qu'il est plus durable et écologique que CIGS et CdTe qui contiennent des éléments rares et potentiellement dangereux. En outre, CZTSSe peut être fabriqué synthétiquement puis déposé sur différents types de substrats y compris ceux souples ce qui aide pour différentes applications dans la plage des 3-15 μm . Par conséquent, le choix du matériau pour la fabrication doit tenir compte de ces caractéristiques notamment. Ces combinaisons de caractéristiques font du CZTSSe un candidat idéal pour nouvelles technologies photovoltaïques capable d'éliminer les limitations actuelles tout en promettant des coûts réduits de production et une empreinte écologique moindre.

I.4 La cellule photovoltaïque en couche mince à base de CZTSSe

À ce jour, la cellule photovoltaïque en couche mince à base de CZTSSe la plus performante, synthétisée par le laboratoire International Business Machines (IBM), affiche un rendement de 12,6% [15]. Pour rivaliser avec d'autres technologies photovoltaïques à couches minces, il est impératif d'augmenter considérablement ce rendement [3].

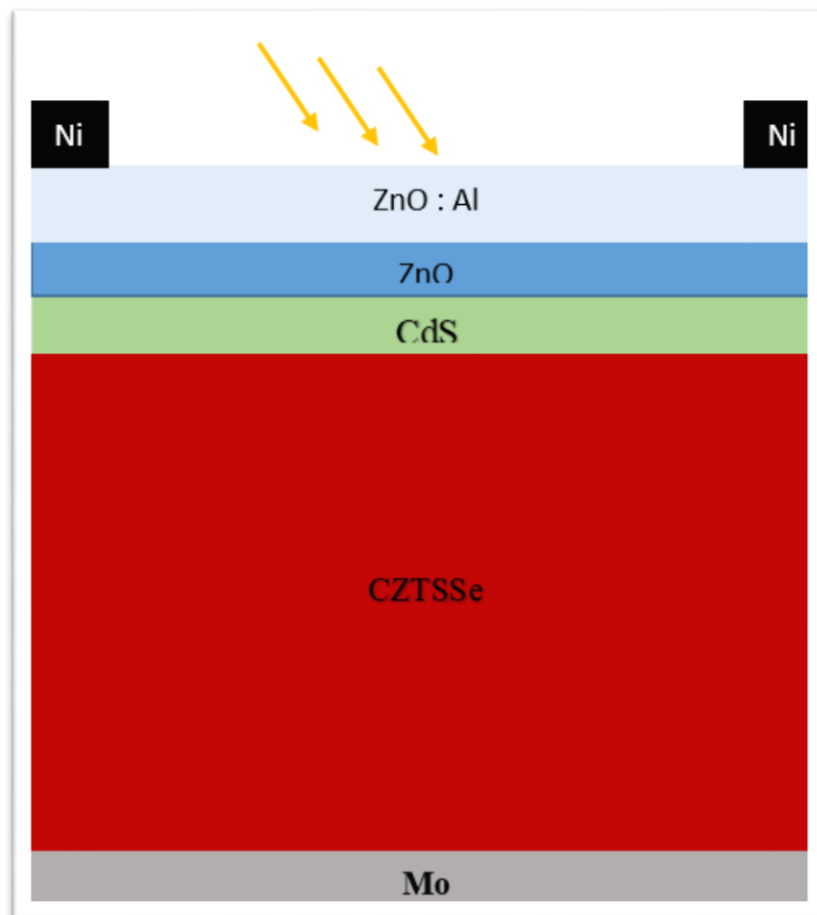


Figure I.7 : structure d'une cellule solaire à base de CZTSSe.

I.4.1 Propriétés et Avantages du CZT (S, Se)

I.4.1.1 La structure cristalline

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) cristallise dans une structure de type késterite, qui est une variante de la structure en maille cubique sphalérite. Dans cette structure, les atomes de cuivre (Cu), de zinc (Zn), d'étain (Sn), de soufre (S) et de sélénium (Se) occupent des positions spécifiques dans la maille. Le réseau cristallin est tétragonal, avec des paramètres de maille a , b et c . Les atomes sont disposés de manière ordonnée, formant des liaisons covalentes et ioniques. L'unité de base de la structure késterite est constituée de deux couches de Cu-Zn-Sn-S et de Cu-Zn-Sn-Se empilées alternativement. Chaque couche contient des atomes arrangés de manière spécifique, ce qui influence les propriétés optoélectroniques du matériau [3].

Le CZTSSe cristallise dans une structure de type kesterite et/ou stannite, dérivée de la structure des chalcopyrites, elle-même issue de la structure sphalérite-cubique (Zinc-Blende). Les structures kesterite et stannite se distinguent par les séquences d'empilements des cations le long de l'axe c . Dans la structure kesterite, l'empilement est de type $(-[\text{CuSn}]-[\text{CuZn}]-[\text{CuSn}]-[\text{CuZn}]-)$, tandis que dans la structure stannite, il est de type $(-[\text{ZnSn}]-[\text{Cu}_2]-[\text{ZnSn}]-[\text{Cu}_2]-)$.

Il est très probable que les deux types de structures soient présents dans un même matériau, car leurs énergies de formation ne diffèrent que très peu (environ 3 meV par atome). La structure kesterite, ayant l'énergie la plus basse, est donc considérée comme la plus stable [16].

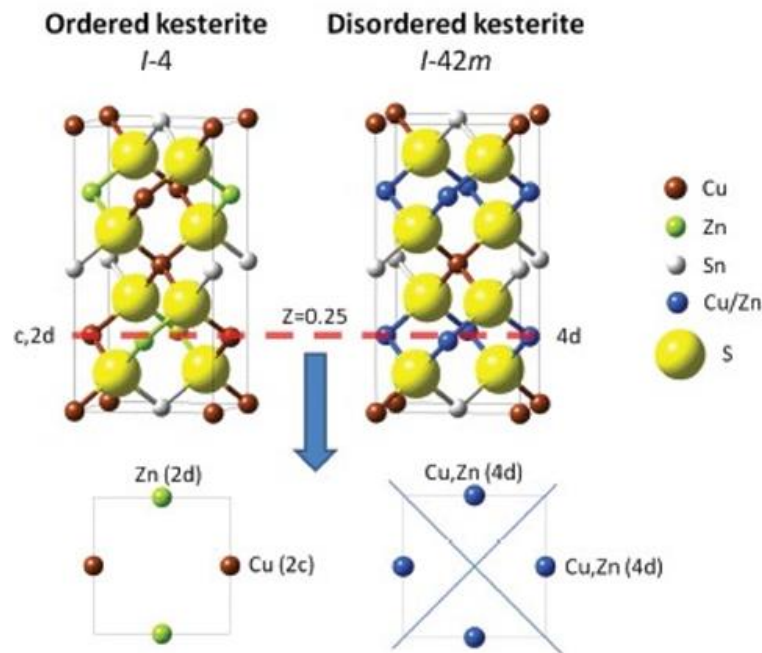


Figure I.8 Structures cristallines du $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})$ [3]

La figure illustre la structure cristalline de la kesterite ordonnée (I-4) et désordonnée (I-42m) pour les matériaux CZTSSe. Dans la kesterite ordonnée, les atomes de cuivre (Cu), de zinc (Zn), d'étain (Sn) et de soufre/sélénium (S/Se) occupent des positions fixes. Dans la kesterite désordonnée, Cu et Zn peuvent échanger leurs positions, créant une structure plus mélangée. Cette différence dans l'organisation atomique peut affecter les propriétés électroniques et optiques du matériau, influençant ainsi l'efficacité des cellules photovoltaïques CZTSSe.

I.4.1.2 Propriétés électriques

Dans les matériaux photovoltaïques traditionnels comme le silicium, les dopages n et p sont souvent réalisés délibérément pour former une jonction (pn). CZTSSe est un matériau auto-dopé (intrinsèquement dopé), qui signifie que, lorsque le composé est formé, il devient automatiquement dopé en raison de la formation spontanée de défauts intrinsèques pendant sa synthèse ou sa croissance cristalline [17]. 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) [26].

C'est donc l'abondance de ce dernier défaut dans le CZTSSe qui est à l'origine de son dopage p. L'intervalle de variation de la concentration de ces défauts, notamment les lacunes de cuivre et les anti-sites CuZn, peut varier considérablement. Typiquement, la concentration des défauts accepteurs dans le CZTSSe se situe dans une plage allant de 10^{15} à 10^{18}cm^{-3} , ce qui influe directement sur le type de dopage et l'efficacité de la cellule solaire [17].

I.4.1.3 Propriétés optiques

L'énergie de la bande interdite est de 1,0 eV pour le CZTSe pur et de 1,5 eV pour le CZTS pur [14]. Dans le cas du CZTSSe, cette énergie varie entre ces deux valeurs et peut être ajustée en manipulant les ratios de soufre et de sélénium dans le matériau [18]. Les largeurs de bande interdite atteignables se rapprochent de la valeur optimale, permettant une absorption maximale du spectre solaire. Cela peut conduire à une efficacité de conversion allant jusqu'à 32%, conformément à la limite de Shockley-Queisser, qui est atteinte avec une bande interdite de 1,13 eV [19].

Le CZTSSe possède un coefficient d'absorption supérieur à 10^4cm^{-1} [20] au maximum d'émission du spectre solaire. Cela lui permet d'absorber au moins 90% de la lumière [18], [20] du spectre solaire sur une épaisseur relativement faible de l'ordre du micromètre.

Avantages du CZT (S, Se)

- ❖ Un gap de 1.5 eV et un coefficient d'absorption est de l'ordre de 10^4cm^{-1} [21].
- ❖ C'est un composé où les défauts intrinsèques conduisent généralement à un semi-conducteur de type p [22].
- ❖ Les productions de zinc et d'étain sont respectivement 20000 et 500 fois supérieures à celle de l'indium [22].
- ❖ L'indice de réfraction est de 2.07 [17].
- ❖ Un rendement énergétique de 12.6% [15].

I.4.2 Structure de la Cellules solaires à base de CZT (S, Se)

Les cellules solaires à base de CZT (S, Se) sont semblables aux cellules à base de CIGS (Cu (In,Ga)Se₂). Leur architecture typique comprend plusieurs couches : un substrat en verre sodocalcique, une couche de molybdène (Mo), une couche de CZT (S, Se), une couche de sulfure de cadmium (CdS), une couche de dioxyde de zinc (ZnO), et une couche d'oxyde d'aluminium dopé au zinc (ZnO:Al).

La théorie a démontré que le CdS présente un décalage de bande approprié pour être utilisé avec le CZTSSe [23].

Jusqu'à présent, les cellules solaires ayant les rendements de conversion les plus élevés ont été obtenues en utilisant une couche tampon de CdS. Le choix du matériau pour le contact arrière est également crucial. Des métaux avec des travaux de sortie supérieurs à celui du molybdène, comme l'or (Au), le nickel (Ni) ou le tungstène (W), pourraient améliorer la tension de circuit ouvert (V_{co}) [24].

La jonction PN est ainsi formée par une couche de CZT (S, Se) de type p et une couche tampon de CdS de type n. Lorsque deux semi-conducteurs de matériaux différents sont utilisés, on parle d'une hétérojonction.

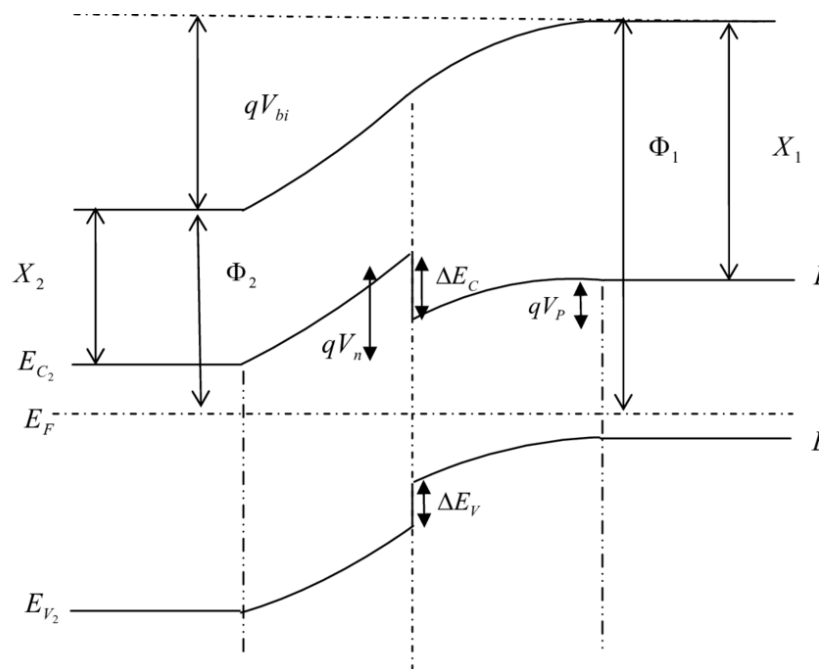


Figure I.9 Diagramme de Bande d'Énergie d'une Hétérojonction [14].

I.4.3 Fabrication d'une cellule solaire à base de CZTSSe

Une cellule solaire est composée de plusieurs couches minces semi-conductrices, avec une épaisseur totale d'environ 5 μm . La figure I.10 [12] illustre la structure de la cellule photovoltaïque à base de CZTSSe, synthétisée en laboratoire. Le substrat de ce dispositif électronique est en verre. La première étape de fabrication consiste à déposer une couche de molybdène ou d'ITO d'une épaisseur de 1 μm , généralement par évaporation thermique ou pulvérisation cathodique. Cette couche forme le contact ohmique arrière de la cellule, assurant l'adhésion entre la couche active (la couche absorbante) et le substrat.



Figure I.10: Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de CZTSSe.

I.4.3.1 Substrat

Le substrat le plus couramment utilisé est une couche de verre sodé, mais des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques, avec une épaisseur allant de 1 à 3 mm, sont également employés [12].

I.4.3.2 Contact arrière

Le contact arrière, qui constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque, est un métal déposé sur la partie inférieure de l'absorbeur. Son rôle est de collecter les porteurs de charge de l'absorbeur et de les transmettre à la charge externe. Il doit répondre à certains critères chimiques, mécaniques et économiques. Divers métaux ont été étudiés, tels que le tungstène, le molybdène, le chrome, le tantale, le manganèse, l'or, l'aluminium, l'argent et le cuivre. Parmi ces métaux, le molybdène est le plus couramment utilisé comme contact arrière pour les cellules solaires CZTSSe, avec une épaisseur de 0,2 à 1 μm [12].

I.4.3.3 Couche absorbante

La couche absorbante doit être constituée d'un matériau ayant un coefficient d'absorption élevé dans le domaine visible. Il est donc préférable qu'elle ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1 à 1,7 eV. Sa conductivité doit être de type p et de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ [13].

I.4.3.4 Couche tampon

La couche tampon est située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO). Bien qu'une jonction photovoltaïque puisse exister avec un TCO directement réalisé, son rendement serait limité par :

- L'inadéquation des bandes interdites.
- Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

Ainsi, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés pour optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit posséder les propriétés suivantes [12]:

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition douce entre celle du semi-conducteur et celle du TCO, avec une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante de type p. Pour éviter les fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm}^{-3})$.
- Une morphologie très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.

I.4.3.5 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 %, et leur conductivité doit être supérieure à $10^3 (\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$.

De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O_3 , de leur alliage ITO et de ZnO . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. Généralement, une première couche non dopée de ZnO est déposée, suivie d'une couche dopée

de ZnO : Al ou d'ITO. La couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, empêche toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été démontré que cette couche pouvait être évitée en déposant une couche tampon (comme le CdS) plus épaisse [12].

I.5 Les défauts dans les cellules solaires à base de CZTSSe

Les cellules solaires CZTSSe présentent divers défauts dans leurs couches de matériaux, notamment des défauts antisite, interstitiels et des lacunes. Ces défauts créent des niveaux de piégeage dans la bande interdite du matériau, ce qui peut perturber la conductivité électronique et augmenter le taux de recombinaison, réduisant ainsi l'efficacité des cellules solaires. Les défauts sont souvent causés par des ratios de matériaux non stœchiométriques, un chauffage inapproprié ou une formation de cristaux indésirable. La formation et la densité de ces défauts peuvent être analysées et contrôlées pour améliorer la performance des cellules solaires CZTSSe. [34]

Les défauts accepteurs et donneurs jouent un rôle crucial dans les performances des cellules solaires CZTSSe. Les défauts accepteurs comprennent CuSn et CuZn, tandis que SnZn est un défaut donneur. CuSn, situé près du milieu de la bande interdite, augmente la recombinaison des porteurs, ce qui réduit la tension en circuit ouvert (Voc) et la densité de courant de court-circuit (Jsc). CuZn, situé plus près du sommet de la bande de valence, a un effet moins significatif. Les défauts proches du milieu de la bande interdite, tels que CuSn, génèrent également plus de chaleur due à la recombinaison, diminuant ainsi la stabilité et l'efficacité à long terme de la cellule solaire. L'augmentation de la densité de ces défauts entraîne une diminution de Voc, Jsc, et du facteur de remplissage (FF), réduisant l'efficacité globale de la cellule solaire. Minimiser les défauts proches du milieu de la bande interdite est donc essentiel pour améliorer les performances des cellules solaires CZTSSe. [35]

I.6 Performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe

La première cellule solaire à base de CZTSSe a été rapportée en 1997 par Katagiri et ses collègues, avec un rendement de 0,66%. Ils ont utilisé un absorbant CZTS pur et l'ont combiné en une hétérojonction avec une couche tampon de CdS, une couche de TCO à base de ZnO:Al, et un contact arrière en Mo. L'absorbant CZTS a été préparé par sulfuration. La même année, Friedlmeier et ses collègues ont également fabriqué des cellules solaires en utilisant des couches de CZTSSe, avec un rendement de 0,6% [20].

Katagiri et son équipe ont ensuite établi un nouveau record de rendement de 2,62% en utilisant un procédé de sulfuration en deux étapes à partir de précurseurs déposés sous vide [27].

Le rendement des cellules solaires à base de CZTSSe a progressé au fil des années grâce à diverses améliorations. Initialement, une optimisation du processus de sulfuration a permis d'atteindre un rendement de 5,4% en améliorant le procédé de fabrication. [15]. En 2009, l'efficacité des cellules solaires CZTSSe avait augmenté à 3,2%, bénéficiant de l'introduction d'alliages formés par CZTSSe [15]. En simulation, D.K. Dwivedi a rapporté un rendement impressionnant de 17,5% en 2019. Ces avancées soulignent le potentiel croissant de cette technologie dans le domaine de l'énergie solaire.

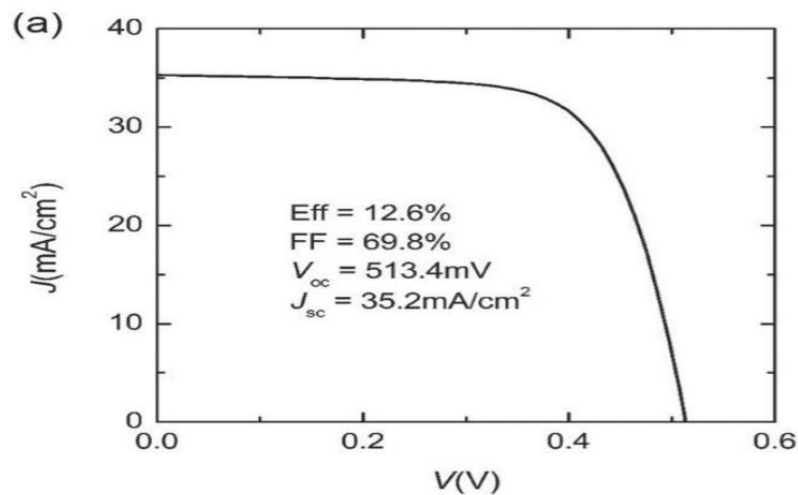


Figure I.11 : Courbe de J–V de cellule solaire CZTSSe certifiée de record mondial par Newport d'efficacité de 12.6% [16].

I.7 Conclusion

Ce chapitre a mis en lumière le CZT (S, Se), un matériau qui a fait l'objet de recherches intensives dans le domaine du photovoltaïque. Nous avons exploré en détail ses caractéristiques et ses avantages en tant que matériau pour les cellules solaires. Ensuite, nous avons examiné les composants spécifiques d'une cellule solaire CZTSSe, mettant en évidence son architecture et son fonctionnement. Enfin, nous avons conclu cette partie en mettant en évidence les performances prometteuses de cette technologie de cellule solaire.

Chapitre II : Simulation de la cellule solaire CZTSSe : Présentation du logiciel et les paramètres de la cellule solaire.

II.1 Introduction

Pour améliorer les performances des cellules solaires, il est crucial d'optimiser leurs paramètres via la simulation. La modélisation, basée sur les principes physiques des semi-conducteurs, permet de simuler les variables électriques et les grandeurs physiques sous différentes contraintes. Cette approche évite la fabrication de multiples prototypes, offre une flexibilité technologique et permet d'étudier l'influence de chaque paramètre individuellement.

Dans ce chapitre, nous présenterons les équations de base de la modélisation des cellules solaires, suivies du simulateur numérique SCAPS et des paramètres utilisés dans la simulation des cellules CZTSSe.

II.2 Équations fondamentales dans les semi-conducteurs

Les équations fondamentales de la physique comprennent l'équation de Poisson, les deux équations de courant et les deux équations de continuité. Bien que ce système soit composé de cinq équations de base, il peut être simplifié en un système de trois équations, car les équations de courant sont déjà incluses dans les équations de continuité. La simulation numérique repose sur la résolution de ces trois équations essentielles, qui décrivent le transport de charge dans les semi-conducteurs. [11]

II.2.1 Équation de Poisson

L'équation de Poisson s'exprime par [11]:

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

Où :

Ψ : Le potentiel électrostatique.

ϵ : La permittivité électrique du matériau.

ρ : La densité de charge d'espace.

II.2.2 Équation de continuité

L'équation de continuité décrit le taux de changement de la concentration des porteurs de charge en fonction du temps. Les principales causes de ce changement de concentration des électrons et des trous sont [37] :

- Les processus internes de génération et recombinaison.
- Les générations dues à des agents externes.
- Les phénomènes de transport.

L'équation de continuité s'exprime de la manière suivante [37] :

$$\text{Pour les électrons : } \partial n / \partial t = 1/q \operatorname{div} J_n + G_n - R_n \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Pour les trous : } \partial p / \partial t = -1/q \operatorname{div} J_p + G_p - R_p \quad (\text{II. 3})$$

Où :

- G_n et G_p sont les taux de génération pour les électrons et les trous respectivement.
- R_n et R_p sont les taux de recombinaison pour les électrons et les trous respectivement.
- J_n et J_p sont les densités de courant des électrons et des trous respectivement.

II.3 Phénomènes de recombinaison

Les principaux mécanismes de recombinaison des porteurs de charge libres dans les semi-conducteurs comprennent la recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall), la recombinaison radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison de surface, qui est un cas particulier de la recombinaison SRH.

À chaque mécanisme de recombinaison est associée une durée de vie des porteurs de charge, notée τ . Le taux de recombinaison R est donné par la relation [11] :

$$R = \frac{\Delta n(\tau)}{\tau n(\tau)} \quad (\text{II. 3})$$

Où :

- $\Delta n(\tau)$ représente la densité d'électrons (ou de trous) en excès. Dans le contexte de l'excitation lumineuse, ces porteurs correspondent aux porteurs photo-générés. [12]
- $\tau n(\tau)$ est la durée de vie des électrons (ou des trous) en excès, c'est-à-dire le temps moyen pendant lequel ces porteurs en excès existent avant de se recombiner.

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).

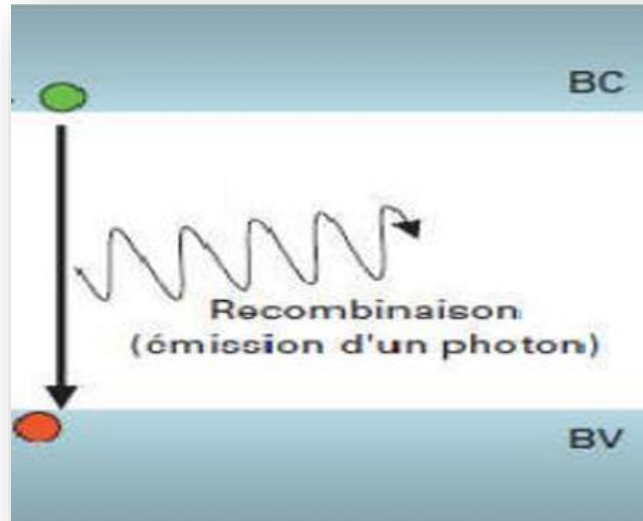


Figure II. 1: Recombinaison radiative d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence [12].

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

$$U = B_r (np - n_i^2) \quad (II.4)$$

Où :

B_r : (cm³/s) est le coefficient de recombinaison radiative. Pour un semi-conducteur à gap direct, B_r est compris entre 10⁻¹¹ et 10⁻⁹cm³/s [12].

n, p : Concentration des électrons et des trous respectivement.

n_i : Concentration intrinsèque.

II.3.2 Recombinaison Auger

La recombinaison Auger est un processus d'interaction à trois particules (figure II.1). 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 [12].

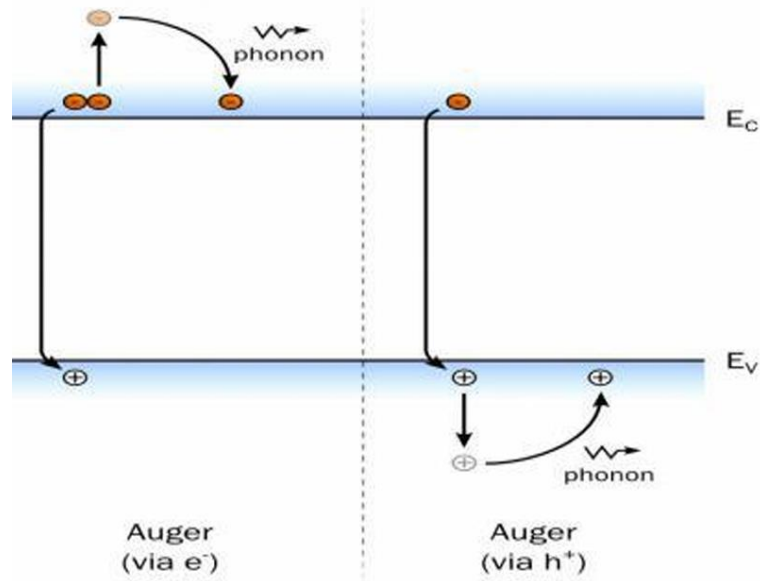


Figure II.2 : Exemple de recombinaison Auger [2].

L'expression correspondante du taux de recombinaison s'écrit [5] :

$$U = (C_n + C_p) (np - n_i^2) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

C_n et C_p : Sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous.

np : Concentration des électrons et des trous respectivement.

n_i : Concentration intrinsèque.

II.3.3 La recombinaison Shockley Read Hall (SRH)

Les recombinaisons SRH se font par l'intermédiaire des niveaux d'énergie des défauts situés dans la bande interdite. La théorie élaborée par Shockley, Read et Hall [11] décrit les phénomènes d'émission et de capture des charges. Le processus de recombinaison SRH est représenté sur la (figure II.2).

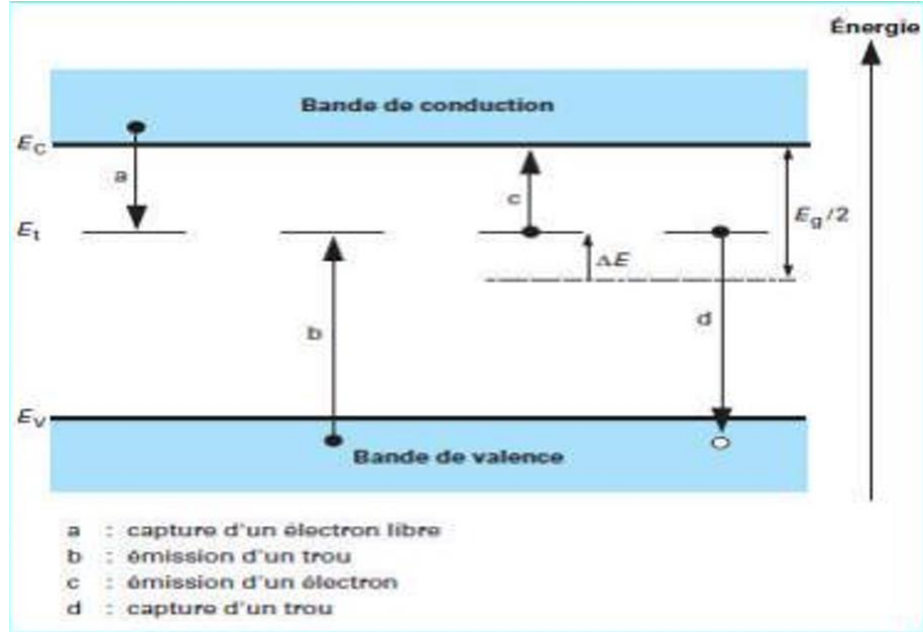


Figure II.3 : Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison SRH [38].

La présence inévitable d'impuretés et d'imperfections cristallines dans les semi-conducteurs entraîne l'apparition d'états électroniques permis dans le gap. Ces défauts peuvent agir comme des pièges à électrons ou à trous, retenant temporairement ces porteurs avant de les libérer dans la bande de conduction ou de valence, ce qui affecte la conductivité du semi-conducteur (Figure II.3).

Ils peuvent également servir de centres de recombinaison pour les paires électron-trou, en capturant un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence [11]. Le taux de recombinaison selon le modèle de Shockley-Read-Hall est donné par l'expression suivante :

$$R_{SRH} = \frac{p_n - n_i^2}{\tau_n(p + p_1) + \tau_p(n + n_1)} \quad (II.6)$$

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

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_{fi}}{k_B \cdot T}\right) \text{ Et } p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_{fi} - E_i}{k_B \cdot T}\right) \quad (II.7)$$

Tels qu' E_i représente l'énergie du niveau piège proche du milieu de la bande interdite, E_{fi} le niveau de Fermi intrinsèque et τ_n et τ_p sont les durées de vie des électrons et des trous.

II.4 Logiciel SCAPS

La simulation des cellules solaires en couches minces a gagné en popularité ces dernières années. De nombreux logiciels de calcul et de simulation ont ainsi été développés par la communauté scientifique dans ce domaine, tels que AMPS-1D, PC-1D, ASA, SCAPS-1D, SILVACO, entre autres.

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires à hétérojonction en couches minces. Il a été développé à l'Université de Gand en Belgique par Marc Burgelman et ses collègues, en utilisant LabWindows/CVI de National Instruments [1]. SCAPS a été mis à la disposition de la communauté de recherche photovoltaïque après la deuxième Conférence mondiale sur la photovoltaïque tenue à Vienne en 1998 [39].

L'utilisation de SCAPS est très pratique car elle permet de simuler n'importe quelle structure photovoltaïque, en fonction des matériaux disponibles dans les fichiers de données. En ajustant divers paramètres (largeur, surface, dopage, etc.), on peut configurer facilement la structure souhaitée via l'interface du logiciel, illustrée par la figure II.4. Les résultats de la simulation sont très proches des résultats expérimentaux, ce qui représente un gain de temps et d'argent considérable. Parmi les résultats obtenus figurent les courbes I-V, C-V, C-f, et $Q(\lambda)$, ainsi que le diagramme de bande, la densité de porteurs, et la densité de courant [39].

SCAPS est développé à l'origine pour des structures des cellules de CuInSe_2 et de CdTe . Cependant, Plusieurs version ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour des cellules solaires cristallines (Si et GaAs) et des cellules amorphes (a-Si et de Si micro-morphe). Un aperçu de ses caractéristiques principales est donné ci-dessous : [40]

Jusqu'à 7 couches semi-conductrices.

- Jusqu'à 7 couches semi-conductrices.
- Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec variations graduées (en dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule) : Par exemple, χ , ϵ , NC, NV, V_{thn} , V_{thp} , μ_n , μ_p , NA, ND, tous les pièges (défauts) Nt.
- Mécanismes de recombinaison : bande à bande (direct), la SRH Auger.
- les niveaux de défauts : en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.
- Les niveaux des défauts, type de charge : pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère),

multivalent (défini par l'utilisateur). → Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.

- Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connu par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).
- Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.
- Contacts : Travail de sortie du métal ou régime de bande plate ; Propriété optique (Réflexion ou transmission) du filtre.
- Tunneling, inter-bandes (dans la bande de conduction ou dans la bande de valence), tunneling à/ou à partir des états de l'interface.
- Génération : à partir d'un calcul interne ou bien d'un fichier $g(x)$ fourni par l'utilisateur. Illumination: du côté p ou n.
- points pour les calculs de travail : la tension, la fréquence, la température.
- le logiciel calcule les bandes d'énergie, les concentrations et les courants à un point de fonctionnement donné les caractéristiques (JV), les caractéristiques du courant alternatif (C et G en fonction de V et / ou f), la réponse spectrale (également avec polarisation lumière ou tension). calculs de lots possible ; présentation des résultats et les paramètres en fonction.
- chargement et la sauvegarde de tous les paramètres ; démarrage de SCAPS dans une configuration personnalisée, un langage de script compris une fonction utilisateur libre.
- interface utilisateur très intuitive.
- Un centre de langage de script à exécuter SCAPS d'un « fichier de script toutes les variables internes peuvent être consultés et tracée par le script.
- un établissement ajustement de courbe intégré.
- un panneau pour l'interprétation des mesures d'admission.

II.4.1 Notion de base

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 la fig. II.4.

Chapitre II : Simulation de la cellule solaire CZTSSe : Présentation du logiciel et les paramètres de la cellule solaire.

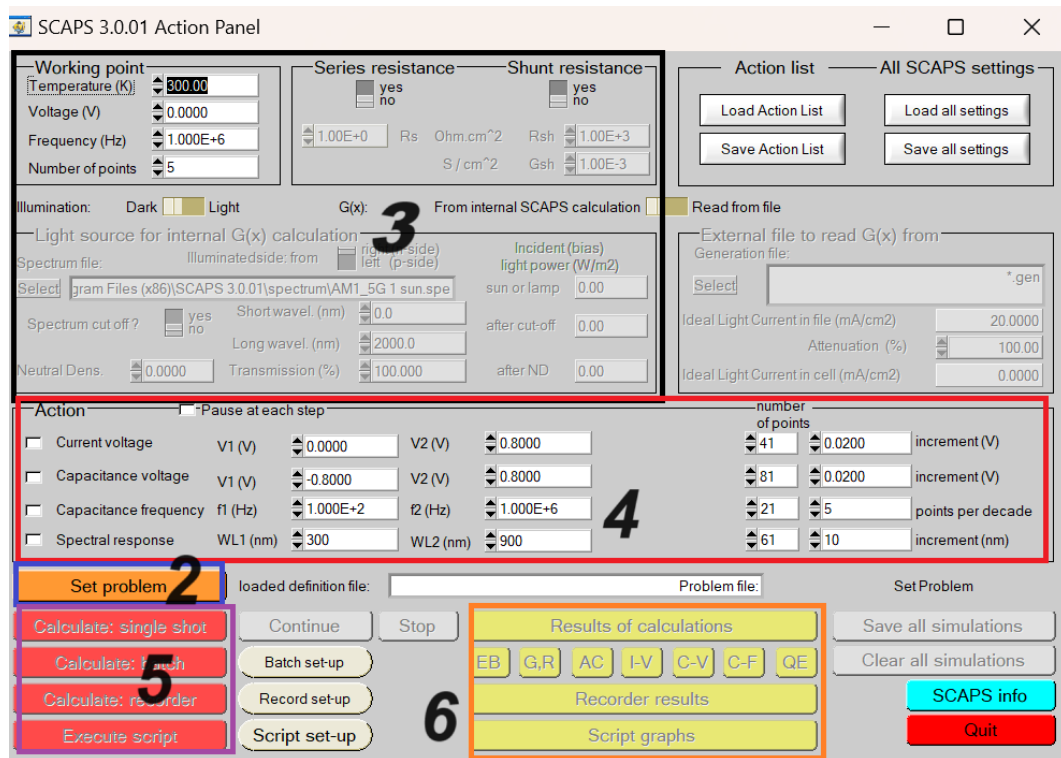


Figure II.4 : Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

La description des blocs numérotés de 1 à 6 est [41] :

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

II.4.2 Choix de la cellule solaire

Lorsque le bouton "Set Questions" est cliqué sur le pupitre opérateur, le panneau "SOLAIRE DEFFINITION" s'affiche. Le dernier paramètre est utilisé pour créer ou modifier la structure de la cellule solaire et enregistrer les charges d'autres fichiers.

Chapitre II : Simulation de la cellule solaire CZTSSe : Présentation du logiciel et les paramètres de la cellule solaire.

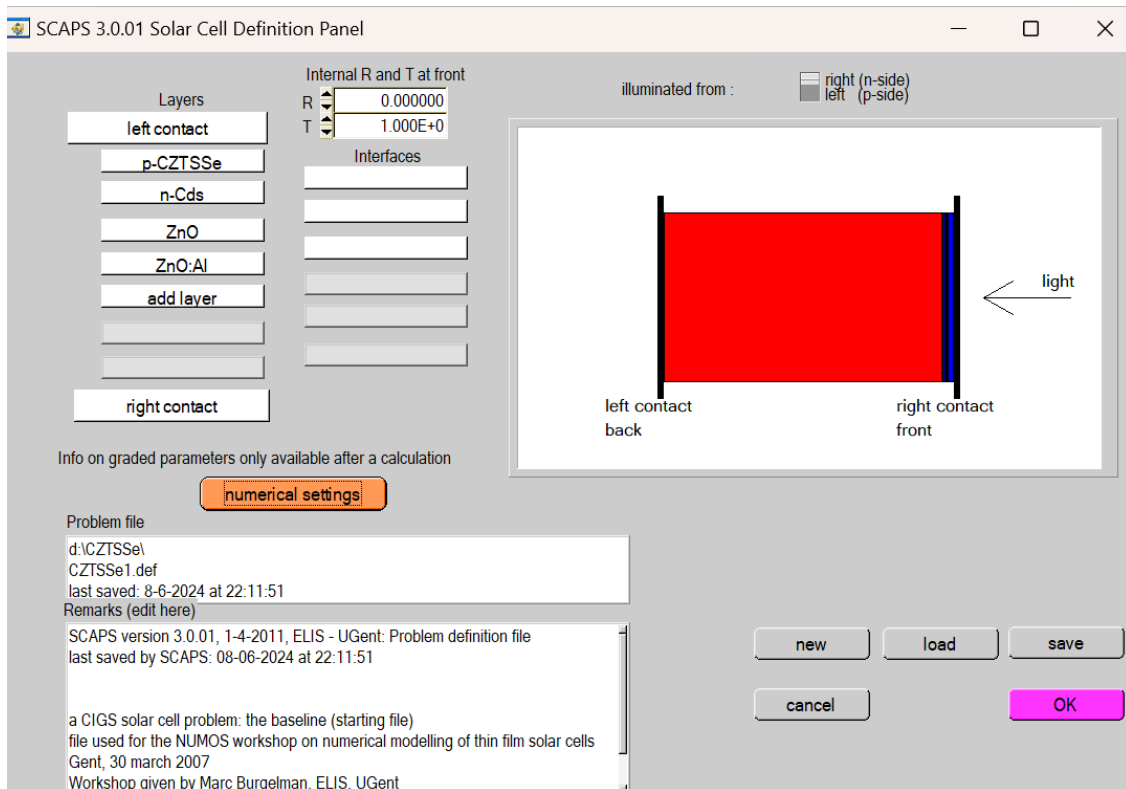


Figure II.5 : Définition de la structure d'une cellule solaire.

II.4.3 Propriétés des couches

La fenêtre représentée sur la (figure II.5) contient plusieurs paramètres tels que l'énergie de gap, la permittivité, l'affinité, le dopage, le type de dopage. Il convient de noter que les utilisateurs peuvent utiliser directement les valeurs standards dans les fichiers de données du logiciel.

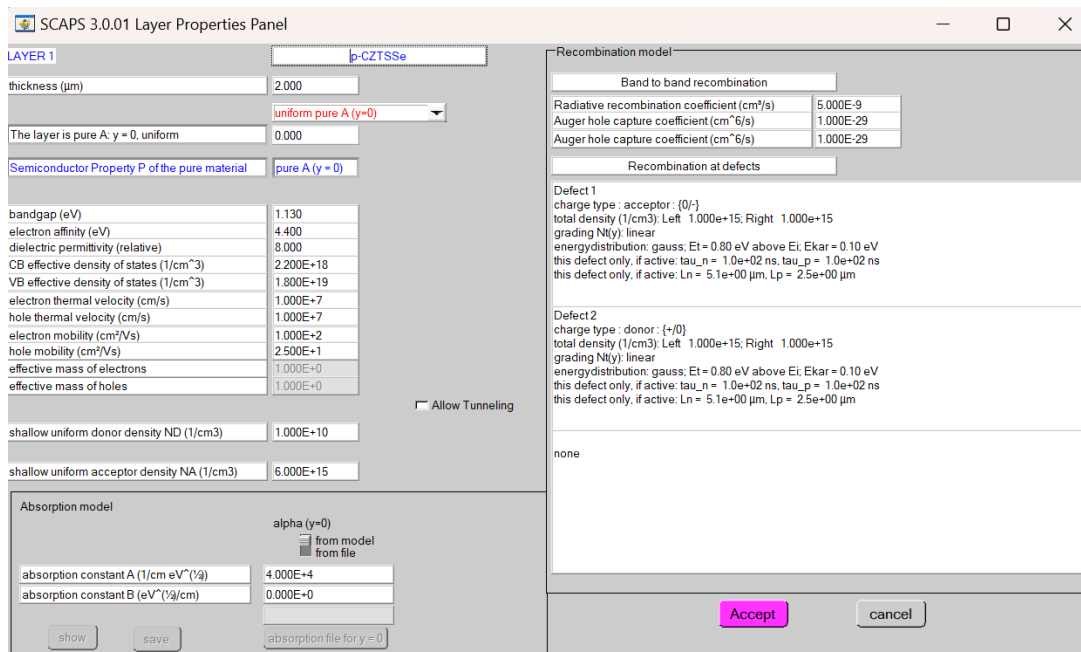


Figure II.6 : Paramètres d'une couche (absorbeur CZTSSe) d'une cellule solaire.

II.4.4 Résultat de la simulation (Caractéristique J(V))

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

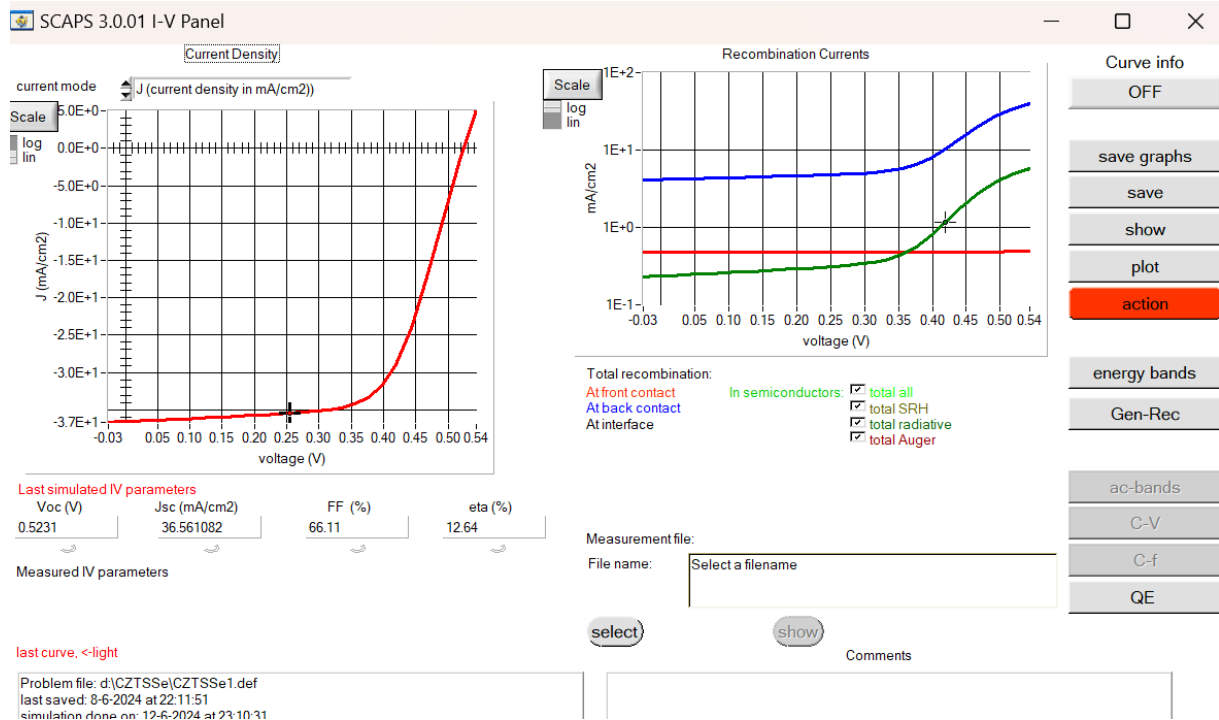
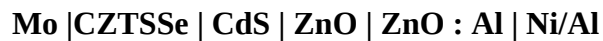


Figure II.7 : Panneau d'affichage des courbes J-V en éclaircissement.

II.5 Présentation de la structure de la cellule solaire CZTSSe

Pour réaliser une simulation avec SCAPS, il est crucial de bien définir la structure à simuler. Une cellule solaire est constituée de plusieurs couches minces semi-conductrices. Dans ce travail, la structure de la cellule solaire à base de CZTSSe est la suivante :



Le schéma simplifié de l'hétéro structure est représenté sur la figure II.8.

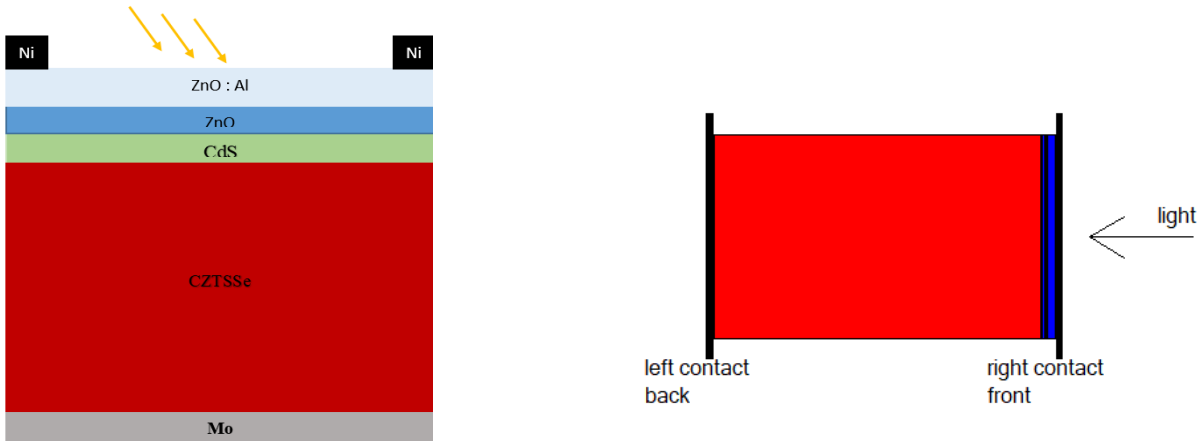


Figure II.8 : Le schéma simplifié d’une cellule solaire à base de CZTSSe.

II.5.1 Contacts et Résistances

Le molybdène (Mo) et le nickel (Ni) sont les contacts les plus utilisés dans la technologie CZTSSe [42]. Mo est utilisé comme contact arrière et Ni comme contact avant. Dans notre simulation, les contacts métalliques sont définis en fonction de travail de sortie et les taux de recombinaison de surface (SRV) [12]. Les caractéristiques électriques des contacts sont résumées 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 ⁵ cm/s
VRS de trou	10 ⁷ cm/s	10 ⁷ cm/s

Tableau II.1 : Les paramètres électriques des contacts utilisés dans la simulation [42].

Les valeurs de la résistance en série et la résistance en parallèle de la cellule solaire étudiée sont respectivement 0.72 Ωcm2 et 6.21 ×102 Ω cm² [15].

II.5.2 Paramètres des couches de la cellule solaire

Le tableau regroupe les paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation.

Tableau II.2 :

Couches Paramètres	p-CZTSSe	n-Cds	ZnO	ZnO :Al
d (nm)	2000 [15]	25 [15]	10 [15]	50 [15]
Eg(eV)	1.13 [15]	2.4 [43]	3.1 [44]	3.3 [44]
ϵ_r	8 [15]	10 [43, 44]	9 [43, 44]	9 [43, 44]
χ (eV)	4.4	4.2 [43]	4.4 [43]	4.6 [42]
μ_n / μ_p (cm ² /Vs)	100/ 25 [12]	100/25 [43]	100/25 [43]	100/25 [43]
Nc (cm ⁻³)	2.2×10^{18} [12]	2.2×10^{18} [43]	2.2×10^{18} [43]	2.2×10^{18} [43]
Nv (cm ⁻³)	1.8×10^{19} [12]	1.8×10^{19} [43]	1.8×10^{19} [43]	1.8×10^{19} [43]
v_n / v_p (cm/s)	$10^7 / 10^7$ [12]	$10^7 / 10^7$ [15]	$10^7 / 10^7$ [15]	$10^7 / 10^7$ [15]
ND (cm ⁻³)	-	10^{17} [44]	10^{16} [44]	10^{18} [44]
NA (cm ⁻³)	10^{16}	-	-	
α (cm ⁻¹)	10^5	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 mentionnel'épaisseur du matériau (d), l'énergie de gap (Eg), la permittivité relative (ϵ_r), l'affinité électronique (χ), la mobilité des électrons (μ_n), la mobilité de trous (μ_p), la densité d'état dans la bande de conduction Nc, la densité d'état dans la bande de valence Nv, la vitesse thermique des électrons (v_n), la vitesse thermique des trous (v_p), la densité du donneur (ND), la densité de l'accepteur (NA).

II.5.3 Défauts

En général, les défauts présents dans les semi-conducteurs sont classés en deux types : donneurs (D) et accepteurs (A). Dans notre étude, la distribution de ces défauts suit une forme gaussienne. Le tableau (II.3) présente les différents paramètres associés aux défauts. EA(D) représente l'énergie du pic gaussien, Wd correspond à la largeur de la distribution, Nth indique

la concentration des défauts (eV), et $\sigma_n(p)$ désigne la section de capture. Les valeurs de ces paramètres sont tirées de références spécifiques.

Tableau II. 3 : Paramètres de la densité de défauts des matériaux.

	p-CZTSSe	n-CdS	ZnO	Al-ZnO
Type de défaut	A / D	A / D	A / D	A / D
σ_n (cm ²)	$10^{-15} / 10^{-15}$	$10^{-15} / 10^{-15}$	$10^{-17} / 10^{-13}$	$10^{-17} / 10^{-13}$
σ_p (cm ²)	$10^{-15} / 10^{-15}$	$10^{-13} / 10^{-17}$	$10^{-15} / 10^{-15}$	$10^{-15} / 10^{-15}$
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
$N_{thA/D}$	$10^{14}/10^{12}$	$10^{12}/10^{14}$	$10^{12}/10^{14}$	$10^{12}/10^{14}$

II.6 Conclusion

Les différentes étapes décrites dans ce chapitre permettent de bien comprendre le fonctionnement du logiciel SCAPS et de l'utiliser efficacement pour la simulation. SCAPS est un outil très pratique et largement utilisé par la communauté scientifique depuis sa mise en service. La maîtrise de ces étapes nous a permis d'exploiter le logiciel dans nos simulations, ce qui est essentiel pour optimiser la structure des dispositifs photovoltaïques, ainsi que leurs principales caractéristiques et les paramètres qui les influencent. Nous avons également présenté des notions sur les cellules solaires à base de CZTSSe afin d'étudier l'influence des Différents paramètres de la cellule. Cette compréhension approfondie du logiciel et des cellules solaires est cruciale pour analyser et améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la simulation numérique d'une cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe, en nous concentrant sur l'étude des défauts. Pour améliorer les performances de cette cellule solaire, nous avons examiné l'effet de divers paramètres liés aux défauts.

Nous avons d'abord défini une cellule de référence avec un ensemble de paramètres fixes. Ensuite, nous avons analysé l'impact de la densité et des types de défauts situés à différents niveaux d'énergie dans la bande interdite de la couche absorbante. Cette étude vise à optimiser les paramètres externes de notre cellule solaire.

La simulation a été réalisée à l'aide du logiciel SCAPS, un outil spécialisé dans la modélisation des dispositifs photovoltaïques. Grâce à cette simulation, nous avons pu identifier les configurations optimales des défauts pour améliorer l'efficacité et la performance de la cellule solaire à base de CZTSSe.

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 étude, nous avons examiné les performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) en assurant une couche absorbante exempte de tout défaut. Aucun défaut, qu'il soit de type donneur ou accepteur, ni mécanismes de recombinaison n'ont été introduits dans la structure du matériau.

La Figure III.1 présente la courbe caractéristique densité de courant-tension (J-V) pour une cellule solaire à base de CZTSSe, simulée avec des paramètres spécifiques. Ces courbes sont essentielles pour évaluer les performances électriques des cellules photovoltaïques et comprendre leur comportement sous éclairement par le spectre solaire AM 1.5 et la densité de puissance $1000\text{W}/\text{cm}^2$.

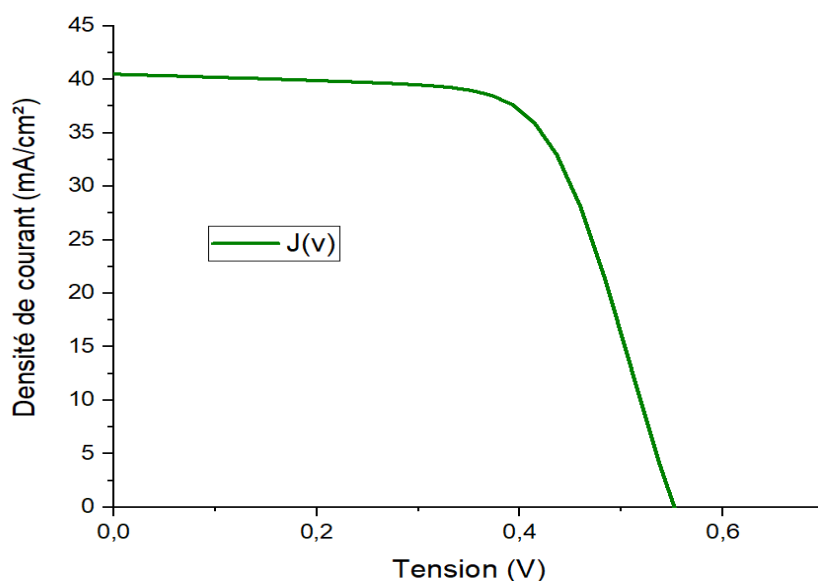


Figure III.1 : Caractéristique J(V) de la cellule solaire à base de CZTSSe.

Les paramètres électriques de cellule solaire étudiée ont été évalués sur la base de la caractéristique simulée (J-V). Ils sont représentés dans le (tableau III.1) avec ceux de la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport [15].

Structure	V_{CO} (V)	J_{CC} (mA / cm ²)	FF (%)	η (%)
Simulation [SCAPS]	0,55	40,56	67,87	15,26
Expérimentale [15]	0.5134	35.2	69.81	12.60

Tableau III.1 : les paramètres électriques de la cellule solaire à base de cztssse simulée et de la cellule solaire à base de cztssse de record mondial certifiée par newport [15].

Les résultats obtenus dans cette étude sont remarquables et mettent en évidence le potentiel des cellules solaires à base de CZTSSe. Le rendement de conversion atteint 15,26 %, un progrès significatif par rapport aux valeurs précédentes. Le facteur de forme s'établit à 67,87, ce qui indique une bonne qualité de la cellule solaire. Le courant de court-circuit (J_{cc}) atteint 40,56 mA/cm², démontrant une excellente capacité de collecte des photons solaires. Enfin, la tension de circuit ouvert (V_{oc}) est de 0,55 V, confirmant la performance prometteuse de ces cellules photovoltaïques. Ces résultats soulignent l'efficacité et la viabilité de l'optimisation des cellules solaires CZTSSe pour des applications énergétiques durables.

Ces performances élevées démontrent clairement l'importance cruciale d'une couche absorbante parfaite pour optimiser l'efficacité des cellules solaires CZTSSe. En éliminant les défauts, nous avons pu améliorer significativement les paramètres clés de la performance, soulignant ainsi le potentiel des matériaux CZTSSe dans les applications photovoltaïques.

Interprétation

La courbe J-V (densité de courant-tension) pour une cellule solaire CZTSSe sans défauts dans la couche absorbante révèle des informations cruciales. Tout d'abord, le courant de court-circuit (J_{cc}) reste constant à environ 40 mA/cm^2 jusqu'à une tension de $0,4 \text{ V}$, indiquant une excellente absorption de la lumière et une génération efficace de paires électron-trou. Ensuite, la tension de circuit ouvert (V_{oc}) atteint $0,55 \text{ V}$, suggérant une faible recombinaison des porteurs de charge et une bonne qualité de la jonction p-n. Le facteur de forme (FF) de $67,87\%$ est raisonnablement bon, signifiant une conversion efficace de la puissance en électricité. Enfin, le rendement de conversion de $15,26\%$ confirme que l'absence de défauts dans la couche absorbante favorise une conversion efficace de l'énergie solaire.

Cette configuration sans défauts présente un grand potentiel pour les applications photovoltaïques, soulignant l'importance de la pureté de la couche absorbante dans l'optimisation des cellules solaires CZTSSe.

La Figure III.2 montre une efficacité quantique externe (QE) élevée sur une large gamme de longueurs d'onde. Elle augmente rapidement autour de 400 nm pour atteindre un plateau proche de 100% entre 450 et 800 nm , avant de diminuer légèrement vers 1000 nm .

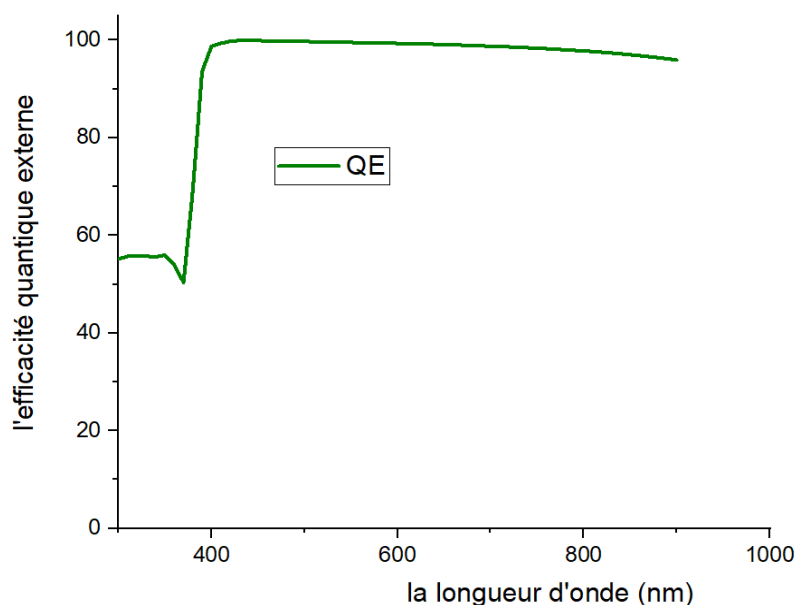


Figure III.2 : Courbe d'efficacité quantique externe (QE) en fonction de la longueur d'onde pour une cellule solaire à base de CZTSSe.

L'absence de creux ou de variations brusques dans la courbe QE suggère une couche absorbante de haute qualité avec très peu de défauts structuraux ou de centres de recombinaison. Cette uniformité d'absorption indique une excellente cristallinité du matériau CZTSSe, une faible densité de défauts qui pourraient agir comme des pièges pour les porteurs de charge, ainsi qu'une composition et une structure de bande bien optimisées pour l'absorption solaire. La stabilité de l'efficacité près de 100% sur une large plage spectrale témoigne d'une couche absorbante presque idéale, capable de convertir efficacement la majeure partie du spectre solaire visible en paires électron-trou. Cette performance suggère un potentiel élevé pour l'utilisation de ce matériau dans des cellules solaires à haut rendement, en minimisant les pertes dues aux défauts ou aux imperfections structurelles.

III.3 Effet de la densité des défauts accepteur et donneur sur les performances de la cellule solaire à base de CZTSSe

L'impact des défauts accepteurs et donneurs sur les performances des cellules solaires est important pour comprendre et optimiser leur efficacité. Dans cette section, nous analysons comment les variations de la densité des défauts accepteurs et donneurs N_{tA} influencent les principaux paramètres de performance des cellules solaires à base de CZTSSe, tels que la tension en circuit ouvert (V_{oc}), le courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de forme (FF) et le rendement (η). Ces analyses permettent d'identifier les niveaux de densité de défauts qui n'affectent pas significativement les performances, ce qui est essentiel pour le développement de cellules solaires à haute efficacité.

III.3.1 Effet de la densité de défaut accepteur sur les performances de la cellule solaire à base de CZTSSe

Nous avons varié les densités défauts de type accepteur de la couche CZTSSe pour voir son influence sur les paramètres externes de la cellule solaire allant de 10^{14} cm^{-3} à 10^{17} cm^{-3} . La figure III.3 montre l'effet de différentes densités de défauts accepteurs (N_{tA}) sur la courbe de la densité de courant-tension (J-V) d'une cellule solaire à base de CZTSSe.

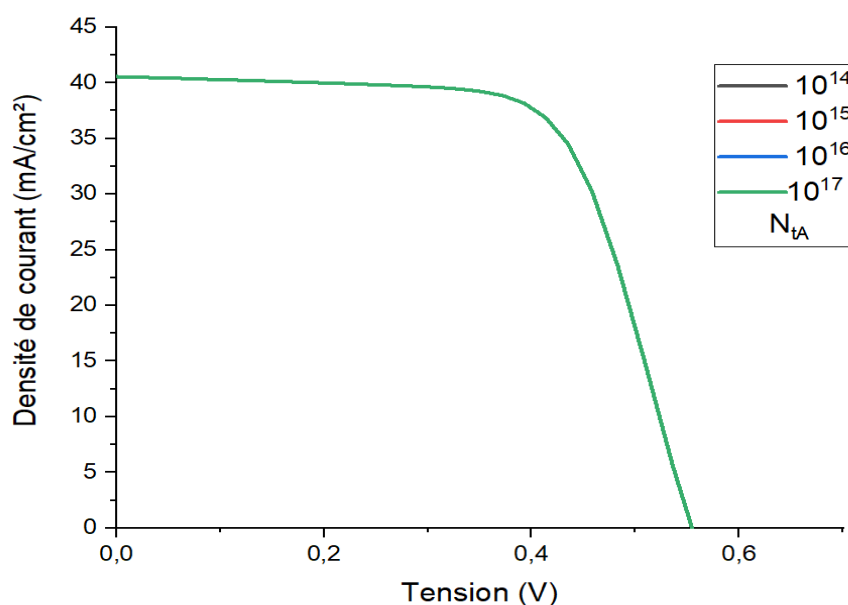


Figure III.3 Effet de la densité de défaut type accepteur de couche CZTSSe sur la caractéristique J (v).

D'après la figure III.3 ($N_{tA} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{17} cm^{-3}) :

- Les courbes J-V restent presque identiques pour toutes les densités de défauts accepteurs testées.
- La densité de courant de court-circuit (J_{cc}) reste élevée et stable.
- La tension en circuit ouvert (V_{oc}) ne montre pas de variation significative avec l'augmentation de la densité des défauts accepteurs.
- Les résultats suggèrent que les défauts accepteurs, dans la plage de densité testée, n'ont pas d'impact significatif sur les performances de la cellule solaire CZTSSe.
- Cela peut être dû au fait que les défauts accepteurs n'introduisent pas de niveaux d'énergie qui favorisent les recombinaisons non radiatives. En d'autres termes, ces défauts ne piègent pas les porteurs de charge de manière efficace, ce qui explique pourquoi ils n'affectent pas les paramètres J_{cc} et V_{oc} .

La figure III.3 démontre que dans cette étude spécifique, les défauts accepteurs n'ont pas d'impact notable sur les performances des cellules solaires CZTSSe. La stabilité des courbes J-V pour toutes les densités de défauts accepteurs de la couche CZTSSe testées indique que ce type de défaut n'est pas critique pour la performance des cellules solaires basées sur ce matériau. Cela pourrait être dû à la nature des défauts accepteurs ou à leur interaction limitée avec les porteurs de charge.

Pour analyser l'impact des défauts accepteurs de la couche CZTSSe sur les performances des cellules solaires à base de CZTSSe, nous avons examiné comment la variation de la densité de ces défauts influence les principaux paramètres externes de la cellule, notamment la tension en circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{cc}), le facteur de forme (FF) et le rendement (η). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.4.

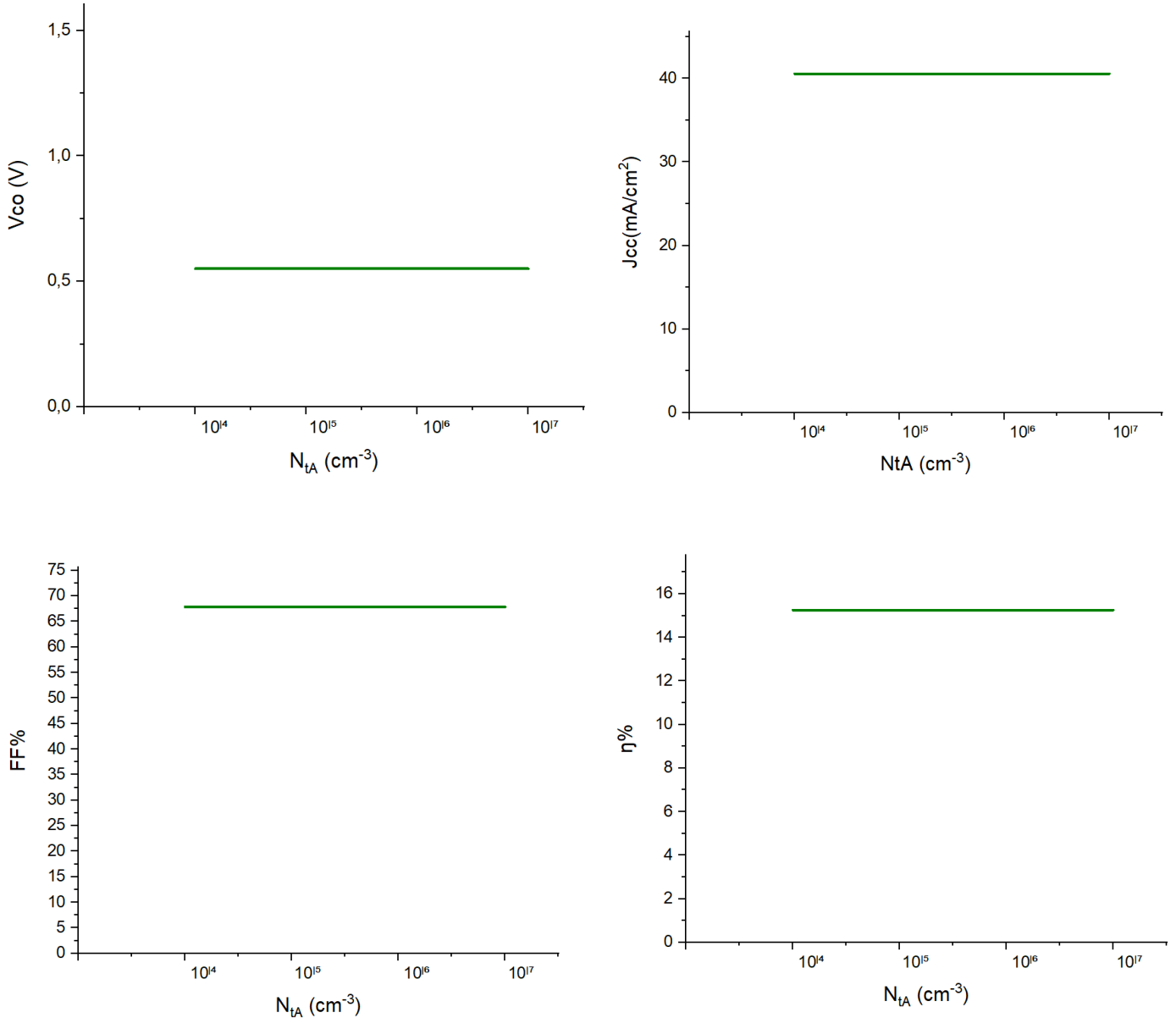


Figure III.4 Influence de la densité de défaut de la couche CZTSSe sur les paramètres externes : η , FF, V_{oc} et J_{cc} .

La figure III.4 révèle que la densité des défauts accepteurs N_{tA} n'a pas d'influence significative sur les paramètres externes de la cellule solaire à base de CZTSSe. Les valeurs de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), du facteur de forme (FF), et du rendement (η) restent constantes malgré les variations de N_{tA} de 10^{14} à 10^{17} cm^{-3} . Cela indique que, dans la plage de densité de défauts étudiée, les performances de la cellule solaire ne sont pas affectées par la présence de ces défauts accepteurs ce qui suggère un effet positif de ces défauts dans la cellule.

III.3.2 Effet de la densité de défaut donneur de la couche CZTSSe sur les performances de la cellule solaire à base de CZTSSe

Nous avons varié les densités défauts de type donneur de la couches CZTSSe pour voir son influence sur les paramètres externes de la couche CZTSSe allant de 10^{14} cm^{-3} à 10^{17} cm^{-3} .

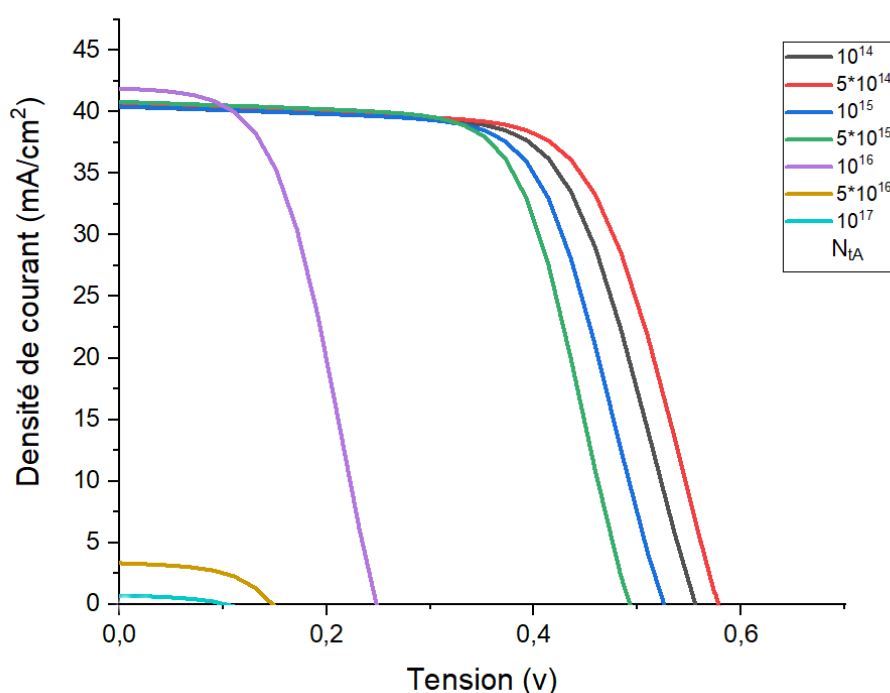


Figure III.5 Effet de la densité de défaut type donneur sur la caractéristique J (v).

La figure III.5 montre les caractéristiques courant-tension (J-V) de la cellule solaire à base de CZTSSe pour différentes densités de défauts donneurs (N_{tA}). Chaque courbe représente une densité de défaut spécifique, indiquée par les légendes correspondantes. Cette représentation permet d'observer l'impact de la variation de la densité des défauts donneurs sur les performances électriques de la cellule solaire.

Pour analyser l'impact des défauts donneurs sur les performances des cellules solaires à base de CZTSSe, nous avons examiné comment la variation de la densité de ces défauts influence les principaux paramètres externes de la cellule, notamment la tension en circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{cc}), le facteur de forme (FF) et le rendement (η). Ces analyses montrent clairement que pour obtenir des performances optimales, il est essentiel de maintenir la densité de défauts donneurs aussi basse que possible.

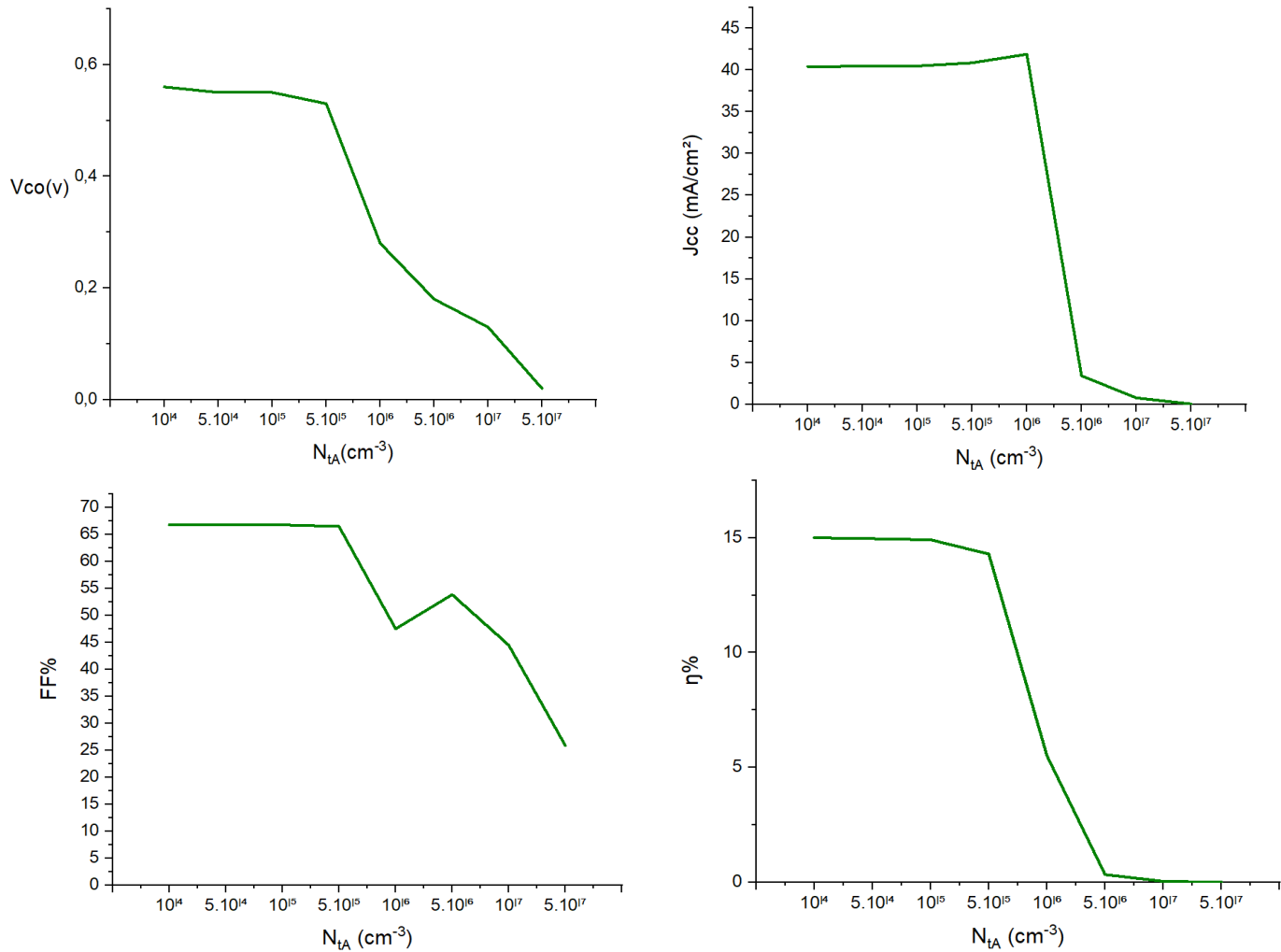


Figure III.6 Effet de la Densité des Défauts Donneurs (N_{tA}) sur les Performances des Cellules Solaires à base de CZTSSe.

La figure III.6 présente l'influence de la densité des défauts donneurs (N_{tA}) sur les performances des cellules solaires CZTSSe, notamment la tension en circuit ouvert (V_{oc}), le courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de forme (FF) et le rendement (η).

➤ **Tension en Circuit Ouvert V_{oc} :**

- À faible densité de défauts $N_{tA} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, V_{oc} atteint une valeur maximale d'environ 0.6 V.

- À mesure que la densité de défauts augmente, V_{oc} diminue progressivement. À partir de $N_{tA} = 5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$, une chute significative de V_{oc} est observée, indiquant une diminution substantielle de la performance de la cellule.

➤ **Densité de courant de Court-Circuit J_{cc} :**

- Le J_{cc} reste stable et élevé (environ 40 mA/cm²) pour des densités de défauts jusqu'à $5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

- Au-delà de cette densité, J_{cc} commence à chuter de manière drastique, atteignant presque zéro à des densités de défauts très élevées $N_{tA} 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cela montre que les défauts donneurs à haute densité ont un impact négatif sévère sur la génération de courant.

➤ **Facteur de Forme FF :**

- Le FF est relativement constant à environ 70 % jusqu'à $N_{tA} = 5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

- Une chute notable est observée au-delà de cette densité, avec des fluctuations indiquant une dégradation progressive de la qualité des jonctions et des interfaces au sein de la cellule.

➤ **Efficacité η :**

- L'efficacité de la cellule reste stable et élevée (environ 15 %) pour des densités de défauts faibles et modérées.

- Une réduction significative de l'efficacité est notée à partir de $N_{tA} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, atteignant presque zéro à des densités de défauts très élevées $N_{tA} \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette chute drastique souligne l'importance de minimiser les défauts donneurs pour maintenir des performances optimales.

En résumé, la densité de défauts donneurs a un impact considérable sur les performances des cellules solaires à base de CZTSSe. Une faible densité de défauts permet d'obtenir des performances optimales, tandis qu'une densité élevée de défauts conduit à une dégradation significative des paramètres clés de la cellule solaire. Il est donc crucial de contrôler et de minimiser ces défauts pour maximiser l'efficacité des cellules solaires.

III.4 L'influence des défauts donneurs et accepteurs sur les performances d'une cellule solaire en CZTSSe

Nous avons varié les densités défauts de type donneur et accepteur de la couches CZTSSe pour voir son influence sur les paramètres externes de la couche CZTSSe allant de 10^{14} cm^{-3} à 10^{17} cm^{-3} (Tableau III.3).

$N_{tA} (\text{cm}^{-3})$ donneur	10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}
$N_{tA} (\text{cm}^{-3})$ accepteur	10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}
Voc(v)	0.56	0.55	0.28	0.13
Jcc (mA/cm ²)	40.42	40.49	41.89	$76.29 \cdot 10^{-2}$
FF%	66.76	66.76	47.50	44.47
$\eta\%$	15.00	14.91	5.50	0.04

Tableau III.3 : Influence de la densité des défauts donneurs (N_{tA}) et accepteur (N_{tA}) sur les paramètres externes (Voc, Jsc, FF, η) de la cellule solaire à base de CZTSSe.

Lors de l'analyse de l'effet combiné des défauts de type donneur et accepteur sur les performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe, il apparaît clairement que les défauts de type accepteur ont un impact négligeable. Les résultats montrent que les performances de la cellule sont principalement influencées par les défauts de type donneur.

III.5 Caractéristiques J(V) des cellules solaires en CZTSSe optimales

Les caractéristiques J(V) de la cellule solaire à base de CZTSSe pour les quatre résultats obtenus (absences des défauts, accepteur, donneur) après l'optimisation sont présentées dans la (figure III.7).

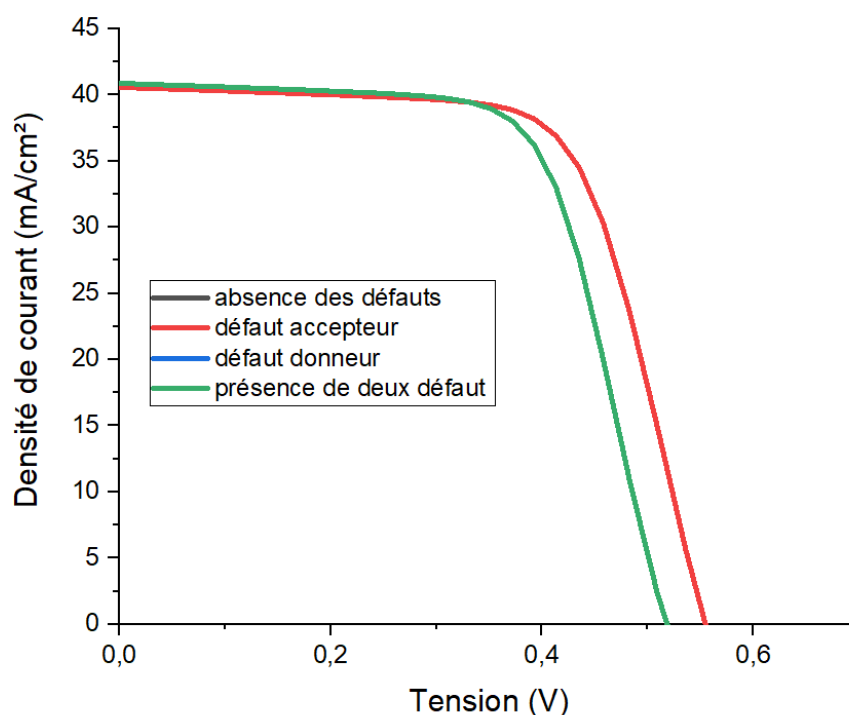


Figure III.7 Les caractéristiques J(V) de la cellule solaire à base de CZTSSe pour les quatre résultats obtenus.

La figure III.7 présente les caractéristiques courant-tension (J-V) de la cellule solaire à base de CZTSSe pour quatre cas : absence de défauts, présence de défauts accepteurs, de défauts donneurs, et de la combinaison des deux types de défauts. Il est évident que les performances de la cellule solaire sont principalement affectées par les défauts donneurs, tandis que les défauts accepteurs ont un impact négligeable. La courbe de la présence de deux défauts montre des résultats similaires à ceux du défaut donneur seul, confirmant que le défaut accepteur n'a pas d'effet significatif sur les performances de la cellule.

La couche CZTSSe	Voc(V)	Jcc (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
Absence des défauts	0,55	40,56	67,87	15,26
Défaut accepteur	0,55	40,56	67,87	15,26
Défaut donneur	0.53	40.86	66.46	14.29
Présence de deux défauts	0.53	40.86	66.46	14.29

Tableau III.4: comparaison du résultat obtenu.

Le tableau III.4 montre que les performances de la cellule solaire restent inchangées en présence de défauts accepteurs par rapport à l'absence de défauts, tandis que les défauts donneurs, seuls ou en combinaison avec les défauts accepteurs, entraînent une légère diminution de l'efficacité.

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude approfondie des performances d'une cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe, en focalisant notre attention sur l'impact des défauts. Les simulations numériques ont révélé que la densité et les types de défauts, notamment les défauts accepteurs et donneurs, jouent un rôle crucial dans l'efficacité de la cellule solaire. En particulier, les défauts donneurs ont montré un impact significatif sur les paramètres de performance, tandis que les défauts accepteurs se sont avérés négligeables. La présence simultanée des deux types de défauts a confirmé que les performances étaient principalement influencées par les défauts donneurs. Ces résultats fournissent des orientations précieuses pour l'optimisation des cellules solaires CZTSSe afin d'améliorer leur efficacité et leur performance globale.

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude est de simuler une cellule solaire photovoltaïque en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ à l'aide du logiciel SCAPS-1D, dans le but l'impact des défauts présents dans la couche absorbante de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) sur les performances des cellules solaires. Cette recherche s'est articulée autour de deux principes : premièrement, la simulation d'une cellule solaire de référence avec différents défauts dans la couche absorbante CZTSSe, et deuxièmement, la comparaison des résultats obtenus.

Nous avons commencé par définir la structure de la cellule solaire de référence, puis nous avons utilisé la simulation pour calculer les paramètres électriques caractéristiques de cette cellule solaire. Les valeurs obtenues sont les suivantes : densité de courant de court-circuit ($J_{cc} = 36.19 \text{ mA/cm}^2$), tension en circuit ouvert ($V_{co} = 0.52 \text{ V}$), facteur de forme ($FF = 65.95 \%$), et rendement de conversion ($\eta = 12.60 \%$). Ces résultats sont en très bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [15].

Ensuite, nous avons étudié la sensibilité des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire en l'absence de défauts, en variant la densité de défauts donneurs et accepteurs, ainsi qu'en introduisant deux types de défauts dans la couche absorbante CZTSSe de type p.

Les résultats obtenus ont montré que :

➤ **Absence de défauts dans la couche absorbante (CZTSSe) :**

- Courant de court-circuit (J_{cc}) stable à environ 40 mA/cm^2 jusqu'à $0,4 \text{ V}$.
- Tension en circuit ouvert (V_{oc}) atteint $0,55 \text{ V}$, indiquant une faible recombinaison des porteurs de charge.
- Facteur de forme (FF) de $67,87 \%$, témoignant d'une conversion efficace de la puissance.
- Rendement de conversion de $15,26 \%$, soulignant une efficacité élevée de conversion de l'énergie solaire.

➤ **Impact des défauts accepteurs ($N_{IA} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{17} cm^{-3}) :**

- Les courbes J-V restent stables pour toutes les densités de défauts testées.
- J_{cc} et V_{oc} ne montrent pas de variation significative avec l'augmentation de la densité des défauts accepteurs.

- Les performances restent robustes, indiquant que ces défauts n'ont pas d'impact notable sur Jcc et Voc.

➤ **Impact des défauts donneurs ($N_{tA} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{17} cm^{-3}) :**

- Faible densité ($N_{tA} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) : performances optimales avec Jcc élevé, Voc élevé, FF élevé et rendement élevé.
- Densités modérées ($N_{tA} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) : légère diminution des performances, mais restent acceptables.
- Densité élevée ($N_{tA} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) : chute significative des performances.
- Très haute densité ($N_{tA} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) : performances presque nulles en raison de recombinaisons non radiatives élevées.

➤ **Impact combiné des défauts donneurs et accepteurs :**

- Les défauts accepteurs ont un impact négligeable sur les performances, confirmé par des courbes J-V similaires à celles sans défauts.
- Les défauts donneurs ont un effet significatif, affectant négativement Jcc, Voc, FF et η .
- La présence combinée de défauts montre une légère diminution de l'efficacité par rapport à l'absence de défauts.

En résumé, les performances des cellules solaires CZTSSe sont principalement influencées par la densité des défauts donneurs, tandis que les défauts accepteurs ont peu ou pas d'effet notable. Il est crucial de minimiser les défauts donneurs pour optimiser l'efficacité de conversion de ces cellules solaires.

Bibliographie

- [1] A.Chergui , N.Talbi , Intégration de l'énergie solaire dans la gestion énergétique optimisée pour un bâtiment ,Mémoire de fin d'étude ,Université A.Mira-BEJAIA,2020
- [2]B.Mhenna, Alimentation d'un moteur à courant continu par une source photovoltaïque,Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2018.
- [3] Raphaël Fillon. Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe. Electronique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI049. tel-01563500
- [4] M. Ketfi, Etude et adaptation des cellules biologiques photosensibles à des microsystèmes optoélectroniques, Mémoire de Magister de l'université de l'USTO,2011
- [5] N.Oleksiy, Simulation, fabrication et analyse de cellule photovoltaïque à contacte arrières interdigiés, Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [6] K.Manallah, Etude de l'Efficacité de Rendement des Cellules Solaires sur la base des Mesures Photo acoustiques, Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif- SETIF ,2021.
- [7] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques »,2ème Edition, Masson, 1990
- [8] Meslem.I, Amélioration du rendement des cellules solaires à base de CZTSSe, Mémoire de fin d'étude, Université Saad Dahleb Blida 1,2020
- [9] Abdoulwahab ADAINE, Optimisation numérique de cellules solaires à très haut rendement à base d'InGaN,thèse de doctorat de l'université de Lorraine et CentraleSupélec,2018
- [10]V.Foncrose, Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ par impression d'encre, Doctorat, l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2015.
- [11] A.Admane A ,Larabe , L'effet de la couche tampon sur les performances de la cellule solaire à base de Kësterite, Université Saad Dahleb Blida 1,2023
- [12] L.Balamine, Amélioration des performances de la cellule solaire composée d'alliage de type kësterite en couche mince, mémoire de Master, Université Saad Dahlab Blida 1, 2021.
- [13] Farzad Khalvati,Modeling and Analysis of Amorphous Si/Crystalline Si Heterojunction Photovoltaic Cells, August 2003.
- [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] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D.B. Mitzi. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. Advanced Energy Materials, 4(7), 2014.

- [16] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($\text{X} = \text{S}$ and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights. *Applied Physics Letters*, 94(4):41903, 2009.
- [17] Z. Abdallah, Etude des kesterites (CZTS), pour des applications photovoltaïques, mémoire de master2 ,université d'ADRAR,2016
- [18] P.M.P. Salomé, J. Malaquias, P.A. Fernandes, M.S. Ferreira, A.F. Da Cunha, J.P. Leitao, J.C. González, and F.M. Martinaga. Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:147–153, 2012
- [19] W. Shockley and H.J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [20] 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
- [21] D.B. Mitzi, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2011), doi:10.1016/j.solmat.2010.11.028
- [22] C. Gougoud, Synthèse de couches minces de kèsterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ par électro dépôt en une d'alliages Cu-Sn-Zn et recuit pour applications photovoltaïques, Doctorat, L'université pierre et marie curie , 2013.
- [23] Lerouelle, J (1981), "Influence of carbon on oxygen behavior in silicon", *PhysiCa Status Solidi A* 67, pp. 177-181.
- [24] Hwang, J.M. and Schroder, D.K. (1986), "Recombination properties of oxygen precipitated silicon", *Journal of Applied Physics* 59, pp 2476-2487.
- [25] Weber, E.R. and Alexander, H. (1983), *Journal de Physique, Colloque C4, Supplement* 44, p. 319
- [26] Sauer, R, Weber, J., Stolz, J.; Weber, E R, Kusters, K.-H. and Alexander, H (1985), "Dislocation-related photoluminescence in silicon", *Applied Physics A* 36, pp 1-13
- [27] Monkowski, JR. (1981), "Gettering processes for defect control", *Solid State Technology* July, pp 44-51.
- [28] Cour Conversion d'énergie L2 Electromécanique Université de Chlef ,2020.
- [29] Ravi, K.V., Varker, C J. and Volk, C.E. (1973), "Electrically active stacking faults in silicon", *Journal of the Electrochemical Society* 120, pp 533-541
- [30] Narayanan, S. (1989), *High Efficiency Polycrystalline Silicon Solar Cells*, Ph.D thesis, University of New South Wales, Australia.
- [31] Matare, H.F (1971), *Defect Electronics in Semiconductors*, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto.

- [32] DEFECTS IN SILICON SOLAR CELL MATERIALS , Benjamin O. Chan, B. Sc. A thesis submitted to the University of New South Wales in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, March 1993
- [33] Hwang, J.M. and Schroder, D.K. (1986), "Recombination properties of oxygen precipitated silicon", Journal of Applied Physics 59, pp 2476-2487.
- [34] Mahsa Y , Mehran M, Zahra M, Nafiseh M , Ali H, Improving the efficiency of CZTSSe solar cells by engineering the lattice defects in the absorber layer , International Solar Energy Society. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved , 26 August 2020
- [35] Ali Hajjiah, The effect of heat generation via interface recombination in CZTSSe kesterite thin film solar cells: A simulation study, Department of Electrical Engineering, College of Engineering and Petroleum, Kuwait University, Kuwait, 18 October 2022
- [36] A. Trampert, O. Brandt and K. H. Ploog, in Crystal structure of group III Nitrides, edited by J. I. Pankove
- [37] A. Belalem, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$, Mémoire de master, Université Kasdilerbah Ouargla, 2017.
- [38] 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.
- [39] Mme CHADEL ASMA. Optimisation et simulation numérique du profil de la couche absorbante et des différentes couches des cellules photovoltaïques à base de CIGS. Mémoire de Doctorat , 2018 .
- [40] BEN ABDERRAZK Ghania. Etude par simulation numérique de la cellule solaire à base de CZTS par SCAPS. Mémoire de Master, Université de Biskra. 2014.
- [41] M. Burgelman, "SCAPS manual," 2020.
- [42] B. Flèche- D. Delagnes « Energie solaire photovoltaïque » 2007
- [43] O.K. Simya, A. Mahaboobbatcha, K. Balachander, «A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS Simulation program Super lattices and Microstructures» 82 (2015) 248–261.
- [44] 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 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells», Thin Solid Films 519(2011) 7497–7502.
- [45] D. William, Callister, Jr., Science et génie des matériaux, 5ème édition, Québec, 2001.
- [46] d. ALTENPOHL. Un regard à l'intérieur de l'aluminium, 1er édition, ed :copyright dy

aluminium-verlag Gmbh, 1976.

[47] Jean BARRALIS et Gérard MEADER, Précis Métallurgie : Elaboration, Structure, Propriété, Normalisation, AFNOR NATHAN, Paris, 2001.

[48] Michel COLOMDIE et COLL, Matériaux Industriel : Matériaux Métalliques, édition DUNOD, Paris, 2000.