

UNIVERSITE BLIDA1, BLIDA

Faculté des Sciences

THESE DE DOCTORAT

En Physique

Par

Hayat ARBOUZ eps BOUTRIK

**SIMULATION DES STRUCTURES PHOTOVOLTAIQUES A BASE
DES MATERIAUX ABORBEURS CIGS ET CZTS**

Devant le jury composé de :

| | | |
|----------------|-------------------------------|--------------------|
| M.E.A. Benamar | Professeur, USDBlida1 | Président |
| A. Aissat | Professeur, USDBlida1, | Directeur de thèse |
| K. Rahmoun | Professeur, UABB Tlemcen | Examinatrice |
| N. Gabouz | DR de recherche, CRTSE, Alger | Examineur |
| M. Kechouane | Professeur, USTHB, Alger | Examineur |
| S. Nacer | Professeur, USDBblida1 | Examineur |
| J.P Vilcot | Professeur, UST Lille 1 | Invité |

Blida, le 24 octobre 2019

UNIVERSITE BLIDA1, BLIDA

Faculté des Sciences

THESE DE DOCTORAT

En Physique

Par

Hayat ARBOUZ eps BOUTRIK

**SIMULATION DES STRUCTURES PHOTOVOLTAIQUES A BASE
DES MATERIAUX ABORBEURS CIGS ET CZTS**

Devant le jury composé de :

| | | |
|----------------|-------------------------------|--------------------|
| M.E.A. Benamar | Professeur, USDBlida1 | Président |
| A. Aissat | Professeur, USDBlida1, | Directeur de thèse |
| K. Rahmoun | Professeur, UABB Tlemcen | Examinatrice |
| N. Gabouze | DR de recherche, CRTSE, Alger | Examineur |
| M. Kechouane | Professeur, USTHB, Alger | Examineur |
| S. Nacer | Professeur, USDBblida1 | Examineur |
| J.P Vilcot | Professeur, UST Lille 1 | Invité |

Blida , Le 24 Octobre 2019

Je dédie ce travail

A ma mère, dont le dévouement sans bornes et les encouragements m'ont toujours incité à dépasser mes limites.

A mon cher père, à qui j'ai demandé de m'écrire ces quelques mots, que je vous fais partager :

"A quel souhait dois-je acquiescer en priorité, si ce n'est au désir insistant exprimée par ma fille Hayat, de voir figurer ce témoignage en avant- propos de sa thèse de doctorat ? Des années durant, elle a consacré l'essentiel de son temps à des travaux de recherches divers, avec beaucoup d'opiniâtreté et de bon sens, pour voir prendre corps une œuvre d'un caractère scientifique véritablement digne d'intérêt.

Ne relevant pas, ce proprement parler, du domaine des sciences physiques et de ses questionnements complexes, c'est en père curieux et attentionné qu'il m'est advenu de m'intéresser vivement et d'un regard neuf à un travail de recherche sérieux qui à susciter en moi beaucoup d'humilité, je l'avoue.

Aussi, est-ce du plus profond de moi-même que je remercie ma fille de m'avoir quelque peu dessiller les yeux. Je l'en félicite vivement et lui souhaite une brillante carrière"

ARBOUZ HASSEN.

A mon cher mari qui m'a toujours poussé à aller de l'avant, sa devise dans la vie est devenue la mienne : "il n'y a jamais de problème sans solution.... reste à trouver la bonne".

A mes enfants Sawsen, Sirine et Mohamed Ziad.

A tous ceux que j'aime.

خلاصة

تعد التكنولوجيا الضوئية من افضل مصادر لطاقه المتجددة و النظيفة.شهدت أجهزة الخلايا الشمسية ذات خصائص إلكترونية مثيرة للاهتمام ازدهارا حقيقيا و سجلت مردودات قياسية قريبة جدا من الخلايا الضوئية للسيليسيوم الخلايا الشمسية القائمة على مواد الإمتصاص التالية CIGSe-CIGSSe-CZTSe-CZTSSe كانت موضوع هذه الأطروحة. تم اجراء تحسين للخصائص الهندسية و الفيزيائية للجزء النشط المتكون من الطبقة الممتصة و الطبقة العازلة للخلايا المدروسة. الهدف من الدراسة هو تحقيق أفضل أداء مع الحفاظ على الخصائص الإلكترونية الأمثل . كما تمت معالجة الخلايا ذات المواد الممتصة المذكورة سابقا بالإضافة إلى عدة طبقات عازلة بديلة لتحل محل CdS السام الذي يستخدم عادة في هذا النوع من الأجهزة . تمت مقارنة نتائج العمل مع النتائج التجريبية الواردة سعيا إلى تحسين النتائج المتحصل عليها تمت دراسة بنية خلية ذات طبقة ماصة من CIGSe ذات طاقة متدرجة فيما يتعلق بالخلية الشمسية القائمة على مادة CZTSSe فقد تمت دراستها على شكل بنيتها المعكوسة. هياكل الخلايا الشمسية المقترحة في هذه الأطروحة تشكل أساس الخلايا متعددة الوصلات التي تهدف إلى زيادة المردود.

RESUME

La technologie photovoltaïque représente l'une des meilleures sources d'énergie renouvelable, propre de surcroît.

Les dispositifs des cellules solaires à couches minces basés sur des matériaux semi-conducteurs aux propriétés optoélectroniques très intéressantes ont connu une réelle ascension, et ont enregistré des rendements record très proches de celui des cellules à base de silicium.

Les cellules solaires à base des matériaux absorbeurs CIGSe, CIGSSe, CZTSe et CZTSSe ont fait l'objet d'un travail de simulation dans le cadre de cette thèse.

L'optimisation des propriétés géométriques et physiques de la partie active des cellules constituée de la couche absorbante et de la couche tampon a été effectuée. Le but de l'étude est d'atteindre le meilleur rendement tout en gardant des performances optimales.

La simulation des cellules à base des matériaux cités et des couches tampons alternatives visant à remplacer la couche de sulfure de cadmium toxique, habituellement employé de ce type de dispositif a également été traité.

Les résultats de ce travail ont été comparés avec des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature.

Dans la quête d'améliorer les résultats, la structure à couche absorbante de CIGSe à gradient de gap à été simulée. En ce qui concerne la cellule solaire basée sur le matériau CZTSSe, la configuration superstrat à été étudiée.

Les structures des cellules solaires proposées dans cette thèse constituent la base des cellules multijonctions qui visent à élargir davantage le rendement et à améliorer les paramètres photovoltaïques.

Abstract

Photovoltaic technology is one of the best sources of renewable and clean energy. Solar thin-film devices based on semiconductor materials with very interesting optoelectronic properties have experienced a real ascension, and have recorded very close yields to Silicon-based cells. Solar cells based on CIGSe, CIGSSe, CZTSe and CZTSSe absorber materials have been simulated in this thesis work. The optimization of the geometrical and physical properties of the active part of the cells formed by the absorber layer and the layer buffer was made. The purpose of the study is to reach the best performance while maintaining optimal performance. The simulation of the cells based on the absorber materials CIGSSe and CZTSSe and alternatives material layers used to replace the toxic cadmium sulfide layer, usually employed for this type of device has also been treated. The results of this work were compared with experimental results reported in the literature.

In the quest to improve performance results, the structure of the cell based on CIGSe absorber with a gradient of the gap has been studied. With respect to the solar cell based on CZTSSe material, the superstrate configuration has been investigated. The structures of the solar cells proposed in this thesis are the basis of multijunction cells that aim to more extended performance.

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience de mener à bien se travail.

J'exprime ma reconnaissance envers mon directeur de thèse le Pr. Abdelkader Aissat qui m'a fait part de son expérience et ma fait découvrir le monde du photovoltaïque.

Je remercie le Dr. Jean-Pierre Vilcot (IEMN), université de Lilles France, d'avoir contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie le Professeur Mohamed El Amine Benamar d'avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements vont également aux membres de mon jury, le Dr. Noureddine Gabouze, le Pr. Mohamed Kachouane, le Pr. Said Nacer et le Pr. Khadidja Rahmoun de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail.

Je remercie chaleureusement le Pr. Said Nacer qui m'a accordé de son temps et répondu à mes questions à mainte reprises.

Je suis très reconnaissante envers mon cher mari, pour ses encouragements et son soutien durant toutes ses années de thèse.

J'exprime ma gratitude à mon cher père qui a vérifié l'exactitude du français de ce présent manuscrit.

J'adresse un clin d'œil particulier à mon neveu Adam, je te remercie pour ton aide précieuse.

Et enfin, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui mon encouragé et soutenu, mes enfants, ma famille, mes amies et collègues.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|----|
| RÉSUMÉ | |
| REMERCIEMENTS | |
| TABLE DES MATIÈRES | |
| LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX | |
| INTRODUCTION | 1 |
| 1. CHAPITRE INTRODUCTIF, ÉTAT DE L'ART | 3 |
| 1.1. Généralités sur les énergies renouvelables | 3 |
| 1.2. Rayonnement solaire | 4 |
| 1.3. Physique des cellules solaires | 5 |
| 1.4. Mécanismes de pertes dans les cellules solaires | 13 |
| 1.5. Calcul du photo-courant | 16 |
| 1.6. Historique de la technologie photovoltaïque | 20 |
| 1.7. Conclusion | 23 |
| 2. CELLULE SOLAIRE A BASE DE $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ | 24 |
| 2.1. Introduction | 24 |
| 2.2. Structure d'une cellule à base de CIGSe | 24 |
| 2.3. Propriétés du CIGSe | 26 |
| 2.4. Tension de circuit ouvert V_{co} et écart de tension dans les cellules de CIGSe | 32 |
| 2.5. Décalage de bandes dans les cellules de CIGSe | 32 |
| 2.6. Désaccord de maille dans les cellules CIGSe | 35 |
| 2.7. Couches tampon dans les cellules de CIGSe | 37 |
| 2.8. Conclusion | 41 |
| 3. CELLULE SOLAIRE A BASE DE CZTSSe | 42 |
| 3.1. Introduction | 42 |
| 3.2. Propriétés du CZTSSe | 42 |
| 3.3. Bref historique du CZTSSe | 43 |
| 3.13. Techniques de fabrication du CZTSSe | 51 |
| 3.14. Conclusion | 52 |
| 4. SIMULATION DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ET de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{S}_{1-y})_4$ | 53 |
| 4.1. Introduction | 53 |
| 4.2. Simulation d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ | 54 |
| 4.3. Cellule solaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, Résultats et discussions | 56 |
| 4.4. Simulation d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{S}_{1-y})_4$ | 70 |
| 4.5. Cellule solaire $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{S}_{1-y})_4$, Résultats et discussions | 72 |

| | |
|--|-----|
| 4.6. Simulation des cellules solaires $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ à couches tampons alternatives | 86 |
| 4.7. Simulation des cellules solaires $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{S}_{1-y})_4$ à couches tampons alternatives | 91 |
| 4.8. Comparaison entre les résultats simulés et les valeurs Expérimentales | 95 |
| 4.9. Conclusion | 102 |
| 5. AMELIORATION DES PERFORMANCES DES CELLULES CIGSe ET CZTSSe | 103 |
| 5.1. Introduction | 103 |
| 5.2. Simulation d'une cellule solaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à gradient de gap avant | 103 |
| 5.3. Simulation d'une cellule solaire à base de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{S}_{1-y})_4/\text{ZnS}$ en configuration superstrat | 111 |
| 5.4. Conclusion | 122 |
| CONCLUSION GENERALE | 124 |
| APPENDICE A | 127 |
| LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS | 127 |
| REFERENCES | 130 |

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

| | | |
|------------|---|----|
| Figure 1.1 | Spectre solaire terrestre | 5 |
| Figure 1.2 | Représentation schématique d'une jonction P-N | 8 |
| Figure 1.3 | Schéma équivalent d'une cellule solaire à une diode | 10 |
| Figure 1.4 | Caractéristique J(V) d'une la cellule solaire | 12 |
| Figure 1.5 | Représentation des différents mécanismes de recombinaison | 15 |
| Figure 1.6 | Représentation schématique des différentes régions de génération du photo-courant. | 19 |
| Figure 2.1 | Représentation schématique d'une structure à base de CIGSe | 25 |
| Figure 2.2 | Structure cristalline du CIGSe | 27 |
| Figure 2.3 | Principaux profils de gradients de gap | 29 |
| Figure 2.4 | Structure électronique entre les grains g_1 et g_2 | 31 |
| Figure 2.5 | Structure de bande d'une hétérojonction | 33 |
| Figure 2.6 | a) Barrière spike-like, (b) Barrière cliff-like | 33 |
| Figure 2.7 | Effet de Ga sur la barrière à l'interface CIGSe/CdS | 34 |
| Figure 2.8 | Désaccord de maille | 36 |
| Figure 3.1 | Représentation schématique de la substitution des éléments nécessaire à la formation du Cu_2ZnSnS_4 | 44 |
| Figure 3.2 | Représentation schématique des structures Kestrite et Stannite | 45 |
| Figure 3.3 | Décalage de bande entre le CZTS et le CZTSe | 46 |
| Figure 3.4 | Représentation schématique d'une cellule CZTSSe | 49 |
| Figure 3.5 | CBO et VBO à l'interface CdS/CZTS en fonction de | |

| | | |
|-------------|---|----|
| | l'orientation du CdS | 50 |
| Figure 3.6 | CBO et VBO à l'interface ZnS/CZTS en fonction de l'orientation du ZnS | 50 |
| Figure 3.7 | Structure de bande des jonctions CdS/CZTS, CdS/CZTSSe et CdS/CZTSe | 51 |
| Figure 4.1 | Comparaison entre les spectres AM1.5G et $I(\lambda)$ | 55 |
| Figure 4.2 | Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et de la concentration de gallium | 57 |
| Figure 4.3 | Caractéristique $J(V)$ pour différents taux de gallium | 58 |
| Figure 4.4 | Caractéristique $P(V)$ pour différents taux de gallium | 58 |
| Figure 4.5 | (a) Densité de Courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF, (d) Rendement de conversion en fonctions de la concentration de gallium x | 59 |
| Figure 4.6 | Alignement de bande à l'interface CdS / $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ en fonction de x . | 60 |
| Figure 4.7 | Écart de tension (Voltage Offset), (a) en fonction de la concentration de gallium x . (b) en fonction du gap du CIGSe. | 61 |
| Figure 4.8 | Désaccord de maille à l'interface CdS/ $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ en fonction de la concentration de gallium x | 62 |
| Figure 4.9 | (a) Densité de Courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF, (d) Rendement de conversion en fonctions de l'épaisseur w_p | 63 |
| Figure 4.10 | a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme, (d) Rendement de conversion. en fonctions de l'épaisseur w_n . | 64 |
| Figure 4.11 | (a) densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF. (d) Rendement de conversion. En fonctions de la densité de défauts N_t | 65 |
| Figure 4.12 | (a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF, (d) Rendement de conversion. En fonctions de la température | 66 |
| Figure 4.13 | L'effet de la résistance R_s sur (a) la densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) la tension de circuit ouvert V_{co} , (c) le facteur de forme et (d) le rendement de conversion. | 67 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 4.14 | J(V) et P(V) pour différentes valeurs de R_s | 68 |
| Figure 4.15 | L'effet de la résistance R_{sh} sur (a) la densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) la tension de circuit ouvert V_{co} , (c) le facteur de forme et (d) le rendement de conversion. | 68 |
| Figure 4.16 | (a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF, (d) Rendement de conversion. En fonctions de a concentration de soufre | 70 |
| Figure 4.17 | L'effet de l'épaisseur w_p du CZTSe sur (a) la densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) la tension de circuit ouvert V_{co} , (c) le facteur de forme et (d) le rendement de conversion. | 73 |
| Figure 4.18 | L'effet de l'épaisseur w_n du CdS sur (a) la densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) la tension de circuit ouvert V_{co} , (c) le facteur de forme et (d) le rendement de conversion. | 74 |
| Figure 4.19 | Variation de EQE en fonction de la longueur d'onde, d'une cellule à base de CZTSe pour différentes valeurs de w_n | 75 |
| Figure 4.20 | (a) Densité de courant J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de Forme FF, (d) Rendement. En fonctions de la densité de défaut N_t du CZTSe. | 76 |
| Figure 4.21 | (a) Densité de courant J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de Forme FF, (d) Rendement. En fonctions de la Température | 77 |
| Figure 4.22 | Caractéristique J(V) de la cellule CZTSSe | 78 |
| Figure 4.23 | Caractéristique P(V) de la cellule CZTSSe | 78 |
| Figure 4.24 | L'effet de la concentration de soufre sur (a) la densité de courant J_{cc} , (b) la tension V_{co} . (c) le Facteur de Forme FF et (d) le rendement de conversion. | 79 |
| Figure 4.25 | Désaccord de maille à l'interface CdS/CZTSSe en fonction de la concentration de soufre (y) | 80 |
| Figure 4.26 | Décalage de bande à l'interface CdS/CZTSSe en fonction de la concentration de soufre (y) | 81 |
| Figure 4.27 | Écart de tension (Voltage Offset) (a) en fonction de la concentration de soufre (y), (b) en fonction du gap du CZTSSe | 82 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 4.28 | Influence de R_s sur, (a) La caractéristique $J(V)$, (b) La caractéristique $P(V)$ de la cellule à base de CZTSSe | 82 |
| Figure 4.29 | Effet de la résistance parallèle R_s sur. (a) La densité de courant J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Le facteur de forme FF et (d) Le rendement, de la cellule CZTSSe. | 83 |
| Figure 4.30 | Influence de R_{sh} sur la caractéristique $J(V)$ de la cellule à base de CZTSSe | 84 |
| Figure 4.31 | Effet de la résistance parallèle R_{sh} sur. (a) La densité de courant J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Le facteur de forme FF et (d) Le rendement, de la cellule CZTSSe. | 84 |
| Figure 4.32 | (a) Caractéristique $J(V)$, (b) Caractéristique $P(V)$, de la structure à base de CZTSSe. | 85 |
| Figure 4.33 | (a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Rendement de conversion, des structures ZnS/CIGSe et CdS/CIGSe en fonctions de la concentration de gallium x. | 89 |
| Figure 4.34 | (a) décalage de bande de conduction J_{cc} , (b) désaccord de maille à l'interface (ZnS ou CdS)/CIGSe en fonctions de la concentration de gallium x | 90 |
| Figure 4.35 | (a) Densité de courant court-circuit, (b) Rendement de conversion, des structures ZnS/CZTSSe et CdS/CZTSSe en fonctions de la concentration de soufre (y) | 92 |
| Figure 4.36 | (a) décalage de bande de conduction, (b) désaccord de maille à l'interface (ZnS ou CdS)/CZTS en fonctions de la concentration de soufre (y) | 93 |
| Figure 4.37 | Comparaison de la caractéristique $J(V)$ de quelques cellules à base de CIGSe/CdS et celle de notre simulation | 97 |
| Figure 4.38 | Comparaison entre les caractéristique $J(V)$ expérimentales des cellules CZTSSe et celle de notre simulation. | 101 |
| Figure 5.1 | Gradient de gap avant dans le CIGSe | 105 |
| Figure 5.2 | Variation de la densité du photo-courant J_{ph} en fonction du gap E_g . | 106 |
| Figure 5.3 | (a,b,c) Variation de V_{co} , FF et η . En fonction de l'énergie de la bande interdite maximum E_{gmax} | 107 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figure 5.4 | (a,b,c) Variation de J_{ph} , V_{co} , FF et de η en fonctions de l'épaisseur, d , du CIGSe. | 108 |
| Figure 5.5 | Caractéristique $J(V)$ pour différentes valeurs de E_{gmax} . | 109 |
| Figure 5.6 | Caractéristique $P(V)$ pour différentes valeurs de E_{gmax} . | 109 |
| Figure 5.7 | (a,b) Variation de V_{oc} et du rendement, en fonctions de la Température . | 110 |
| Figure 5.8 | Représentation schématique d'une cellule basée sur la structure $Cu_2ZnSn(S_ySe_{1-y})_4 / ZnS$ en configuration superstrat. | 112 |
| Figure 5.9 | Désaccord de maille en fonction de (y) dans le cas de la configuration Superstrat. | 114 |
| Figure 5.10 | L'énergie de la bande interdite du CZTSSe contraint et non-contraint en fonction de (y) . | 115 |
| Figure 5.11 | Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. | 116 |
| Figure 5.12 | Variation de (a) J_{cc} , (b) V_{oc} , (c) η , en fonctions de (y) dans le cas contraint et non-contraint. | 117 |
| Figure 5.13 | Caractéristique $J(V)$ pour différentes concentrations de soufre (y) . | 118 |
| Figure 5.14 | Caractéristique $P(V)$ pour différentes concentrations de soufre (y) | 118 |
| Figure 5.15 | Energie de la bande interdite du CZTSSe en fonction de la concentration de soufre (y) . | 120 |
| Figure 5.16 | Tension de circuit ouvert V_{co} simulée et expérimental en fonction de la concentration de Soufre (y) . | 120 |
| Figure 5.17 | comparaison entre les valeurs de J_{cc} expérimentales et celles de notre travail en fonction de (y) . | 121 |
| Figure 5.18 | Comparaison entre $J(V)$ simulée et $J(V)$ expérimentales. | 122 |
| Tableau 2.1 | Caractéristiques des couches tampon à base de Zinc | 39 |
| Tableau 4.1 | Paramètres des couches de CdS et de CIGSe | 56 |
| Tableau 4.2 | Paramètres des couches de CdS et de CZTSSe | 72 |
| Tableau 4.3 | Comparaisons entre les performances de la cellule CZTSSe simulée et celles issues de la référence [160] | 86 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Tableau 4.4 | Paramètres des cellules solaires simulées | 88 |
| Tableau 4.5 | Résultats de la simulation à $x=0.30$ | 88 |
| Tableau 4.6 | Paramètres des matériaux des couches tampons alternatives | 90 |
| Tableau 4.7 | Résultats obtenus sur la base de l'alignement de bande | 94 |
| Tableau 4.8 | Résultats obtenus sur la base de l'accord de maille | 94 |
| Tableau 4.9 | Évolution du rendement de conversion des cellules de CIGSe fabriquées par NREL | 95 |
| Tableau 4.10 | Performances expérimentales des cellules solaires à base de chalcopyrites. | 96 |
| Tableau 4.11 | Performances des cellules à base de CdS/CIGSe | 96 |
| Tableau 4.12 | Comparaisons des performances des cellules de CIGSe rapportées de différentes référence .avec les résultats de notre travail | 97 |
| Tableau 4.13 | Performances des cellules de CIGSe à couches tampons Alternatives | 98 |
| Tableau 4.14 | Records de rendement de conversion des cellules CIGSe à couches tampons alternatives | 99 |
| Tableau 4.15 | Performances des cellules à base de CZTSSe , CZTS et CZTSe | 99 |
| Tableau 4.16 | Cellules CZTSSe certifiées par KIER en 2016. | 100 |
| Tableau 4.17 | Performances des cellules à base de CZTSSe , CZTS et CZTSe à couches tampon alternatives | 100 |
| Tableau 4.18 | comparaisons des performances expérimentales des cellules de CZTSSe avec les résultats de notre travail. | 101 |
| Tableau 5.1 | Résultats de la simulation | 119 |

INTRODUCTION GENERALE

La consommation mondiale annuelle d'énergie ne cesse de croître. Cette dernière est approximativement, aujourd'hui de l'ordre de 15 TW/an, et devra augmenter régulièrement jusqu'aux environs de 30 TW/an en 2050 [1]. Compte tenu du taux de combustion actuel, la durée des réserves mondiales de pétrole sont estimées entre 40 et 80 ans tandis que celles du gaz naturel peut tenir, approximativement, entre 200 et 500 ans [2].

En raison de la future pénurie de l'énergie fossile, prévisible dans les années à venir, plusieurs pays industrialisés se sont tourné vers les différentes formes d'énergies renouvelables, développées ces dernières années, afin de répondre à leurs besoins considérables en énergie tout en préservant l'environnement, avec l'avantage supplémentaire de la réduction du coût de consommation.

Que sont les énergies renouvelables ?

Il s'agit d'énergies produites à partir de sources diverses et peu onéreuses, mais surtout, largement disponibles et renouvelables.

L'énergie solaire, en particulier la filière photovoltaïque est l'une des alternatives qui commence à occuper une place importante dans les programmes énergétiques de la plupart des pays développés. L'Algérie ambitionne de produire 40% de son électricité à l'horizon 2030, à partir des énergies renouvelables [3].

Les dispositifs photovoltaïques sont très prometteurs, ils peuvent être intégrés dans diverses applications terrestres et spatiales.

La première génération de cellules photovoltaïques est basée sur le silicium (monocristallin ou poly cristallin). L'épaisseur des couches de silicium étant de l'ordre de 200 μm [4].

La seconde génération, basée sur des matériaux à couches minces, est apparue afin de réduire les coûts de fabrication dont souffre la première génération. Des matériaux absorbeurs à gap direct ayant un haut coefficient d'absorption, tels que : $\mu\text{c-Si}$, CdTe, CIGSe et le CZTSSe, ont connu une réelle ascension. Leurs

épaisseurs étant de l'ordre de 2 μm , ce qui est 200 fois inférieur à celle du silicium cristallin [5].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à la simulation et l'optimisation des cellules solaires à base des matériaux absorbeurs :

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$.

Les généralités concernant le fonctionnement et la physique des cellules solaires sont expliquées dans la première partie du chapitre 1.

Le chapitre 2, concerne les cellules à base de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$. On y aborde les différentes propriétés des matériaux qui constituent ce type de cellule.

Le chapitre 3, concerne les cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$. Les propriétés cristallines et électroniques du matériau absorbeur $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ y sont présentées.

Le chapitre 4, comprend trois parties. La première et la seconde concernent la simulation des cellules solaires à base de CIGSe et CZTSSe respectivement.

Dans la troisième partie du chapitre, est présentée la simulation des cellules solaires à base de CIGSe et CZTSSe, à couches tampons alternatives.

Dans le dernier chapitre, une structure à base du CIGSe à gradient de gap avant est simulée, ainsi qu'une structure à base de l'hétérojonction CZTSSe/ZnS en configuration superstrat. Les résultats obtenus sont discutés.

Une conclusion générale, résume enfin le travail présenté. On y aborde, en particulier, les différentes perspectives envisageables dans le but d'atteindre de nouveaux prolongements.

CHAPITRE 1

CHAPITRE INTRODUCTIF, ETAT DE L'ART

1.1 Généralités sur les énergies renouvelables

1.1.1 L'énergie solaire

Désigne l'énergie fournie par le rayonnement solaire qui est par la suite transformée, grâce à des dispositifs appropriés en énergie électrique ou thermique. L'énergie solaire est inépuisable et naturelle. Une ferme solaire de 10% de rendement peut dégager au moins 60 TW de puissance ce qui équivaut à 2 fois les besoins d'énergie attendus en 2050.

1.1.2 L'énergie éolienne

Obtenue à partir de l'effet mécanique des vents (d'où son nom) sur des hélices qui par leur rotation, produisent de l'énergie électrique. Cette forme d'énergie est considérée comme une des sources majeures susceptibles de contribuer avantageusement pour sa part aux besoins futurs dans ce domaine.

1.1.3 La biomasse

C'est l'énergie contenue dans les plantes et les matières organiques que l'on exploite et convertit en chaleur ou en électricité. La biomasse peut provenir de diverses matières comme, par exemple, des végétaux spécialement cultivés pour cet usage et les résidus agricoles, déchets alimentaires et autres. L'inconvénient est que la biomasse ne peut être employée massivement en raison de difficultés de stockage en particulier.

1.1.4 L'énergie hydraulique

Elle exploite l'énergie produite par la chute ou le mouvement de l'eau et la transforme en énergie mécanique puis électrique. Cette énergie est considérée comme peu coûteuse mais ne peut satisfaire que 1.5 TW des besoins, ce qui reste insignifiant par rapport aux 30 TW prévus pour 2050.

1.1.5 L'énergie géothermique

Désigne l'énergie créée et emmagasinée dans la croûte terrestre et libérée sous forme de volcans, geysers ou sources d'eau chaude. Cette énergie est extraite et transformée en électricité par des procédés appropriés de récupération de chaleur, si minime soit-elle.

1.1.6 L'énergie marine (marémotrice)

C'est l'énergie produite par les vagues et les marées en mouvement, cependant, son exploitation pour produire de l'électricité est quantitativement peu rentable.

1.2 Rayonnement solaire

Le soleil, cœur du système solaire est composé d'hydrogène (75% de la masse et 92% du volume) et d'hélium (25% de la masse et 8% du volume). L'énergie solaire provient des réactions nucléaires qui se produisent au sein de l'astre. La température de la photosphère qui constitue la surface visible du soleil est de l'ordre de 5800 K.

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique correspondant approximativement au rayonnement thermique d'un corps noir dans une bande de longueur d'onde comprise entre $0.2 < \lambda < 10 \mu\text{m}$ [6].

6.4% dans les ultra-violets ($< 0.38 \mu\text{m}$).

48% dans la bande du visible ($0.38 < \lambda < 0.78 \mu\text{m}$).

45.6% dans les infra rouges ($> 0.78 \mu\text{m}$) [6].

L'atmosphère atténue considérablement l'intensité de la lumière solaire avant d'arriver à la surface du globe par suite de son absorption par les différents gaz (O_3 , H_2O , CO_2 ...) qui la composent.

Compte tenu de ces déperditions et de leur effet sur le spectre, on utilise « l'air masse » $AM = 1 / \sin\theta$, qui quantifie la puissance ainsi absorbée en fonction de l'angle θ du soleil par rapport à l'horizon. Pour standardiser les méthodes de mesure, le spectre :

AM_0 : correspond au spectre à l'extérieur de l'atmosphère $\theta = 0^\circ$ utilisé pour les applications spatiales, son intensité totale est de 1367 W/m^2 , Standard ASTM E 490 [7].

AM_{1.5} : correspond au spectre utilisé pour les applications terrestres $\theta = 48.2^\circ$ d'intensité normalisée à 1000 W/m^2 , Standard ASTM G173 [8].

Le spectre terrestre AM1.5G (global) est défini comme référence internationale afin de standardiser les méthodes de mesure. Global signifie que le spectre tient compte du rayonnement direct et diffus.

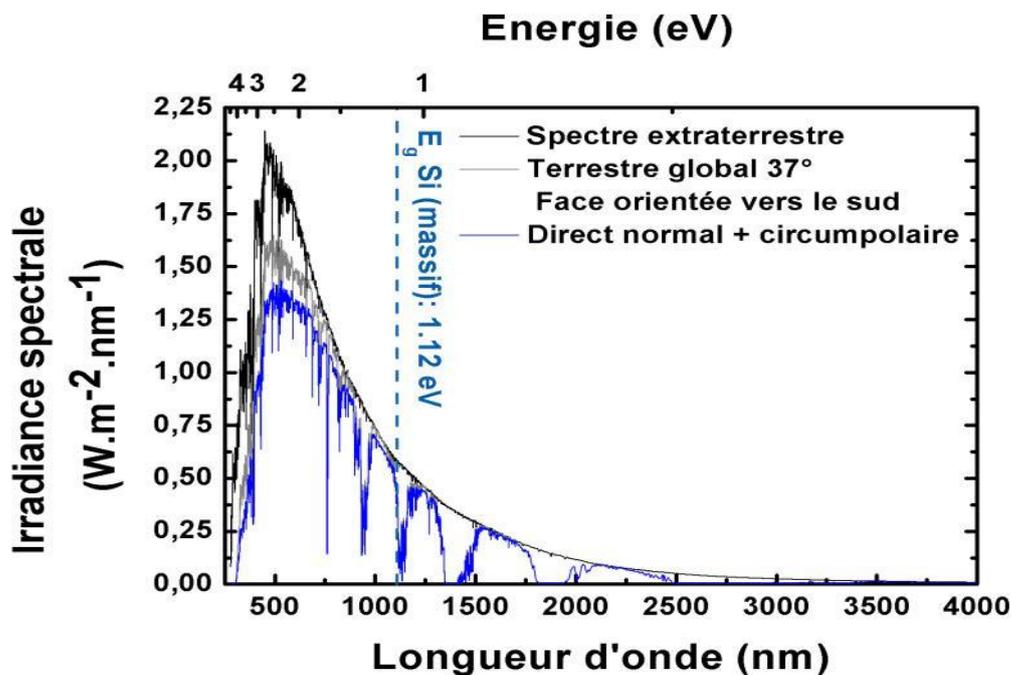


Figure 1.1 : Spectre solaire terrestre [9].

1.3 Physique des cellules solaires

1.3.1 Propriétés des cristaux

Un rappel de quelques notions concernant les propriétés des cristaux semi-conducteurs est nécessaire afin de pouvoir comprendre l'effet photovoltaïque sur lequel est basé le principe de fonctionnement des cellules solaires.

Un cristal est un ensemble d'atomes répartis périodiquement dans l'espace dont la cohésion est assurée par la mise en commun d'atomes de valence qui selon le principe d'exclusion de Pauli ont des états énergétiques différents et se répartissent donc sur des niveaux d'énergies différents. La structure énergétique peut être représentée par une succession de bandes. Le matériau semi-conducteur est constitué de deux bandes d'énergies qui sont la bande de

conduction (BC) et la bande de valence (BV) séparées par une bande interdite (BI) appelée aussi (GAP).

Un apport énergétique suffisant permet aux électrons de franchir la bande interdite et se déplacer temporairement dans le cristal.

A la température 0° K, il n'y a aucune charge mobile et le cristal se comporte comme un isolant. A température ambiante, l'agitation thermique provoque la rupture de certaines liaisons, et libère des électrons qui deviennent aptes à se déplacer dans le réseau où ils peuvent rétablir une liaison covalente en utilisant leur énergie sous forme de chaleur ou de lumière. A une certaine température, un équilibre s'établit entre ionisation thermique et recombinaison (distribution Fermi-Dirac) et le cristal devient plus ou moins conducteur.

La modification électrique d'un semi-conducteur est observée lorsqu'on introduit des impuretés à l'intérieur du matériau. C'est ce qu'on appelle le dopage.

Lorsque l'introduction d'éléments permet d'obtenir un plus grand nombre d'électrons libres, on parle de dopage de type-N.

Contrairement, lorsque l'incorporation d'éléments provoque une carence d'électrons de valence, on parle de dopage de type-P.

L'effet photovoltaïque découvert par A. E Becquerel en 1839 est la conversion directe du rayonnement solaire en électricité. Il peut être expliqué de la manière suivante :

Sous l'effet de la lumière, des liaisons du cristal se rompent et forment des électrons en interaction électrostatique avec leurs trous (création de paires électrons-trous). Ces quasi-particules sont dissociées par le champ électrique interne et propulsées de chaque côté de la jonction P-N (voir section suivante).

La physique du photovoltaïque est basée sur les propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs.

Nous savons que Planck a introduit la notion de la constitution de la lumière de particules d'énergie discrète nommées (photons). Chaque photon transporte une

$$\text{énergie : } E_{ph} = \frac{hc}{\lambda}$$

h : constante de Planck.

c : vitesse de la lumière.

λ : longueur d'onde.

La bande interdite d'un semi-conducteur détermine la longueur d'onde de lumière nécessaire pour générer de l'électricité, $\lambda = \frac{1.24}{E_g \text{ (eV)}} \text{ (\mu m)}$

E_g : énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur.

Lorsqu'un photon $h\nu$ ayant une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur, ce dernier est absorbé, générant ainsi une paire (électron-trou). C'est-à-dire qu'un électron de la bande de valence E_v monte dans la bande de conduction E_c laissant un trou derrière lui. Les paires (électrons-trous) générées doivent être séparées par un champ électrique afin d'éviter d'être recombinaisons. Ce champ électrique est créé grâce à une jonction P-N qui représente la base essentielle constituant les dispositifs photovoltaïques. La conversion photovoltaïque a été réalisée pour la première fois dans le laboratoire Bell en 1954 par une simple jonction de Silicium [10].

1.3.2 Jonction P-N

La jonction P-N est généralement considérée comme la base d'une cellule solaire. Son rôle est de séparer et transporter les électrons et les trous induits par la lumière. La jonction est constituée de deux parties mises en contact, l'une ayant un excès d'électrons (type-N) et l'autre ayant un manque d'électrons (type-P). Si les deux parties sont constituées d'un même matériau, il s'agit d'une homojonction. Si les matériaux sont différents il s'agit d'une hétérojonction. Lors du contact, les électrons excédentaires du matériau dopé (N) diffusent dans le matériau dopé (P). La zone initialement de type (N), devient chargée positivement et celle initialement de type (P) devient chargée négativement. Un champ électrique induit est créé entre les ions positifs du matériau de type (N) et les ions négatifs de la zone de type (P) dans un espace de largeur (W) appelé « zone de charge d'espace » ou « zone de déplétion » car le champ repousse les électrons dans la zone (N) et les trous vers la zone (P). A l'équilibre on obtient une différence de potentiel de diffusion V_D [11]:

$$V_D = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_A \cdot N_D}{n_i^2}\right) \quad (1.1)$$

k : constante de Boltzmann.

T : Température.

N_A : densité d'état des accepteurs

N_D : densité d'état des donneurs

n_i : densité d'état intrinsèque.

q : charge de l'électron.

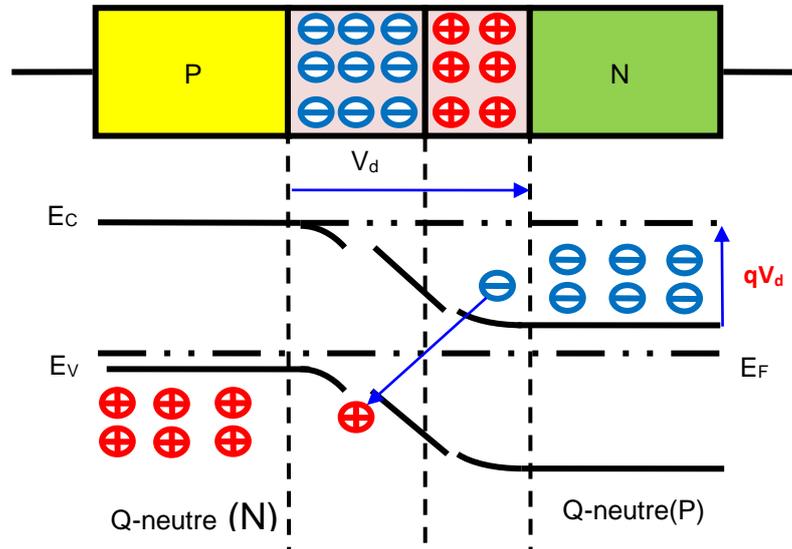


Figure 1.2 : Représentation schématique d'une jonction P-N [12].

On obtient une diode en ajoutant des contacts métalliques sur les zones N et P. La probabilité de collecte est maximale dans la zone de déplétion où les paires électron-trous sont séparées efficacement grâce au champ électrique. En dehors de la zone de charge d'espace, les mécanismes de diffusion et de transport permettent aux porteurs générés dans les zones quasi-neutres d'atteindre la zone de déplétion. Ceux dont la longueur est inférieure à leur longueur de diffusion ne pourront pas être collectés.

1.3.3 Caractéristique J-V dans le cas idéal

Dans l'obscurité, une cellule solaire ne produit pas de courant, sa densité de courant totale est similaire à celle d'une diode décrite dans la relation suivante :

$$J(V) = J_0 \cdot (e^{qV/nkT} - 1) \quad (1.2)$$

J : densité de courant qui traverse la diode.

V : différence de potentiel appliqué.

n : facteur d'idéalité typiquement mesuré à partir de la pente de J-V. Sa valeur indique le type de recombinaison dominant. Pour le cas d'une cellule idéale sa valeur est très proche de 1.

J_0 : densité de courant d'obscurité ou courant de saturation donné par la relation suivante.

$$J_0 = J_{00} \cdot (e^{-E_a/n.k.T}) \quad (1.3)$$

J_{00} : appelé densité de courant de référence [13].

E_a : énergie d'activation qui représente l'énergie du mécanisme dominant de recombinaison.

Sous ensoleillement, un photo-courant dont la valeur est relative au flux de lumière incident apparaît aux bornes de la cellule. De ce fait l'expression de la caractéristique J-V doit être modifiée en introduisant un terme qui représente le photo-courant généré et devient [14] :

$$J(V) = J_{ph} - J_0 \cdot (e^{q.V/n.k.T} - 1) \quad (1.4)$$

Les performances d'une cellule solaire sont évaluées à travers quatre paramètres éclectiques.

J_{cc} : densité de courant court-circuit.

V_{co} : tension de circuit ouvert.

FF : facteur de forme.

η : rendement de conversion.

1.3.4 Caractéristique J-V dans le cas réel

Dans le cas réel, l'effet des pertes présentes dans la cellule est représenté par les résistances parasites série et parallèle qui doivent apparaître dans l'expression de J-V [15] :

$$J(V) = J_{ph} - J_0 \cdot \left(e^{q \cdot (V - J \cdot R_s) / n \cdot k \cdot T} - 1 \right) - \frac{V - J \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (1.5)$$

Le modèle électrique le plus simple d'une cellule solaire est représenté dans la Figure 1.3

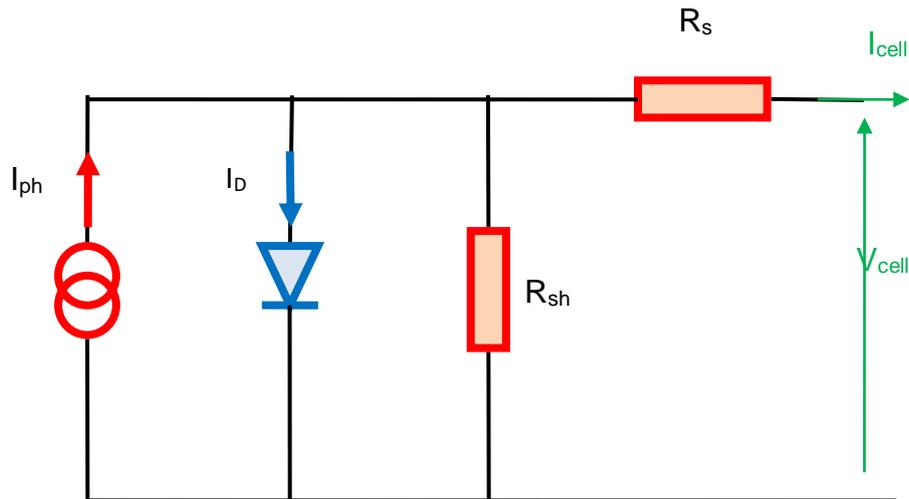


Figure 1.3 : Schéma équivalent d'une cellule solaire à une diode.

En général, les résistances parasites contribuent à réduire le facteur de forme comme nous l'avons mentionné un peu plus bas.

1.3.5 Densité de Courant court-circuit

N'est autre que la densité de courant qui traverse la cellule solaire lorsqu'elle est court-circuitée (tension nulle ($V=0$)). Sa valeur par définition est : $J_{cc} = J_{ph}(0)$. Plusieurs facteurs influent sur la valeur de la densité court-circuit, notamment l'intensité de la lumière, les propriétés optiques, la profondeur de la jonction p-n et la probabilité de collection [16]. Son expression est donnée ci-dessous :

$$J_{cc} = q \cdot \int F(\lambda) \cdot EQE(\lambda) d\lambda \quad (1.6)$$

$F(\lambda)$ représente le flux lumineux incident et $EQE(\lambda)$ est le rendement quantique externe.

1.3.6 Tension de circuit ouvert

Considéré comme facteur important d'une cellule solaire, V_{co} représente la tension maximum aux bornes de la cellule lorsque la densité de courant est nulle. Elle peut être exprimée par [17] :

$$V_{co} = \frac{n \cdot k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right) \quad (1.7)$$

Ou sous la forme :

$$V_{co} = \frac{E_a}{q} - \frac{n.k.T}{q} \cdot \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{ph}} + 1\right) \quad (1.8)$$

La tension circuit ouvert est influencée par la variation du gap du semi-conducteur du taux de recombinaison et de la température.

1.3.7 Facteur de forme

La densité de puissance P est définie par le produit de la densité de courant et de la tension aux bornes de la cellule.

Le facteur de forme FF est défini comme étant le rapport de la puissance maximale $J_M \cdot V_M$ qui représente le produit de la densité de courant maximum et de la tension maximum relatifs au point de fonctionnement ayant le maximum de puissance P_{max} , sur le produit $J_{cc} \cdot V_{co}$.

$$FF = \frac{J_M \cdot V_M}{J_{cc} \cdot V_{co}} \quad (1.9)$$

Le facteur de forme permet de qualifier la qualité de la cellule. Sa valeur est très proche de 1 dans le cas idéal. Plus le taux de pertes augmente plus sa valeur diminue. On peut considérer le FF comme une mesure d'évaluation des pertes dans une cellule solaire. Dans le cas idéal nous pouvons exprimer le facteur de forme en fonction de V_{co} uniquement par l'approximation suivante [18] :

$$FF = \frac{v_{co} - \ln(v_{co} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \quad (1.10)$$

$$\text{avec : } v_{co} = \frac{V_{co}}{k.T}$$

Dans le cas d'une cellule réelle le FF sera affecté par la présence des résistances R_s et R_{sh} (définies ci-dessous) [18] et sera exprimé comme suit :

$$FF_r = FF \cdot (1 - r_s) \quad \text{Avec : } r_s = R_s \cdot J_{cc} / V_{co} \quad \text{et}$$

$$FF_r = FF \cdot \left(1 - \frac{1}{r_{sh}}\right) \quad \text{Avec : } r_{sh} = R_{sh} \cdot J_{cc} / V_{co}$$

FF_r : facteur de forme dans le cas réel.

FF : facteur de forme dans le cas idéal.

R_s : résistance série.

R_{sh} : résistance parallèle.

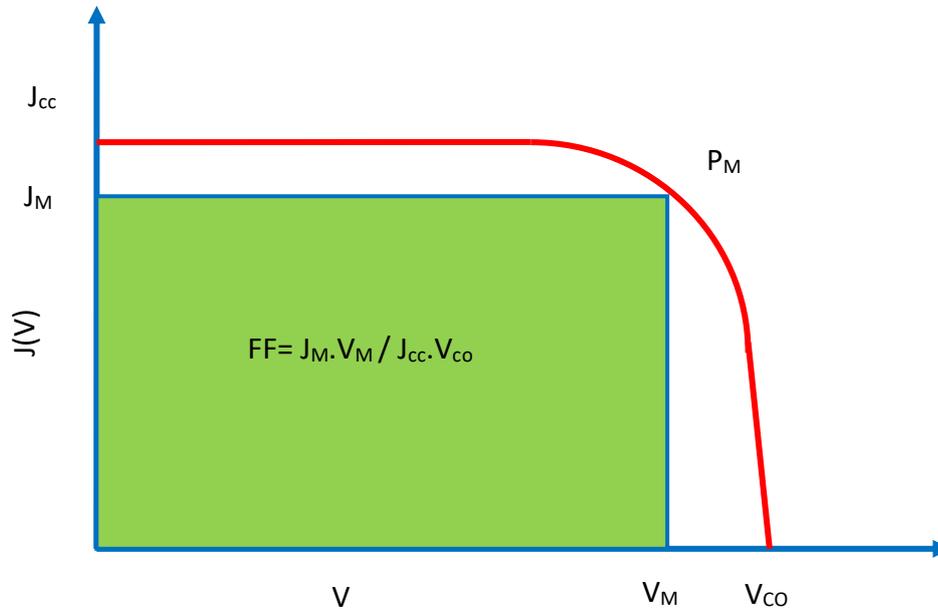


Figure 1.4 : Caractéristique $J(V)$ d'une la cellule solaire.

1.3.8 Rendement de conversion

Est considéré comme le paramètre le plus important, car il permet d'évaluer et de comparer les performances des cellules solaires. Il est défini par le rapport entre la puissance électrique maximale générée par la cellule et la puissance de la lumière incidente :

$$\eta = \frac{J_{cc} \cdot V_{co} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (1.11)$$

Le rendement de conversion dépend fortement de l'intensité du spectre incident et de la température de fonctionnement. Les mesures terrestres sont effectuées sous le spectre AM1.5G à 25° C.

1.3.9 Efficacité quantique et réponse spectrale

Le rendement quantique d'une cellule solaire est défini comme le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe produit par un photon incident ayant une longueur d'onde donnée. On distingue : Le rendement quantique externe (EQE) défini comme le nombre moyen de paires électron-trou collectés pour chaque photon incident. Cette propriété varie en fonction de la longueur d'onde des photons entrants et donc elle est mesurée à l'aide d'une lumière monochromatique.

Le rendement quantique interne (IQE) représente la fraction des paires électron-trou générée qui est collectée au niveau des contacts.

La relation entre EQE et IQE est donnée en fonction de la longueur d'onde λ par l'équation suivante :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1-R(\lambda)} \quad (1.12)$$

$R(\lambda)$: Coefficient de réflexion.

Si le rendement quantique interne est connu, la densité de courant photo-générée est donnée par :

$$J_{ph} = q \int_{(\lambda)} F(\lambda) \cdot (1 - R(\lambda)) \cdot IQE(\lambda) \cdot d\lambda \quad (1.13)$$

$F(\lambda)$: flux de photons incident.

L'intégration est réalisée sur toute la plage de longueur d'onde de la lumière absorbée par la cellule solaire. Les valeurs de l'efficacité quantique internes et externes sont mesurées pour évaluer les propriétés optiques de la cellule.

La réponse spectrale est définie comme le rapport du photo-courant généré par une cellule solaire sous un éclairage monochromatique à une longueur d'onde donnée sur la valeur de l'irradiance spectrale à la même longueur d'onde. La réponse spectrale peut être exprimée en fonction de l'efficacité quantique par la relation [19] :

$$SR(\lambda) = \frac{q \cdot \lambda}{h \cdot c} QE(\lambda) \quad (1.14)$$

La réponse spectrale peut être interne ou externe, selon la valeur qui est utilisée pour le rendement quantique.

1.4 Mécanismes de pertes dans une cellule solaire

1.4.1 Résistance série

La résistance série provient du dopage insuffisant dans les régions quasi-neutres (Émetteur et base) et de la résistivité des contacts métalliques de la surface avant et arrière ainsi que celle des bornes et des connexions lorsqu'ils sont traversés par un courant. La résistance série a pour effet de diminuer la densité de courant

court-circuit sans affecter la tension de circuit ouvert. Une valeur de $R_s < 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ indique que la cellule est de bonne qualité [20].

1.4.2 Résistance shunt

Principalement causée par les courants de fuite en raison de défauts de fabrication au niveau de la jonction ainsi que par les impuretés qui provoquent un court-circuit partiel en particulier près des bords de la cellule. Une cellule de bonne qualité est caractérisée par une valeur très grande de $R_{sh} > 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ afin d'éviter la réduction de la valeur de V_{co} .

L'effet des résistances parallèle et série influence considérablement le facteur de forme et par conséquent la puissance de conversion maximale. Toutefois d'autres paramètres doivent être pris en considération comme l'intensité de la lumière incidente et la température qui affectent le rendement de la cellule.

1.4.3 Pertes optiques

Par réflexion : Le verre qui se trouve habituellement sur les modules réfléchit la lumière. Ces pertes de réflexion peuvent être minimisées en utilisant un verre antireflet.

Ombrage : pertes causées par l'ombrage du au contact métallique qui se trouve sur le dessus de la cellule.

Absorption de la couche fenêtre : la couche de TCO (d'oxyde conducteur transparent), n'est pas complètement transparente, mais absorbe la lumière.

Transmission : il s'agit des photons ayant une énergie inférieure à la bande interdite de l'absorbeur.

1.4.4 Pertes par recombinaison

La recombinaison est considérée comme l'effet inverse de la génération et provoque donc une perte d'énergie. Cet effet réduit considérablement J_{cc} et a aussi un effet important sur la tension V_{co} .

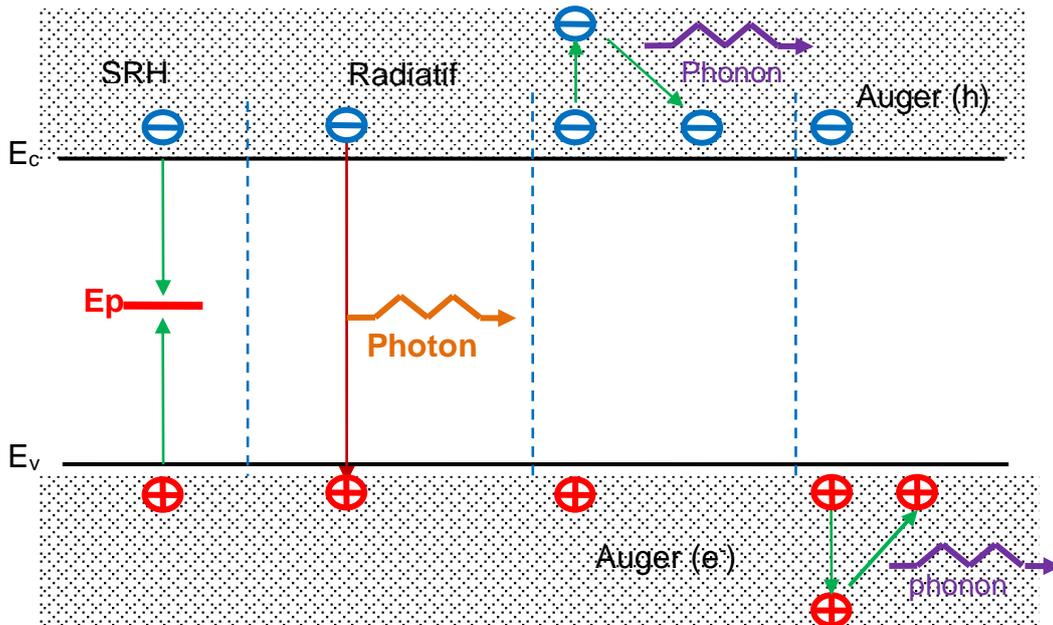


Figure 1.5 : Représentation des différents mécanismes de recombinaison [21].

Les mécanismes de recombinaison sont détaillés dans la référence [22]. Dans ce paragraphe, nous allons décrire brièvement les processus de recombinaison les plus fréquemment rencontrés dans l'application pratique des cellules solaires Figure 1.5.

Le taux de recombinaisons radiatives bande-à-bande qui correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence, avec émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau est donné par l'expression :

$$U_{rad} = B \cdot (np - n_i^2) \quad (1.15)$$

B : coefficient qui dépend du matériau.

n_i : densité intrinsèque de porteurs.

Le taux de recombinaison Auger où l'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence peut être transféré à une troisième particule libre, électron ou trou est donné par :

$$U_{Auger} = (C_{p0} \cdot p + C_{n0} \cdot n) \cdot (np - n_i^2) \quad (1.16)$$

C_{n0} et C_{p0} : Coefficients de Auger des électrons et des trous respectivement.

Le taux de recombinaison lié à un niveau d'énergie E_t due à une concentration de défauts N_t est appelé recombinaison Shockley- Read- Hall où un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence .Son expression est donné par [22] :

$$U_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} \quad (1.17)$$

avec : $n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B \cdot T}\right)$ et $p_1 = p \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B \cdot T}\right)$

τ_n, τ_p : durées de vie des électrons et des trous.

E_i : Niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque.

E_t : Niveau d'énergie piège.

Le taux de recombinaison de surface est un paramètre important qui affecte le courant d'obscurité et l'efficacité quantique des cellules solaires de même que la densité de défauts et le joints de grains qui contribuent à créer des niveaux d'énergies dans la bande interdite.

1.5 Calcul du photo-courant

On considère une cellule solaire constituée d'une jonction P-N dont les dimensions sont représentées dans le schéma simplifié de la Figure 1.6.

Le taux de génération des paires électron-trou à une distance x de la surface est donné par la relation suivante :

$$G(x, \lambda) = \alpha(\lambda) \cdot F(\alpha) \cdot \{1 - R(\lambda)\} \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \quad (1.18)$$

Les équations de continuité des trous dans le semi-conducteur de type-N :

$$G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} - \frac{1}{q} \cdot \frac{dJ_p}{dx} = 0 \quad (1.19)$$

Et des électrons dans le semi-conducteur de type-P :

$$G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} + \frac{1}{q} \cdot \frac{dJ_n}{dx} = 0 \quad (1.20)$$

J_n, J_p, G_n, G_p : sont les densités de courant et les taux de génération des électrons et des trous respectifs.

n_p, p_n : densités des porteurs minoritaires générées par la lumière.

n_{p0}, p_{n0} : densités des porteurs minoritaires à l'équilibre thermodynamique.

Les équations de transport nous conduisent aux expressions des densités de courant des électrons et des trous [23] :

$$\vec{J}_n = q \cdot \mu_n \cdot n_p \cdot \vec{\xi} + q \cdot D_n \cdot \frac{dn_p}{dx} \quad (1.21)$$

$$\vec{J}_p = q \cdot \mu_p \cdot p_n \cdot \vec{\xi} - q \cdot D_p \cdot \frac{dp_n}{dx} \quad (1.22)$$

$\vec{\xi}$: représente le champ électrique.

μ_n, μ_p, D_n, D_p : mobilités et coefficients de diffusion des électrons et des trous.

La combinaison des équations précédentes permet de trouver l'équation suivante concernant la région de l'émetteur de type-N :

$$D_p \cdot \frac{d^2 p_n}{dx^2} + \alpha \cdot F \cdot (1 - R) - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0 \quad (1.23)$$

Dont la solution est :

$$p_n - p_{n0} = A \cosh\left(\frac{x}{L_p}\right) + B \cdot \sinh\left(\frac{x}{L_p}\right) - \frac{\alpha \cdot F \cdot (1 - R) \cdot \tau_p}{\alpha^2 \cdot L_p^2 - 1} \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (1.24)$$

A et B sont des constantes

En considérant les conditions limites suivantes :

- des recombinaisons ce produisent à la surface de la cellule à une vitesse

$$S_p : D_p \cdot \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_p \cdot (p_n - p_{n0}) \text{ en } x=0.$$

- La densité de porteurs en excès est petite à la limite de la jonction :

$$p_n - p_{n0} \approx 0 \quad \text{en} \quad x=x_j$$

L'équation de la densité de courant des trous dans la région quasi-neutre de type-n devient :

$$J_p = \left(\frac{qF(1-R)\alpha_1 L_p}{\alpha_1^2 L_p^2 - 1} \right) \exp(-\alpha_1(x_j + w_1) - \alpha_2 w_2) \cdot \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha_1 L_p \right) \exp(-\alpha_1 x_j) \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \cosh \frac{x_j}{L_p} + \sinh \frac{x_j}{L_p} \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x_j}{L_n} + \cosh \frac{x_j}{L_n}} \alpha_1 L_p \exp(-\alpha_1 x_j) \right] \quad (1.25)$$

De la même manière, on arrive à l'équation qui décrit les phénomènes qui se passent dans la région de la base comme étant :

$$D_n \cdot \frac{d^2 n}{dx^2} + \alpha \cdot F \cdot (1 - R) - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} = 0 \quad (1.26)$$

En considérant que des recombinaisons prennent place à la surface arrière de la cellule à vitesse S_n on a :

$$-D_n \cdot \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx} = S_n \cdot (n_p - n_{p0}) \text{ à } x = x_j + W. \quad (1.27)$$

Et qu'au bord de la zone de déplétion, la densité des porteurs minoritaires en excès est nulle :

$$n_p - n_{p0} \approx 0 \text{ à } x = x_j + W.$$

On obtient l'expression de la densité des électrons dans la région quasi-neutre de la base de type-p comme étant :

$$J_n = \left(\frac{qF(1-R)\alpha_2 L_n}{\alpha_2^2 L_n^2 - 1} \right) \exp(-\alpha_1(x_j + w_1) - \alpha_2 w_2) \cdot \left[\alpha_1 L_n - \frac{\frac{S_n L_n}{D_n} \cosh \frac{H'}{L_n} \exp(-\alpha_2 H') + \sinh \frac{H'}{L_n} + \alpha_2 L_n \exp(-\alpha_2 H')}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \frac{H'}{L_n} + \cosh \frac{H'}{L_n}} \right] \quad (1.28)$$

α_1, α_2 : coefficients d'absorption de l'absorbeur et de la couche tampon.

H', x_j : largeurs des zones quasi-neutres de type p et n respectivement

Dans la zone de charge d'espace le courant est calculé à partir de l'équation de continuité :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{q} \cdot \frac{dJ_w}{dx} + G - Rec \quad (1.29)$$

Rec : taux de recombinaison.

À l'état stationnaire on arrive à l'expression du courant :

$$J_w = qF(1-R) \exp(-\alpha_1 x_j) [(1 - \exp(-\alpha_1 w_1)) + \exp(-\alpha_1 w_1) \cdot (1 - \exp(-\alpha_2 w_2))] \quad (1.30)$$

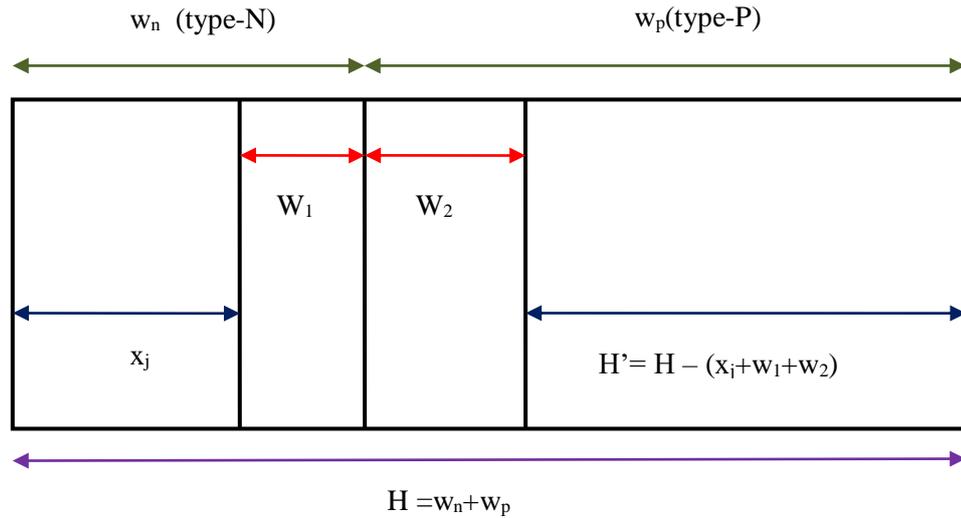


Figure 1.6 : Représentation schématique des différentes régions de génération du photo-courant J_{ph} .

$$\text{Avec : } w = w_1 + w_2 \quad (1.31)$$

$$w_1 = \left(\frac{2\varepsilon}{q} \cdot V_d \cdot \left(\frac{N_a}{N_d \cdot (N_a + N_d)} \right) \right)^{1/2} \quad (1.32)$$

$$w_2 = \left(\frac{2\varepsilon}{q} \cdot V_d \cdot \left(\frac{N_d}{N_a \cdot (N_a + N_d)} \right) \right)^{1/2} \quad (1.33)$$

w_1 et w_2 représentent les largeurs qui constituent la zone de charge d'espace dans les régions N et P respectivement. w représente la largeur totale de ZCE.

La densité de courant court-circuit est calculée par l'intégral de la somme des trois courant précédent sur toute la plage de longueur d'onde du spectre incident [11] :

$$J_{cc} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} (J_n(\lambda) + J_p(\lambda) + J_w(\lambda)) \cdot d\lambda \quad (1.34)$$

λ_{min} : représente la longueur d'onde minimum d'une valeur de $0.3 \mu\text{m}$ concernant le spectre solaire.

λ_{max} : longueur d'onde qui correspond au gap du semi-conducteur.

1.6 Historique de la technologie photovoltaïque

D'après la classification de M. A. Green [24] basée sur la nature des matériaux, le rendement de conversion maximum atteint et sur le coût, trois catégories de cellules solaires se distinguent :

1.6.1 Cellules de première génération

Les cellules de première génération sont les plus dominantes sur le marché photovoltaïque et fabriquées à grande échelle. Cette technologie est apparue au début des années 50 et a connu un développement rapide. Il s'agit des cellules à base de silicium cristallin dont le rendement avoisine la limite théorique de Shockley Keisser de 33.2% [25]. Le rendement record de 25% concernant une cellule de silicium a été atteint en 1998 [26]. Cependant, les modules photovoltaïques à base de Si multi cristallin sont moins rentables. Les recherches actuelles portent sur le moyen d'améliorer leur rendement.

Cette génération de cellules s'est imposée à la tête du marché mondial malgré le gap indirect du silicium et son manque d'adaptation au maximum du spectre solaire [26].

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène. On le trouve sous une forme oxydée. Il doit donc subir des procédés lourds et coûteux afin d'en éliminer les impuretés. Il est ensuite fondu et recristallisé sous forme de lingots (wafers). Les cellules sont réalisées sur des plaques directement découpées dans le lingot.

1.6.2 Cellules de deuxième génération

Les cellules de deuxième génération sont moins chères que celles de la première. Cette catégorie regroupe les filières de cellules en couches minces dont les premiers essais remontent au milieu du XXème siècle. Malheureusement, les faibles connaissances technologiques de l'époque ont freiné leur développement à l'échelle industrielle. De nos jours, les techniques sont adaptées à l'élaboration des dispositifs basés sur ce type de matériaux. Les couches minces utilisées sont : CdTe, CIGSe et le Silicium (amorphe, nano, mono et poly cristallin). Alors que les cellules de silicium ont une épaisseur de quelques centaines de micromètres et sont formées à partir de wafer, les cellules à couches minces sont déposées sur un substrat et ont une épaisseur de seulement quelques μm et ont un grand pouvoir d'absorption à seulement 1 μm d'épaisseur du matériau

absorbeur. Leur coût de fabrication revient moins cher. Cependant, le rendement bien que très intéressant est inférieur à celui des cellules à base de silicium cristallin.

L'idée de réaliser des cellules à base de matériaux II-VI en couches minces a permis d'élaborer des structures de type CdS/Cu₂Te, mais les expériences ont démontré que c'est l'association CdS/CdTe qui possède la plus grande stabilité physico-chimique [27]. Les cellules à base de CdTe les plus efficaces sont élaborées en configuration superstrat [28]. Les problèmes majeurs des cellules solaires à base de CdTe sont la rareté du tellure Te et la toxicité du cadmium Cd. Toutefois leur fort coefficient d'absorption à un gap de 1.5 eV en fait une technologie parfaitement adaptée à la conversion du spectre solaire. Les cellules de CdTe sont les plus répandues sur le marché 6% avec un record de conversion de 22.1% [29].

Les cellules de Cu(InGa)Se₂ représentent 2% du marché, le record de conversion est de 22.6% [30] considéré comme le plus proche de celui des cellules de silicium cristallin. Cependant le rendement du module est plus faible.

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premiers dépôts de CdS sur des cristaux massifs de CuInSe-p furent réalisés puis les structures en couches minces suivirent à partir de 1976. Très rapidement les rendements devinrent honorables, autour de 10%.

Au cours des années 80 deux principales méthodes de dépôt sont développées pour l'obtention des cristaux de CIGSe : Co-évaporation- dépôt de précurseurs métalliques suivi d'une phase de sélénisation). Plusieurs progrès ont fait évoluer le CIS vers la structure actuelle de Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂. Cependant ce dernier a subi de multiples évolutions pour donner naissance à d'autres alliages tels que le Cu(In_{1-x}Al_x)Se₂ et le CuIn(Se_{1-x}S_x)₂.

Les travaux de recherches visent à améliorer le rendement des modules de CIGSe et de remplacer le CdS employé comme couche tampon dans les cellules par d'autres matériaux non-toxiques. La fabrication à grande échelle doit prendre en considération un facteur très important qui est la rareté de l'indium [31]. Le remplacement de cet élément est devenu inévitable d'où l'émergence d'une

nouvelle filière à base de matériaux kesterite $\text{Cu}_2(\text{ZnSn})(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) où l'indium et le gallium sont remplacés par des éléments abondants, le zinc et l'étain. La cellule record de CZTSSe a atteint un rendement de 12.6% [32].

Les cellules à base de silicium amorphe (a-Si) et microcristallin (μ -Si) sont apparues au milieu des années 70, ces dernières sont obtenues par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [33]. L'inconvénient des cellules à base de silicium amorphe c'est l'effet métastable « steabler-wronsky » qui réduit les performances électriques sous illumination. Ce phénomène est éliminé par simple recuit. Les cellules à base de silicium occupent la seconde position sur le marché 5% avec un rendement record de 13.4% [24].

1.6.3 Cellules de troisième génération

On y trouve les cellules organiques ainsi que les cellules en couche mince à base de pigments photosensibles qui présentent le désavantage d'utiliser des matériaux rares, les cellules à base de nanoparticules CdS et CdSe où revient l'inconvénient de la toxicité du Cd. Ce type de cellules présentent quelques désavantages supplémentaires qui sont pour certaines, le coût et pour d'autres le problème de fragilité, de stabilité et de durée de vie. Cependant, le faible coût des matériaux utilisés et les techniques simples de conception (roll to roll, ink-jet/screen printing, spin coating....) en font des technologies très attractives.

- Les cellules à pigment photosensibles (DSSC) : (Dye sensitive solar cell) ou cellule à colorant Gratzel ainsi nommée en hommage à son inventeur. Le dispositif qui s'inspire de la photosynthèse des plantes. Une grande variété de composés et matériaux sont disponibles pour réaliser ce type de cellule, mais quelques-uns seulement possèdent les propriétés adéquates.
- Les cellules photovoltaïques organiques (OPV) : l'émergence de ce type de cellule a été possible après l'apparition des polymères semi-conducteurs au début des années 2000. La couche active des cellules est constituée d'un mélange de molécules organiques donneuses et acceptrices d'électrons. Les transitions se font entre les orbitaux HOMO et LUMO, les charges sont collectées aux niveaux des électrodes.
- Les cellules à puits quantiques (QWSC) et à boîtes quantiques (QDSC) : dernièrement, de nouvelles innovations basées sur des mécanismes

quantiques ont été introduites dans les structures des cellules tandem épitaxiées dans lesquelles sont alternées plusieurs couches minces de différents gap, afin d'en améliorer le rendement. Ainsi, des multi-jonctions sont réalisées en introduisant de nombreux puits quantiques qui créent des gaps multiples dans les cellules (quantum wells solar cell).

- Les cellules à boîtes quantiques (QDSC) utilisent des nano cristaux de chalcogénures qui grâce à leur dimensions réduites acquièrent des propriétés très intéressantes.

A ce jour le plus haut rendement est de 46% [34] obtenu avec une cellule multi-jonction à base de matériaux III-V qui présentent le plus haut rendement. C'est pour cette raison qu'ils sont le plus souvent destinés aux applications spatiales. Leur coût de production est très élevé.

1. 7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons parlé brièvement des différentes sources d'énergie renouvelables apparues ces dernières années, et en particulier la technologie photovoltaïque. La physique et le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à couches minces ont été expliqués. Les paramètres optoélectroniques et leur rôle dans la détermination de la qualité d'une cellule solaire ont été défini. Et à la fin du chapitre, un bref historique retraçant l'évolution de la technologie photovoltaïque a été présenté.

CHAPITRE 2

CELLULE SOLAIRE A BASE DE $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

2.1. Introduction

Les cellules solaires à couches absorbantes de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) polycristallin représentent une bonne alternative aux cellules à base de Silicium cristallin, qui occupent actuellement la majeure partie du marché photovoltaïque mondial. Contrairement au silicium, le CIGSe est un matériau semi-conducteur à gap direct, ce qui implique qu'une épaisseur de quelques μm s seulement suffisent à absorber la majeure partie de la lumière incidente (le coefficient d'absorption du CIGSe est de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) [35].

Le CIGSe possède d'excellentes caractéristiques électriques et optiques qui peuvent donner de très bons rendements. La teneur en gallium dans le composant $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ permet de faire varier la largeur de la bande interdite entre celle du CuInSe_2 et celle du CuGaSe_2 . Cependant, l'élargissement du gap E_g au-delà d'une certaine valeur ne fait pas nécessairement augmenter le rendement, à cause du désordre obtenu suite à l'introduction du gallium, ce qui engendre des défauts dans la structure de CIGSe qui réduisent le rendement. Le dispositif conventionnel d'une cellule solaire à couches minces basé sur le matériau absorbeur CIGSe est décrit et représenté dans la section suivante.

2.2. Structure d'une cellule à base de CIGSe

Une cellule à base du matériau absorbeur CIGSe est constituée de plusieurs couches minces empilées sur un substrat de verre soda calcique SLG (soda lime glass) le plus souvent comme nous le montre le schéma représenté sur la Figure 2. 1. Une couche métallique de molybdène d'environ 300 à 1000 nm, représente le contact arrière déposé par pulvérisation cathodique sur le substrat. Ce dernier a pour rôle de collecter les porteurs générés. Vient directement, au-dessus, la

couche absorbante de type-P qui constitue la partie importante de l'hétérojonction P-N. Son épaisseur varie entre 1 et 3 μm [35]. Différentes méthodes de dépôt concernant la couche absorbante de CIGSe ont été rapportées dans la littérature [35].

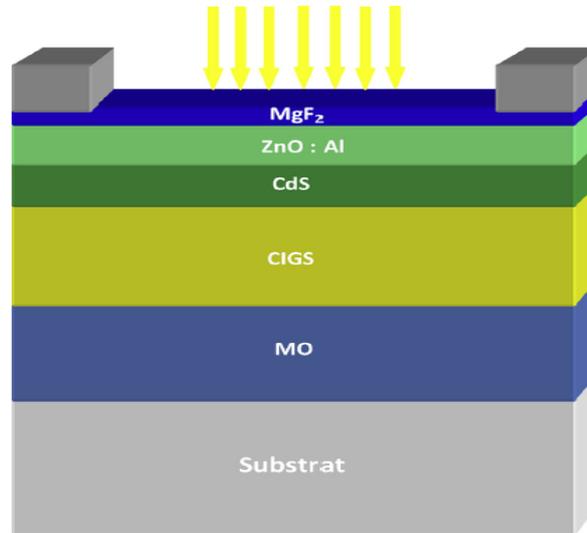


Figure 2.1 : Représentation schématique d'une structure à base de CIGSe [36].

On ajoute ensuite une couche tampon de type-N qui représente l'autre partie de l'hétérojonction. Son nom indique qu'elle joue un rôle de protection physique de la couche absorbante durant le processus de déposition des couches suivantes par pulvérisation cathodique, (TCO) en l'occurrence.

Les records de rendements ont été obtenus en utilisant le sulfure de cadmium (CdS) comme couche tampon [37]. Cependant, à cause de la toxicité du cadmium, le développement d'autres couches tampon alternatives telles que : $\text{Zn(O,S)} - (\text{Zn,Mg})\text{O} - \text{In}_2(\text{S,Se})_3$ a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [38].

La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre (window layer) d'oxyde conducteur transparent (TCO), généralement ZnO:Al (oxyde de zinc dopé d'aluminium) ou ITO (oxyde d'indium et d'étain) déposés par pulvérisation cathodique. La couche de TCO constitue le contact avant de la cellule tout en étant transparent au rayonnement solaire. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 à 500 nm. Enfin une grille métallique déposée par évaporation, composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium est déposée au-dessus de la couche fenêtre afin de collecter les charges photo générées par la cellule. Le nickel sert à empêcher l'oxydation de l'aluminium.

2.3. Propriétés du CIGSe

Les propriétés du matériau absorbeur CIGSe ont une grande influence sur les paramètres optiques et électroniques de la cellule photovoltaïque. C'est pour cette raison qu'une bonne compréhension de ces propriétés est très importante afin de pouvoir optimiser les paramètres d'une cellule à base de CIGSe, qui nous conduira à de meilleures performances.

2.3.1 Structure cristalline

Le $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ dont la base est le CuInSe_2 (CISe) est un alliage semi-conducteur quaternaire de la famille I-III-VI₂, possède une structure chalcopyrite tétragonale (Figure 2.2) qui peut être décrite comme l'empilement de deux structure zinc blende où les anions de sélénium (Se) du groupe (VI) occupent les sites tétraédriques, tandis que les autres sont occupés par les cations de cuivre du groupe (I) et d'indium du groupe (III) . Le rapport de maille a/c diffère légèrement de 2 par suite de la distorsion tétraédrique due à la différence des énergies de liaisons (Cu-Se) et (In-Se) [39]. En ce qui concerne la structure du CIGSe, les atomes de Gallium partagent une partie des sites occupés par l'indium dans des proportions qui dépendent de la concentration de gallium dans l'alliage. Le CuInGaSe_2 peut être défini comme étant une solution solide de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 .

2.3.2 Orientation cristalline

Les nombreuses études concernant la structure des films minces du matériau absorbeur CIGSe ont démontré que l'orientation cristalline de ce dernier dépend fortement des conditions d'élaboration et des propriétés du substrat.

Les résultats de la diffraction par rayons X (DRX) montrent que la plupart des plans parallèles sont (112) et (220/204) et dans une moindre mesure (116/321) pour une concentration de gallium de 0.3 [40]. Les plans (220) et (204) ainsi que (116) et (321) sont indiscernables en diffraction DRX.

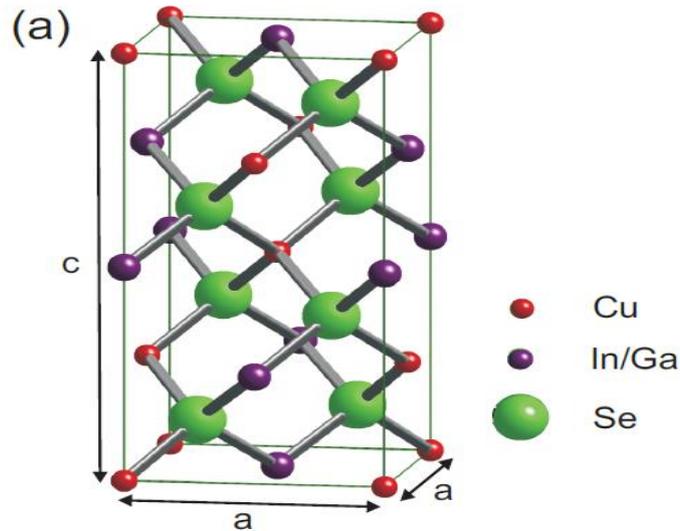


Figure 2.2 : Structure cristalline du CIGSe [41].

Plusieurs auteurs ont démontré que l'orientation (220/204) est celle qui permet de réaliser les meilleures performances [42]. Cela est expliqué par le fait que les atomes de cadmium diffusent mieux dans le CIGSe lors du dépôt de la couche de CdS générant une couche d'inversion dans le CIGSe qui permet d'améliorer la qualité de la cellule [43]. D'autres rapportent que cette orientation permet de diminuer la densité de défauts au niveau de l'interface entre la couche tampon de CdS et la couche absorbante de CIGSe .

2.3.3 L'énergie de la bande interdite du CIGSe

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le matériau quaternaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ peut être considéré comme la combinaison entre les matériaux ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 appelée solution solide. La concentration de gallium dans le composant est représentée par la quantité : $x = [\text{Ga}] / ([\text{Ga}] + [\text{In}])$, qui détermine le taux de gallium qui remplace l'indium dans la structure de l'alliage. La largeur de la bande interdite (E_g) du CIGSe varie en fonction de celle du taux de gallium qui permet d'ajuster le gap entre celui du CuInSe_2 qui est de 1.02 eV et celui du CuGaSe_2 qui vaut 1.68 eV.

L'expression du gap du CIGSe en fonction de la concentration [44] est donnée par :

$$E_g(x) = (1 - x) \cdot E_g(\text{CIS}) + x \cdot E_g(\text{CIGSe}) - b \cdot x \cdot (1 - x) \quad (2.1)$$

b : représente le coefficient optique de Bowing qui est compris entre 0.11 et 0.24 en ce qui concerne le CIGSe [45].

L'introduction du gallium dans l'alliage du CIGSe affecte essentiellement le niveau d'énergie de la bande de conduction (BC) [46]. La variation du gap de la bande interdite peut également être réalisée en introduisant d'autres éléments que le gallium par exemple, le soufre peut être ajouté au sélénium afin de réaliser un mélange d'anions qui fait varier le gap entre celui du CuInGaSe_2 et celui du CuInGaS_2 .

Concernant les cellules CIGSe, le meilleur rendement de conversion, associées à des valeurs optimales de tension et de courant, est obtenu à un gap de 1.25 eV pour une concentration de 0.30 de gallium [47].

2.3.4. Gradient de gap dans le CIGSe

L'une des méthodes utilisées pour améliorer le rendement des cellules solaires à couches minces basées sur le CIGSe est d'introduire un gradient de concentration de gallium dans ce dernier. Par conséquent, il apparaît une variation spatiale de l'énergie du gap le long de l'épaisseur de l'absorbeur. Le gradient de gap est apparu accidentellement durant le procédé de la Co-évaporation en trois étapes. Puis est devenu par la suite un moyen expérimental d'augmenter le rendement, après avoir constaté les améliorations qu'il engendrait [48]. La variation spatiale de l'énergie de la bande interdite en fonction de la profondeur du matériau a trois principaux effets sur les électrons photo générés :

- La diminution de la probabilité de recombinaison.
- L'apparition d'une force induite F_a qui agit sur les électrons. Cette dernière est proportionnelle au champ qu'on nomme champ quasi-électrique [49] donné par l'expression :

$$\xi_a = \frac{1}{q} \cdot \frac{d\Delta E_g}{dx} \quad (2.2)$$

ΔE_g : la variation linéaire de l'énergie de gap sur la même distance Δx .

- L'augmentation de la longueur de diffusion des électrons, évaluée par la longueur de diffusion effective exprimée par l'expression [50] :

$$L_{n_{eff}} = \frac{ln}{\sqrt{1 + \left(\frac{\xi_a ln}{2V_T}\right)^2 - \frac{\xi_a ln}{2V_T}}} \quad (2.3)$$

l_n : longueur de diffusion en l'absence de gradient.

V_T : potentiel thermique.

Plusieurs profils de gradient ont été utilisés dans la technologie des cellules de CIGSe. Les plus sollicités sont illustrés dans la Figure 2.3

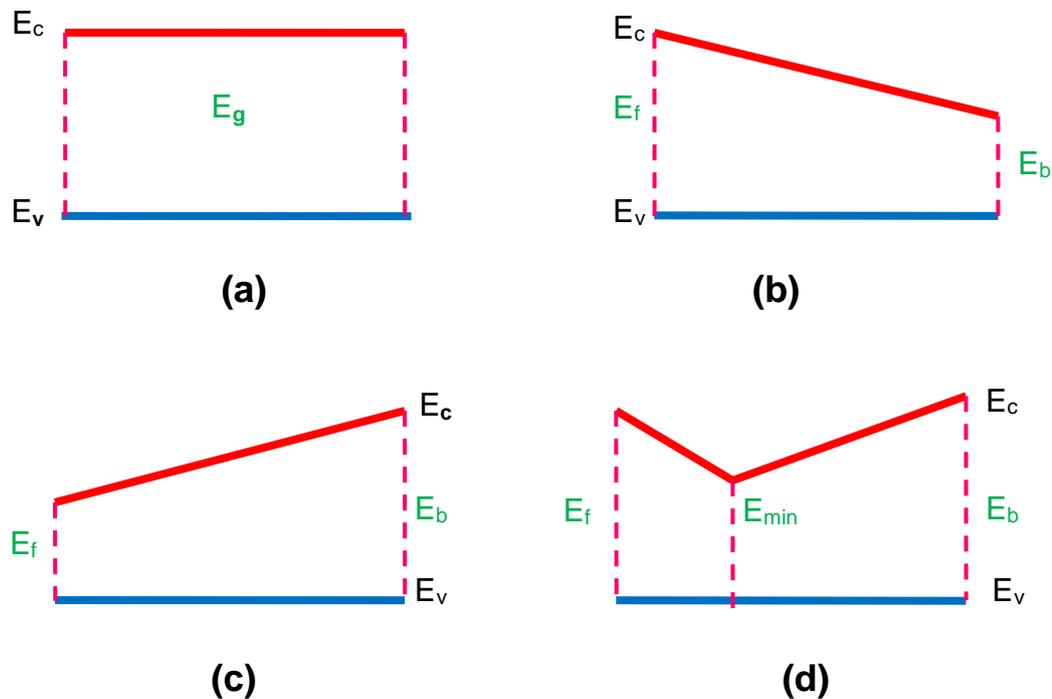


Figure 2.3 : Principaux profils de gradients de gap.

La figure 2.3 (a), représente un profil à gap unique ou aucun gradient n'est introduit dans l'épaisseur du CIGSe.

On parle d'un profil à gradient simple avant (Back grading), lorsque le gap augmente le long de l'épaisseur de la couche absorbante, d'une valeur minimum E_{gmin} à l'interface avant entre le CIGSe et la couche tampon, vers une valeur maximum E_{gmax} au niveau de l'interface arrière entre le CIGSe et la couche de molybdène (Figure 2.3 (c)). L'augmentation du gap en direction du contact arrière permet également de maintenir une bonne conductivité des porteurs majoritaires qui sont les trous et de rejeter en même temps les porteurs minoritaires qui sont les électrons, ce qui conduit à une diminution du taux de recombinaisons à l'interface arrière et contribue à améliorer la densité de courant court-circuit. La force induite par le gradient de gap en direction du contact arrière contribue à projeter les électrons vers la ZCE et augmenter leur probabilité d'être collectés.

Le profil de gap à Gradient arrière simple (front grading) est illustré dans la Figure 2.3 (b). Cette fois ci, le gap augmente dans le sens contraire, c'est-à-dire d'une valeur minimum au niveau de l'interface arrière vers une valeur maximum au niveau de l'interface avant. Ce type de variation de gap permet d'améliorer la tension de circuit ouvert V_{co} en raison de la diminution du taux de recombinaisons. Cependant, on observe une possible réduction de la collecte de porteurs et une diminution du taux d'absorption en raison de l'augmentation du gap [50].

Le double gradient de gap représenté dans la Figure 2.3 (d), n'est autre que la combinaison des deux profils précédents. La valeur minimum du gap à l'intérieur de l'absorbeur appelée « Notch » ainsi que sa position sont déterminantes pour le taux d'absorption et influent directement sur la valeur de J_{cc} , tandis que les valeurs E_{gmin} et E_{gmax} ont plutôt un plus fort impact sur la valeur de V_{co} [51].

La modélisation et l'optimisation des différents profils de gradient de gap ont fait l'objet de plusieurs études. Il a été toutefois démontré qu'un gradient trop prononcé peut agir comme barrière de potentiel et être la cause de recombinaisons supplémentaires non-souhaitées [52].

2.3.5 Les joints de grains

Le matériau CIGSe est un semi-conducteur poly-cristallin qui possède des joints de grains. Il y a donc possibilité d'avoir divers défauts structurels au niveau des interfaces entre ces joints de grains, qui peuvent devenir des sources de recombinaisons. Ces défauts sont, dans la majorité des cas, des lacunes de sélénium chargées positivement qui entraînent des courbures des bandes d'énergie [53] Figure 2.4. Cet effet n'est pas considéré comme étant néfaste car il peut être facilement passivé concernant le CIGSe, par l'apport d'oxygène en exposant le matériau à l'air ou par recuit [53]. Ou par l'apport de sodium naturellement présent dans le substrat de SLG [53]. Le caractère bénin des joints de grains dans le CIGSe est attribué selon certains auteurs à la faible teneur en cuivre Cu.

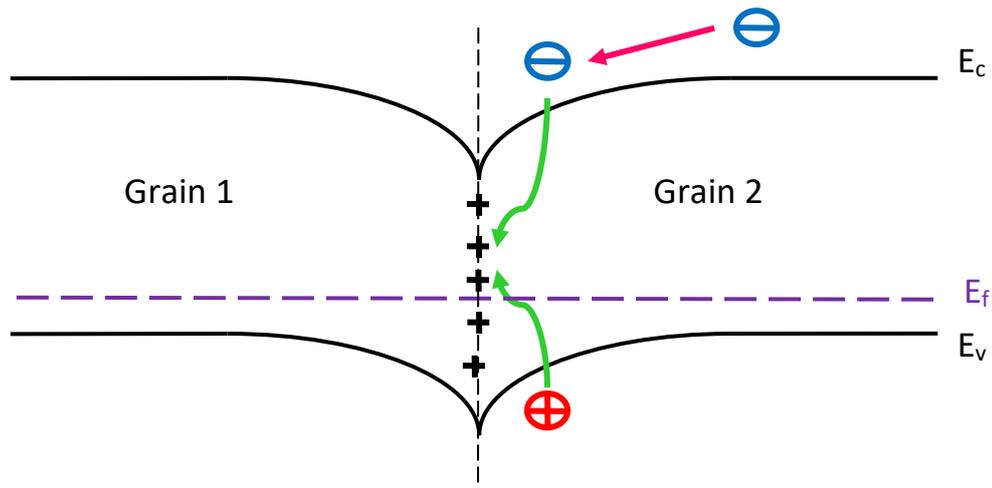


Figure 2.4 : Structure électronique entre les grains g_1 et g_2 .

2.3.6 Dopage

Le CIGSe est utilisé comme couche absorbante de type-P dans les cellules solaires. Ce dopage est dû principalement à :

- Des lacunes d'atomes de cuivre (V_{Cu}) et d'indium (V_{In}).
- Substitution de l'indium par le cuivre (Cu_{In}).

Cependant ce sont les lacunes de cuivre qui sont à l'origine du dopage de type-P du CIGSe, pour les raisons suivantes :

- Leur niveau d'énergie accepteur d'une valeur de 0.03 eV est très proche du maximum de la bande de valence.
- Leur énergie de formation est la plus favorable 0.6 eV [54].

Les défauts donneurs In_{Cu} et Cu_i ont une énergie beaucoup plus élevée.

2.3.6 Effet du Sodium

Le substrat en verre soda calcique (SLG) contient un pourcentage de 13% de sodium sous la forme d'oxyde de sodium Na_2O .

Durant le dépôt du CIGSe à haute température, le sodium diffuse du substrat vers la couche de CIGSe à travers le contact arrière de molybdène.

La présence de sodium dans l'absorbeur de CIGSe est considérée comme bénéfique par plusieurs auteurs à cause de l'amélioration qu'il apporte aux propriétés du matériau et sur le rendement des dispositifs à base de CIGSe.

Les études montrent que la majorité des atomes de sodium diffusés se localisent aux joints de grains et la surface [55].

L'influence du sodium sur l'amélioration du V_{co} du FF et du rendement a été rapportée dans la référence [56].

2.4 Tension de circuit ouvert V_{co} et écart de tension dans les cellules à base CIGSe

La tension de circuit ouvert est le paramètre qui pose le plus de problèmes dans le cas des cellules à base de CIGSe à des valeurs élevées du gap. Dans le cas idéal, la valeur de V_{co} est à peine inférieure à la valeur E_g/q .

L'écart de tension (Offset voltage) représente la différence entre les deux [57] :

$$E_g/q - V_{co} \quad (2.4)$$

Cet écart est typiquement compris entre 0.2 et 0.3 V. En ce qui concerne une cellule de CIGSe, le décalage de tension correspond à la norme mentionnée lorsque $E_g < 1.3$ eV. Par contre le décalage de tension augmente aux environs de 0.7 à 0.8 V pour des valeurs de gap $E_g > 1.4$ eV [58]. Ce phénomène est expliqué par certains auteurs comme étant dû à l'augmentation de la vitesse de recombinaison à l'interface CdS/CIGSe [59].

2.5 Décalage de bandes dans les cellules de CIGSe

Si on considère deux semi-conducteurs SC-1 et SC-2 ayant des affinités électroniques χ_1 et χ_2 respectivement sont mis en contact (voir Figure 2.5), un équilibre énergétique s'établit et les niveaux de fermi des deux matériaux se mettent au même niveau produisant ainsi des courbures de bandes de conduction et de valence au niveau de l'interface.

Selon l'approximation d'Anderson [60], en considérant une interface parfaite, les discontinuités énergétiques sont calculées de la manière suivante :

Décalage des bandes de conduction "Conduction band offset (CBO)" [60] :

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 \quad (2.5)$$

Décalage des bandes de valence "Valence band offset (VBO)" [60] :

$$\Delta E_v = E_{g1} - E_{g2} - \Delta E_c \quad (2.6)$$

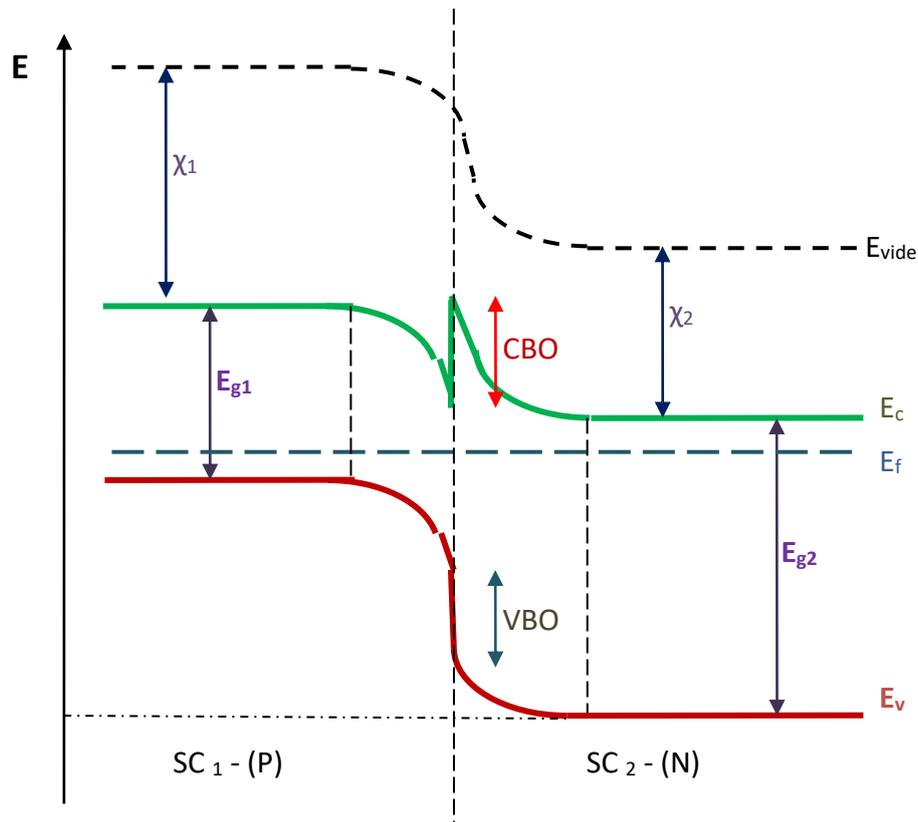


Figure 2.5 : Structure de bande d'une hétérojonction.

Si la discontinuité de bande est positive, on parle de barrière énergétique spike-like. Si la discontinuité est négative, il s'agit d'une marche énergétique pour les électrons de la bande de conduction, en l'occurrence, une barrière cliff-like.

La Figure 2.6 montre la représentation schématique des deux types de barrières cités.

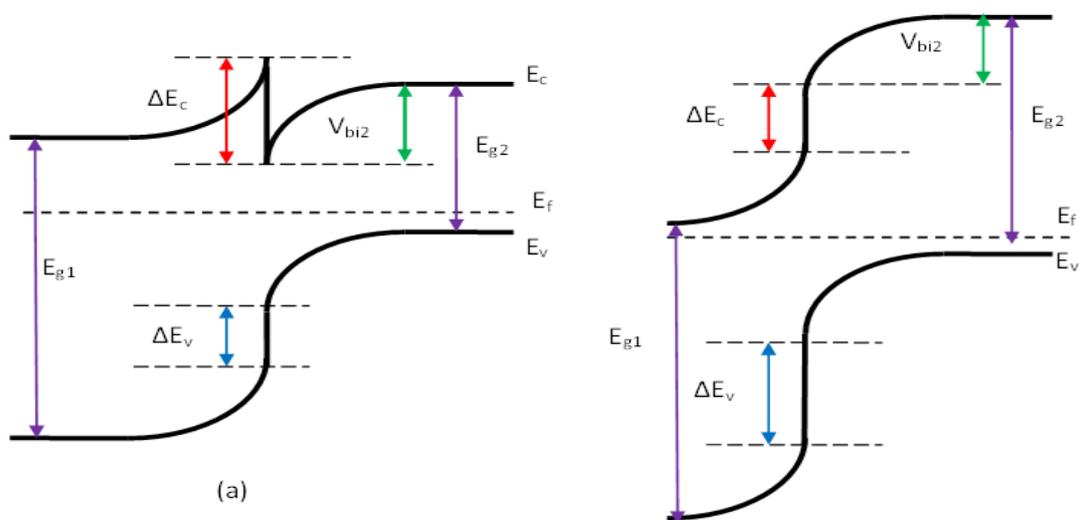


Figure 2.6 : (a) : Barrière spike-like, (b) : Barrière cliff-like.

Pour une différence de bande de conduction négative, la tension circuit ouvert V_{co} chute considérablement, car cette configuration n'empêche pas le passage des électrons et favorise leur recombinaison au niveau des défauts présents à l'interface. Et inversement, pour une différence positive ($\Delta E_c > 0.4$ eV), les électrons auront des difficultés à passer de l'absorbeur vers la couche tampon à cause de la trop haute barrière et le courant électrique collecté sera en sera affecté. En revanche pour une barrière comprise entre $0 < \Delta E_c < 0.4$ eV, cette dernière serait franchie par effet thermoïonique permettant un compromis entre photo-tension et photo-courant [61].

2.5.1 Décalage de bande à l'interface CIGSe/CdS

Quelques travaux suggèrent que le CBO à l'interface CdS/CIGSe est du type « spike » ou « pic » ayant une hauteur de barrière d'une valeur de 0.3 eV [62].

Les calculs expérimentaux indiquent que l'augmentation de la concentration de gallium dans l'alliage conduit au changement du type d'alignement, de la configuration « spike » à la configuration « cliff » [63]. Cet effet est également confirmé dans la Figure 2.7 représentée ci-dessous.

Des études concernant l'interface CIGSe/CdS ont évalué la hauteur de la barrière entre 0.2 et 0.3 eV, ce qui est favorable au bon fonctionnement des dispositifs basés sur ce type de structure [64].

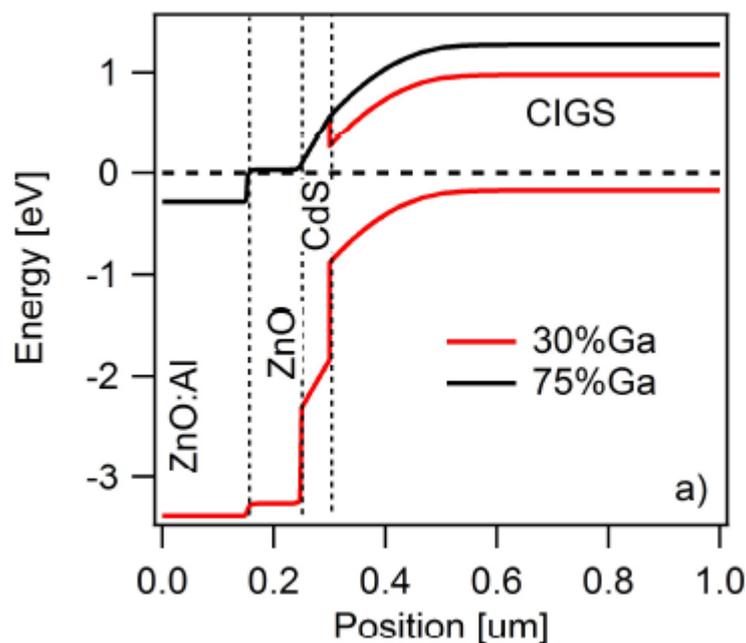


Figure 2.7 : Effet de Ga sur la barrière à l'interface CIGSe/CdS [65].

2.5.2 Décalage de bande à l'interface Mo/CIGSe

Puisque le travail de sortie du molybdène est inférieur à celui du CIGSe, la barrière au niveau du contact entre les deux matériaux est de type Schottky, cette dernière empêche le passage des trous, ce qui entraîne théoriquement des pertes électriques considérables. Cependant, les résultats expérimentaux concernant les caractéristiques et les rendements des cellules basées sur ce type de contact (CIGSe/Mo) sont très satisfaisants, à cause de la présence d'une couche de MoSe₂ à l'interface entre le matériau absorbeur CIGSe et la couche contact de Mo [66] d'un gap de 1.4 eV et qui représente un contact ohmique et améliore l'adhérence entre le Mo et le CIGSe [66]. En plus, la différence de potentiel entre le MoSe₂ et le CIGSe contribue à la création d'un champ électrique répulsif arrière (back surface field) qui facilite l'extraction des porteurs au niveau du contact arrière [66].

2.6 Désaccord de maille dans les cellules CIGSe

2.6.1 Définition du désaccord de maille

Lorsqu'on dépose une couche ayant un paramètre de maille (a_f) sur un substrat de paramètre (a_s), c'est ce dernier qui va imposer son paramètre de maille dans la direction épitaxiale.

L'expression du désaccord de maille (ϵ) est donnée par [67] :

$$\epsilon_{xx} = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (2.7)$$

a_f et a_s étant respectivement calculés dans les plan du film et du substrat.

Lorsque $a_f < a_s$ on parle de contrainte extensive où le paramètre de maille s'adapte à celui du substrat. Par contre si le cas contraire se présente, c'est-à-dire $a_f > a_s$, on parle de contrainte compressive afin de s'adapter au paramètre de maille du substrat.

Puisque le volume de la maille est conservé, le paramètre de maille (c) dans la direction perpendiculaire z , va également subir une déformation proportionnellement à la variation de (a) selon l'équation [67] :

$$\epsilon_{zz} = \frac{c_f - c_s}{c_s} \quad (2.8)$$

c_f , c_s : paramètres de maille dans la direction (z) du film et du substrat respectivement [68].

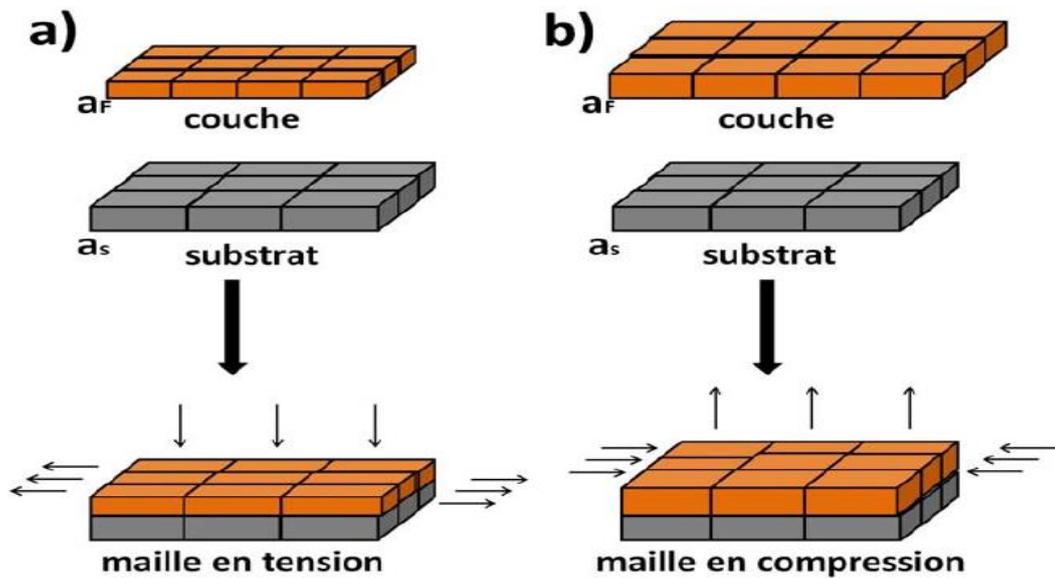


Figure 2.8 : Désaccord de maille [68].

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{C_{12}}{C_{11}} \cdot \varepsilon_{xx} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \cdot \varepsilon \quad (2.9)$$

ν : Facteur de Poisson.

C_{11} , C_{12} : constantes élastiques.

Un désaccord important génère des dislocations au niveau des hétéros interfaces qui affectent directement la densité de défauts dans le volume du matériau absorbeur.

2.6.2 Épaisseur critique

Au fur et à mesure que la contrainte augmente dans un matériau semi-conducteur, l'énergie emmagasinée dans la couche augmente à son tour jusqu'à une épaisseur de relaxation plastique où commencent à apparaître des dislocations dans le film. Cette épaisseur est appelée « épaisseur critique » en dessous de laquelle le matériau épitaxié subit une déformation pour s'adapter au paramètre de maille du substrat.

Au-delà de cette épaisseur, le matériau se relaxe générant des dislocations afin de retrouver ses dimensions initiales.

Plusieurs modèles ont été proposés afin de tracer théoriquement l'épaisseur critique du film semi-conducteur en fonction de la composition [68].

Parmi les modèles rencontrés on cite le model de « Matthews & Blakeslee » [69] où l'expression de l'épaisseur critique h_c est représentée ci-dessous :

$$h_c = \frac{b}{2\pi\varepsilon} \cdot \frac{1 - \nu \cdot \cos^2(\alpha)}{(1 + \nu) \cdot \cos^2(\alpha)} \cdot (\ln\left(\frac{h_c}{b}\right) + 1) \quad (2.10)$$

b : norme du vecteur de Burger [69].

ε : désaccord paramétrique de maille.

2.6.3 Désaccord de maille entre le CIGSe et le CdS

Le CdS possède une structure cristalline hexagonale ou cubique, il a été rapporté que cela avait un lien étroit avec les conditions de dépôt ainsi que l'orientation de la couche de CIGSe [70].

Selon [58], un bon accord de maille est obtenu entre le CdS cubique orienté (001) avec le CIGSe dans la direction (100). Cependant, et bien que la structure CdS hexagonale soit la plus stable, une meilleure adhérence est observée et un meilleur accord de maille est obtenu avec une structure CdS cubique [58].

2.7 Couche tampon dans la cellule de CIGSe

2.7.1 Couche tampon de CdS

La couche de CdS d'environ 50 à 100 nm et de gap d'environ 2.4 eV, représente la couche tampon dans l'empilement des cellules photovoltaïques à base de CIGSe au contact direct avec ce dernier, formant ainsi l'hétérojonction P-N.

Ce matériau absorbe une partie du spectre et réduit le rendement quantique externe de la cellule. Cependant, les propriétés des cellules de CIGSe enregistrent les meilleures performances en présence du CdS et se dégradent en son absence. Plusieurs arguments insistant sur les bienfaits du CdS ont été cités dans la littérature, les plus importants sont donnés ci-dessous :

- Alignement de bande favorable entre les couches de CdS et de CIGSe.
- La diffusion des ions de C^{d+2} dans la couche absorbante de CIGSe contribue à combler les lacunes de cuivre et renforcer le dopage de type-N de la couche de surface du CIGSe [71].
- La méthode d'élaboration de la couche de CdS a aussi une importance capitale puisqu'il a été démontré que les cellules comportant une couche de CdS déposé par bain chimique ont un rendement supérieur à celles dont le CdS a été déposé par PVD [72].

- Le CdS protège la couche absorbante de CIGSe contre les agressions causées par le dépôt des couches de ZnO suivantes, déposés par Sputtering [73].

Cependant, à cause de son caractère toxique due à la présence du cadmium, la couche tampon de CdS nécessitera à long terme d'être remplacée dans les cellules de CIGSe par d'autres couches tampon alternatives telles que : In₂S₃, Zn(O,S), (Zn,Mg)O.....

2.7.2 Couches tampon alternatives

Les couches tampon alternatives qui permettent aux dispositifs d'atteindre de hauts rendements sont soit à base de zinc ou de sulfure d'indium In₂S₃.

Les qualités requises concernant les matériaux de substitution au CdS sont :

- Une plus large bande interdite que le CdS afin de transmettre plus de photons en direction du matériau absorbeur CIGSe.
- Une bonne adaptation des structures cristallines au niveau de la jonction, c'est-à-dire un bon accord entre les paramètres de maille de la couche tampon et du CIGSe, afin de générer moins de défauts et minimiser les centres de recombinaison à l'interface.
- Le dopage de type n de cette couche doit être plus élevé que celui de l'absorbeur afin de confiner la zone de charge d'espace (ZCE) dans l'absorbeur et empêcher la génération des porteurs minoritaires afin de réduire la courant inverse.
- Faible résistivité afin de ne pas perturber le passage du courant.
- Le choix de la méthode de fabrication doit être judicieux afin de permettre de passiver les états de surface du matériau CIGSe
- Assurer un recouvrement optimal de toute la couche de l'absorbeur.

Les composants semi-conducteurs à base de zinc qui possèdent les meilleures performances électriques sont : ZnS, ZnSe et le ZnO ainsi que leurs composés ternaires. Leurs principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau 2.1 [74].

Tableau 2.1 : Caractéristiques des couches tampon à base de Zinc.

| | E_g (eV) | χ (eV) | structure | Paramètre de maille |
|------|---------------|-------------|-----------|---------------------|
| ZnO | 3.3 | 4.0 | Wurtzite | a=3.25, c=5.21 |
| ZnS | 3.8 | 3.9 | Wurtzite | a=3.82, c=6.26 |
| ZnS | 3.7 | 3.9 | Z. Blende | 5.42 |
| ZnSe | 2.7 | / | Z. Blende | 5.68 |
| MgO | 7.7 | / | Z. Blende | 4.21 |
| CdS | 2.4 | 3.8 | Z. Blende | 3.83 |
| CdS | 2.4 | 3.8 | Wurtzite | a= 4.16, c=6.76 |

2.7.2.1 Couche tampon de ZnS

Le ZnS a été le premier matériau étudié comme alternatif au CdS en 1992, les premiers rendements étaient de 10% seulement

L'obtention d'un meilleur rendement ($\eta = 18.6\%$) a été réalisé en 2003 [75] avec une couche tampon de Zn(O,S). Les rendements obtenus avec des couches tampons de Zn(O,S) sont proches de ceux des dispositifs à couches tampons de CdS. Le rendement obtenu par la cellule solaire CIGSe à couche tampon alternative ZnS(O,OH) déposée par est de 18.6% [75]. Les couches de ZnS ou de Zn(O,S) sont déposées selon les méthodes suivantes :

CBD avec laquelle on enregistre les meilleures performances, dépôt par couches atomiques ALD qui a permis d'atteindre les meilleurs rendements de 18% [76], évaporation, pulvérisation cathodique, ILGAR (Ion Laser Gaz Reaction).....

2.7.2.2 Couche tampon de ZnSe

Également utilisée comme couche alternative, les cellules à couches tampon de ZnSe ont aussi permis l'obtention de hauts rendements suivants divers procédés de dépositions comme par exemple :

Par évaporation avec 9% de rendement [77], CBD avec des rendements de 15%, ALD avec des rendements de 11.5%, MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) avec 12.6% de rendement [78].

L'incorporation de l'indium sous forme de $ZnInSe_x$ déposé par évaporation, a permis d'atteindre 15.3% de rendement [78].

2.7.2.3 Couche tampon de ZnO

La couche de ZnO représente, en général, la couche fenêtre dans l'empilement de la cellule de CIGSe conventionnelle. Cependant, cette dernière peut jouer en même temps le rôle d'une couche tampon. D'un point de vue industriel, la suppression de la couche de CdS sans la remplacer par une couche tampon alternative, serait idéale et réduirait le coût et le temps de fabrication. Malheureusement, les rendements obtenus ne sont aucunement satisfaisants comparés aux dispositifs contenant un couche tampon de CdS. De plus, les valeurs de V_{co} obtenues sont nettement inférieures.

Par contre, avec l'incorporation du magnésium dans le ZnO (Zn,Mg)O, les meilleurs rendements ont été atteints jusqu'à 18.1% [79].

Plusieurs techniques de synthèse sont employées dans la déposition de ce type de films, on cite [80] : PVD, MOCVD, ALD, CBD, l'électrodéposition, ILGAR.....

2.7.2.4 Couches tampon de Sulfure d'Indium (In_2S_3)

Le monocristal de $\beta-In_2S_3$ est un semi-conducteur dont la conductivité est directement reliée à sa composition en soufre. S'il est en excès, on obtient un semi-conducteur de type-P ayant une résistivité de $10^4 \Omega/cm$. Mais lorsque le soufre est déficitaire le semi-conducteur sera de type-N avec une résistivité de $10^{-1} \Omega/cm$.

Le sulfure d'indium a une bande interdite de nature directe d'une valeur de 2eV à température ambiante.

L' In_2S_3 peut être déposé selon de nombreuses méthodes [81, 82, 83,84] :

- Par voies chimiques : CBD, électrodéposition.
- Techniques sous vide : ALD (Atomic Layer Deposition) , MOVCD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition), ILGAR].
- Par voies physiques sous vide : Sulfurisation des précurseurs métalliques, l'évaporation, la co-évaporation, la pulvérisation cathodique.

Les résultats rapportés dans la littérature montrent que les couches déposées par voies chimiques sont celles qui enregistrent les meilleurs rendements de cellules.

Les propriétés électriques ainsi que la valeur du gap varient (de 2 à 3.7 eV).

La conductivité est par contre toujours de type-N avec des valeurs comprise entre 10^{-1} à $10^7 \Omega/cm$.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, la structure d'une cellule à base du matériau absorbeur CIGSe a été présentée. Les propriétés du matériau CIGSe ont été expliquées, le gradient de gap dans le CIGSe ainsi que leurs différents profils ont été définis. Nous avons également parlé des propriétés des interfaces CIGSe/couche tampon et CIGSe/contact arrière vu leurs grande influence sur les performances de la cellule solaire. Nous avons défini les notions du décalage de bande et du désaccord de maille entre deux couches successives du dispositif d'une cellule solaire en générale et à base de CIGSe en particulier. Et enfin, l'importance du rôle de la couche tampon de CdS dans la cellule à base de CIGSe a été présentée, ainsi que les différents matériaux alternatifs candidats à son remplacement.

CHAPITRE 3

CELLULE SOLAIRE A BASE DE $\text{Cu}_2(\text{Zn, Sn})(\text{S, Se})_4$

3.1. Introduction

Les matériaux quaternaires $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont fait l'objet d'intenses recherches ces dernières années par une multitude de groupes de recherche parce qu'ils sont réputés non-toxiques, bon marché dont tous les éléments sont abondants et disponibles. De plus, ils possèdent d'excellentes propriétés optoélectroniques favorables aux applications photovoltaïques.

Malgré le développement considérable des cellules à base de $\text{Cu}(\text{In, Ga})(\text{S, Se})_2$ et de CdTe , ces deux technologies sont affectées par la toxicité du cadmium et la rareté des éléments qui les composent tels que l'Indium (In), le Gallium (Ga) et le Tellure (Te) dont la rareté est devenue le problème principal qui en freine la production [85]. Le développement de matériaux alternatifs composés d'éléments abondants et non toxiques pouvant couvrir la production et la demande massive estimée de l'ordre du térawatt entre 2020 et 2040 est un réel challenge [86].

Les minéraux kesterites, comme le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), le $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) et leurs alliages $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe), se démarquent des autres films minces car les éléments dont ils sont composés sont justement abondants non toxiques et de ce fait, considérés comme candidats possibles au remplacement des matériaux chalcopyrites comme le CIGSe [87].

3.2 Propriétés du $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$

Le CZTSe est obtenu en remplaçant l'indium et le gallium par le zinc et l'étain tout en gardant le même rapport entre le nombre d'atomes et les électrons de valence. Le matériau résultant sera un composé quaternaire du groupe $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ou VI représente un élément chalcogène (soufre (S) ou sélénium (Se)) tandis que II et IV représentent respectivement des bivalents (zinc (Zn), cadmium (Cd), fluor (F)) et trivalents (étain (Sn), germanium (Ge), silicium (Si)). Les matériaux kestrites $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$ ont connu un développement rapide dans leurs performances et sont devenus très prometteurs. Ils présentent d'excellentes propriétés, en

particuliers dans les applications basées sur la technologie photovoltaïque à couches minces.

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ est un semi-conducteur de type-P ayant une largeur de bande interdite comprise entre 1eV qui représente celle du composant de pur soufre $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et 1.5 eV [88] représentant celle du composant de pur sélénium $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, ce qui coïncide avec le gap au maximum du spectre solaire. De plus, son gap direct permet d'avoir un coefficient d'absorption élevé ($> 10^{-4}$), ce qui en fait un matériau apte à servir de couche photo active pouvant absorber un maximum de lumière à seulement 1 μm de profondeur.

3.3 Bref historique du CZTSSe

ITO et NAKAZAWA [89] ont réalisé un dispositif à base de couche mince de CZTS déposée par pulvérisation de faisceaux d'atomes (atom Beam Sputtering). Un rendement de 6.7% a été rapporté par le groupe japonais dirigé par KATAGIRI en 2008 [90] ce dernier a recouru à la technique de la co-pulvérisation (co-sputtering) pour le dépôt de la couche de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Un progrès rapide a été enregistré en 2011 par le groupe IBM [91] qui ont atteint un rendement de 8.4% grâce à une cellule à base de CZTS réalisée par co-évaporation. SOLAR FRONTIER a réussi à augmenter le rendement des submodules (5x5cm²) déposés sous vide de 6.2% [92] à 8.6% [93] entre 2011 et 2012. Le record de rendement de conversion concernant le dispositif à base de CZTS (soufre pur) est de 11.6% [94].

Quoiqu'il en soit, depuis la première cellule solaire à base de kestrite fabriquée en 1997, le record de rendement de conversion a augmenté de 0.66% [95] jusqu'au record actuel qui est de 12.6% atteint en 2013 grâce à la cellule à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ fabriquée par le groupe IBM [96]. Un rendement de 13.8% a été également rapporté fin 2016 pour un dispositif de petite surface [97].

Malgré le progrès rapide réalisé durant ces dernières années, le rendement des cellules à base de matériaux Kestrites reste très inférieur à la limite théorique de 28% obtenue par Schockley-Keisser [98] prédite pour ce type de technologie.

Par ailleurs, les valeurs de la tension de circuit ouvert V_{co} rapportées par les différents auteurs tournent autour de 0.65 V ce qui constitue un large écart par rapport à la valeur théorique limite E_g/q qui est de 1.23 V pour une largeur de bande interdite de 1.5 eV [99].

3.4 Structure cristalline du CZTSSe

Les composants semi-conducteurs binaires comme le CdTe possèdent une structure Zinc Blende qui représente le chevauchement de deux structures CFC (cristal cubique à faces centrées). Le semi-conducteur ternaire CISE du groupe I-III-VI₂ possède quant à lui une structure chalcopyrite décrite dans une section précédente. Il est possible également de remplacer deux atomes du groupe III par deux atomes appartenant respectivement aux groupes II et IV afin de former le semi-conducteur quaternaire du groupe I₂-II-IV-VI₄ (voir Figure 3.1). Comme c'est le cas des composants quaternaires de la famille Cu₂-II-IV-VI₄, où VI y représente un élément chalcogène (soufre (S) ou sélénium (Se)) tandis que II et IV représentent des bivalents (zinc (Zn), cadmium (Cd), fluor (F)) et trivalents (étain (Sn), germanium (Ge), silicium(Si)).

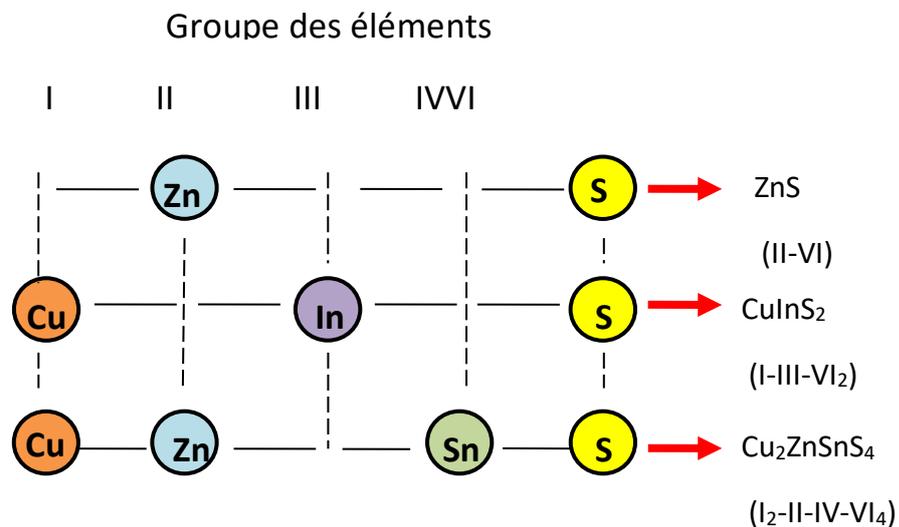


Figure 3.1 : Représentation schématique de la substitution des éléments nécessaire à la formation du Cu₂ZnSnS₄ [100].

Le composant Cu₂ZnSnS₄ peut cristalliser sous deux formes possibles :

- Structure Kestrite appartenant au groupe d'espace $\bar{I}4$.

- Structure Stannite appartenant au groupe d'espace $I\bar{4}2m$.

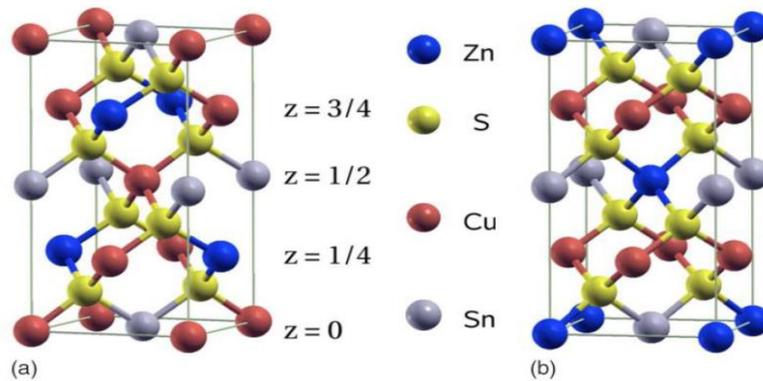


Figure 3.2 : Représentation schématique des structures Kestrite et Stannite [100]

Les deux structures, diffèrent dans l'ordre de répartition des cations, tandis que l'étain et le soufre occupent les mêmes positions (voir Figure 3.2).

Les paramètres de mailles concernant la structure Kestrite sont : $a = 5.46 \text{ \AA}$ et $c = 10.93 \text{ \AA}$ ou légèrement différents selon les travaux rapportés [101].

Les calculs Ab-initio effectués sur les deux structures ont confirmé que la structure Kestrite du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ était la plus stable thermodynamiquement [102].

3.5 Énergie de la bande interdite du CZTSSe

La variation de la concentration des anions de soufre et de sélénium dans la composition du CZTSSe contribue à faire varier l'énergie de la bande interdite ainsi que les propriétés du matériau. L'énergie de la bande interdite augmente de 1eV concernant le $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (pur sélénium) à 1.5 eV concernant le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (pur soufre), avec un faible paramètre de Bowing (~ 0.1) [102] selon l'équation :

$$E_g(x) = (1 - x) \cdot E_g(\text{CZTSe}) + x \cdot E_g(\text{CZTS}) - b \cdot x \cdot (1 - x) \quad (3.1)$$

x : représente la concentration de soufre dans le quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$.

La Figure 3.3 représente l'alignement de bande entre le CZTS le CZTSe, cette dernière montre que l'alignement entre les deux matériaux est de type (I) [100] où le décalage entre les bandes d'énergies de conduction est égal à : $\Delta E_c \sim 0.35 \text{ eV}$ tandis qu'entre les bandes d'énergies de valence l'écart est de : $\Delta E_v \sim 0.15 \text{ eV}$. Ce qui confirme que la variation de la concentration x a plus d'effet sur le niveau d'énergie de conduction E_c que sur celui de valence E_v .

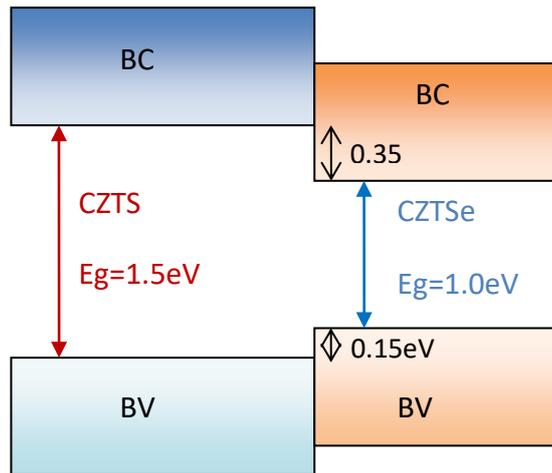


Figure 3.3 : Décalage de bande entre le CZTS et le CZTSe.

3.6 Défauts intrinsèques et propriétés électroniques du CZTSSe

Il existe dans un composant alliage tel que le CZTSSe différents défauts intrinsèques possibles comme les sites vacants (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} et V_{S}), les anti-sites (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} et Sn_{Zn}) et les défauts interstitiels (Cu_i , Zn_i et Sn_i) [103].

Ces défauts peuvent introduire des niveaux d'énergies profonds ou peu profonds à l'intérieur de la bande interdite, pouvant être des niveaux donneurs, accepteurs ou des niveaux pièges qui créent des centres de recombinaison. Ces derniers influent donc fortement sur les propriétés optoélectroniques du matériau.

Les défauts peu profonds influent sur la concentration des porteurs minoritaires et majoritaires et donc sur la conductivité, tandis que les défauts profonds deviennent des centres de recombinaison pour les paires électrons-trous photo générées. Le CZTSSe est naturellement de type-P, dû à la présence de défauts intrinsèques accepteurs ayant une faible énergie de formation. Les vacances de cuivre créent un niveau d'énergie peu profond juste au-dessus de la bande de valence, tandis que les anti-sites Cu_{Zn} créent un niveau plus élevé de 0.12 eV , ce type de défaut est considéré selon [103] comme plus dominant dans le CZTSSe ayant la plus petite énergie de formation. Ce dernier est essentiellement responsable de la conductivité de type-P du CZTSSe.

Quatre autres défauts importants ayant des énergies de formation basses sont présents dans le CZTSSe ayant une composition faible en cuivre, il s'agit de : V_{Cu} , Zn_{Cu} , V_{Zn} et Cu_{Sn} [103].

Les défauts intrinsèques sont déterminants pour la qualité et les performances du matériau absorbeur. Les études rapportées par [104] affirment que l'anti-site Cu_{Sn} ³ qui a une basse énergie de formation agit comme niveau d'énergie accepteur avec une énergie avoisinant la moitié du gap. Ce dernier représente le centre de recombinaison le plus actif dans le CZTS.

Des calculs plus récents rapportés par [105], affirment que les défauts (Cu_{zn} + Sn_{zn}) sont préjudiciables aux performances photovoltaïques car ils créent un niveau d'énergie donneur profond. C'est pour cette raison qu'une composition pauvre en cuivre et riche en zinc est souhaitable.

3.7 Phases secondaires dans le CZTSSe

Les travaux effectués, montrent qu'une monophasé de CZTS ou CZTSe existe seulement dans une très étroite région du diagramme de phase [105]. Une très petite déviation de la stœchiométrie peut conduire à la formation de phases secondaires qui causent la détérioration des performances photovoltaïques. Les phases (Cu_xS_y et $\text{Cu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$) sont connues pour être les plus nocives [105] Leur haute conductivité cause la réduction de la tension de circuit ouvert V_{co} .

Des études montrent que l'existence du CZTS (pur soufre) est accompagné d'une ou de plusieurs phases secondaires telles que : ZnS, CuS, SnS, Cu_2SnS_3 [106], il en est de même pour le CZTSe (pur sélénium) qui coexiste avec les phases suivantes : ZnSe, CuSe, SnSe, Cu_2SnSe_3 [107].

Afin de réduire la formation des phases secondaires à base de cuivre et de soufre, une composition riche en zinc et pauvre en cuivre est recommandée.

3.8 Joints de grains dans le CZTSSe

L'effet des joints de grains dans les matériaux CZTSSe et similaire à celui rencontré dans les matériaux CIGSe et CdTe, c'est-à-dire qu'ils représentent des centres de recombinaison à l'intérieur du matériau. Dans ce contexte, l'étude de l'effet du sodium ou n'importe quel élément qui contribue à la passivation des joints de grains doit être prise en considération. Selon certains auteurs, le rendement de conversion n'est probablement pas affecté par la présence des joints de grains dans le matériau absorbeur [108].

3.9 Effet du sodium Na sur l'absorbeur CZTSSe

Puisqu'il existe une grande similarité du point de vue technologique entre le CIGSe et le CZTSSe, il est possible que le sodium ait le même effet sur le CZTSSe. Des études ont montré que le sodium s'installe au niveau des interfaces CZTSe/ZnSe, ce qui peut influencer sur le mode de croissance du CZTSe [109]. D'autres études ont été entreprises afin de démontrer la possible relation entre les phases de Zn(S,Se) et la diffusion de sodium. Les résultats ont révélé que la concentration de sodium est plus intense dans la partie arrière du CZTSSe qui peut contenir des phases secondaires de Zn(S,Se) [109].

La présence de sodium dans le substrat influence également sur la taille des grains de l'absorbeur CZTSSe [110]. La meilleure qualité des films déposés sur des substrats contenant du sodium a été confirmée par photo-luminescence qui démontre son influence sur l'augmentation des recombinaisons radiatives [110].

3.10 Structure d'une cellule à base de CZTSSe

L'un des avantages concernant les similarités entre les matériaux Kestrite et Chalcopyrite est que le dispositif standard d'une cellule à base de CIGSe peut être utilisé pour une cellule à base de CZTSSe en remplaçant simplement le matériau absorbeur CIGSe de type (p) par une couche absorbante de CZTSSe de type (p). Le schéma typique d'une cellule à base de CZTSSe est représenté dans la Figure 3.4. Une couche de molybdène qui recouvre le substrat de SLG représente le contact arrière. La couche absorbante de CZTSSe est déposée sur la couche de molybdène suivie de la couche tampon (CdS ou ZnS en général) afin de former l'hétérojonction. Le contact supérieur est constitué d'une couche d'oxyde transparent (TCO) de ZnO : Al. Une fine couche de ZnO intrinsèque peut éventuellement être insérée entre la couche tampon et le TCO afin d'éviter les court-circuits. Une couche antireflet de MgF₂ est déposée au-dessus de la couche de TCO afin de réduire les pertes par réflexion et enfin une grille métallique est utilisée pour la collecte des charges.

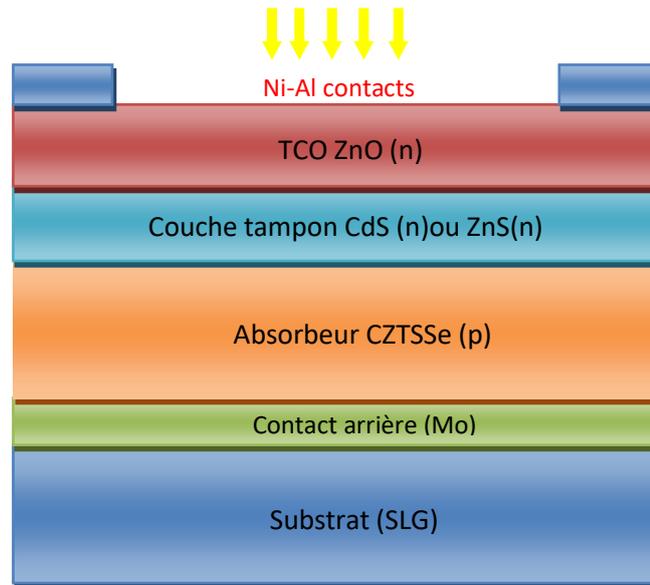


Figure 3.4 : Représentation schématique d'une cellule CZTSSe [111].

3.11 Phénomènes d'interfaces dans le dispositif à base de CZTSSe

Lorsque le CIGSe est remplacé par le CZTSSe dans le dispositif de la cellule solaire, les phénomènes d'interfaces avant et arrière peuvent être différents de ceux concernant la cellule à base de CIGSe. Certains auteurs ont rapporté la formation possible d'un contact non ohmique au niveau du contact arrière qui réduit considérablement les performances du dispositif [112].

L'effet de la couche de MoS_2 sur les performances du dispositif n'est pas tout à fait défini. Il peut même être bénéfique selon certaines études [113].

Plusieurs études concernant la technologie des cellules solaires à base de CZTSSe ont eu pour objet l'étude de l'interface entre l'absorbeur et la couche tampon de CdS avec laquelle les meilleures performances ont été observées que ce soit dans les dispositifs à base de CIGSe ou de CZTSSe. Comme nous l'avons cité dans le cas des cellules de CIGSe, la couche tampon de CdS ayant un gap de 2.4 eV est responsable de l'absorption parasite de la lumière bleue ($\lambda < 500$ nm) ce qui réduit l'efficacité quantique externe et le rendement. Afin de minimiser ce phénomène indésirable, une épaisseur de moins de 100 nm est recommandée. Néanmoins, l'utilisation de couches tampon alternatives est une solution préférable comme c'est le cas pour les cellules de CIGSe. Un problème plus important se pose concernant l'alignement de bande entre le CdS et le CZTS expliqué dans la section suivante.

3.12 Structure de bande des jonctions (couche tampon /CZTS, CZTSe, CZTSSe)

L'alignement de bande entre le matériau absorbeur et la couche tampon diffère d'une structure à l'autre et dépend fortement de l'orientation.

L'alignement des bandes d'énergie issu de l'analyse théorique entre le CdS et le CZTS est représenté respectivement dans la Figure 3.5, pour le CdS (111) cubique, CdS (101) cubique et CdS (0001) hexagonale :

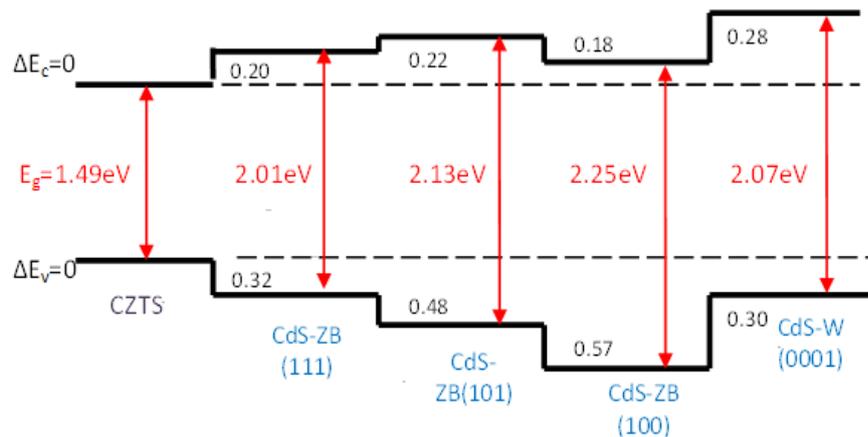


Figure 3.5 : CBO et VBO à l'interface CdS/CZTS en fonction de l'orientation du CdS [114]

Il en est de même pour le décalage de bandes entre le CZTS et le ZnS cubique qui possède différentes orientations (111), (101), et (100), voir Figure 3.6 .

La Figure 3.6 (a) indique un décalage $\Delta E_c > 1.3$ eV entre les bandes de conduction du ZnS et du CZTS, tandis que le décalage entre les bandes de valence $\Delta E_v > 0.9$ eV cause la diminution de la densité de courant photo-généré.

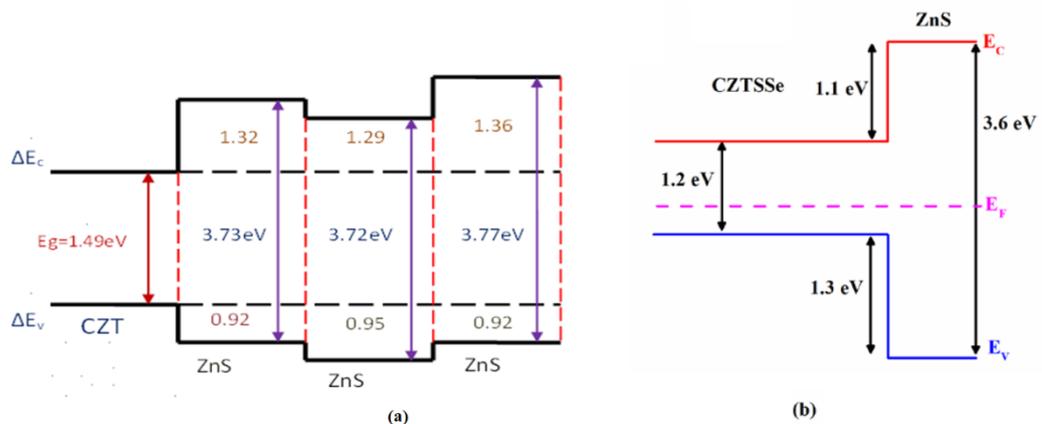


Figure 3.6 : (a,b) CBO et VBO à l'interface ZnS/CZTS [114,115].

Cependant selon [115] indiqué sur la Figure 3.6 (b), $\Delta E_c = 1.1$ eV et $\Delta E_v = 1.3$ eV . Théoriquement, la valeur de CBO qui permet l'obtention d'un rendement de conversion optimal est de : $0 \leq \Delta E_c \leq 0.4$ eV [116].

Les études affirment qu'une valeur de 0.3 eV est acceptable pour une cellule à base d CZTS [116].

La Figure 3.7 montre l'influence de l'augmentation de la concentration de soufre sur l'alignement de bande à l'interface Couche tampon/absorbeur.

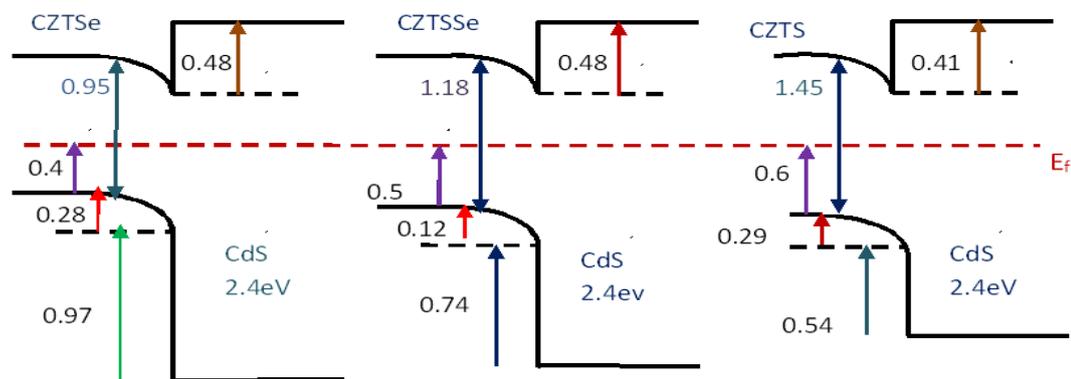


Figure 3.7 : Structure de bande des jonctions CdS/CZTSe, CdS/CZTSSe et CdS/CZTS [115].

3.13 Techniques de fabrication du CZTSSe

Le choix du procédé employé dans l'élaboration des couches minces est très important et doit être fait en fonction de plusieurs facteurs tels que la maîtrise, la durée et le coût. Le matériau CZTSSe souffre essentiellement d'une densité de défauts trop élevée qui empêche le dispositif de la cellule solaire d'atteindre des rendements compétitifs avec ceux des cellules de CIGSe. Un des moyens suggéré pour réduire la densité de défauts est de maîtriser la méthode de déposition utilisée. Différentes techniques présentées dans la littérature ont été employées pour l'élaboration du matériau absorbeur CZTSSe.

3.13.1 Techniques sous vide

Consiste à incorporer simultanément tous les éléments qui constituent le matériau. Parmi les méthodes employées qui produisent des films de haute qualité, on nomme : Co-sputtering [117], Co-evaporation [118], Pulsed- laser- déposition [119], Processus à deux étapes (two step process)....

3.13.2 Techniques de non vide

Ce type de techniques ne cesse d'évoluer. Les films obtenus sont de bonne qualité, bon marché et enregistrent les meilleures performances.

Le record de conversion actuel de 12.6% concernant les cellules à base de CZTSSe a été obtenu par le biais des deux approches suivantes : Spin-coating et Electroplating.

L'inconvénient rencontré dans l'emploi de ces techniques est l'utilisation de solvants toxiques et instables et difficiles à recycler, tel que l'hydrazine.

3.14 Conclusion

Dans ce chapitre, un bref historique de la technologie des cellules solaires basées sur les matériaux kestrites CZTS, CZTSe et CZTSSe à été présenté. Les propriétés et physiques électroniques du matériau absorbeur CZTSSe ont été expliquées. Nous avons présenté la structure de la cellule à base du matériau absorbeur Kestrite CZTS ou CZTSe ou CZTSSe et définie la structure de bande à l'interface absorbeur/couche tampon. Nous avons également cité quelques techniques utilisés dans d'élaboration des matériaux kestrites.

CHAPITRE 4

SIMULATION DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ et de Cu₂ZnSn(S_ySe_{1-y})₄

4.1 Introduction

La conception de modèles de simulation représentant des cellules solaires joue, a n'en pas douter, un rôle important dans l'expansion de ce type de technologie car elle offre la possibilité d'optimiser les paramètres dont dépendent leur réalisation, d'escompter de meilleurs rendements, sans avoir à en anticiper la fabrication au risque d'en subir les coûts en pure perte. Mais avant tout, il est intéressant de définir les notions ci-après :

- La modélisation : définie comme étant une structure théorique sous forme de formules mathématiques qui représente d'une façon simplifiée un système physique réel tout en prenant en considération les paramètres importants dont il dépend.

Lorsque la modélisation est correcte, l'étude mathématique du modèle permet de recueillir des informations sur le comportement du système à simuler.

- La simulation : qui est une méthode de mesure et d'étude qui reproduit un phénomène physique et aboutit à la description des résultats de ce dernier. La modification des paramètres du modèle à simuler permet de prévoir le comportement du système modélisé dans différentes situations dans le but d'en choisir la meilleure.
- L'optimisation : qui consiste à trouver les meilleures valeurs des variables d'entrée d'un système donné afin d'en minimiser les ressources, les dépenses et maximiser (où minimiser) les variables de sortie obtenues. La qualité des résultats dépend de la pertinence du modèle.

Ce chapitre comporte trois parties : la première concerne la simulation d'une cellule solaire à base de Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ , la seconde partie traite la simulation d'une cellule solaire à base de CZTSSe et la troisième partie considère la simulation des cellules solaires CIGSe et CZTSSe à couches tampon alternatives.

4.2 Simulation d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$

Dans cette partie, nous allons simuler une structure de cellule solaire à base de CuInGaSe_2 . Le modèle simulé porte sur la structure, ainsi configurée : Mo/CIGSe-p/CdS-n/ZnO-n/ZnO :Al/Ni-Al.

Seules les couches les plus importantes du dispositif sont prises en considération dans la simulation, à savoir : la couche absorbante de CIGSe de type-P suivie de la couche tampon de CdS de type-N.

Comme c'est le cas dans la plupart des travaux de recherches, la quête essentielle de notre travail est d'obtenir le plus haut rendement tout en dépensant le moins possible. C'est pour cette raison que nous allons, en premier lieu, observer l'effet de la variation des différents paramètres (cités ci-dessous) de la cellule dont dépendent les propriétés optiques et électriques. Sur la base des résultats obtenus, seule l'optimisation des paramètres qui donnent le meilleur rendement avec des performances optimales se verra prise-en considération. L'approche adoptée dans notre travail est de faire varier un seul paramètre à la fois, afin d'examiner son impact sur les performances du dispositif considéré tels que la densité de courant court-circuit J_{cc} , la tension de circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme FF, la puissance électrique maximale P_{max} et le rendement de conversion η . Nous aborderons en premier lieu, l'influence primordiale qu'exerce la concentration de gallium dans l'alliage CIGSe sur les performances citées ci-dessus. Le taux de gallium qui remplace l'indium dans le quaternaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ est décrit par le rapport $x = \frac{[Ga]}{[Ga+In]}$, dont la valeur varie de : 0 qui correspond au ternaire CuInSe_2 (pur Indium) à 1 qui correspond au ternaire CuGaSe_2 (pur Gallium). L'influence des épaisseurs des couches considérées sur le fonctionnement de la cellule solaire est également étudiée. Il s'agit de l'épaisseur du matériau absorbeur CIGSe w_p et de celle de la couche tampon de CdS w_n que nous ferons varier de 1 à 5 μm et de 10 à 100 nm respectivement [120]. Les paramètres physiques de la couche absorbante agissent également sur les performances de la cellule. Sur ce, nous avons varié la densité de défauts de 10^{14} à 10^{18} cm^{-3} , et la résistance série de 0 à 10 $\Omega.\text{cm}^2$ ainsi que la résistance parallèle de 10 à $10^5 \Omega.\text{cm}^2$ afin d'en constater l'influence sur les paramètres électriques de la cellule simulée. L'effet de la température de fonctionnement est observé, lorsque cette dernière augmente de 250 à 450 K.

Afin de faciliter les calculs le spectre AM1.5G a été remplacé par la fonction $I(\lambda)$ non-linéaire [11], définie ci-dessous, qui représente une approximation très proche du spectre solaire standard (Figure 4.1).

$$I(\lambda) = a + b(1 - e^{-\frac{\lambda-c}{d}})^\alpha \cdot e^{-\frac{\lambda-c}{\beta}} \quad (4.1)$$

Tels que : $a=0.06977$, $b=7.0625$, $c=0.2653$, $d=0.15994$, $\alpha=2.28411$ et $\beta=0.22285$ [11]. Le flux solaire incident sera calculé par le rapport :

$$F(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{h\nu} \quad (4.2)$$

h : constante de Planck. $\nu = \frac{c}{\lambda}$, c : étant la vitesse de la lumière.

La recherche bibliographique effectuée sur les matériaux des couches considérées nous a permis de sélectionner les propriétés que nous avons rassemblées dans le Tableau 4.1

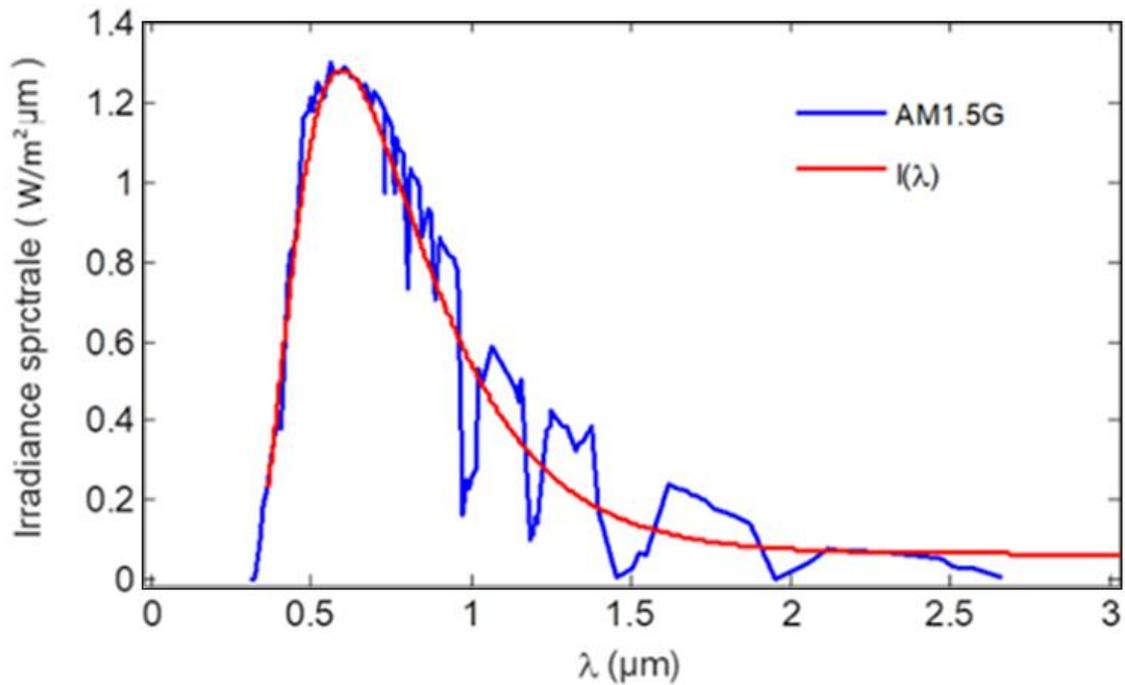


Figure 4.1 : Comparaison entre les spectres AM1.5G et $I(\lambda)$.

Tableau 4.1 : Paramètres des couches de CdS et de CIGSe [120]

| Paramètres | CdS-n | CuInGaSe2-p |
|---|---------------------|---------------------|
| Épaisseur (nm) | 50 | 3000 |
| Constante diélectrique ϵ_r | 10 | (variable) |
| Concentration d'accepteurs N_a (cm^{-3}) | - | $2 \cdot 10^{16}$ |
| Concentration des donneurs N_d (cm^{-3}) | 10^{17} | - |
| Densité d'état de la BC, N_c (cm^{-3}) | $2.2 \cdot 10^{18}$ | $2.2 \cdot 10^{18}$ |
| Densité d'état de la BV, N_v (cm^{-3}) | $1.8 \cdot 10^{19}$ | $1.8 \cdot 10^{19}$ |
| Affinité électronique χ (eV) | 4.2 | (variable) |
| Gap E_g (eV) | 2.42 | (variable) |
| Mobilité des électrons μ_n ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) | 100 | 100 |
| Mobilité des trous μ_p ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) | 25 | 25 |
| Vitesse de recombinaison des électrons à la surface arrière, S_n (cm/s) | | 10^7 |
| Vitesse de recombinaison des trous à la surface avant, S_p (cm/s) | 10^7 | |
| Section efficace de capture des électrons σ_n (cm^2) | 10^{-17} | $5 \cdot 10^{-13}$ |
| Section efficace de capture des trous σ_p (cm^2) | 10^{-12} | 10^{-15} |

4.3 Cellule solaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, Résultats et discussions :

4.3.1 Influence du taux de gallium x :

Comme nous l'avons cité précédemment, l'énergie de gap du CIGSe varie entre celui du CIGSe (pur indium) et celui du CGSe (pur gallium) en augmentant le taux de gallium x dans l'alliage. L'expression d' $E_g(x)$ [121], est donnée par :

$$E_g(x) = 1.02 + 0.459 x + 1.67 x^2 \quad (4.3)$$

On considère également dans notre travail de simulation que la constante diélectrique du CIGSe dépend du taux de gallium [121], suivant la relation :

$$\epsilon_r(x) = 15.1 - 5 x . \quad (4.4)$$

On considère que les autres propriétés restent fixes durant la variation de x.

Les coefficients d'absorption du CIGSe et du CdS sont calculés suivant le modèle de Tauc [122], par l'expression

$$\alpha = \alpha_0 \sqrt{E - E_g} / E \quad \text{pour} \quad hv \geq E_g \quad (4.5)$$

α_0 : paramètre qui dépend du matériau.

La variation du coefficient d'absorption du CIGSe en fonction de la longueur d'onde et de la concentration est représentée dans la Figure 4.2 :

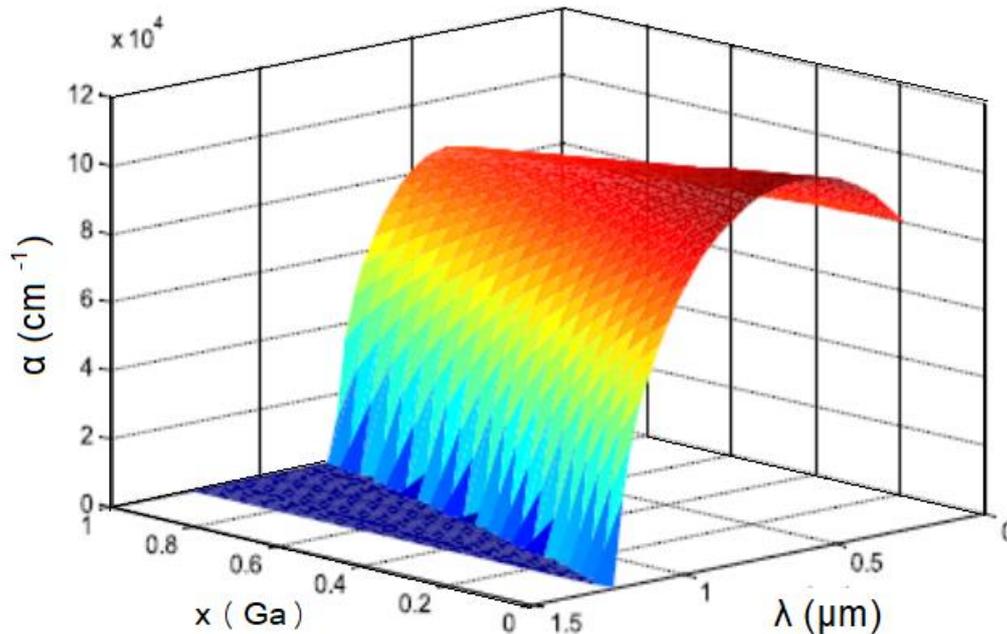


Figure 4.2 : Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et de la concentration de gallium x [38].

La Figure 4.2 montre que lorsque la concentration de gallium est réduite, l'absorption de photons est plus importante ce qui conduit à une grande valeur du courant court-circuit J_{cc} . Cependant, l'augmentation du taux de gallium augmente le gap E_g du matériau ce qui influe directement sur la valeur de la tension de circuit ouvert V_{co} de la cellule.

Un compromis est donc nécessaire entre les valeurs de J_{cc} et de V_{co} afin de réaliser le meilleur rendement de conversion.

Les figures 4.3 et 4.4 représentent les caractéristiques $J(V)$ et $P(V)$ pour différentes concentrations de gallium x , pour : $w_n = 50$ nm, $w_p = 3$ μ m, $R_s = 0.23$ Ω .cm² et $R_{sh} = 877.2$ Ω .cm² [123].

On remarque à partir de la Figure 4.3, une chute du courant court-circuit J_{cc} et une augmentation de la tension de court-circuit V_{co} , lorsque le taux de gallium passe

de 0 à 1. Les valeurs quantitatives de leurs variations sont détaillées dans la Figure 4.5.

La Figure 4.4 révèle une augmentation de P_{\max} jusqu'à 13.70 mW/cm^2 à $x = 0.30$. Au-delà, la densité de puissance maximum chute à 11.85 mW/cm^2 pour $x=1$.

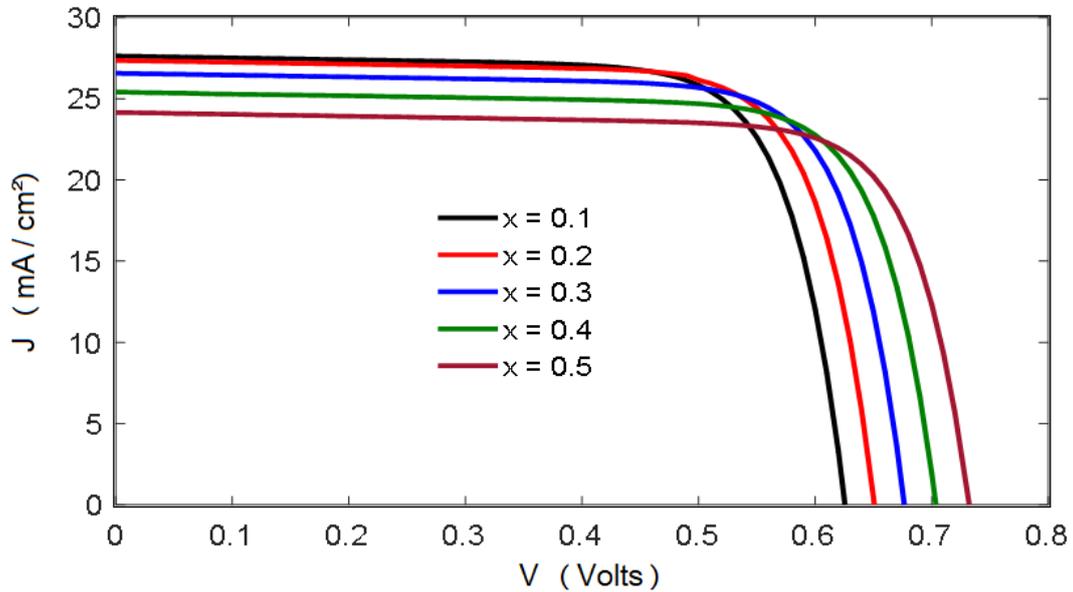


Figure 4.3 : Caractéristique $J(V)$ pour différents taux de gallium.

La variation des performances électriques en fonction de x sont représentées dans la (Figure 4.5).

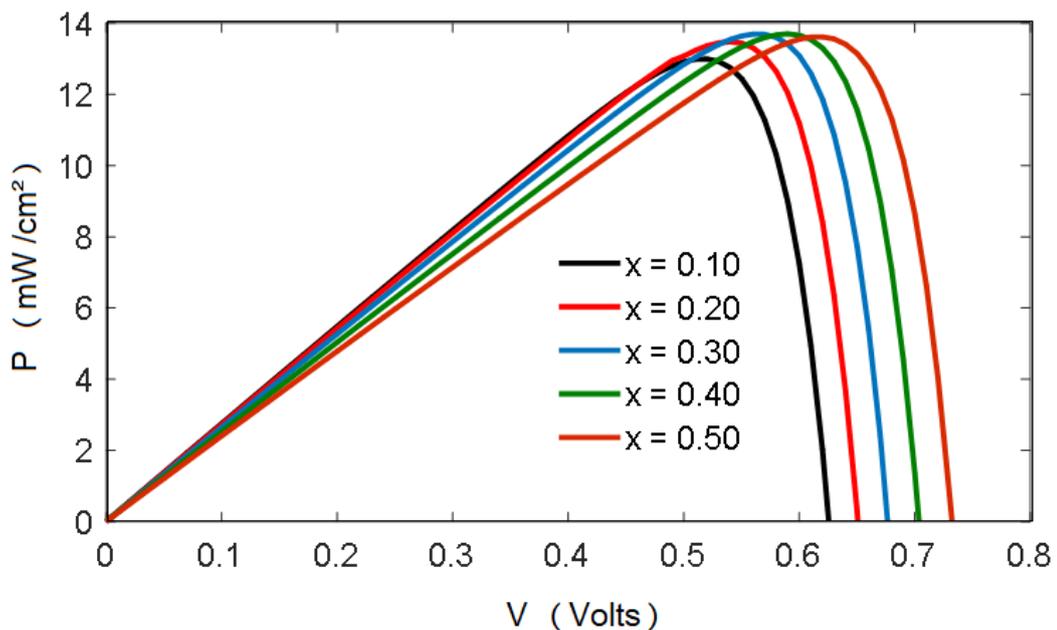


Figure 4.4 : Caractéristique $P(V)$ pour différents taux de gallium.

On note, une diminution totale du courant court-circuit 10.83 mA/cm² (Figure 4.5(a)). Par contre, la tension de circuit ouvert augmente de 0.2937 V (Figure 4.5 (b)). La valeur du facteur de forme augmente aussi d'une valeur de 3.36% (Figure 4.5 (c)). Et enfin, la Figure 4.5 (d), montre une augmentation du rendement du rendement jusqu'à 19.7 % à $x=0.30$, suivi d'une diminution au-delà de cette concentration, qui peut être expliqué par le rétrécissement de la ZCE à cause de l'augmentation du taux de gallium dans le matériau, et qui conduit à la diminution de la probabilité de collection, en particulier, les porteurs photo-générés loin de la ZCE.

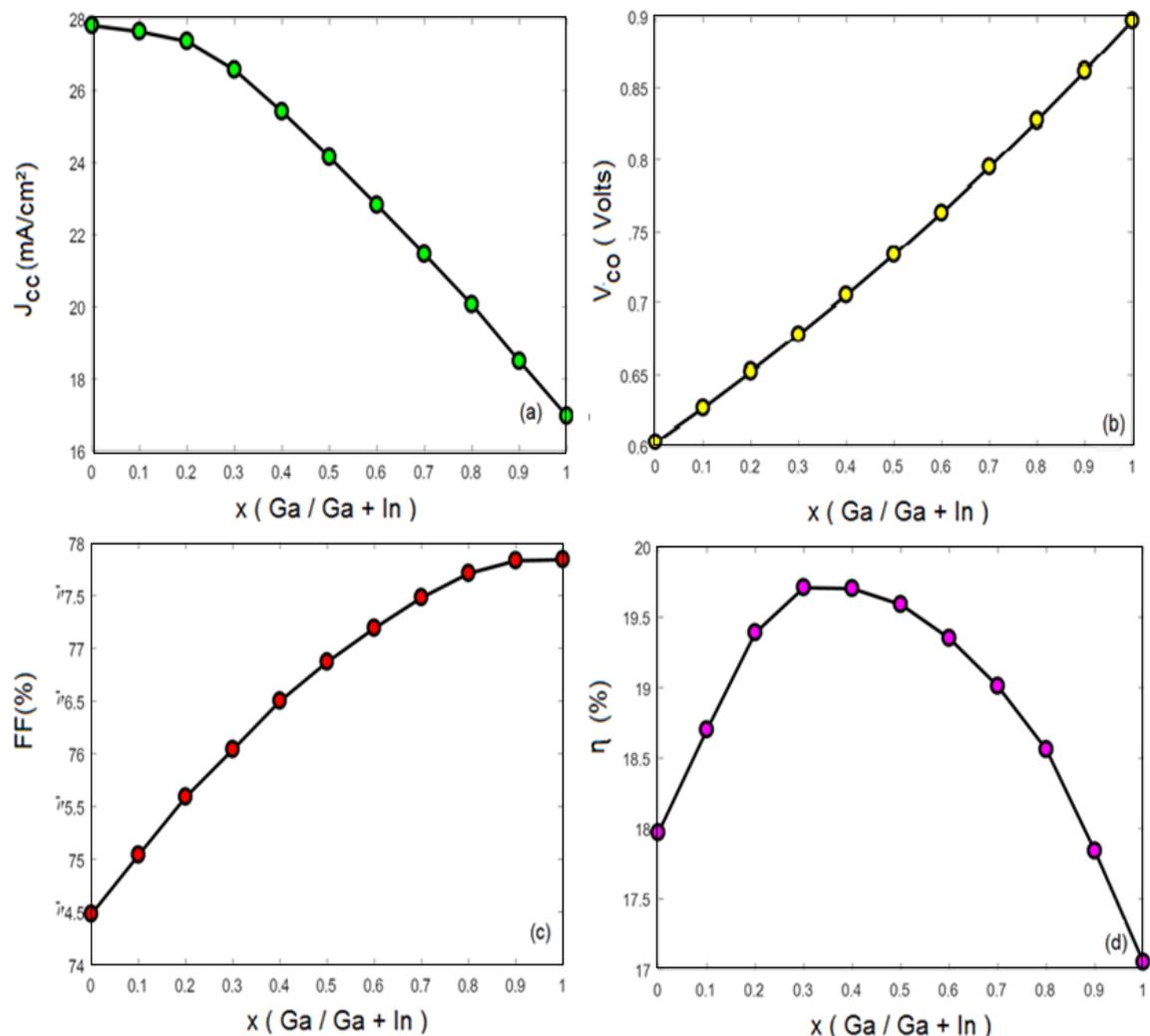


Figure 4.5 : (a) Densité de Courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF , (d) Rendement de conversion en fonctions de la concentration de gallium x .

Le décalage entre les niveaux d'énergie des bandes de conduction du CdS et du $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ est égal à la différence entre leurs affinités électroniques:

$$\Delta E_c = \chi_{\text{CIGS}} - \chi_{\text{CdS}} \quad (4.6)$$

Puisque χ_{CIGS} dépend de x , par conséquent ΔE_c en dépend aussi. On considère dans notre travail que le décalage entre les niveaux de bandes de valence des deux matériaux est négligeable et ne varie pas avec l'augmentation du gallium.

La Figure 4.6 montre la diminution du CBO en fonction de l'augmentation de x , l'alignement de bande entre le CdS et le CIGSe se produit lorsque $x=0.60$.

En dessous de cette concentration, ΔE_c est positif, ce qui signifie que la barrière d'énergie est dans ce cas de type pic « Spike-like » recommandée dans ce type de dispositif. Par contre, lorsque x dépasse 0.60, ΔE_c devient négatif, et on obtient une marche énergétique, également nommée falaise « Cliff-like » qui favorise la recombinaison des porteurs à l'interface CdS/CIGSe.

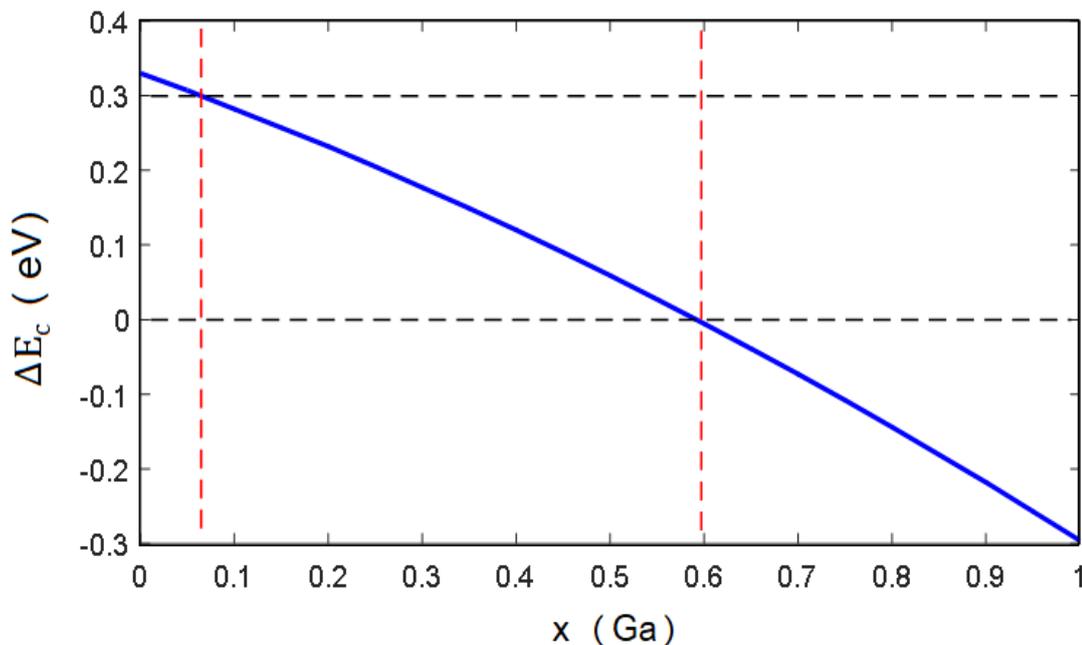


Figure 4.6 : Alignement de bande à l'interface CdS / $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ en fonction de la concentration de gallium x .

Plusieurs travaux suggèrent qu'une valeur positive de ΔE_c et inférieure à 0.30 eV est favorable au bon fonctionnement du dispositif, ce qui correspond dans notre travail à une concentration de gallium comprise entre 0.063 et 0.60.

L'écart de tension $\frac{E_g}{q} - V_{co}$ (Offset Voltage) est évalué en fonction de la concentration de gallium (x ainsi qu'en fonction de l'augmentation de l'énergie de la bande interdite E_g . les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 4.7 :

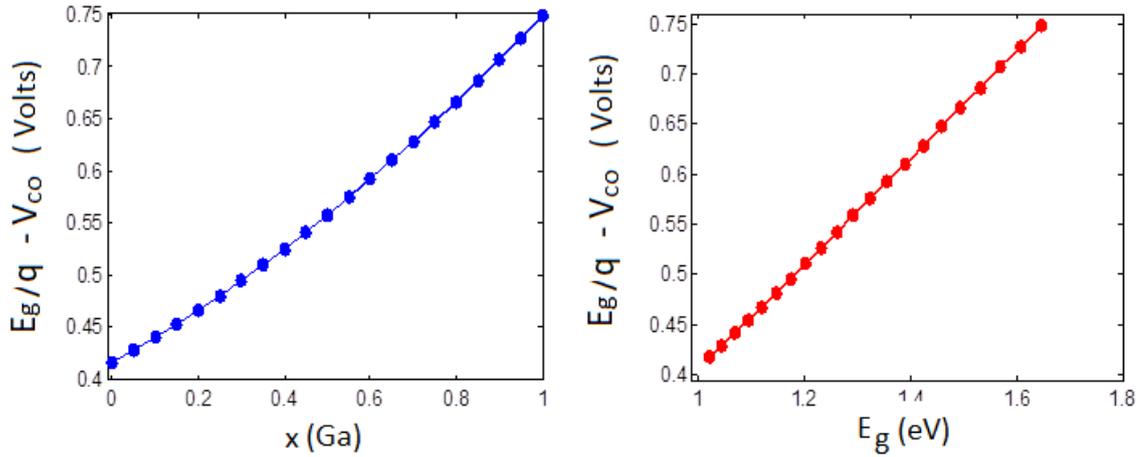


Figure 4.7 : Écart de tension (Voltage Offset), (a) en fonction de la concentration de gallium x. (b) en fonction du gap du CIGSe.

La Figure 4.7 montre que l'écart de tension grandit au fur et à mesure que x augmente. À la valeur optimale $x=0.3$ correspondant à $E_g = 1.17$ eV, $\frac{E_g}{q} - V_{co}$ est égal à 0.4949 V.

Le désaccord de maille à l'interface CdS/CIGSe est défini par la relation :

$$\varepsilon = \frac{a_{CdS} - a_{CIGSe}}{a_{CdS}} \quad (4.7)$$

Où a_{CdS} et a_{CIGSe} représentent les paramètres de maille des matériaux CdS et CIGSe respectivement.

Le paramètre de maille de l'absorbeur $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ dépend de la concentration de gallium x et varie entre celui du CIGSe et celui du CGSe selon l'expression :

$$a_{CIGSe}(x) = 5.614 x + (1-x) 5.873. \quad (4.8)$$

La Figure 4.8 montre que l'accord de maille entre le CdS et le CIGSe se produit pour une concentration de Gallium de 0.40.

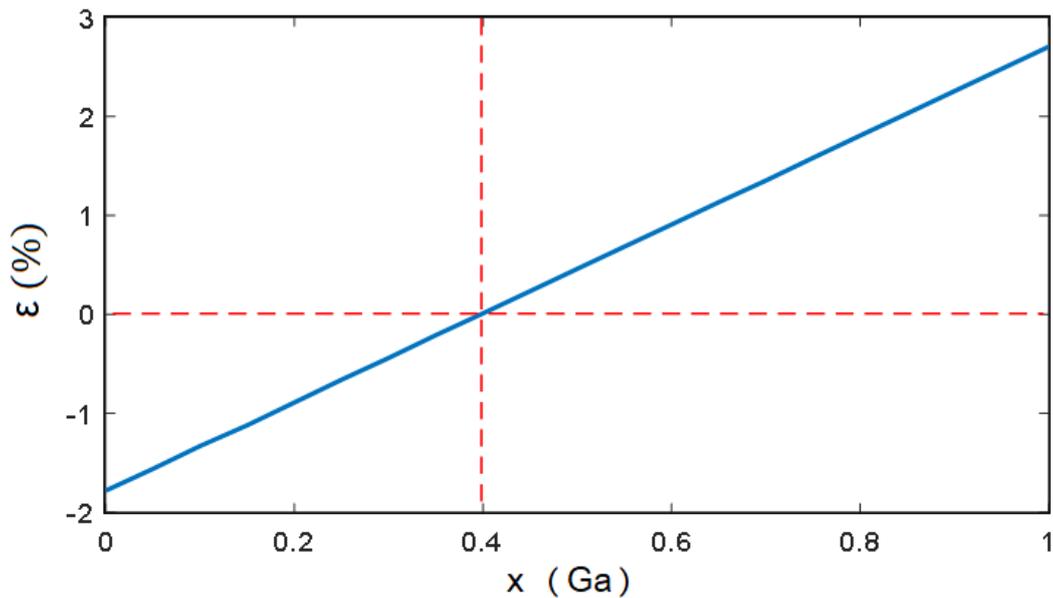


Figure 4.8 : Désaccord de maille à l'interface CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ en fonction de la concentration de gallium x.

Lorsque $0 < x < 0.40$, la contrainte est extensive comprise entre $-1.8 \% < \epsilon < 0$ %. Lorsque $0.40 < x < 1$, la contrainte est compressive comprise entre : $0 \% < \epsilon < 2.7$ %. Pour une valeur optimale de $x = 0.30$, le décalage de bande est de 0.18 eV et le désaccord de maille n'est que de -0.44%.

4.3.2 Influence de l'épaisseur w_p de CIGSe

L'épaisseur w_p du CIGSe, a été variée afin d'observer son influence sur les performances de la cellule. Les résultats illustrés dans la Figure 4.9 ont été obtenus pour : $w_n = 50$ nm, $R_s = 0.23 \Omega\text{-cm}^2$, $R_{sh} = 877.2 \Omega\text{-cm}^2$, $x = 0.30$, $N_a = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $N_t = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $T = 300$ K. On remarque une augmentation rapide de toutes les performances entre $w_p = 0.5 \mu\text{m}$ et $w_p = 3 \mu\text{m}$. Puis, les valeurs restent stables au-delà de cette épaisseur jusqu'à $w_p = 8 \mu\text{m}$. Car, une plus large épaisseur w_p permet une collection d'une quantité plus importante de porteurs photo-générés avant leur recombinaison, ce qui améliore les performances de la cellule. Cependant, une augmentation excessive conduit à la saturation des performances, parce qu'une partie des photons sera absorbée loin de la ZCE, ces derniers ne pourront pas être collectés pendant leur durée de vie et finiront par se recombiner dans la masse de l'absorbeur [124].

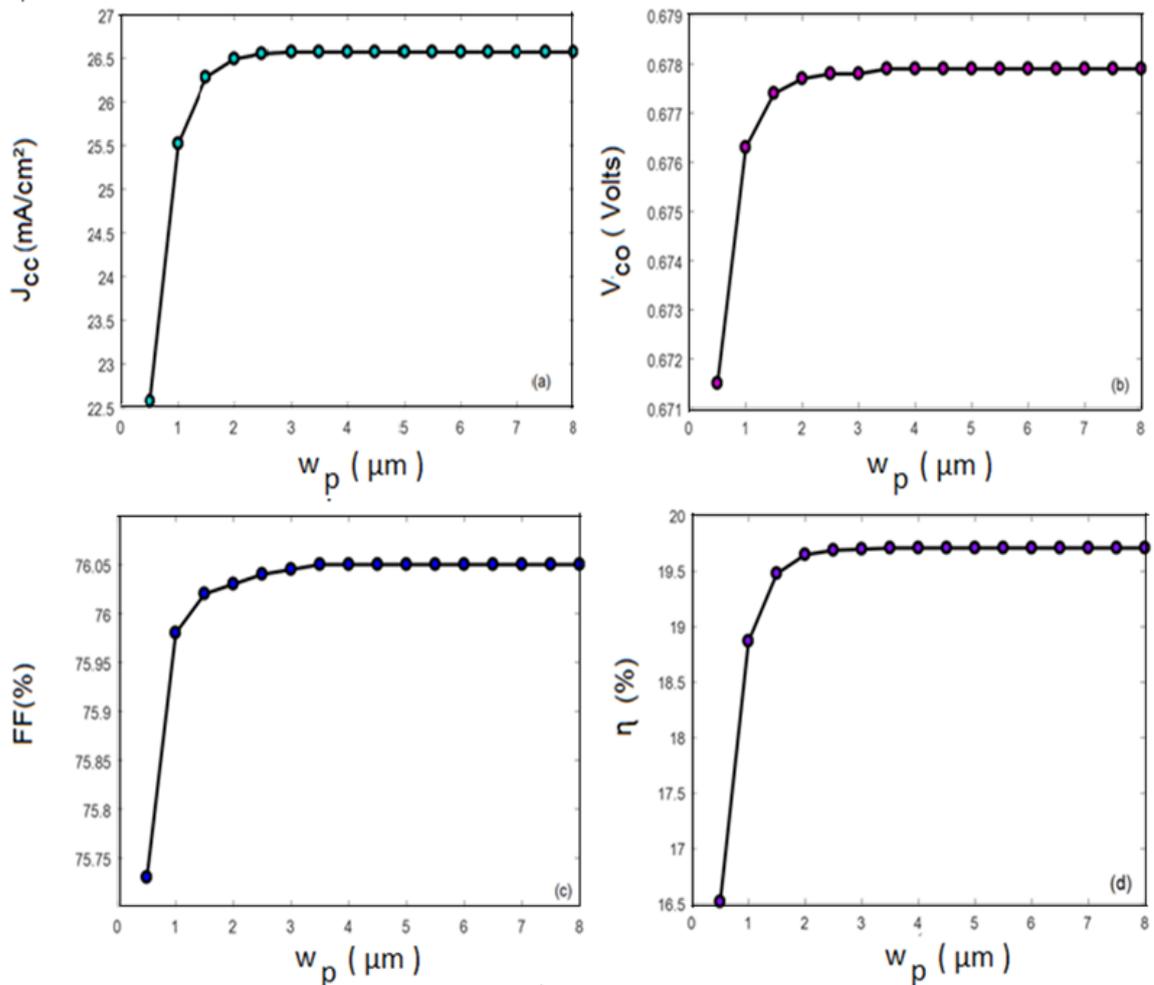


Figure 4.9 : (a) Densité de Courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF, (d) Rendement de conversion en fonctions de w_p .

4.3.3 Influence de l'épaisseur w_n de la couche tampon de CdS

L'épaisseur de la couche tampon doit également être optimisée, car sa valeur joue un rôle primordial dans la conception d'une cellule solaire à hétérojonction. Le CdS ayant un gap de 2.4 eV est le matériau utilisé comme couche tampon dans la structure simulée.

La variation des performances en fonction de l'épaisseur w_n , sont représentés dans la Figure 4.10 pour : $w_p = 3$ μm , $R_s = 0.23$ $\Omega\text{-cm}^2$, $R_{sh} = 877.2$ $\Omega\text{-cm}^2$, $x = 0.30$, $N_a = 2 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} , $N_t = 10^{14}$ cm^{-3} et $T = 300$ K.

Toutes les performances diminuent lors de l'augmentation de w_n . Le courant court-circuit J_{cc} qui est le plus affecté. Car plus l'épaisseur est grande, plus il y'a de photons perdus par absorption, et donc moins de lumière qui atteint le matériau absorbeur. Par conséquent, il y'a moins de paires électrons-trous photo-générées.

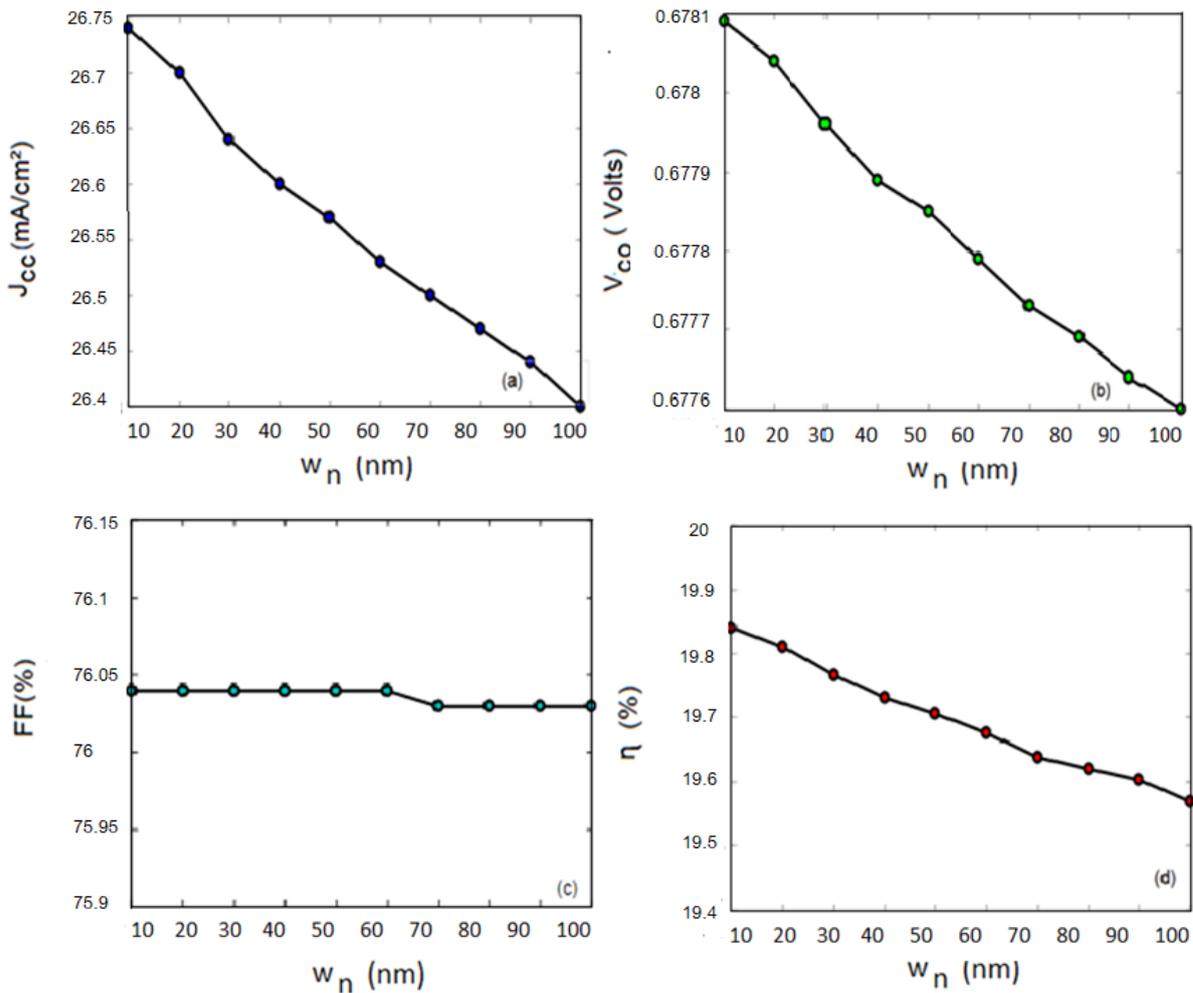


Figure 4.10 : (a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF, (d) Rendement de conversion. En fonctions de l'épaisseur w_n .

4.3.4 Influence de la densité de défauts N_t du CIGSe

La densité de défauts dans le matériau absorbeur est un facteur important qui généralement, réduit sensiblement les performances d'une cellule solaire et en particulier celles basées sur des couches absorbantes microcristallines comme le CIGSe, qui contient des défauts structuraux.

La Figure 4.11 illustre la dépendance des propriétés photovoltaïques de la valeur de N_t pour : $w_p = 3 \mu\text{m}$, $w_n = 50 \text{ nm}$, $R_s = 0.23 \Omega\text{-cm}^2$, $R_{sh} = 877.2 \Omega\text{-cm}^2$, $x = 0.30$, $N_a = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $T = 300 \text{ K}$.

Les performances restent stables entre 10^{11} et 10^{13} cm^{-3} . La diminution de tous les paramètres de la cellule est observée au-delà de $N_t = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à 10^{18} cm^{-3} .

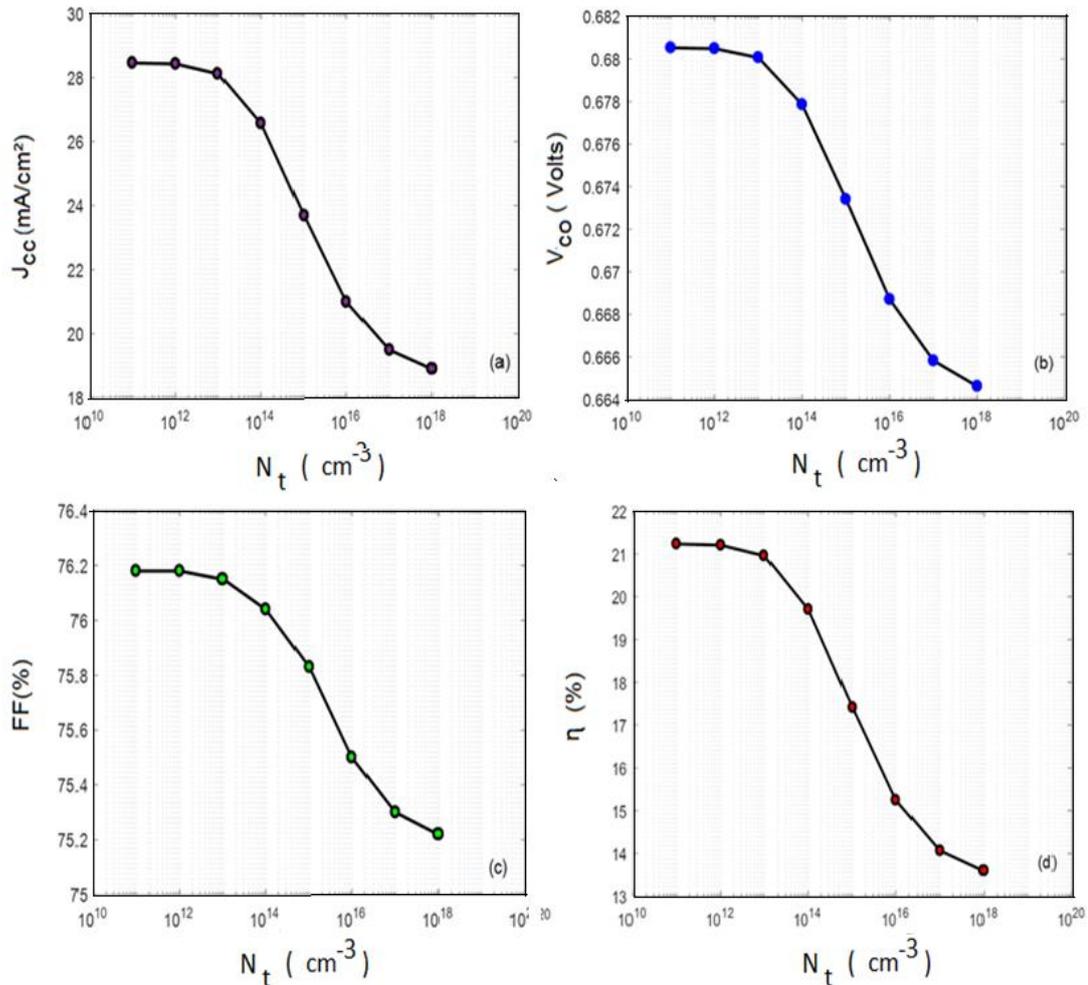


Figure 4.11 : (a) densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF . (d) Rendement de conversion. En fonctions de la densité de défauts N_t .

Les résultats obtenus indiquent que l'amélioration des caractéristiques photovoltaïques nécessite le maintien de la densité de défauts en dessous de 10^{13} cm^{-3} . Cela demande une bonne maîtrise du processus de fabrication et un contrôle élevé des conditions de dépôts.

4.3.5 Influence de la température de fonctionnement T

L'effet de la température de fonctionnement sur les performances d'une cellule solaire est un facteur important qui ne doit pas être négligé, car les panneaux solaires sont habituellement installés à l'extérieur et sont par conséquent exposés à la chaleur du soleil qui augmente leur température de fonctionnement au-delà de 300 K.

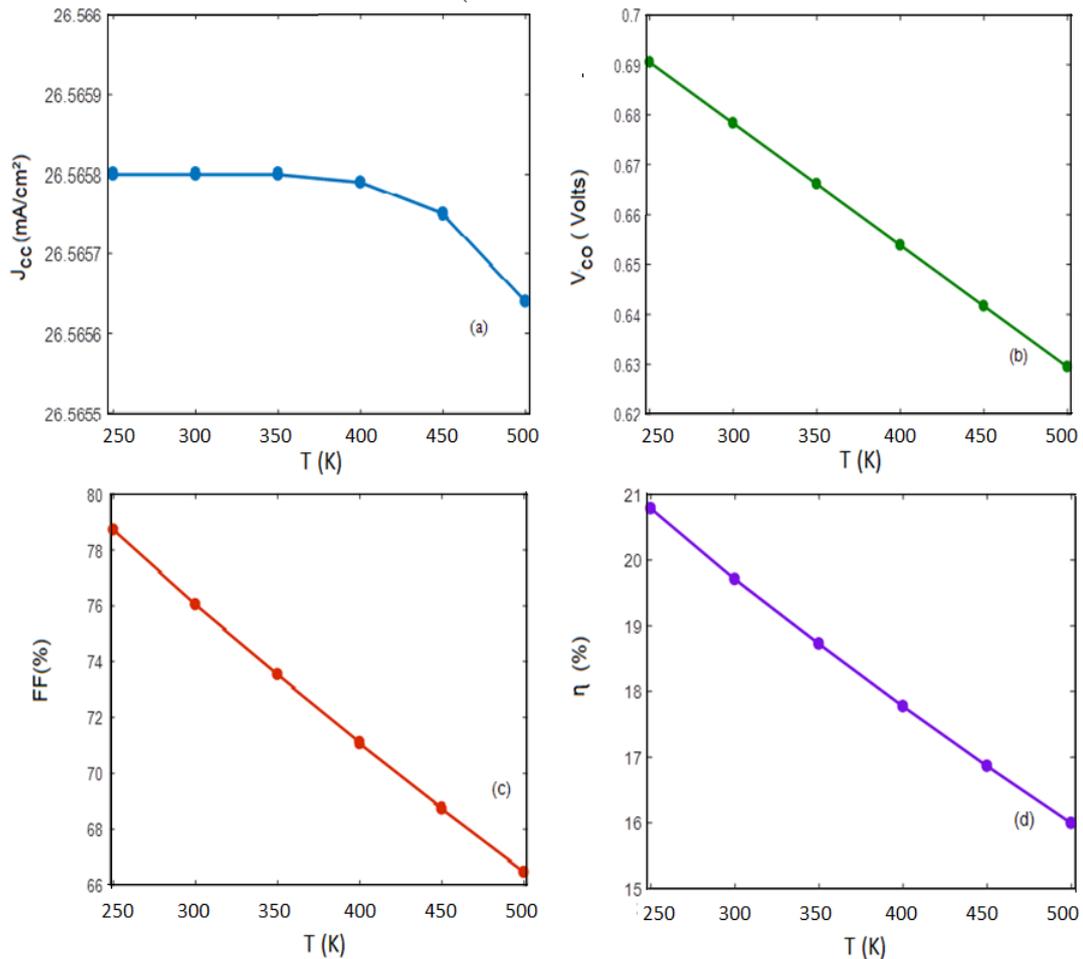


Figure 4.12 : (a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme FF, (d) Rendement de conversion. En fonctions de la température.

L'influence de la variation de la température de fonctionnement entre 250 et 500 K sur les paramètres électriques de la cellule à base de CIGSe est représenté sur la Figure 4.12, pour : $w_p = 3 \mu\text{m}$, $w_n = 50 \text{ nm}$, $R_s = 0.23 \Omega\text{-cm}^2$, $R_{sh} = 877.2 \Omega\text{-cm}^2$, $x = 0.30$, $N_a = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $N_t = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

En augmentant la température, le courant de saturation augmente et donc V_{co} va diminuer [125]. D'un autre côté, durant l'augmentation de T, les électrons vont gagner une énergie supplémentaire qui va les rendre davantage instables ce qui va augmenter leur chance d'être recombinaisonnés avant d'atteindre la zone de déplétion et ne seront donc pas collectés. On note une diminution de V_{co} , FF et du rendement. Le courant est le moins affecté par l'augmentation de T.

4.3.6 Influence des résistances parasites

La figure 4.13 montre l'influence de la résistance série R_s sur les performances de la cellule à base de CIGSe pour : $R_{sh} = 877.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ avec $w_p = 3 \mu\text{m}$, $w_n = 50 \text{ nm}$, $x = 0.30$, $N_a = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $N_t = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $T = 300 \text{ K}$.

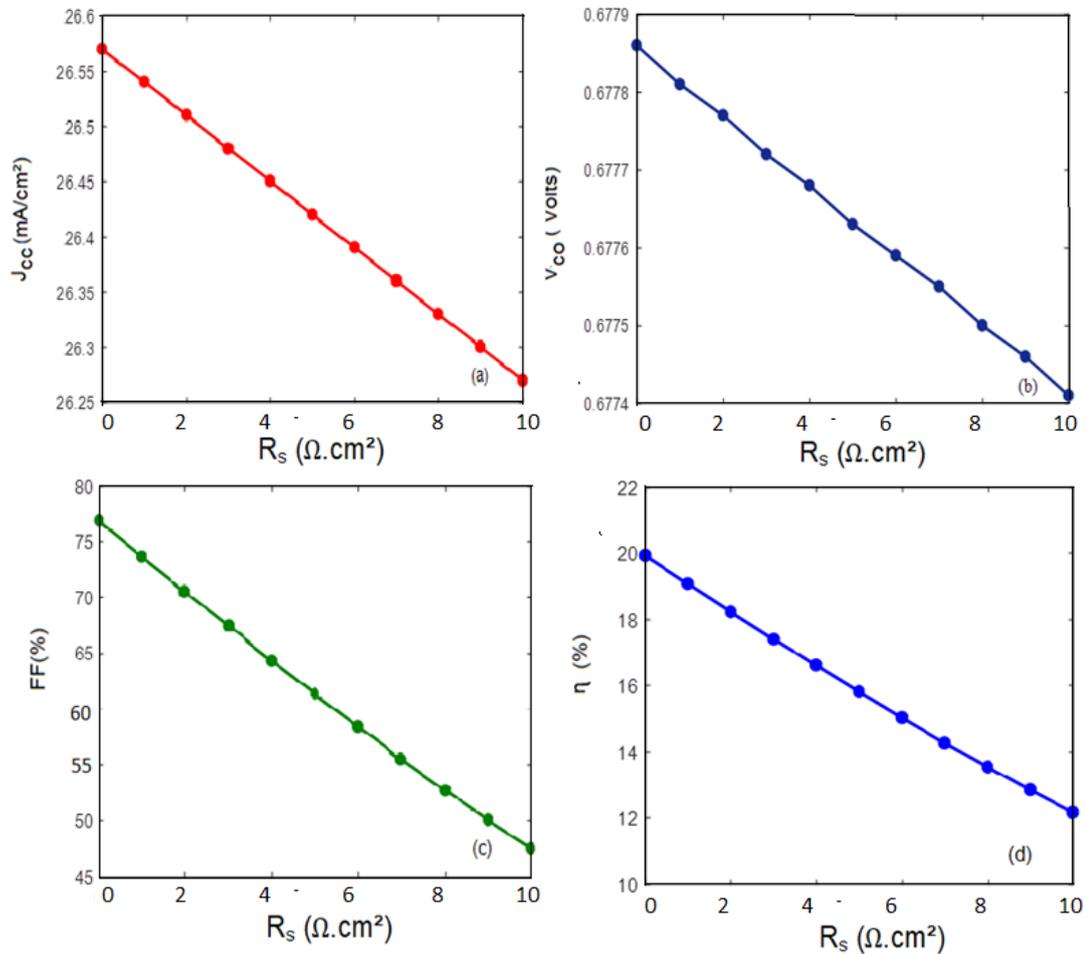


Figure 4.13 : L'effet de la résistance R_s sur (a) Le courant court-circuit J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Le facteur de forme FF et (d) Le rendement de conversion.

Conformément aux prédictions théoriques concernant l'effet exercé par la résistance en série sur les paramètres électriques de la cellule, ces derniers diminuent tous, en particulier le FF qui chute considérablement.

Les caractéristiques $J(V)$ et $P(V)$ pour différentes valeurs de R_s sont représentées dans la Figure 4.14 :

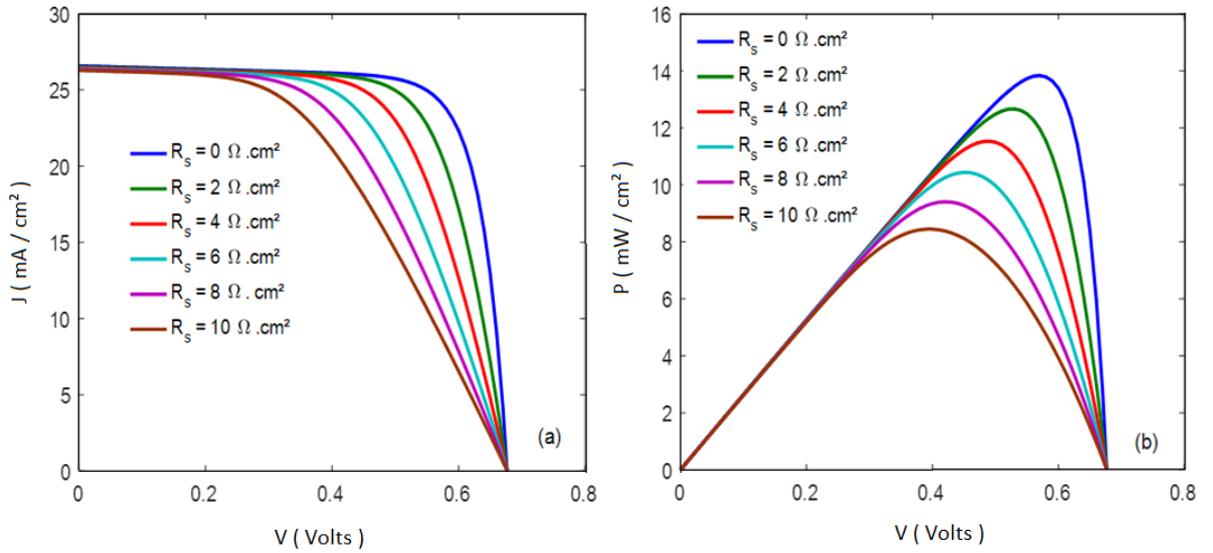


Figure 4.14 : $J(V)$ et $P(V)$ pour différentes valeurs de R_s .

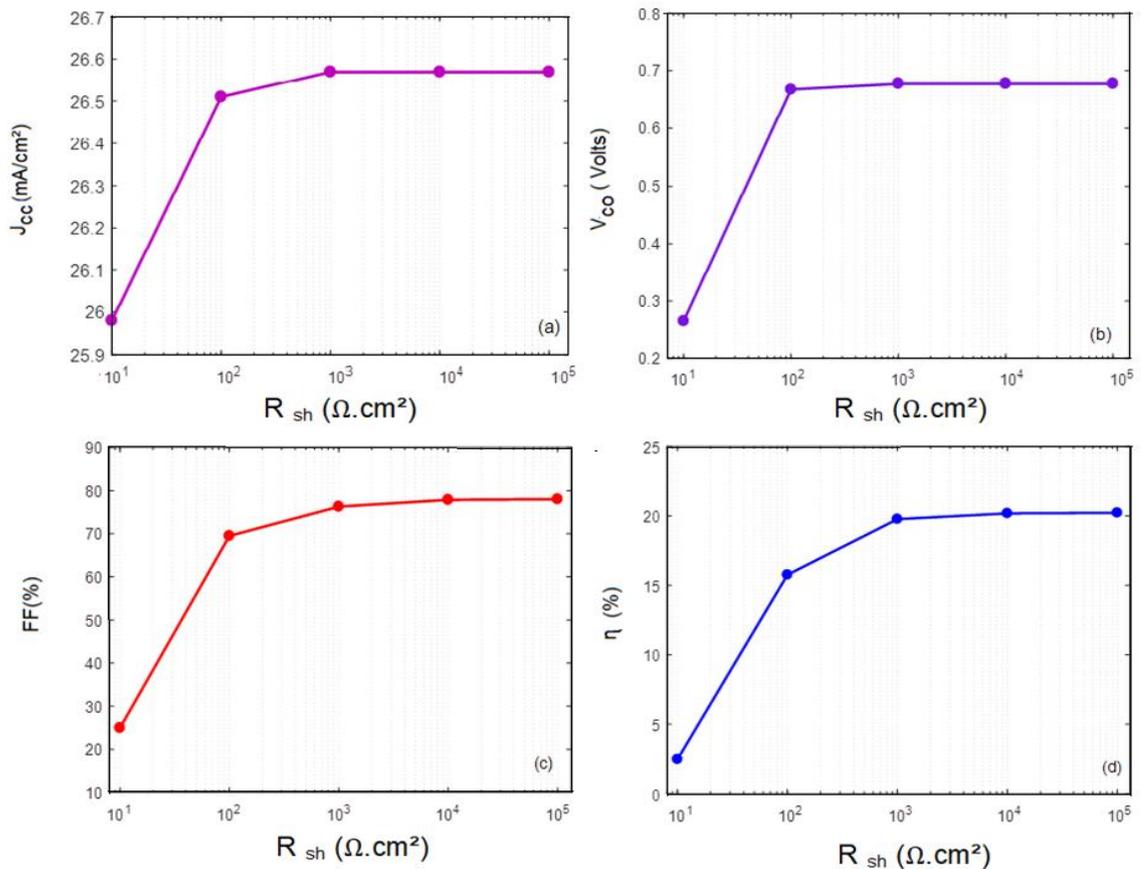


Figure 4.15 : L'effet de la résistance R_{sh} sur (a) Le courant court-circuit J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Le facteur de forme FF et (d) Le rendement de conversion.

A l'issue de ses observations, il est recommandé d'avoir la plus petite valeur de R_s possible.

Le même travail précédent a été effectué sur la résistance parallèle R_{sh} et observé sur la Figure 4.15, en prenant : $R_s = 0.23 \Omega.cm^2$, $w_p = 3 \mu m$, $w_n = 50 nm$, $x = 0.3$, $N_a = 2.10^{16} cm^{-3}$, $N_t = 10^{14} cm^{-3}$ et $T = 300 K$.

On remarque une augmentation de tous les paramètres lorsque R_{sh} augmente de 1 à $10^3 \Omega.cm^2$, et stabilisent au-delà. A partir de ces observations, $10^3 \Omega.cm^2$ est la valeur optimale adéquate de R_{sh} .

4.3.7 Influence du soufre dans le matériau absorbeur $Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_ySe_{1-y})_2$:

L'augmentation du taux de gallium dans le CIGSe n'est pas le seul moyen de faire varier l'énergie de la bande interdite, l'introduction du soufre dans la composition de l'alliage contribue également à faire varier le gap selon la relation [126] :

$$E_g(x, y) = -0.14x^2y + 0.14x^2 + 0.39xy + 0.15y^2 + 0.35x + 0.49y + 1.04 \quad (4.9)$$

Où (y) représente la concentration de soufre dans le matériau tel que : $y = \frac{S}{S+Se}$

Les résultats obtenus lorsque (y) varie de 0 à 1 sont représentés dans la Figure 4.16 pour une concentration de gallium fixe égale à $x=0.30$, avec : $R_s = 0.23 \Omega.cm^2$, $w_p = 3 \mu m$, $w_n = 50 nm$, $N_a=2.10^{16} cm^{-3}$, $N_t = 10^{14} cm^{-3}$ et $T = 300 K$.

On remarque, la diminution du courant J_{cc} et l'augmentation de la tension V_{co} . Le facteur de forme FF augmente entre 0 et 0.7 et diminue ensuite, Voir Figure 4.16 (a, b et c). Quant au rendement de conversion (Figure 4.16 (d)), on remarque la stabilité de sa valeur à 19.7% entre les concentrations 0 et 0.3, suivie d'une diminution au-delà.

Ces observations nous mènent à choisir une valeur optimale de (y) où le rendement est stable, d'où le choix de $y = 0.20$ auquel on maintient une valeur de rendement de 19.7% à un gap de $E_g = 1.35 eV$ qui coïncide davantage avec le maximum du spectre incident. On réalise par rapport à une composition dépourvue de soufre, une augmentation de V_{co} de 59 mV et un gain de 1% de FF. Cependant, J_{cc} diminue de $2.45 mA/cm^2$.

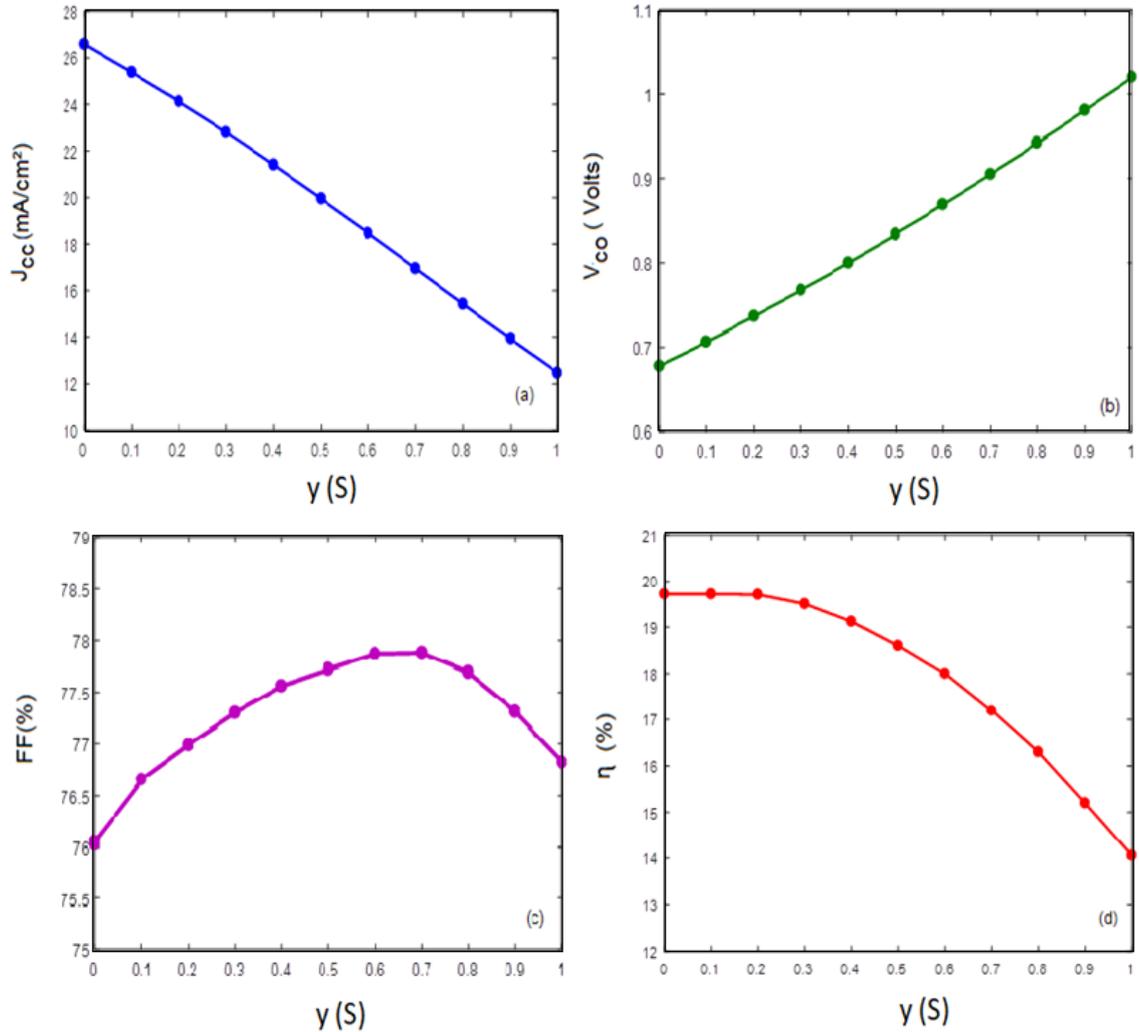


Figure 4.16 : (a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de forme, (d) Rendement de conversion. En fonctions de la concentration de soufre.

4.4 Simulation d'une cellule solaire à base de CZTSSe

L'objectif principal des technologies photovoltaïques est de réaliser des dispositifs pas chers, à haut rendement de conversion et sans problème d'approvisionnement en matériaux.

À chaque type de technologie est associé un ou plusieurs éléments rares qui limitent le développement de cette dernière. Comme c'est le cas de l'argent pour le silicium cristallin, l'indium et gallium pour le CIGSe, le tellure pour le CdTe, le ruthénium pour les cellules solaires à colorants, l'argent et l'indium pour le silicium en couche mince et le germanium pour les matériaux III-V.

La vulnérabilité de la filière des calchogénures concernant le problème d'approvisionnement en indium, gallium et tellure a été jugée critique par le département d'énergie US et la commission européenne [127].

C'est pour cette raison que le développement d'une nouvelle technologie basée sur des éléments abondants à la surface de la terre et non-toxiques, allégerait la pression qui existe sur toutes les autres technologies en termes de ressources.

En effet, l'émergence de la technologie basée sur les matériaux kestrites a fasciné la communauté des chercheurs et a suscité un grand intérêt dans le domaine de la technologie des cellules solaires à couches minces.

Des travaux de recherche intensifs ont été menés concernant les cellules solaires à base des matériaux kestrites tels que le : CZTS, le CZTSe et leur solution solide CZTSSe [128].

Dans ce chapitre nous allons simuler les performances d'une cellule solaire à base du matériau absorbeur $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ de type-P, tels que la densité de courant court-circuit J_{cc} , la tension de circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme FF, la puissance électrique maximale P_{max} et le rendement de conversion η .

La structure simulée (voir Figure 3.5) est configurée :Mo/CZTSSe-p/CdS-n/ZnO-n/ZnO :Al/Ni-Al. Le mélange des anions de soufre et de sélénium dans la composition du matériau, permet de faire varier sa largeur de bande interdite de la valeur 1.02 eV qui représente le gap du CZTSe (pur sélénium) à 1.51 eV [129] qui représente le gap de CZTS (pur soufre), suivant la relation :

$$Eg(y) = 1.51y + 1.02(1 - y) + 0.08 y(1 - y) \quad (4.10)$$

y représente la concentration de soufre dans le CZTSSe défini par le rapport : $y = \frac{S}{S + Se}$ Puisque l'absorbeur considéré est un matériau cristallin alliage, il n'est donc pas dépourvue de défauts. La variation de la densité de défauts en fonction de la concentration de soufre est décrite par l'expression :

$$N_t(y) = 10^{15}y + (1 - y)2.6 \cdot 10^{16} \quad (4.11)$$

On considère que le gap et la densité de défauts sont les seuls paramètres du matériau qui varient en fonction de la composition de soufre. Les autres paramètres sont peu affectés par cette variation selon plusieurs auteurs. Aussi garderont-ils une valeur fixe dans notre simulation. L'approche entreprise est la

même utilisée dans le chapitre précédent. C'est-à-dire qu'un seul paramètre est varié à la fois, afin d'en observer l'influence.

La recherche bibliographique effectuée nous a permis de définir les paramètres de la structure représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 : Paramètres des couches de CdS et de CZTSSe [129,130]

| Paramètres | CdS | CZT(SSe) ₄ |
|---|---------------|-----------------------|
| Épaisseur (nm) | 50 | 3000 |
| Constante diélectrique ϵ_r | 10 | (variable) |
| Concentration d'accepteurs N_a (cm ⁻³) | - | 2.10^{16} |
| Concentration des donneurs N_d (cm ⁻³) | 10^{17} | - |
| Densité d'état de la BC, N_c (cm ⁻³) | $2.2.10^{18}$ | $2.2.10^{18}$ |
| Densité d'état de la BV, N_v (cm ⁻³) | $1.8.10^{19}$ | $1.8.10^{19}$ |
| Affinité électronique χ (eV) | 4.2 | (variable) |
| Gap E_g (eV) | 2.42 | (variable) |
| Mobilité des électrons μ_n (cm ² /V.s) | 100 | 100 |
| Mobilité des trous μ_p (cm ² /V.s) | 25 | 25 |
| Vitesse de recombinaison des électrons à la surface arrière, S_n (cm/s) | | 10^7 |
| Vitesse de recombinaison des trous à la surface avant, S_p (cm/s) | 10^7 | |
| Section efficace de capture des électrons σ_n (cm ²) | 10^{-17} | 5.10^{-13} |
| Section efficace de capture des trous σ_p (cm ²) | 10^{-12} | 10^{-15} |

4.5 Cellule solaire à base de Cu₂ZnSnSe₄, Résultats et discussions

4.5.1 influence de l'épaisseur w_p du Cu₂ZnSnSe₄

La variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante w_p avec : $w_n = 40$ nm, $N_t = 2.6 \cdot 10^{16}$ cm⁻³, $T = 300$ K et $y=0$ (CZTSe pur sélénium) ayant un gap de 1 eV. Les résultats de la simulation sont représentés dans la Figure 4.17. On note que, que toutes les caractéristiques photovoltaïques augmentent entre 0.5 et 4 μ m (voir Figure 4.17 (a,b,c et d) due à l'augmentation du taux de génération des paires électrons-trous. Au-delà de $w_p = 4$ μ m, toutes les performances stabilisent, similairement à la cellule à base de CIGSe.

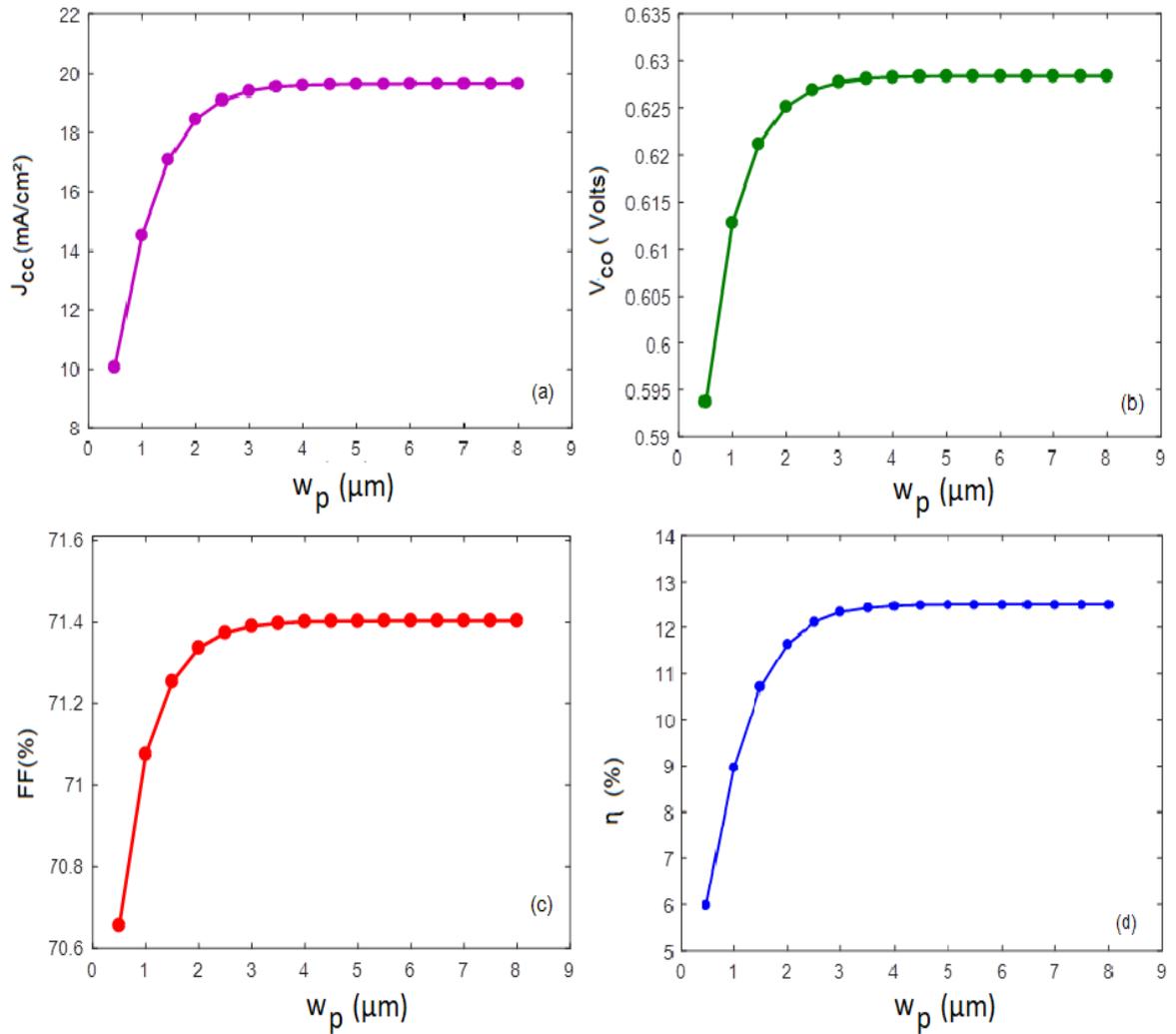


Figure 4.17 L'effet de l'épaisseur w_p du CZTSe sur (a) Le courant court-circuit J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Le facteur de forme FF et (d) Le rendement de conversion.

Les résultats montrent que l'épaisseur optimale doit être comprise entre 3 et 4 μm .

4.5.2 influence de l'épaisseur w_n de la couche tampon de CdS

La variation des performances de la cellule basée sur l'hétérojonction CdS/CZTSe lorsque l'épaisseur de la couche tampon w_n de CdS augmente, avec : $w_p = 3 \mu\text{m}$, $N_t = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$ et $y=0$ ($E_g = 1 \text{ eV}$), est illustrée dans la Figure 4.18 :

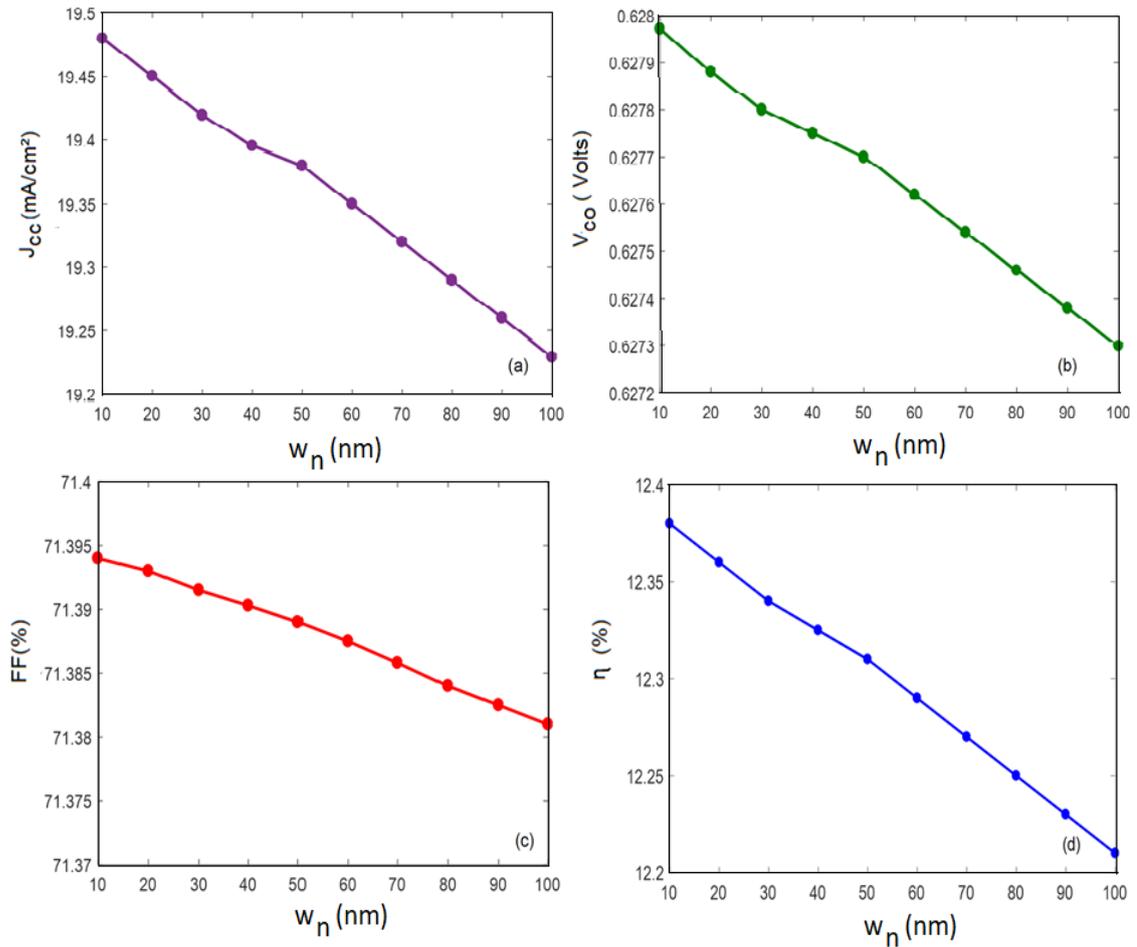


Figure 4.18 : L'effet de l'épaisseur w_n du CdS sur (a) Le courant court-circuit J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Le facteur de forme FF et (d) Le rendement de conversion.

Les résultats montrent que tous les paramètres diminuent, en particulier la densité de courant J_{cc} à cause de la perte de photons par absorption dans le CdS. L'épaisseur w_n optimale choisie dans notre travail est de 40 nm.

La figure suivante représente l'efficacité quantique externe en fonction de la longueur d'onde de la cellule à base de CdS /CZTSe pour différentes épaisseurs de CdS.

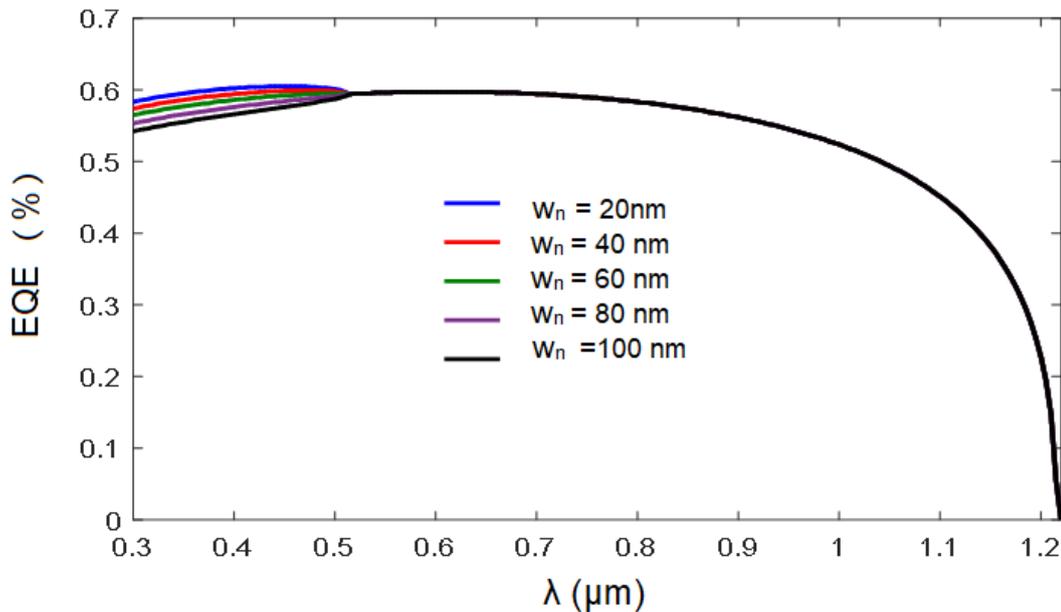


Figure 4.19 : Variation de EQE en fonction de la longueur d'onde d'une cellule à base de CZTSe pour différentes valeurs de w_n .

La Figure 4.19 montre que plus l'épaisseur de la couche tampon augmente plus l'efficacité quantique externe diminue dans l'intervalle de longueur d'ondes compris entre 0.3 et 0.5 μm qui correspond à la zone d'absorption du CdS. Par conséquent le photo-courant sera plus faible.

4.5.3 Influence de la de défauts N_t du CZTSe

La densité de défauts est justement, l'un des paramètres dont souffre la technologie basée sur les matériaux Kestrites et qui empêche le rendement des cellules basées sur ce type de matériau d'égaliser celui des cellules CIGSe. L'influence de la densité de défaut du matériau CZTSe sur les performances du dispositif est représenté sur la Figure 4.20 pour : $w_p = 3 \mu\text{m}$, $w_n = 40 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$ et $y=0$ ($E_g = 1 \text{ eV}$). Nous avons obtenu les résultats illustrés dans la Figure 4.20. On remarque que toutes les caractéristiques photovoltaïques restent stables tant que la densité défaut ne dépasse pas 10^{14} cm^{-3} , et se détériorent au-delà. Cependant, les auteurs rapportent dans la littérature des valeurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} concernant la densité de défauts du CZTS, CZTSe et CZTSSe élaborés selon différents procédés [100]. Et pour cela, l'obtention des films ayant des densités inférieures à 10^{14} cm^{-3} un réel défi à surmonter.

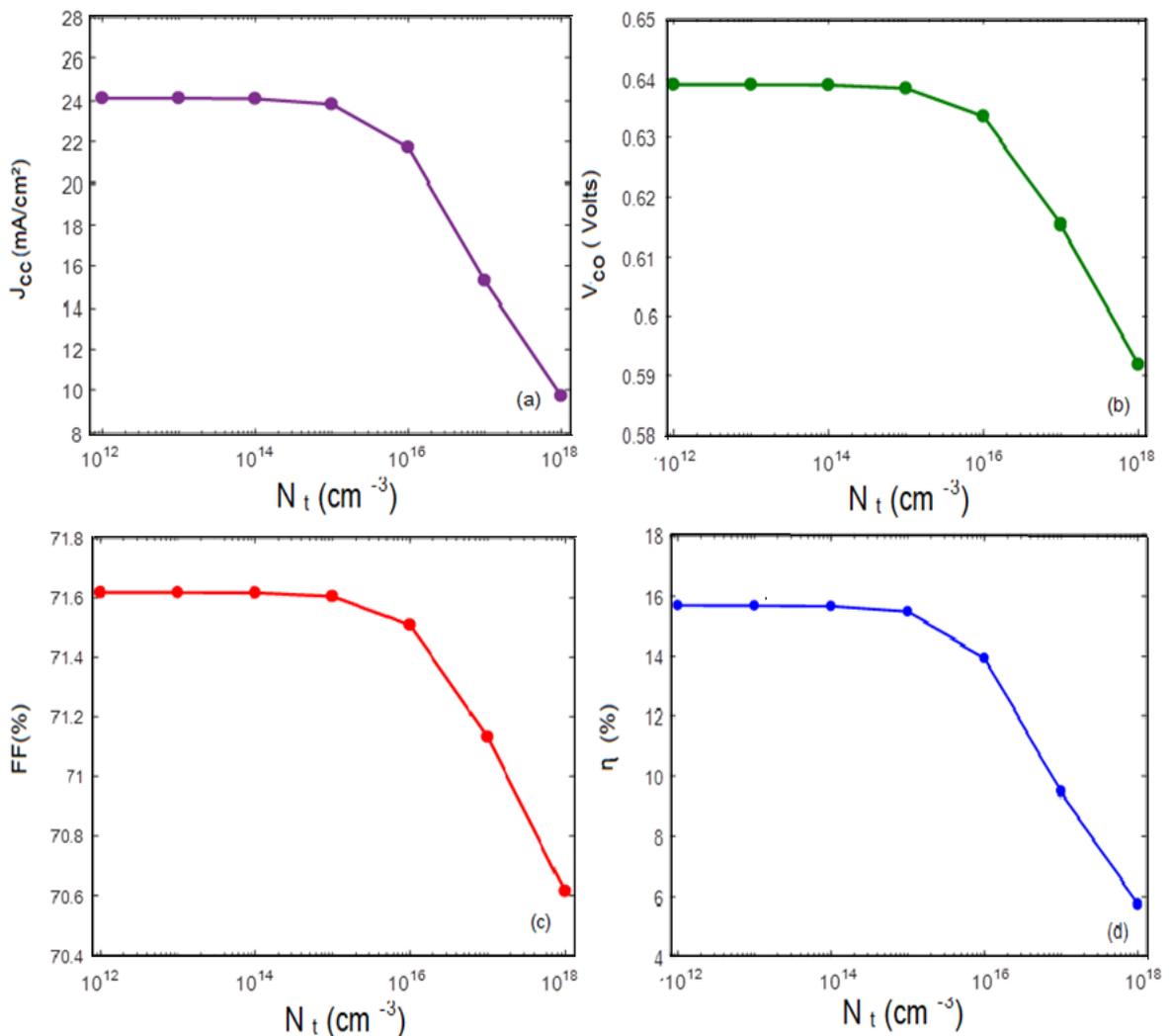


Figure 4.20 : (a) Densité de courant J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de Forme FF , (d) Rendement. En fonctions de la densité de défaut N_t du CZTSe.

4.5.4 influence de la température de fonctionnement T

L'influence de la variation de la température de fonctionnement entre 250 et 500 K sur les performances électriques de la cellule à base de CZTSe est représentée sur la Figure 4.21 pour : $w_p = 3 \mu\text{m}$, $w_n = 40 \text{ nm}$, $N_t = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $y=0$ ($E_g = 1 \text{ eV}$).

Les résultats révèlent la diminution de toutes les performances, excepté la densité courant court-circuit.

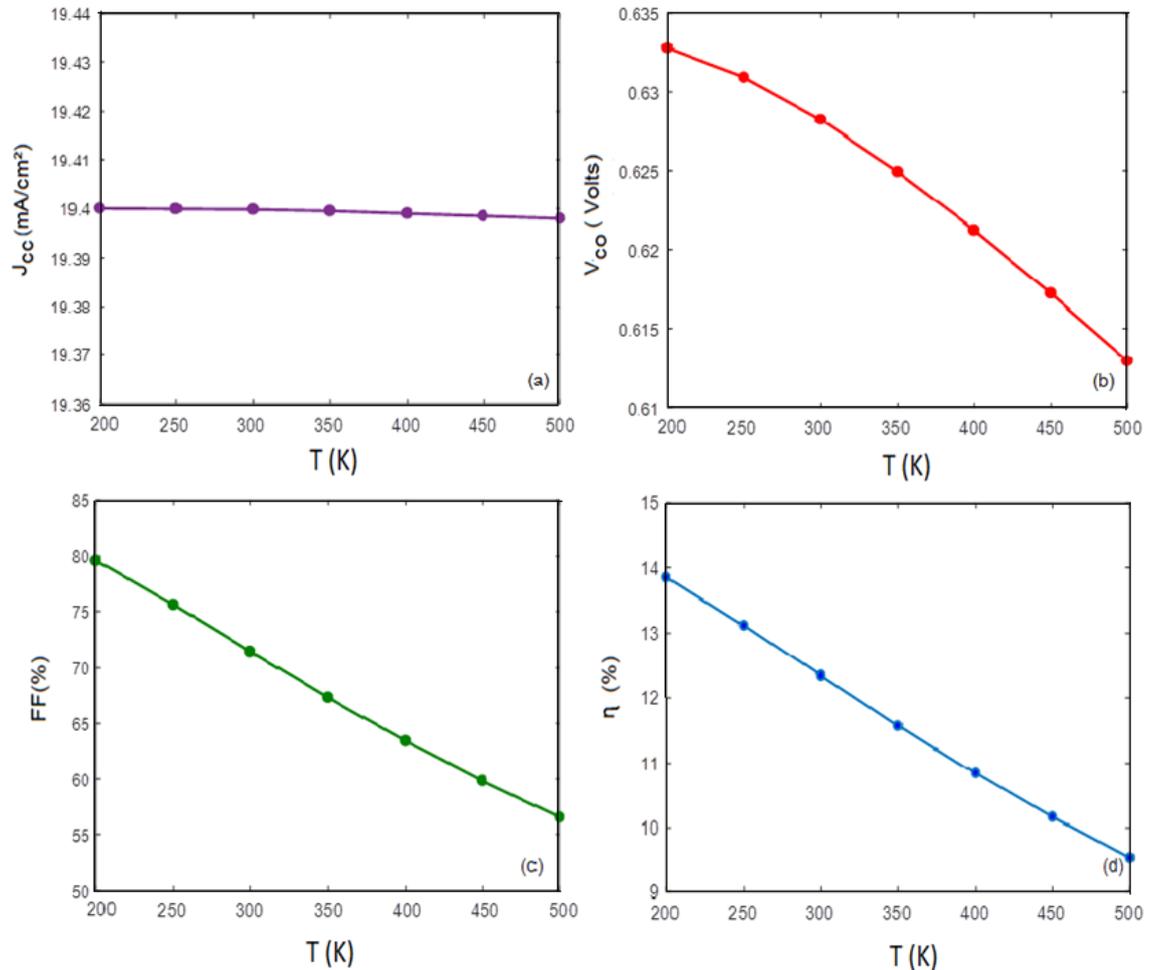


Figure 4.21 : (a) Densité de courant J_{cc} , (b) Tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Facteur de Forme FF, (d) Rendement. En fonctions de la Température T.

Les résultats révèlent la diminution de toutes les performances, excepté la densité courant court-circuit.

Pour les valeurs optimales suivantes : $w_p = 3 \mu\text{m}$, $w_n = 40 \text{ nm}$, $N_t = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $y=0$ ($E_g = 1 \text{ eV}$) à $T = 300 \text{ K}$ on obtient un rendement de 12.33%.

4.5.5 influence de de la concentration de soufre (y)

Le mélange de soufre avec l'anion de sélénium dans la composition du CZTSSe contribue à faire varier l'énergie de la bande interdite entre celle du CZTSe (pur sélénium) et celle du CZTS (pur soufre), similairement au mélange indium et gallium dans la composition du CIGSe.

Les caractéristiques $J(V)$ et $P(V)$ pour des concentrations de soufre variant entre 0 et 1, sont représentées respectivement dans les Figures 4.22 et 23 :

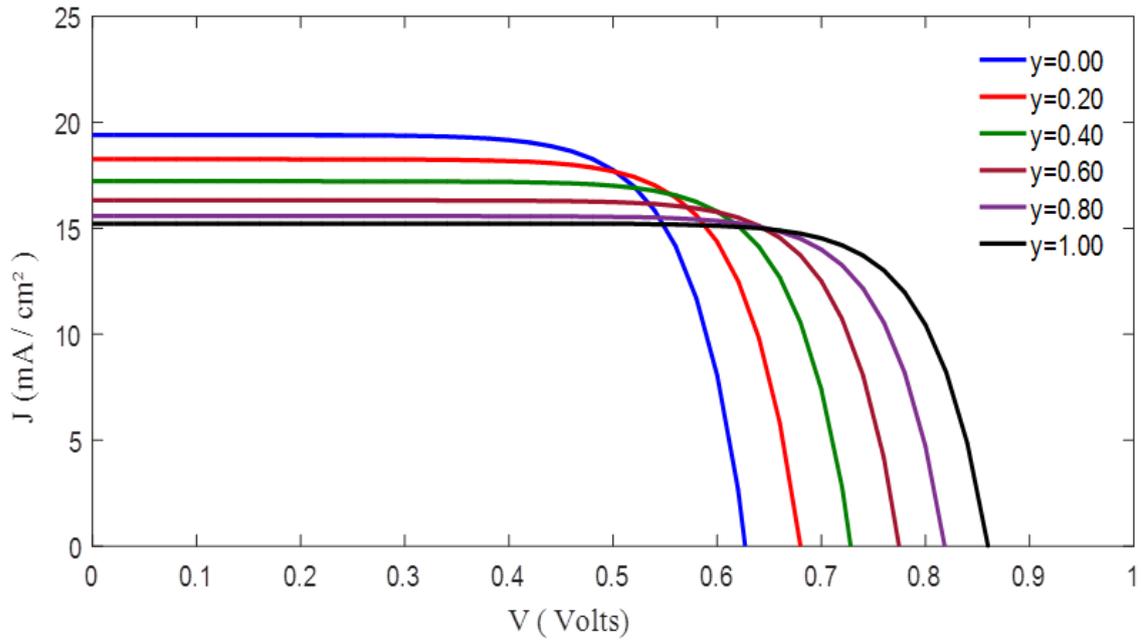


Figure 4.22 : Caractéristique $J(V)$ de la cellule CZTSSe.

La Figure 4.22 montre que le courant court-circuit J_{cc} diminue tandis que la tension V_{co} augmente lors de la variation de y de 0 à 1.

La Figure 4.23 révèle une augmentation de la densité de puissance maximale en fonction de l'augmentation du soufre.

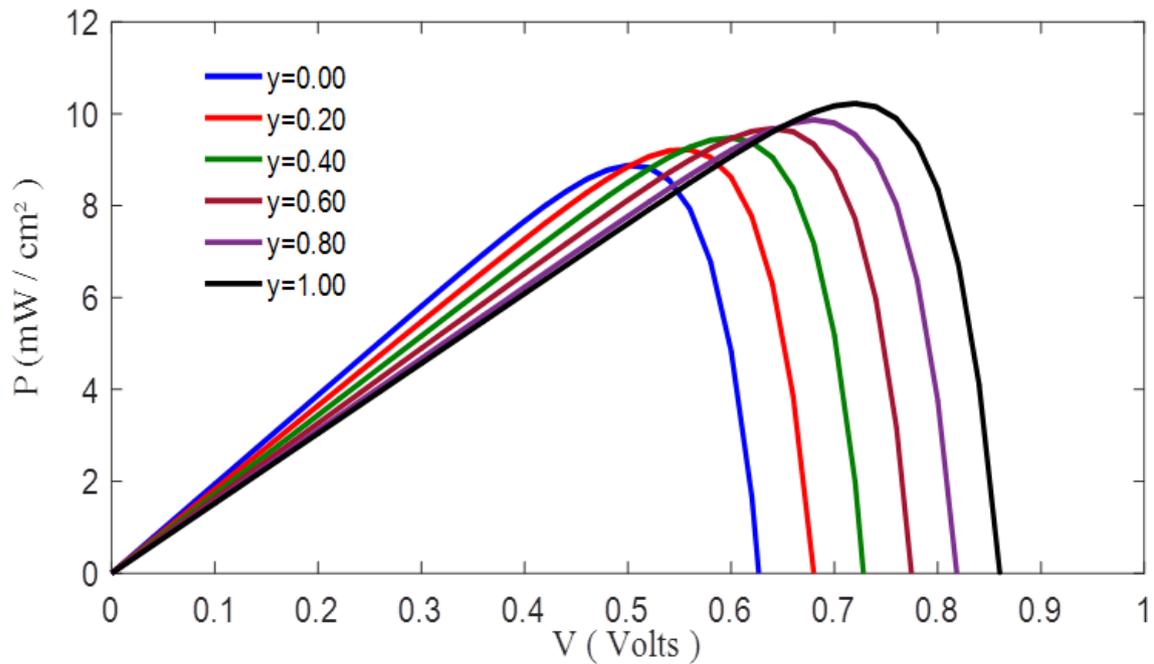


Figure 4.23 : Caractéristique $P(V)$ de la cellule CZTSSe.

La variation de J_{cc} , V_{co} , FF et du rendement lorsque la concentration de soufre dans le CZTSSe augmente de 0 à 1, est représenté sur la figure 4.24 pour : $w_p = 3 \mu\text{m}$, $w_n = 40 \text{ nm}$, $N_t = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $T = 300 \text{ K}$.

On constate la diminution de la densité de courant J_{cc} (Figure 4.24 (a)) et la diminution de tous les autres paramètres (Figure 4.24 (b, c et d)), due à la l'augmentation du gap en fonction de (y) qui cause d'un côté l'augmentation de V_{co} et la diminution du coefficient d'absorption qui cause la diminution de la densité de courant J_{cc} .

La diminution du rendement à des concentrations élevées comme c'est le cas du CIGSe au-delà de 0.30 n'est pas observé.

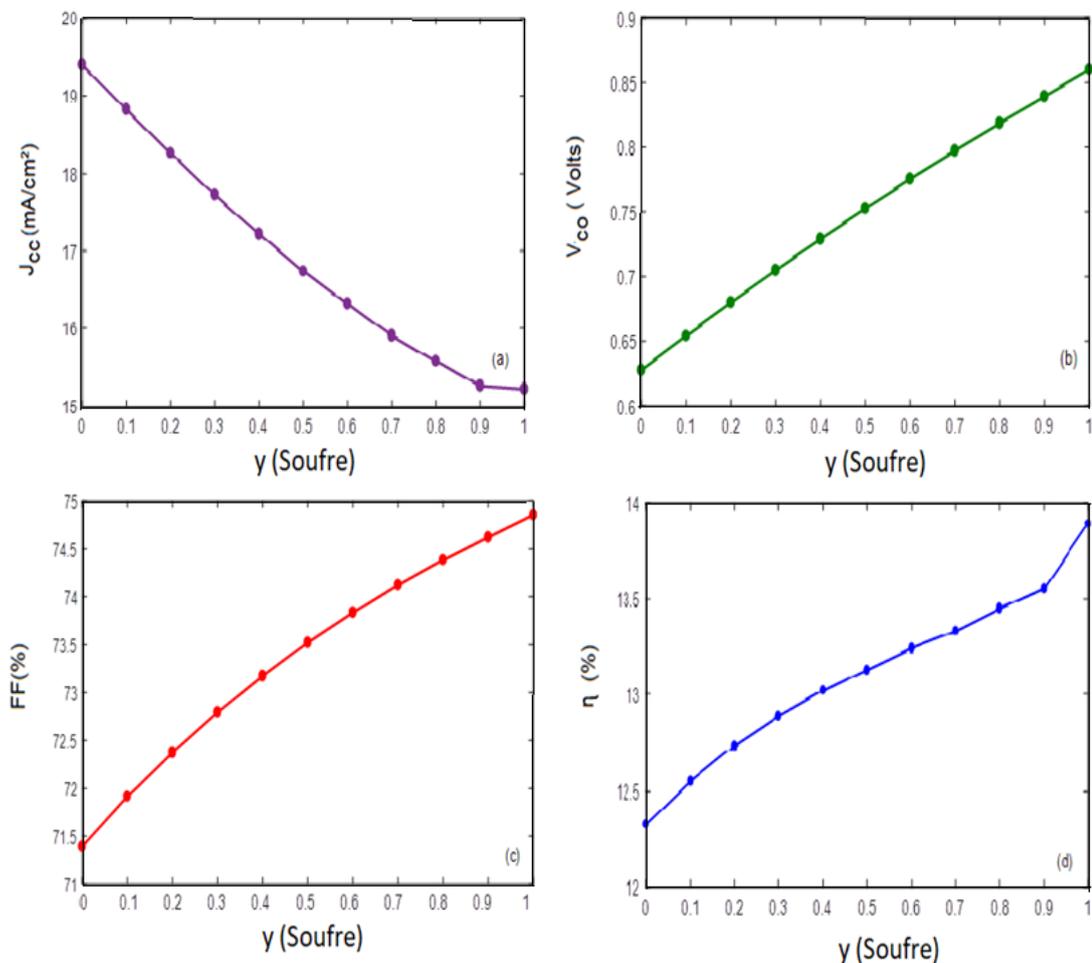


Figure 4.24 : L'effet de la concentration de soufre sur (a) Le courant court-circuit J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert V_{co} , (c) Le facteur de forme FF et (d) Le rendement de conversion.

Car le gap atteint sa valeur maximale de 1.5 eV à $y=1$ avant que la ZCE subisse un rétrécissement similaire à celui observé dans le CIGSe.

Un rendement maximum est donc obtenu pour le matériau absorbeur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (pur soufre). Cependant, le désaccord de maille et l'alignement des bandes de conduction à l'interface CdS/CZTSSe doivent être pris en considération dans l'optimisation du taux de soufre dans la composition.

La variation de la déformation due au désaccord de maille entre le CdS et le CZTSSe est représentée en fonction de (y) dans la Figure 4.25.

Tandis que la variation du décalage entre les niveaux d'énergie des bandes de conduction du CdS et du CZTSSe est représentée en fonction de (y) dans la Figure 4.26 en considérant que les bandes de valences sont au même niveau.

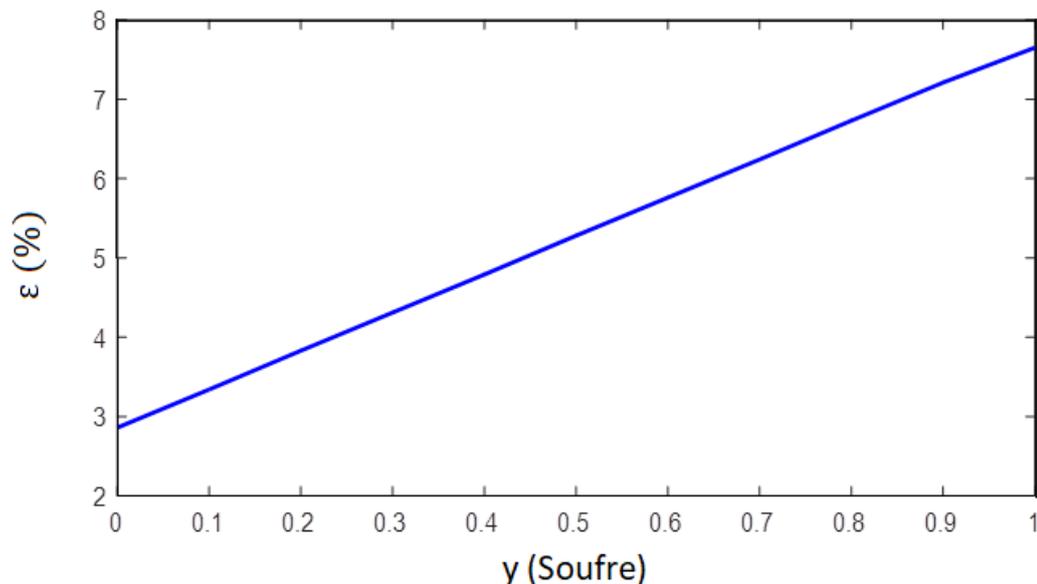


Figure 4.25 : Désaccord de maille à l'interface CdS/CZTSSe en fonction de la concentration de soufre (y).

La Figure 4.25, montre que le désaccord de maille est positif, et augmente de 2.86% à 7.65% avec l'augmentation de la concentration de soufre. La contrainte est compressive et devient importante à une haute concentration de soufre ce qui favorise l'apparition des recombinaisons d'interface.

La Figure 4.26, révèle que l'alignement de bande entre le CZTSSe et le CdS se produit à $y = 0.53$.

Lorsque la concentration de soufre (y) varie de 0 à 0.53, ΔE_c à l'interface CdS/CZTSSe est positif et varie de 0.28 à 0 eV. Cela signifie qu'il s'agit d'un

décalage d'énergie de type pic "spike-like" qui contribue à réduire la probabilité de recombinaison à l'interface CdS/CZTSSe.

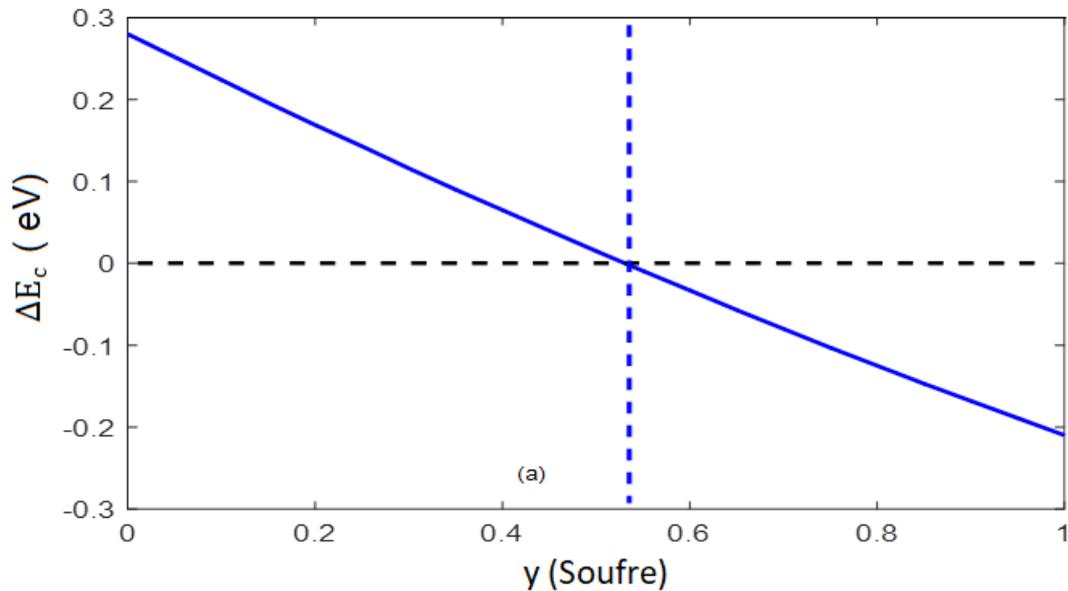


Figure 4.26 : Décalage de bande à l'interface CdS/CZTSSe en fonction de (y).

Par contre, lorsque (y) augmente au-delà de 0.53, ΔE_c devient négatif et diminue jusqu'à -0.21 eV ce qui signifie qu'il s'agit d'une barrière énergétique de type falaise "cliff-like" qui facilite la recombinaison de porteurs à l'interface CdS/CZTSSe.

L'écart de tension $\frac{E_g}{q} - V_{co}$ (Offset Voltage) représenté sur la Figure 4.27 augmente avec l'augmentation du taux de soufre de 0.412 V pour $y=0$ où $E_g=1$ eV à 0.668 V pour $y=1$ où $E_g=1.51$ eV.

On en conclut qu'un compromis doit être effectué entre la valeur du rendement de ΔE_c et du désaccord de maille. La valeur optimale de (y) que nous avons choisi est de 0.53, à laquelle on obtient un alignement de bande de conduction. Le rendement de conversion η est de 13.17% avec $V_{co} = 0.7595$ V, $J_{cc} = 16.61$ mA/cm², FF = 73.61%, un écart de tension de 0.558 V et un désaccord de maille de 5.4%.

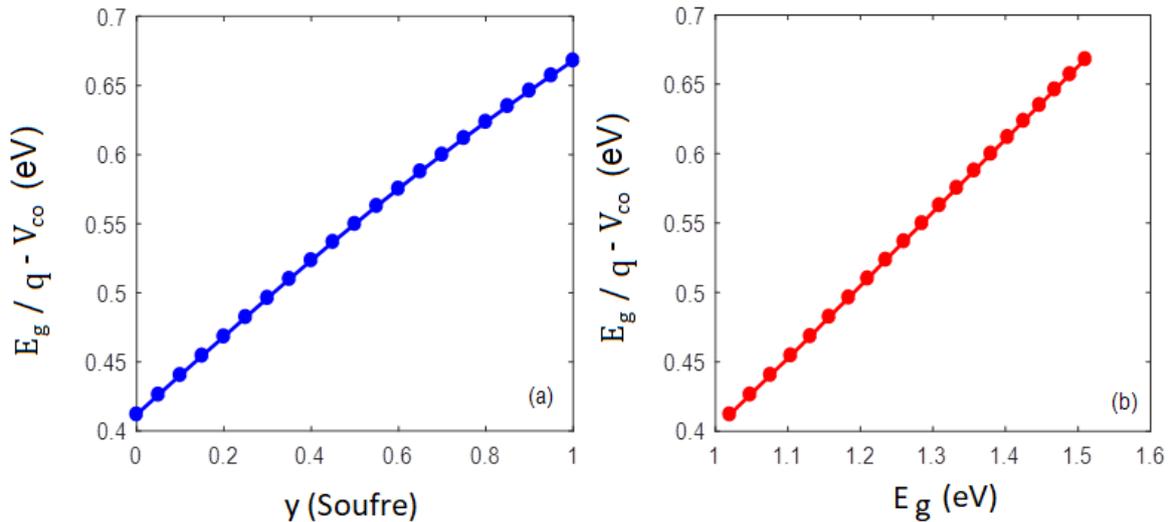


Figure 4.27 : Écart de tension (Voltage Offset) (a) en fonction de la concentration en soufre (y), (b) en fonction du gap du CZTSSe.

4.5.6 Influence des résistances série R_s et parallèle R_{sh}

Certains auteurs rapportent des valeurs élevées de R_s qui sont responsables des basses performances des cellules CZTSSe [131]. Similairement à la simulation précédente, l'influence de R_s et de R_{sh} sur la cellule à base de CZTSSe a été étudiée pour $y=0.53$. $R_s = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $R_{sh} = 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sont pris comme valeurs de base selon la référence [132]. La Figure 4.28 montre l'influence de la résistance série sur les caractéristiques $J(V)$ et $P(V)$ de la cellule. En particulier sur le FF et sur P_{max} .

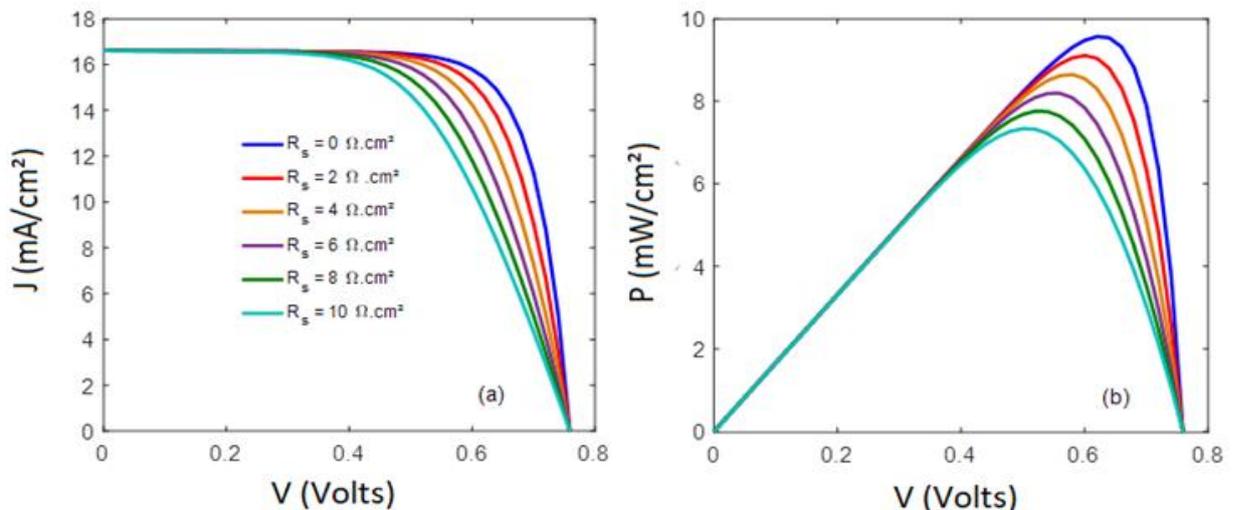


Figure 4.28 : Influence de R_s sur, (a) La caractéristique $J(V)$, (b) La caractéristique $P(V)$ de la cellule à base de CZTSSe.

La Figure 4.29 représente l'effet de R_s sur les performances de la cellule. La diminution du courant court-circuit J_{cc} , FF et du rendement est explicitée par la Figure 4.29 (a, d et c), tandis que la tension de circuit ouvert reste relativement stable autour de 0.7594 V (voir Figure 4.29 (b)).

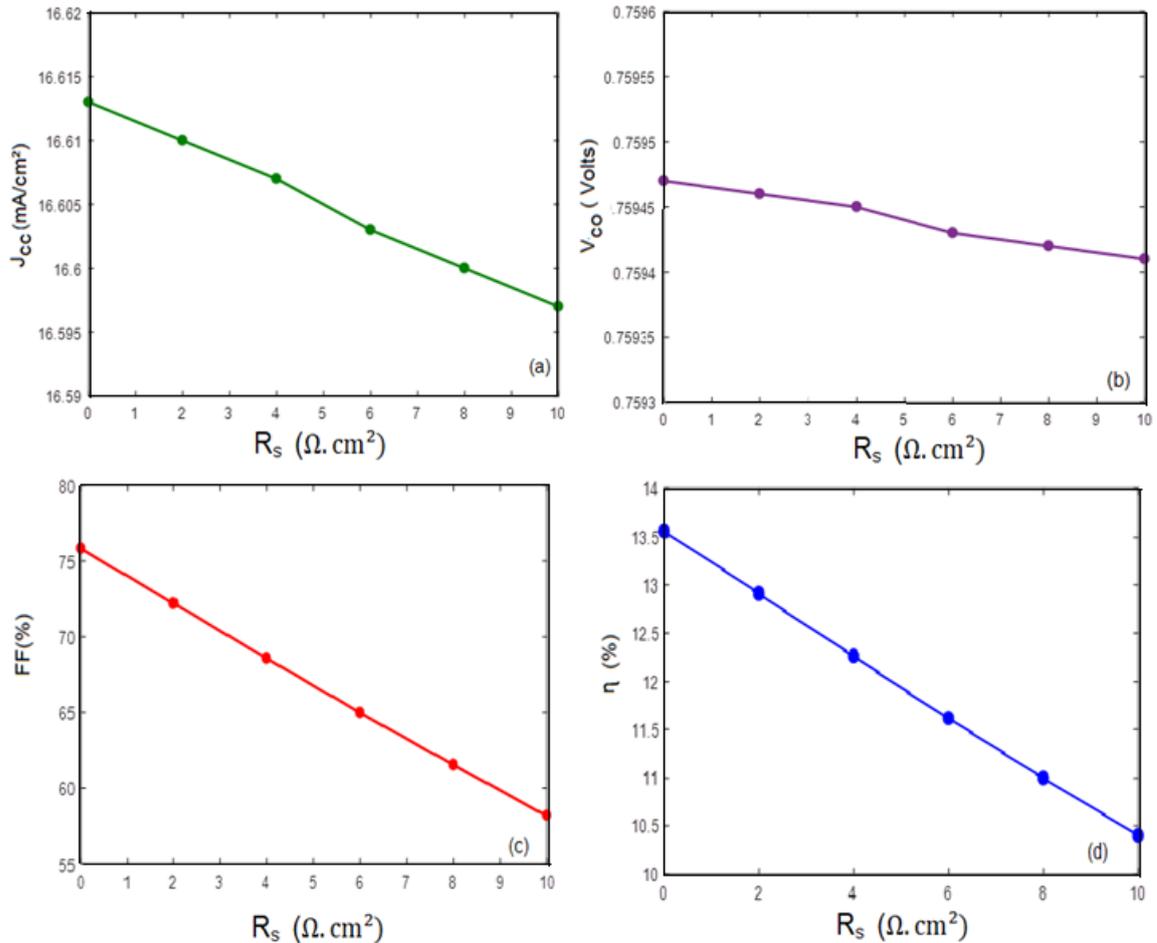


Figure 4.29 : Effet de la résistance série R_s sur (a) La densité de courant J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert, (c) Le facteur de forme et (d) Le rendement, de la cellule CZTSSe.

La Figure 4.30 représente l'impact de R_{sh} sur $J(V)$, où V_{co} et de FF sont fortement affectés par la diminution de R_{sh} .

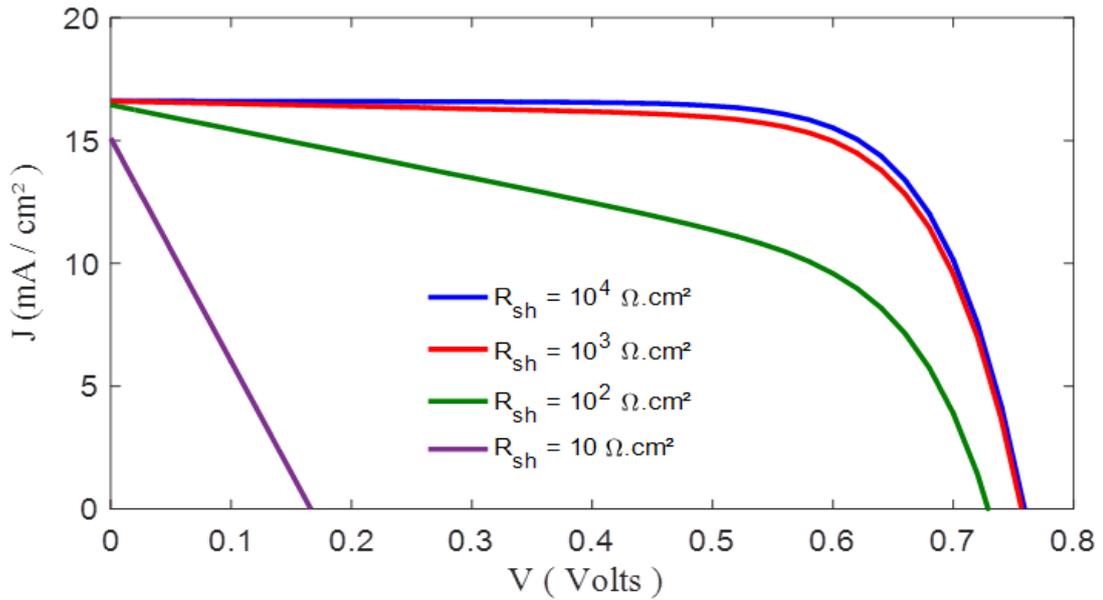


Figure 4.30 : Influence de R_{sh} sur la caractéristique $J(V)$ de la cellule à base de CZTSSe.

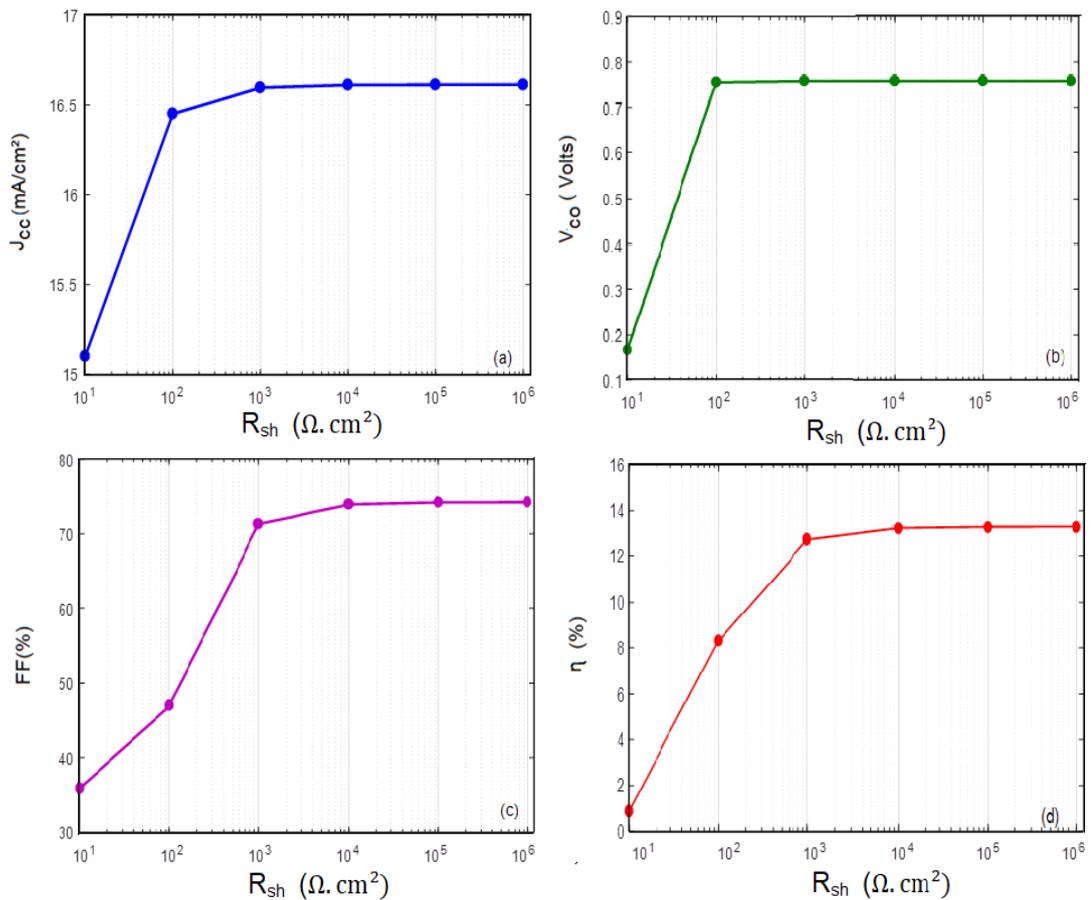


Figure 4.31 : Effet de la résistance parallèle R_{sh} sur. (a) La densité de courant J_{cc} , (b) La tension de circuit ouvert, (c) Le facteur de forme et (d) Le rendement de la cellule CZTSSe.

La variation performances électriques de la cellule CZTSSe en fonction de R_{sh} est représentée dans la Figure 4.31 où la dégradation de tous les paramètres en dessous de $10^3 \Omega.cm^2$ est observée. L'issue de ce calcul suggère une valeur de R_s inférieure à $1 \Omega.cm^2$ et une valeur de R_{sh} supérieure à $10^3 \Omega.cm^2$. Cependant, la littérature rapporte des valeurs élevées de R_s et des valeurs de R_{sh} qui ne le sont pas assez [131].

La Figure 4.32, représente la comparaison entre les caractéristiques $J(V)$ et $P(V)$ obtenues dans notre simulation pour les valeurs : $R_s = 0.2 \Omega.cm^2$ et $R_{sh} = 10^3 \Omega.cm^2$ et les mêmes caractéristiques obtenues pour les valeurs :

$R_s = 4.25 \Omega.cm^2$ et $R_{sh} = 370 \Omega.cm^2$ [133].

Le Tableau 4.3 représente la comparaison des résultats simulés avec ceux de la référence [133]

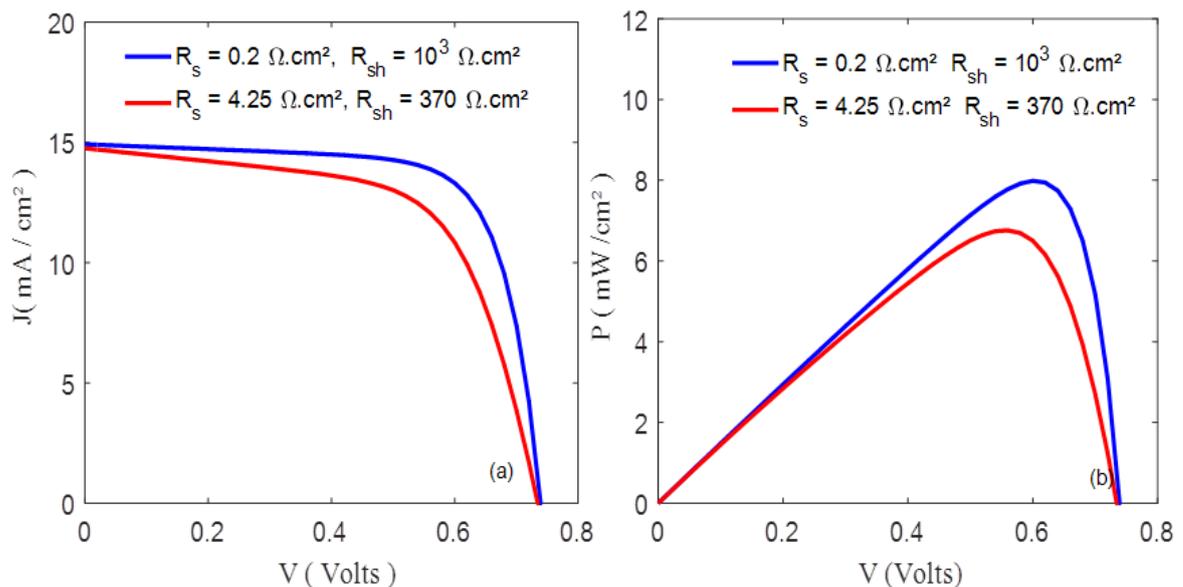


Figure 4.32 : (a) Caractéristique $J(V)$, (b) Caractéristique $P(V)$, de la structure à base de CZTSSe.

Les résultats des performances issus de la référence [133], sont inférieurs à ceux des valeurs optimales issues de notre simulation. Les résistances parasites représentent un obstacle majeur au développement des cellules à base de CZTSSe.

Tableau 4.3 : Comparaisons entre les performances de la cellule CZTSSe simulée et celles issues de la référence [133]

| paramètres | $R_s = 0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{sh} = 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ | $R_s = 4.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{sh} = 370 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [133] |
|---------------------------------|---|---|
| J_{cc} (mA/cm ²) | 15.93 | 15.75 |
| V_{oc} (Volts) | 0.742 | 0.741 |
| FF (%) | 67.5 | 57.9 |
| P_{max} (mW/cm ²) | 8.00 | 6.8 |
| η (%) | 11.5 | 9.7 |

L'introduction du soufre dans le matériau absorbeur a permis d'améliorer les performances du dispositif. Cependant, la valeur de la contrainte élevée à l'interface indique que la couche tampon de sulfate de cadmium ne convient pas dans ce cas et qu'il est préférable d'envisager d'autres matériaux davantage compatibles avec le CZTSSe. La simulation a également confirmé ce qu'ont rapporté plusieurs auteurs concernant l'effet néfaste de la densité de défauts élevée de l'absorbeur et celui des résistances parasites inappropriées.

4.6 Simulation des cellules solaires CIGSe et CZTSSe à couches tampon alternatives

Dans les structures des cellules solaires à couches minces, la couche tampon est intermédiaire entre la couche absorbante et la couche fenêtre. Le choix de la couche tampon doit être fait sur la base de certains facteurs qu'il faut prendre en considération, tels que :

- La transparence au spectre solaire.
- L'épaisseur, la concentration des électrons et la mobilité.
- L'alignement de bande avec la couche absorbante.
- L'accord de maille avec la couche absorbante.

Actuellement, le sulfure de cadmium CdS est largement utilisé comme couche tampon dans les cellules à base de CIGSe et CZTSSe d'une épaisseur inférieure à 100 nm.

Cependant, à cause de la présence du cadmium hautement toxique dans ce matériau, et de son gap pas assez large pour permettre la transmission de la totalité du rayonnement solaire, de nombreux efforts de recherches ont entrepris

de remplacer la couche tampon de CdS par d'autres qui sont dépourvues de cadmium, et qui possèdent un gap plus large.

Plusieurs couches tampons alternatives ont été étudiées telles que In_2S_3 [134], $(\text{Zn,Mg})\text{O}$, ZnSnO [135].....

Cependant, avec les cellules solaires de CIGSe, il n'a pas été rapporté malgré tous les efforts déployés que les performances des cellules à couches tampons alternatives ont dépassé celles de la cellule à base de la structure CdS/CIGSe.

Il en est de même pour les dispositifs à base de CZTSSe. La simulation permet de comprendre le comportement des cellules de CIGSe et de CZTSSe à couches tampons alternatives, et fournit un meilleur aperçu de leur conception. Les matériaux alternatifs étudiés dans notre travail sont : ZnS, ZnSe, ZnO, $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ et In_2S_3 . Le but principal est d'identifier le meilleur remplaçant du CdS dans chaque cellule. Les paramètres électriques observés sont, la densité de courant court-circuit J_{cc} et le rendement de conversion η en fonction de la composition du matériau absorbeur (x pour le CIGSe et y pour le CZTSSe). L'alignement ΔE_c ainsi que le désaccord de maille permettent de déterminer la compatibilité de la couche tampon avec l'absorbeur.

La structure simulée consiste en l'empilement des quatre couches suivantes :

La couche absorbante de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ou de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ d'une épaisseur de 3 μm suivie de la couche tampon de 50 nm et en dernier la couche fenêtre qui se constitue d'une couche de ZnO-i de 20 nm et d'une couche de ZnO:Al de 200 nm. Les paramètres physiques des matériaux utilisés sont donnés dans les tableaux 4.4 et 4.5

Tableau 4.4 : Paramètres des cellules solaires simulées [136, 137]

| Paramètres | Zno:Al | ZnO-i | CdS | CIGSe | CZTSSe |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Épaisseur (nm) | 200 | 20 | 50 | 3000 | 3000 |
| Constante diélectrique ϵ_r | 7.8 | 7.8 | 9 | variable | 10 |
| Gap E_g (eV) | 3.3 | 3.3 | 2.42 | variable | variable |
| Affinité électronique χ (eV) | 4.6 | 4.6 | 4.2 | variable | variable |
| Concentration de donneurs N_D (cm^{-3}) | $5 \cdot 10^{16}$ | 10^{17} | $3 \cdot 10^{16}$ | 0 | 0 |
| Concentration des accepteurs N_a (cm^{-3}) | 0 | 0 | 0 | $2 \cdot 10^{16}$ | $2.5 \cdot 10^{16}$ |
| Mobilité des électrons μ_n ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Mobilité des trous μ_p ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Densité d'état de la BC, N_c (cm^{-3}) | $2.2 \cdot 10^{18}$ |
| Densité d'état de la BV, N_v (cm^{-3}) | $1.8 \cdot 10^{19}$ |

Tableau 4.5 : Paramètres des matériaux des couches tampons alternatives [138]

| Paramètres | ZnS | ZnSe | ZnO | ZTO | In_2S_3 |
|---|-----------|-------------------|-----------|-----------|-------------------------|
| Épaisseur (nm) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Constante diélectrique ϵ_r | 10 | 10 | 9 | 9 | 13.5 |
| Gap E_g (eV) | 3.68 | 2.71 | 3.3 | 3.74 | 2.9 |
| Affinité électronique χ (eV) | 4.13 | 4.09 | 4.6 | 4.06 | 3.85 |
| Concentration de donneurs N_D (cm^{-3}) | 10^{17} | $2 \cdot 10^{17}$ | 10^{17} | 10^{17} | 10^{17} |
| Mobilité des électrons μ_n ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) | 250 | 60 | 100 | 160 | 400 |
| Mobilité des trous μ_p ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) | 70 | 20 | 30 | 40 | 120 |

Les résultats obtenus (dans le cas idéal) sont comparé à ceux réalisés avec la couche tampon de CdS

4.6.1 Simulation des cellules solaires CIGSe à couches tampon alternatives

4.6.1.1 Couche tampon de ZnS

La Figure 4.33 (a) montre que la variation du courant court-circuit en fonction de la concentration de gallium x de la cellule à base de ZnS/CIGSe, est très proche de celle obtenue pour la cellule à base de CdS/CIGSe.

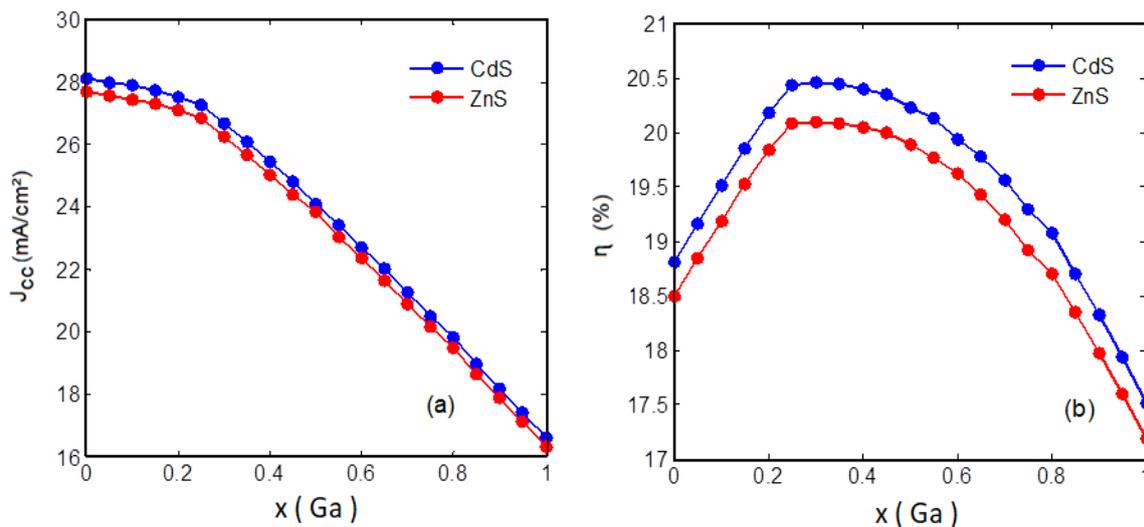


Figure 4.33: (a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Rendement de conversion, des structures ZnS/CIGSe et CdS/CIGSe en fonctions de de la concentration de gallium x .

La Figure 4.33 (b), montre que le rendement maximum réalisé par la structure tamponnée au ZnS est de 20.10% à $x=0.30$ contre 20.47% pour la structure à base de CdS. La compatibilité du ZnS avec la couche absorbante de CIGSe est évaluée à travers le calcul de l'alignement des bandes de conduction en fonction de x , à l'interface ZnS/CIGSe. La Figure 4.34 (a), montre la diminution de ΔE_c en fonction de x , l'alignement de bande à l'interface ZnS/CIGSe se produit à $x=0.70$. En dessous de cette concentration, le décalage de bande est positif ce qui indique que la barrière d'énergie est de type pic "spike-like". On note que la valeur recommandée de ΔE_c comprise entre 0.3 à 0 eV est obtenue entre les concentrations $x= 0.20$ et $x= 0.70$. Au-delà de $x=0.70$, le décalage de bande

devient négatif ce qui signifie qu'il s'agit d'une marche énergétique de type falaise "cliff-like".

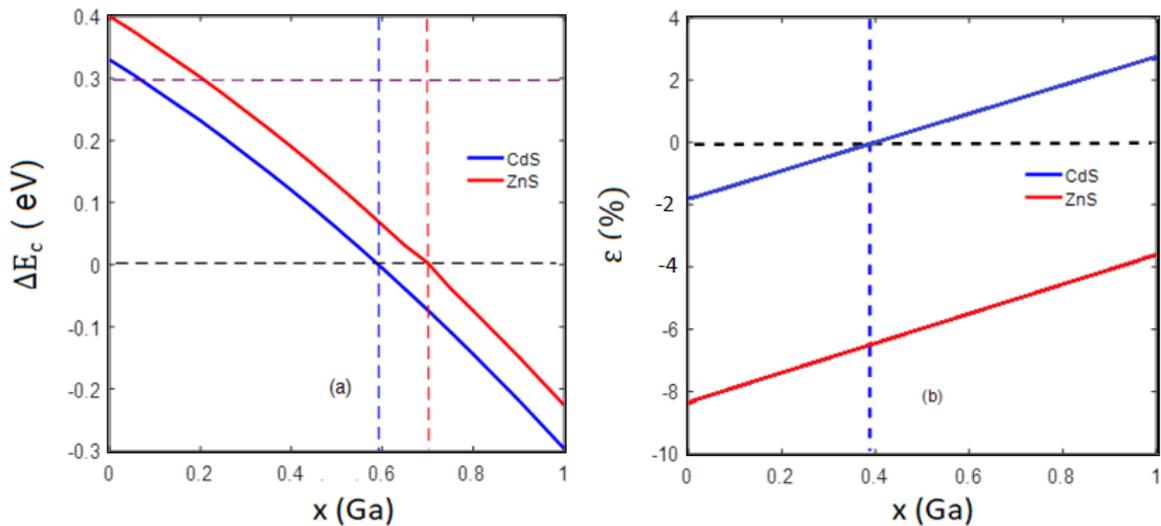


Figure 4.34 : (a) décalage de bande de conduction, (b) désaccord de maille à l'interface (ZnS ou CdS)/CIGSe en fonctions de de la concentration de gallium x .

La Figure 4.34 (b), indique que contrairement à la structure tamponnée au CdS, l'accord de maille n'existe pas entre les couches de ZnS et CIGSe. Le désaccord de maille est négatif et augmente en fonction de l'augmentation de x . Cela signifie que la contrainte est extensive. A $x= 0.30$ où le rendement est le décalage de bande vaut $\Delta E_c = 0.25$ eV et le désaccord de maille est de -6.7%.

La simulation des cellules solaires de CIGSe, à base des autres couches tampons alternatives, telles que : ZnSe, ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ et le In_2S_3 a été effectuée de la même manière, en fonction de la concentration de gallium. La variation des paramètres est identique à celle observée avec la couche tampon de ZnS. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.6 : Résultats de la simulation à $x = 0.30$

| | CdS | ZnS | ZnSe | ZnO | $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ | In_2S_3 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------------------|-----------|
| J_{cc} (mA/cm ²) | 26.68 | 26.25 | 26.79 | 25.85 | 26.66 | 26.9 |
| V_{co} (V) | 0.6780 | 0.6774 | 0.6782 | 0.6768 | 0.6779 | 0.6783 |
| FF (%) | 78.57 | 78.56 | 78.58 | 78.55 | 78.55 | 78.58 |
| η (%) | 20.47 | 20.10 | 20.54 | 19.77 | 20.44 | 20.63 |
| ϵ (%) | -0.4 | 6.7 | -2 | 26.53 | -1.6 | 22.7 |
| ΔE_c (eV) | 0.18 | 0.25 | 0.29 | -0.22 | 0.32 | 0.53 |

Les résultats montrent que Les couches de ZnS et de ZnO ne remplissent pas les conditions nécessaires pour remplacer le CdS dans la structure à cause de leurs rendements de 20.10% et 19.77%, inférieurs à celui de la cellule de référence. Quant au ZnS, bien que son rendement soit légèrement inférieur à celui de la cellule de référence, son désaccord de maille est assez élevé (6.7%), et a été donc écarté. La structure à base de In_2S_3 a réalisé un rendement très avantageux de 20.63%, cependant son désaccord de maille avec le CIGSe vaut 22.7% ce qui peut favoriser la création de dislocations importantes.

La simulation a finalement révélé que les deux meilleurs candidats au remplacement du CdS, sont le ZnSe et le $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$, avec lesquels on réalise les rendements de 20.54% et 20.44% respectivement, et des valeurs appropriées de la barrière énergétique et du désaccord de maille à l'interface avec le CIGSe.

4.7. Simulation des cellules solaires CZTSSe à couches tampon alternatives

Les mêmes couches tampons alternatives ont été introduites à la place de la couche de CdS dans la cellule à base de CZTSSe, leur compatibilité avec la couche absorbante a été évaluée similairement à la section précédente, en fonction du taux de soufre (y). Les résultats obtenus, ont été comparés avec ceux de la cellule de référence, tamponnée au CdS.

4.7.1 Couche tampon de ZnS

La densité de courant court-circuit ainsi que le rendement de conversion de la structure ZnS/CZTSSe sont représentés dans la Figure 4.43 en fonction de (y).

La Figure 4.35 (a, b) indique que la densité de courant court-circuit et le rendement de la structure à base de ZnS inférieurs à ceux de la cellule à couche tampon de CdS sur toute la plage des concentrations y . On note une diminution de J_{cc} et une augmentation du rendement de conversion en fonction de l'augmentation de (y). un rendement maximum de 12.2% est obtenu pour une composition pure soufre ($y=1$).

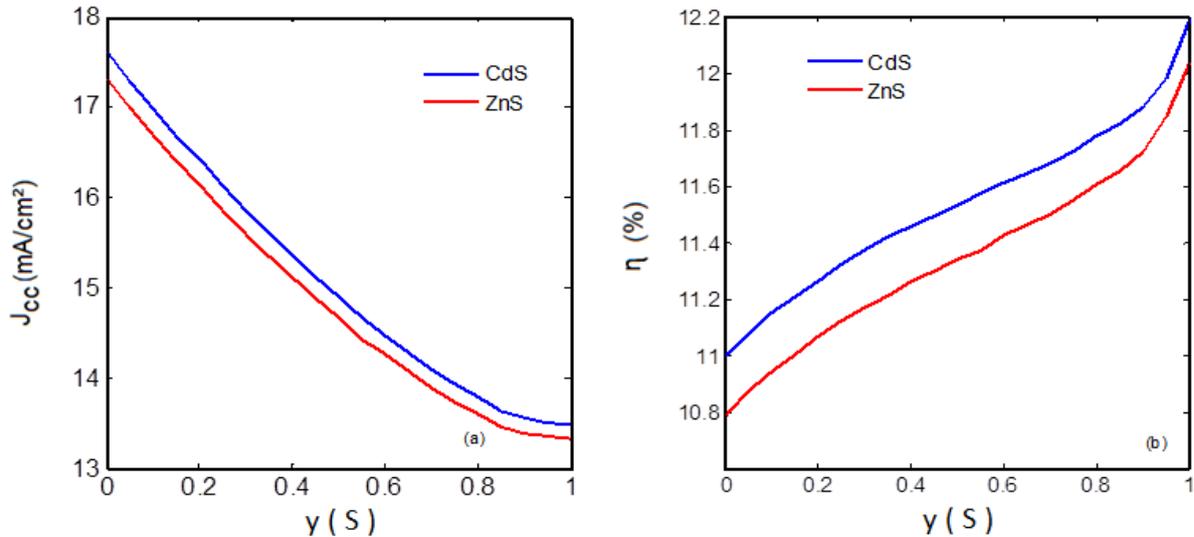


Figure 4.35 : (a) Densité de courant court-circuit J_{cc} , (b) Rendement de conversion, des structures ZnS/CZTSSe et CdS/CZTSSe en fonctions de de la concentration de soufre (y).

La Figure 4.36 (a) montre la diminution de ΔE_c en fonction de l'augmentation de (y), l'alignement des bandes de conduction des ZnS et CZTSSe se produit à $y = 0.68$. Entre $y=0$ et $y=0.68$, ΔE_c est positif, et la barrière d'énergie est de type pic "spike-like". Par contre si la concentration de soufre dépasse 0.68, ΔE_c devient négatif et diminue et le décalage devient de type falaise "cliff-like". Une barrière d'énergie positive est inférieure à 0.3 eV est située entre $y = 0.09$ et $y = 0.68$.

La Figure 4.36 (b) montre que le désaccord de maille augmente en fonction de (y), l'accord de maille entre le ZnS et le CZTSSe se produit à $y=0.66$. Entre 0 et 0.66, le désaccord de maille est négatif et la contrainte est extensive. Mais lorsque (y) dépasse 0.66, le désaccord de maille devient positif et à $y=1$. Dans ce cas, et la contrainte compressive. Les résultats indiquent que du point de vue de l'accord de maille, le ZnS est une couche tampon qui correspond mieux au CZTSSe que le CdS.

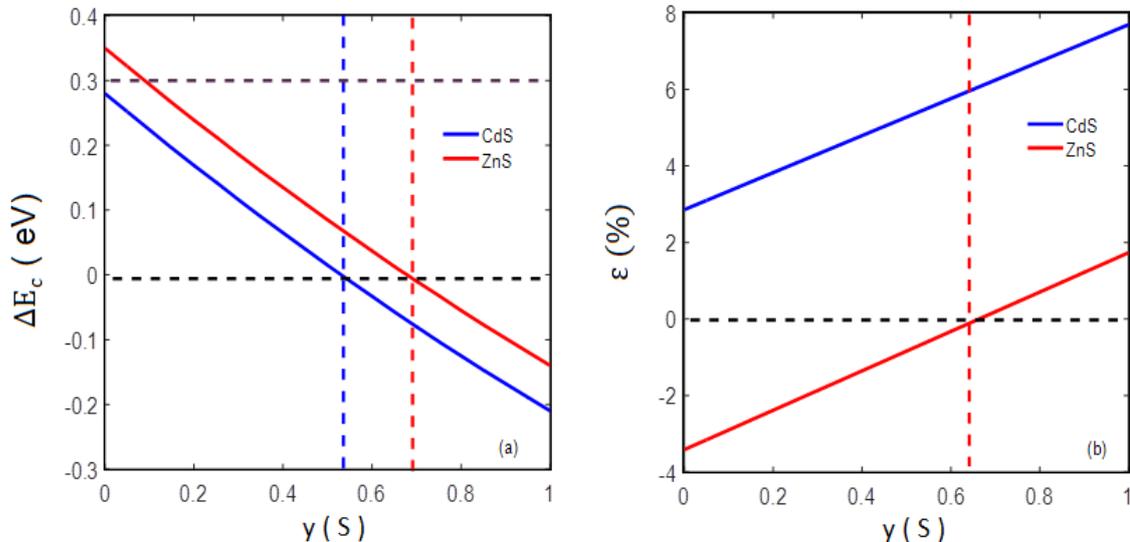


Figure 4.36 : (a) décalage de bande de conduction, (b) désaccord de maille à l'interface (ZnS ou CdS)/CZTSSe en fonctions de de la concentration de soufre (y).

La simulation des cellules solaires de CZTSSe, à base des autres couches tampons alternatives, telles que : ZnSe, ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ et le In_2S_3 a été effectuée de la même manière, en fonction de la concentration de soufre.

Le comportement des paramètres électriques des cellules, ainsi que les paramètres à l'interface en fonction de la concentration de soufre, est semblable à celui observé avec la couche tampon de ZnS.

Les résultats de cette simulation montrent que le plus haut rendement est toujours obtenu pour $y=1$, c'est-à-dire pour le matériau absorbeur pur soufre CZTS.

Cependant, la nature de la barrière d'énergie ainsi que le désaccord de maille à l'interface couche tampon /absorbeur doivent être pris en considération. D'ailleurs, c'est sur la base de ces deux derniers facteurs que le choix de la couche tampon adéquate a été fait.

4.7.7 Choix de la couche tampon sur la base du décalage ΔE_c

Les couches tampons pour lesquelles on obtient un alignement de bande avec le CZTSSe sont : ZnS, ZnSe et le $Zn_{1-x}Sn_xO_y$.

Les résultats réalisés sont représentés dans le tableau 4.7. On note que Y_{al} représente la concentration pour laquelle l'alignement de bande se produit.

Tableau 4.7: Résultats obtenus sur la base de l'alignement de bande.

| | CdS | ZnS | ZnSe | Zn _{1-x} Sn _x O _y |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--|
| Y _{al} | 0.53 | 0.66 | 0.77 | 0.83 |
| J _{cc} (mA/cm ²) | 14.77 | 14.05 | 13.91 | 13.67 |
| V _{oc} (V) | 0.7414 | 0.7697 | 0.7942 | 0.8066 |
| FF (%) | 73.35 | 73.75 | 74.07 | 74.23 |
| η (%) | 11.56 | 11.47 | 11.78 | 11.78 |
| ε (%) | 5.42 | 0 | 5.1 | 5.78 |

Le tableau ci-dessus indique que le meilleur rendement de 11.78% , est réalisé par les cellules à base de ZnSe et Zn_{1-x}Sn_xO_y /CZTSSe. Ces deux couches tampons peuvent remplacer le CdS dans la structure, cependant les valeurs enregistrées de la contrainte à l'interface avec le CZTSSe est du même ordre que celle qu'on obtient avec la couche tampon de CdS (autour de 5.5 %). La structure à base de ZnS, a enregistré 11.47% de rendement avec un accord de maille en plus du de l'alignement des bandes de conduction. On en déduit donc, que c'est le candidat approprié au remplacement du CdS dans la cellule CZTSSe.

4.7.8 Choix de la couche tampon sur la base du désaccord de maille ε

Le matériau retenu selon cette approche est le ZnS qui est le seul matériau dont le paramètre de maille s'aligne avec celui de CZTSSe à une concentration de soufre de 0.66, les résultats des performances obtenues sont représentés dans le tableau 4.7. Où Y_{ac} représente la concentration pour laquelle on obtient l'accord de maille.

Tableau 4.8 : Résultats obtenus sur la base de l'accord de maille.

| paramètre | ZnS |
|---------------------------------------|--------|
| Y _{ac} | 0.66 |
| J _{cc} (mA/cm ²) | 14.05 |
| V _{oc} (V) | 0.7697 |
| FF (%) | 73.75 |
| η (%) | 11.47 |
| ΔE _c (eV) | 0.008 |

En fonction des résultats obtenus, le ZnS s'avère être le seul candidat au remplacement du CDs selon l'approche de désaccord de maille.

4.8 comparaisons des résultats de notre travail avec les valeurs expérimentales

4.8.1 Introduction

Il est évident qu'un travail de simulation repose toujours sur la base de données récoltée soigneusement à partir des différents travaux expérimentaux concernant le sujet traité. La validité des résultats issus de la simulation doivent être en phase avec les résultats obtenus expérimentalement, afin de confirmer la qualité du modèle proposé.

Dans cette partie, nous allons présenter plusieurs résultats expérimentaux publiés dans la littérature, concernant les performances des différentes cellules étudiées. Puis nous allons les comparer avec les résultats obtenus dans notre travail afin d'évaluer la convergence entre les deux.

4.8.2 Cellules solaires à base de chalcopyrites (CIGSe, CIGSSe)

Les décennies de recherches consacrées au développement des cellules solaires CIGSe à couches minces ont abouti à des rendements de conversion remarquablement élevés. Un record de 22.8% a été publié par Solar Frontier [139].

Le tableau 4.9 qui suit résume l'évolution du record de conversion concernant les cellules solaires de CIGSe, fabriquées par les laboratoires NREL (National renewable energy Laboratory) en plus du record de 22.6% certifié, réalisé par ZSW (Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Bader-Wuettemberg).

Tableau 4.9 : évolution du rendement de conversion des cellules de CIGSe fabriquées par NREL

| Année | Couche tampon | Ga/Ga+In | V_{co} (V) | J_{cc} (mA/cm ²) | FF(%) | η (%) | Ref |
|-------|------------------|----------|--------------|--------------------------------|-------|------------|-------|
| 2010 | CdS/ZnO-i | 0.34 | 0.740 | 35.4 | 77.5 | 20.3 | [140] |
| 2013 | CdS/ZnO-i | 0.32 | 0.757 | 34.8 | 79.1 | 20.8 | [141] |
| 2014 | CdS/ZnO-i | 0.32 | 0.748 | 36.5 | 79.4 | 21.7 | [142] |
| 2015 | Zn(O,S)/(Zn,Mg)O | 0.31 | 0.717 | 37.2 | 78.6 | 21.0 | [143] |
| 2015 | ZOS/ZMO | 0.29 | 0.739 | 36.5 | 80.5 | 21.9 | [143] |
| 2016 | CdS/ZMO | 0.31 | 0.741 | 37.8 | 80.6 | 22.6 | [144] |

Le tableau 4.10 représente les performances électriques de différentes cellules solaires à base de chalcopyrites rapportées par [145]. Le procédé utilisé pour le dépôt de la couche absorbante y est précisé.

Tableau 4.10 : Performances expérimentales des cellules solaires à base de chalcopyrites.

| C. Tampon | Absorbeur | C. Tampon | Structure | V_{co} (V) | J_{cc} (mA/cm ²) | FF (%) | η (%) |
|--------------------------------------|-----------------|-----------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|--------|------------|
| Co-évaporation à 3 étapes | CIGSe (1.17eV) | CdS | ZnO:Al / ZnO-i /CdS/ CIGSe/ Mo | 0.701 | 34.3 | 80.7 | 19.4 |
| Co-sputtring | CIGSe (1.22eV) | CdS | ZnO:Al/ ZnO-i /CdS/ CIGSe/ Mo | 0.698 | 32.3 | 77.4 | 17.5 |
| Co-Evaporation Sputtering | CIGSe (1.18eV) | CdS | ITO:Al/ ZnO-i /CdS/ CIGSe/ Mo | 0.656 | 34.3 | 69.3 | 15.6 |
| Réaction des précurseurs métalliques | CIGSSe (1.09eV) | CdS | ZnO:B/ZnO/ CdS/ CIGSe/Mo | 0.571 | 34.6 | 72.3 | 14.3 |
| Simulation | CIGSe | CdS | ZnO-n/CdS/ CIGSe | 0.6778 | 26.6 | 76 | 19.7 |
| Simulation | CIGSSe | CdS | ZnO-n/CdS/ CIGSSe | 0.7365 | 24.1 | 77 | 19.7 |

Le tableau 4.11 regroupe différents résultats rapportés de la bibliographie, concernant les performances des cellules de CIGSe.

Les résultats de notre travail sont également insérés dans le tableau à titre de comparaison.

Tableau 4.11 : Performances des cellules à base de CdS/CIGSe.

| Couche tampon | V_{co} (V) | J_{cc} (mA/cm ²) | FF(%) | η (%) | Ref |
|---------------|--------------|--------------------------------|-------|------------|------------|
| CdS | 0.6900 | 30.9 | 72 | 15.3 | [146] |
| CdS | 0.6950 | 33.5 | 73 | 17.05 | [147] |
| CdS | 0.7590 | 32.6 | 78.8 | 19.5 | [148] |
| CdS | 0.4220 | 39.38 | 78.2 | 22.3 | [149] |
| CdS | 0.7320 | 35.73 | 77.7 | 20.33 | [150] |
| CdS | 0.6354 | 36.2 | 74 | 17.2 | [151] |
| CdS | 0.5487 | 33.6 | 63.97 | 11.82 | [152] |
| CdS | 0.6778 | 26.6 | 76 | 19.7 | Simulation |

La Figure 4.37 représente la comparaison des caractéristiques J(V) rapportées par les références [153, 140, 151,152] et celle dans notre travail.

Le tableau 4.12 montre la divergence entre les résultats rapportés et simulés.

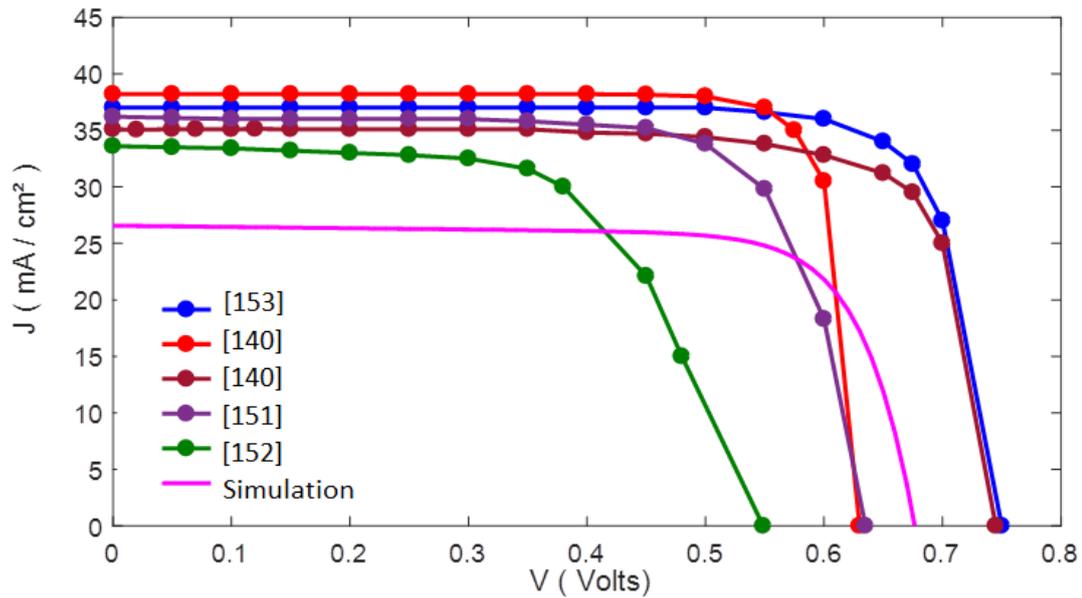


Figure 4.37 : Comparaison de la caractéristique J(V) de quelques cellules à base de CIGSe/CdS et celle de notre simulation.

Tableau 4.12 : Comparaisons entre les performances des cellules de CIGSe Expérimentales rapportées et les résultats de notre travail.

| Référence | V_{co} (Volts) | J_{cc} (mA/cm ²) | FF(%) | η (%) | $ \Delta x / x$ (%) |
|-----------|------------------|--------------------------------|-------|------------|---|
| [174] | 0.7440 | 36.7 | 80 | 22 | $\Delta V_{co}/V_{co} = 8$, $\Delta J_{cc}/J_{cc} = 27.5$ $\Delta FF/FF=5$, $\Delta \eta/\eta=10$ |
| [168] | 0.740 | 35.4 | 77.5 | 20.3 | $\Delta V_{co}/V_{co} = 8.3$, $\Delta J_{cc}/J_{cc} = 24.8$, $\Delta FF/FF=1.9$, $\Delta \eta/\eta=2.9$ |
| [168] | 0.720 | 36.3 | 76.8 | 20.1 | $\Delta V_{co}/V_{co} = 5.8$, $\Delta J_{cc}/J_{cc} = 26.7$, $\Delta FF/FF=1$, $\Delta \eta/\eta=1.9$ |
| [180] | 0.6354 | 36.2 | 74 | 17.2 | $\Delta V_{co}/V_{co} = 6.6$, $\Delta J_{cc}/J_{cc} = 26.5$, $\Delta FF/FF=2.7$, $\Delta \eta/\eta=14.5$ |
| [181] | 0.5487 | 33.6 | 63.97 | 11.82 | $\Delta V_{co}/V_{co} = 23.5$, $\Delta J_{cc}/J_{cc} = 20.8$, $\Delta FF/FF=18.8$, $\Delta \eta/\eta= 66.6$ |

La divergence entre les résultats rapportés et ceux de notre travail sont exprimés par l'erreur relative. A propos de la tension de circuit ouvert, la divergence varie entre 5.8 % à 23.5%, celle de la densité de courant court-circuit entre 20.8% et 27.5 %. Quant au facteur de forme, la divergence est comprise entre 1.9% et 18.8%, tandis que celle du rendement de conversion varie entre 1.9% et 66.6%.

Les cellules de CIGSe à couches tampon alternatives ont également fait l'objet d'une multitude d'études. Le Tableau 4.13 représente les résultats rapportés par différentes références.

De très bons rendements de conversion équivalents à ceux obtenus avec la couche tampon de CdS ont été atteints, selon différents procédés de fabrication. Le Tableau 4.14 suivant montre les records de rendement de conversion supérieurs à 16%, enregistrés par différentes compagnies entre 2006 et 2013.

Tableau 4.13 : Performances des cellules de CIGSe à couches tampons alternatives.

| C.Tampon | Processus (C.Tampon) | Ga/Ga+In | V _{co} (V) | J _{cc} (mA/cm ²) | FF(%) | η(%) | Ref |
|------------------|----------------------|----------|---------------------|---------------------------------------|-------|------|-------|
| ZnS(O,OH) | CBD | 0.38 | 0.686 | 33.4 | 75.6 | 17.5 | [154] |
| ZnS(O,OH) | CBD | 0.31 | 0.622 | 34.8 | 73.9 | 16 | [155] |
| ZnS/CdS | / | / | 0.690 | 30.8 | 76 | 16.4 | [156] |
| Zn(S,O) | ALD | 0.34 | 0.633 | 35.9 | 74 | 16.8 | [157] |
| Zn(S,O) | ALD | 0.38 | 0.699 | 34.8 | 74.3 | 18.1 | [158] |
| Zn(O,S)/(Zn.Mg)O | / | 0.31 | 0.717 | 37.2 | 78.6 | 21.0 | [159] |
| ZnS | / | / | 0.671 | 34.9 | 77.6 | 18.1 | [160] |

4.8.3 Cellules solaires à base de CZTS et CZTSSe

La technologie des cellules solaires à base de CZTSSe a progressé significativement ces dernières années. Cependant, comparée à ses analogues binaire et ternaire CdTe et CIGSe le record de conversion des cellules à base de CZTSSe n'est que de 12.6%, ce qui demeure très inférieurs à la limite de Schokley Quisser de 32.8%.

Tableau 4.14 : Records de rendement de conversion des cellules CIGSe à couches tampons alternatives

| C.Tampon | Méthode | C.Fenêtre | η (%) | Compagnie | année | Ref |
|--------------------------------|------------|-----------------|-------------------------------|---------------|-------|-------|
| CdS | CBD | ZnO-i/ZnO:Al | 20.8 certif. | ZSW | 2013 | [161] |
| Zn(O,S) | CBD | ZnO:B | 19.7 certif. | Showa | 2013 | [162] |
| Zn(O,S) | CBD | (Zn,Mg)O/ZnO:Al | 19.1 | ZSW | 2013 | [163] |
| | | (Zn,Mg)O/ZnO:Al | 19.0 certif. | | | [164] |
| Zn(O,S) | CBD | ZnO:B | 18.8 | TUS | 2013 | [165] |
| Zn(O,S) | CBD | ZnO-i/ZnO:Al | 18.6 certif. | NERL/AGU | 2003 | [166] |
| Zn(O,S) | ALD | ZnO-i/ZnO:Al | 18.5 certif. | ASC | 2006 | [167] |
| Zn(O,S) | ALD | (Zn,Mg)O/ZnO:Al | 18.1 | ZSW/Beneq | 2013 | [168] |
| Zn(O,S) | Sputtering | ZnO:Al | 18.3 certif. | HZB | 2013 | [169] |
| In ₂ S ₃ | evap | ZnO-i/ZnO:Al | 17.1 | ZSW | 2013 | [164] |
| In ₂ S ₃ | ILGAR | ZnO-i/ZnO:Al | 16.8 | HZB | 2012 | [170] |
| | | | 16.1 certif. | | | |
| In ₂ S ₃ | ALD | ZnO-i/ZnO:Al | 16.4, S=0.1cm ² | ENSCP/ZS W | 2003 | [171] |
| (Zn,Mg)O | ALD | ZnO:Al | 18.1 | ASC | 2007 | [172] |
| (Zn,Mg)O | Sputtering | ITO | 16.2 | Mat.El | 2002 | [159] |
| (Zn,Sn)Oy | ALD | ZnO-i/ZnO:Al | 18.2 certif. | ASC | 2013 | [173] |

De nombreuses études indiquent que la cause de ces basses performances est principalement due à la valeur basse de la tension de circuit ouvert V_{co} , exprimée par l'écart de tension $E_g/q - V_{co}$, qui est de l'ordre de 0.6 à 0.7 eV.

Le Tableau 4.15 représente les performances des cellules solaires à base de CZTS et de CZTSSe fabriquées selon différents.

Tableau 4.15 : Performances des cellules à base de CZTSSe, CZTS et CZTSe

| Absorbteur | C.Tampon | E_g (eV) | V_{co} (V) | Jcc(mA/cm ²) | FF(%) | η (%) | Ref |
|--------------|----------|------------|--------------|--------------------------|-------|-------------|-------|
| CZTSSe | CdS | / | 0.404 | 32.6 | 60.4 | 8.14 | [174] |
| CZTSSe | CdS | 1.07 | 0.466 | 38.9 | 69.8 | 12.7 rec | [175] |
| CZTSe | CdS | 1.00 | 0.432 | 23.5 | 60.0 | 6.1 | [176] |
| CZTS | CdS | / | 0.661 | 19.5 | 65.8 | 8.4 | [177] |
| CZTSSe | CdS | 1.358 | 0.592 | 23.54 | 59.6 | 8.3 | [178] |
| CZTSSe | CdS | / | 0.352 | 33.2 | 53.8 | 6.2 | [179] |
| CZTSSe | CdS | / | 0.640 | 15.4 | 48.5 | 4.77 | [180] |
| CZTS | CdS | / | 0.479 | 36.5 | 63.8 | 11.2 | [181] |
| CZTSSe | CdS | / | 0.450 | 36.5 | 61.9 | 10.1 | [182] |
| CZTSSe | CdS | / | 0.449 | 38.8 | 68.1 | 11.8 | [183] |
| CZTSSe | CdS | / | 0.510 | 32.5 | 65 | 10.8 | [184] |
| SIMULATION : | | | | | | | |
| CZTS | CdS | 1.00 | 0.6277 | 19.4 | 71.4 | 12.32 | |
| CZTSSe | CdS | 1.3 | 0.7595 | 16.61 | 73.61 | 13.17 | |
| CZTSe | CdS | 1.51 | 0.8601 | 15.22 | 74.85 | 13.89 | |

Tableau 4.16: Cellules CZTSSe certifiées par KIER en 2016.

| Cellule | η (%) | V_{co} (V) | J_{cc} (mA/cm ²) | FF (%) | R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^3$) | E_g (eV) | $E_g/q-V_{co}$ (V) |
|------------|------------|--------------|--------------------------------|--------|--------------------------------------|------------|--------------------|
| CZTSSe(01) | 12.1 | 0.520 | 34.64 | 67.2 | 1.04 | 1.104 | 0.584 |
| CZTSSe(02) | 12.3 | 0.521 | 34.98 | 67.26 | 0.96 | 1.097 | 0.576 |
| CZTSSe(03) | 12.2 | 0.515 | 35.19 | 67.4 | 0.93 | 1.102 | 0.587 |
| CZTSSe(04) | 10.6 | 0.466 | 35.69 | 63.5 | 1.31 | 1.055 | 0.589 |
| CZTSSe(05) | 8.3 | 0.592 | 23.54 | 59.6 | 4.96 | 1.358 | 0.766 |

Tableau 4.17 : Performances des cellules à base de CZTSSe, CZTS et CZTS à couches tampon alternatives

| Absorbeur | C.Tampon | V_{co} (V) | J_{cc} (mA/cm ²) | FF(%) | η (%) | ref |
|-----------|----------|--------------|--------------------------------|-------|------------|-------|
| CZTSSe | ZTO | 0.414 | 34.1 | 60.8 | 8.60 | [185] |
| CZTSSe | Zn(O,S) | 0.513 | 35.2 | 69.8 | 12.6 rec | [186] |
| CZTSSe | ZTO | 0.304 | 26.3 | 40.0 | 3.2 | [185] |
| CZTSSe | SnOx | 0.295 | 24.2 | 29.8 | 2.1 | [185] |
| CZTSSe | ZnS | 0.596 | 15.4 | 49.1 | 4.5 | [185] |
| CZTSSe | ZnO | 0.224 | 22.9 | 29.9 | 1.3 | [185] |
| CZTSSe | ZTO | 0.352 | 33.4 | 52.4 | 6.2 | [185] |
| CZTS | ZnS | 0.618 | 15.77 | 59.6 | 5.82 | [180] |

Le tableau 4.16, représente les caractéristiques des cellules solaires à base de CZTSSe de surface $S = 0.185 \text{ cm}^2$, certifiées par l'institut coréen KIER (Korean Institut of Energy Research) [178]. L'écart de tension ($E_g/q-V_{co}$), y est indiqué.

Comme c'est le cas pour les dispositifs à base d'absorbeurs de type chalcopyrites tel que le CIGSe, d'autres couches tampons dépourvues d'éléments toxiques ont été envisagées comme alternatives au remplacement de la couche de CdS.

Le Tableau 4.17 indique les performances des cellules de CZTSSe à base de couches tampons alternatives rapportées par différentes références.

La figure 4.38 représente les caractéristiques $J(V)$ des cellules à base de CZTS et CZTSSe rapportées par différents auteurs. La courbe de notre travail de simulation concernant la cellule à base de CZTSSe est également représentée sur la même courbe à titre de comparaison.

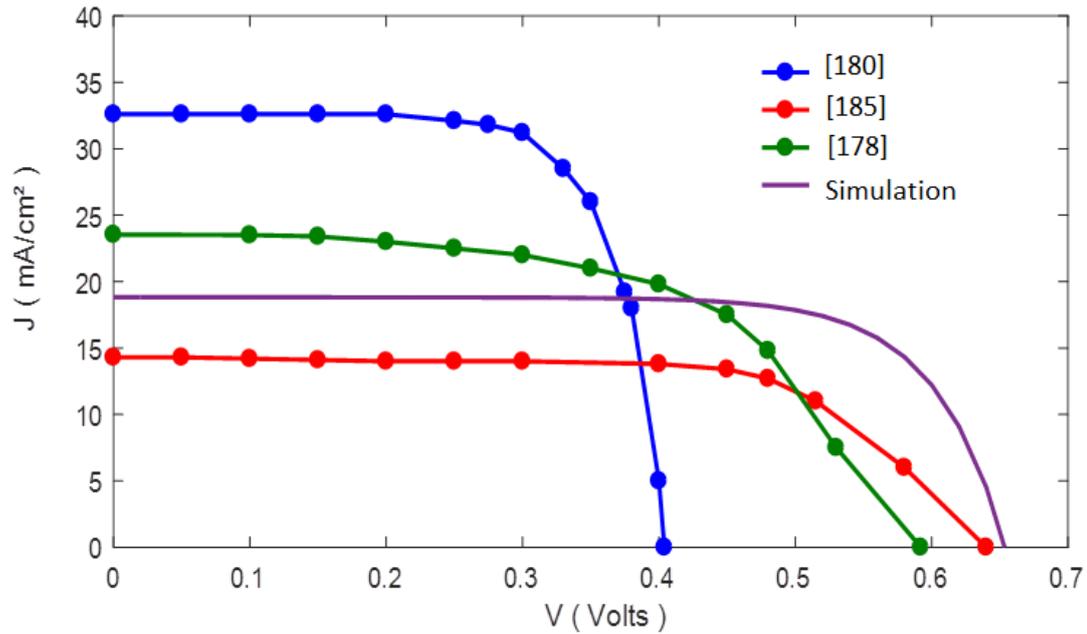


Figure 4.38 : Comparaison entre les caractéristiques $J(V)$ expérimentales des cellules CZTSSe et celle de notre simulation.

L'écart entre les valeurs expérimentales issues des références représentées dans la figure et les valeurs de notre travail, indiquent que la plus grande divergence est notée pour le rendement de conversion. La plus petite divergence du rendement est enregistrée avec la référence [178].

Tableau 4.18 : comparaisons des performances expérimentales des cellules de CZTSSe avec les résultats de notre travail.

| Référence | V_{co} (Volts) | J_{cc} (mA/cm ²) | FF (%) | η (%) | $ \Delta x / x$ (%) |
|-----------|---------------------|-----------------------------------|-----------|---------------|---|
| [185] | 0.352 | 33.2 | 53.8 | 6.2 | $\Delta V_{co} / V_{co} = 41.2,$ $\Delta J_{cc} / J_{cc} = 41.5,$ $\Delta FF / FF = 24.6,$ $\Delta \eta / \eta = 49.6$ |
| [180] | 0.610 | 15.77 | 59.8 | 5.82 | $\Delta V_{co} / V_{co} = 2.5,$ $\Delta J_{cc} / J_{cc} = 18.5,$ $\Delta FF / FF = 16.2$ $\Delta \eta / \eta = 52.5$ |
| [178] | 0.592 | 23.54 | 59.6 | 8.3 | $\Delta V_{co} / V_{co} = 5.2,$ $\Delta J_{cc} / J_{cc} = 16.06,$ $\Delta FF / FF = 16.5,$ $\Delta \eta / \eta = 32.6$ |

L'écart entre les valeurs expérimentales issues des références représentées dans la figure et les valeurs de notre travail, indiquent que la plus grande divergence est notée pour le rendement de conversion. La plus petite divergence du rendement est enregistrée avec la référence [178].

Un très grand rapprochement entre les valeurs des rendements rapportés et celui de notre simulation concernant le dispositif à base de CIGSe a été observé. Une bonne corrélation des résultats a été observée concernant le rendement de conversion des cellules à base de CZTSSe. La plus grande divergence entre les performances simulées et rapportées a été notée pour la densité de courant court-circuit que ce soit pour la cellule de CIGSe ou CZTSSe.

4.9 Conclusion

Dans ce travail, nous avons simulé les performances et optimisé les paramètres physiques et géométriques d'une cellule solaire à base de l'hétérojonction CdS/CIGSe. Un rendement de 19.7% a été obtenu pour une concentration de gallium de 0.3 et a une énergie de la bande interdite de 1.17 eV. Le même rendement est maintenu pour une concentration supplémentaire de soufre de 0.2, mais à une énergie de la bande interdite plus élevée de 1.35 eV.

Quant à la structure à base du matériau kestrite CZTSe un rendement de seulement 12.33% est obtenu. L'introduction d'une concentration de 0.53 dans l'absorbeur permet d'augmenter le rendement à 13.17% seulement. La simulation a confirmé l'effet néfaste des résistances parasites et de la densité de défauts élevée rapporté dans la littérature.

Notre étude effectuée sur les couches tampons alternatives a montré qu'il est possible de remplacer la couche tampon de CdS par le matériau ZnSe dans la cellule de CIGSe, et par le ZnS dans la cellule de CZTSSe tout en maintenant des performances du même ordre que les structures de base.

La comparaison avec les résultats expérimentaux rapportés montre une bonne corrélation dans l'ensemble.

CHAPITRE 5

AMELIORATION DES PERFORMANCES DES CELLULES CIGSe et CZTSSe

5.1 Introduction

Toujours en quête de meilleures performances, le développement des cellules à base de CIGSe, est en progression continue. A titre d'exemple, citons les modules de CIGSe fabriqués par Solar Frontier qui ont atteint 19.2 % [186]. La filière des Kestrites a connu un réel progrès. Cependant, les performances des cellules à base de ce type de matériaux sont loin d'égaliser celles des cellules à base des matériaux chalcopyrites.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons étudier la cellule solaire basée sur un absorbeur CIGSe à gradient de gap avant, qui contribue à réduire le taux de recombinaison dans la région de charge d'espace et d'augmenter la tension en circuit ouvert V_{co} [187].

La seconde partie, concerne la modélisation d'une cellule solaire à base de $Cu_2ZnSn(S_ySe_{1-y})_4 / ZnS$ en configuration superstrat, dont la fabrication revient moins chère que le même type de cellule en configuration substrat, car l'étape coûteuse d'encapsulation nécessaire aux cellules en substrat, devient inutile [188].

5.2 Simulation d'une Cellule Solaire $CuInGaSe_2$ à Gradient de Gap Avant

Dans ce qui suit, nous allons simuler et optimiser la structure d'une cellule solaire basée sur l'absorbeur de CIGSe à gradient avant (front-graded). Les résultats de la simulation seront comparés à ceux concernant la structure à base du CIGSe à gap uniforme. Le but est de démontrer la capacité de ce type de structure à améliorer les performances de la cellule.

L'absorption optique fournit des informations sur la structure de bande et l'énergie de gap d'un matériau semi-conducteur. Le coefficient d'absorption d'une couche semi-conductrice à gap uniforme, peut être décrit dans la région d'absorption élevée par le modèle de Tauc exprimé ci-dessous :

$$\begin{cases} \alpha = 0 & hv < E_g \\ \alpha = \frac{A}{hv} \cdot (hv - E_g)^m & hv > E_g \end{cases} \quad (5.1)$$

A: est une constante qui dépend des masses effectives des électrons et des trous dans le semi-conducteur.

v : est la fréquence du rayonnement incident.

m : indice qui varie selon le type de transitions optiques causées par les photons absorbés, m = 1/2 pour les transitions permises directes.

Certains auteurs montrent que le coefficient d'absorption du CIGSe à gradient de gap avant peut être exprimé de la même manière que le cas d'un gap unique [189] par une absorption effective de la forme suivante :

$$\begin{cases} \alpha_{eff} = 0 & \text{for } 0 < hv < E_{gmin} \\ \alpha_{eff} = \frac{2}{3} \alpha_{min} \left(\frac{hv - E_{gmin}}{E_{gmax} - E_{gmin}} \right) & \text{for } E_{gmin} < hv < \frac{3}{2} (E_{gmax} - E_{gmin}) + E_{gmin} \\ \alpha_{eff} = \alpha_{min} & \text{for } \frac{3}{2} (E_{gmax} - E_{gmin}) + E_{gmin} < hv \end{cases} \quad (5.2)$$

α_{min} : est calculé par Eq.(1) pour $E_g = E_{gmin}$

E_{gmin} : est le gap à la limite du contact arrière.

E_{gmax} : est le gap à la limite de l'hétérojonction.

On suppose dans cette étude, que la variation de la concentration de gallium dans le CIGSe fait varier uniquement le minimum de la bande de conduction E_c . Par conséquent, la variation du gap ΔE_g est due essentiellement à la variation de ΔE_c .

La variation linéaire du gap entre E_{gmax} et E_{gmin} est décrite en fonction de la position x le long de l'absorbeur CIGSe par la formule suivante [190] :

$$E_g(x) = E_{gmax} - \beta x \quad (5.3)$$

$$\beta = (E_{gmax} - E_{gmin})/d \quad (5.4)$$

d: l'épaisseur du CIGSe.

La Figure 5.1 représente un schéma simplifié d'un gradient de gap avant dans le CIGSe.

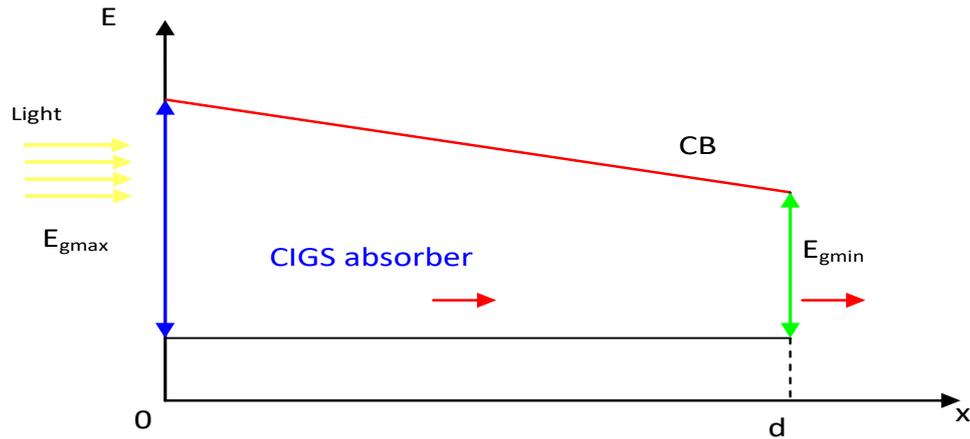


Figure 5.1 : Gradient de gap avant dans le CIGSe.

La variation de l'énergie de la bande interdite $\Delta E_g = E_{gmax} - E_{gmin}$ au sein de l'absorbeur crée un quasi - champ électrique qui contribue à améliorer la valeur de V_{co} et la collection des paires électrons-trous générées tout en réduisant le taux de recombinaison dans le matériau.

Ce champ électrique induit est défini comme étant :

$$\xi = \frac{1}{q} \cdot \frac{d\Delta E_g}{dx} \quad (5.5)$$

ΔE_g : représente la variation de la bande interdite le long de la distance (x).

En tenant compte du quasi-champ électrique, la longueur de diffusion effective s'exprimera :

$$Ln_{eff} = \frac{ln}{\sqrt{1 + \left(\frac{\xi \cdot ln}{2V_T}\right)^2 - \frac{\xi \cdot ln}{2V_T}}} \quad (5.6)$$

V_T : Potentiel thermique.

ln : longueur de diffusion des électrons.

La densité de courant de saturation d'obscurité d'un matériau à gradient de gap est donnée par [190] :

$$J_0 = J_{0min} \left(\frac{2V_T}{\Delta V_g} \right) \quad (5.7)$$

$$\Delta V_g = \frac{\Delta E_g}{q} \quad (5.8)$$

J_{0min} : est le courant d'obscurité pour un matériau de gap E_{gmin} .

5.2.1 Effet de l'augmentation de E_{gmax}

Dans cette partie, l'effet de l'augmentation du minimum de la bande de conduction sur les performances de la cellule de CIGSe a été observé. Le maximum de la bande de valence E_{gmin} a été fixé à 1.15 eV qui représente le gap pour lequel on obtient le plus haut rendement dans une cellule basée sur le CIGSe à gap uniforme. L'épaisseur de l'absorbeur a également été fixée à 3 μm .

La variation du photo-courant J_{ph} en fonction de l'énergie de la bande interdite E_{gmax} est représenté dans la Figure 5.2 et comparée avec sa variation dans le cas d'une structure à gap uniforme.

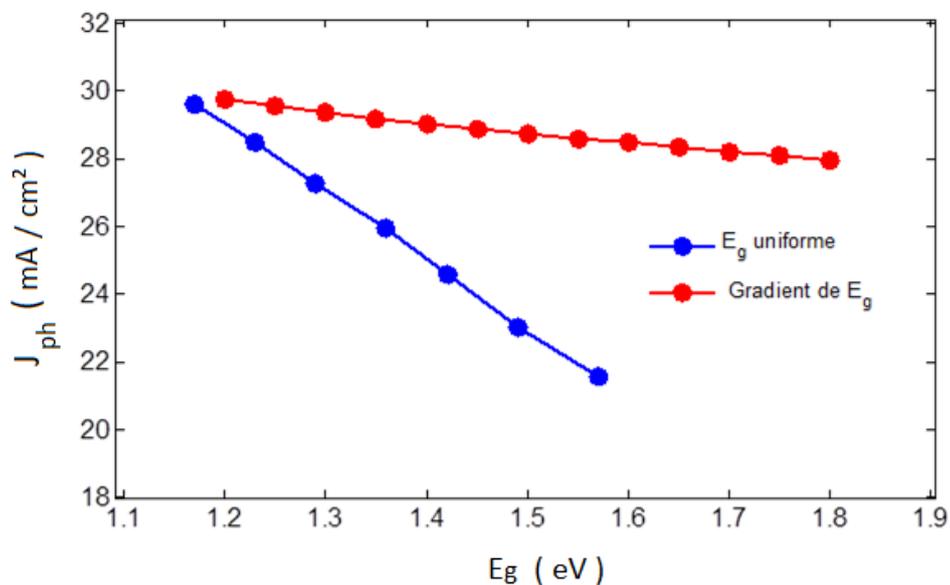


Figure 5.2 : Variation de la densité du photo-courant J_{ph} en fonction du gap E_g .

La Figure 5.2 révèle la diminution de la densité de courant photo-généré J_{ph} lorsque E_g augmente dans les deux cas. Cependant, on note des valeurs de J_{ph} plus avantageuses dans la structure à gradient de gap. On note entre $E_g = 1.2$ eV et $E_g = 1.6$ eV, une diminution totale de 8.84 mA/cm² pour le CIGSe à gap uniforme contre 1.3 mA/cm² seulement à cause de la réduction de la probabilité de collection des électrons photo-générés, repoussés par le quasi-champ électrique.

L'effet de l'augmentation de E_{gmax} sur les autres paramètres électriques tels que la tension de circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme FF et le rendement, sont représentés ci-dessous, pour $E_{gmin} = 1.15$ eV et $d = 3$ μm :

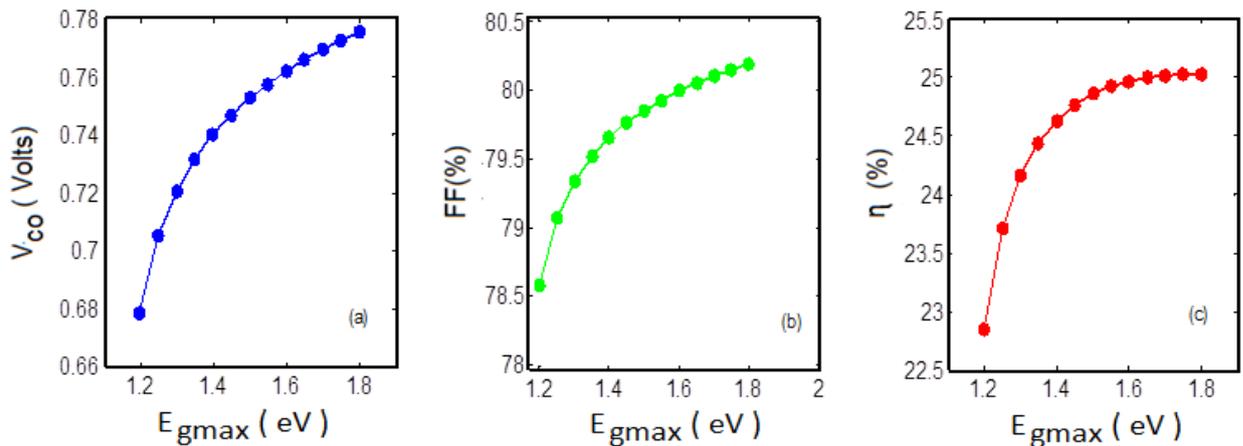


Figure 5.3 : (a,b,c) Variation de V_{co} , FF et η en fonction de l'énergie de la bande interdite maximum E_{gmax} .

Dans la Figure 5.3 (a), V_{co} augmente à cause de l'augmentation du gap à l'interface avant, ce qui réduit la hauteur de la barrière d'énergie à ce niveau et par conséquent, le taux de recombinaison. Le FF augmente également (Figure 5.3 (b)). La Figure 5.3 (c) révèle l'augmentation du rendement entre 1.2 eV et 1.4 eV. Au-delà, le rendement tend à environ 25 %. La valeur optimale de E_{gmax} , est 1,5 eV, à partir de laquelle le rendement stabilise.

5.2.2 Effet de l'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur (d)

La Figure 5.4 représente l'effet de la variation de l'épaisseur (d) du CIGSe, de 0.5 à 8 μm sur : J_{ph} , V_{co} , FF et le rendement, pour différentes valeurs de E_{gmax} et $E_{gmin} = 1,15$ eV.

Les Figures 5.4 : (a), (b), (c) et (d) montrent que nous avons une progression rapide de tous les paramètres lorsque l'épaisseur augmente de 0.5 à 2 μm , en raison de la diminution du champ associé à cette région. Toutefois, les valeurs ont tendance à saturer au-delà de ce seuil. Par conséquent, Nous concluons que l'épaisseur adéquate doit être comprise entre 2 μm à 4 μm . La valeur de l'épaisseur optimale choisie sera 3 μm .

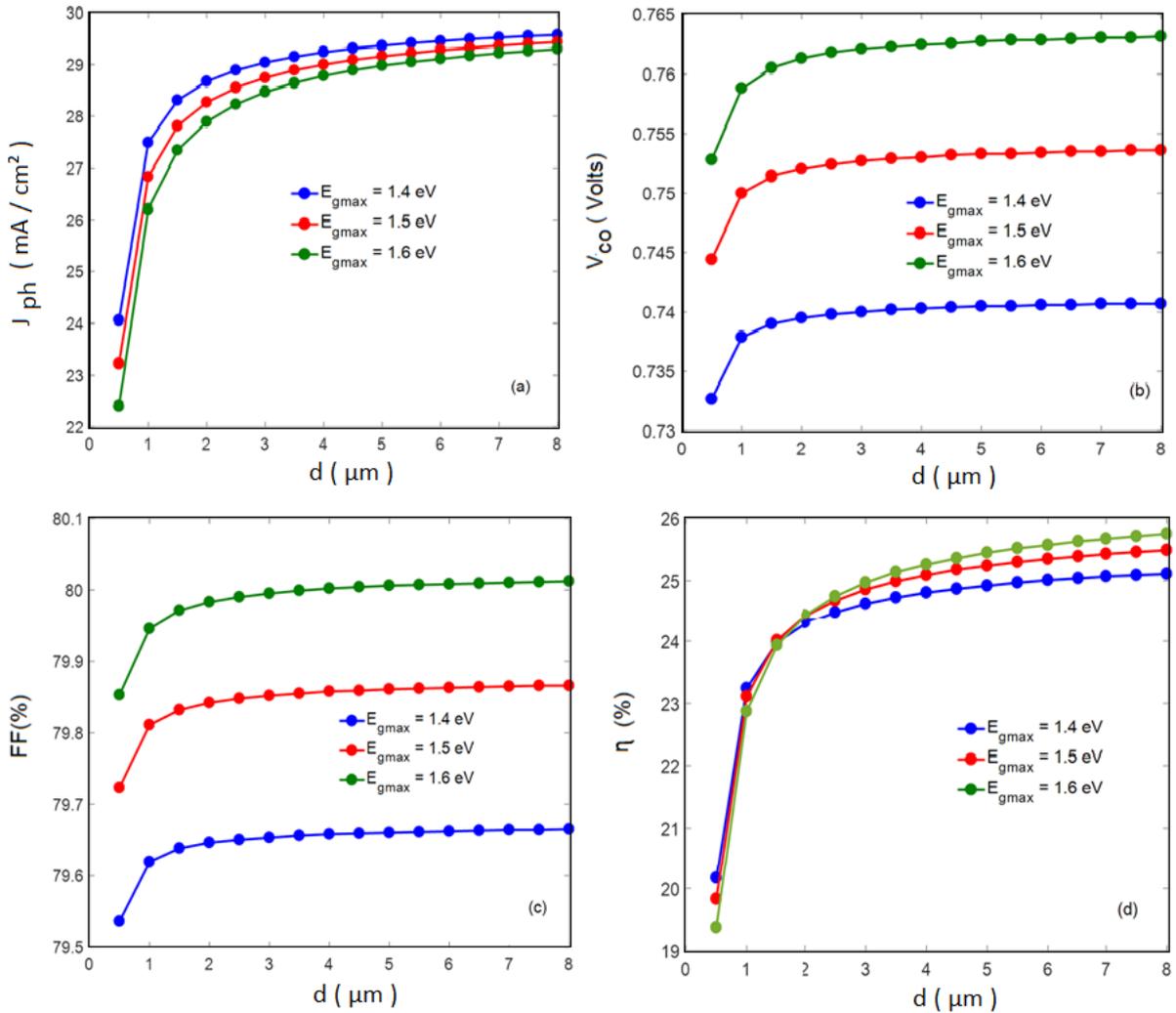


Figure 5.4 : (a,b,c) Variation de J_{ph} , V_{co} , FF et η en fonction de l'épaisseur, d , du CIGSe.

La caractéristique densité de courant en fonction de la tension $J(V)$ ainsi que celle de la densité de puissance $P(V)$ sont représentées dans les Figures 5.6 et 5.7 pour différentes valeurs de $E_{g\text{max}}$, avec, $E_{g\text{min}} = 1.15$ eV et $d = 3$ μm .

On remarque l'augmentation de V_{co} et de la puissance maximale contre une légère diminution J_{ph} , lorsque $E_{g\text{max}}$ augmente.

Pour les valeurs optimales de $E_{g\text{max}} = 1.5$ eV, $E_{g\text{min}} = 1.15$ eV, soit une variation totale de 0.45 eV le long de l'absorbeur de longueur $d = 3$ μm , on note une amélioration de V_{co} de 253 mV par rapport à la cellule de CIGSe à gap uniforme de 1.15 eV. Le rendement atteint une valeur de 24.9 %, soit une amélioration de 5.78%. Tandis que La densité de puissance augmente de 5.58 mW/cm^2 .

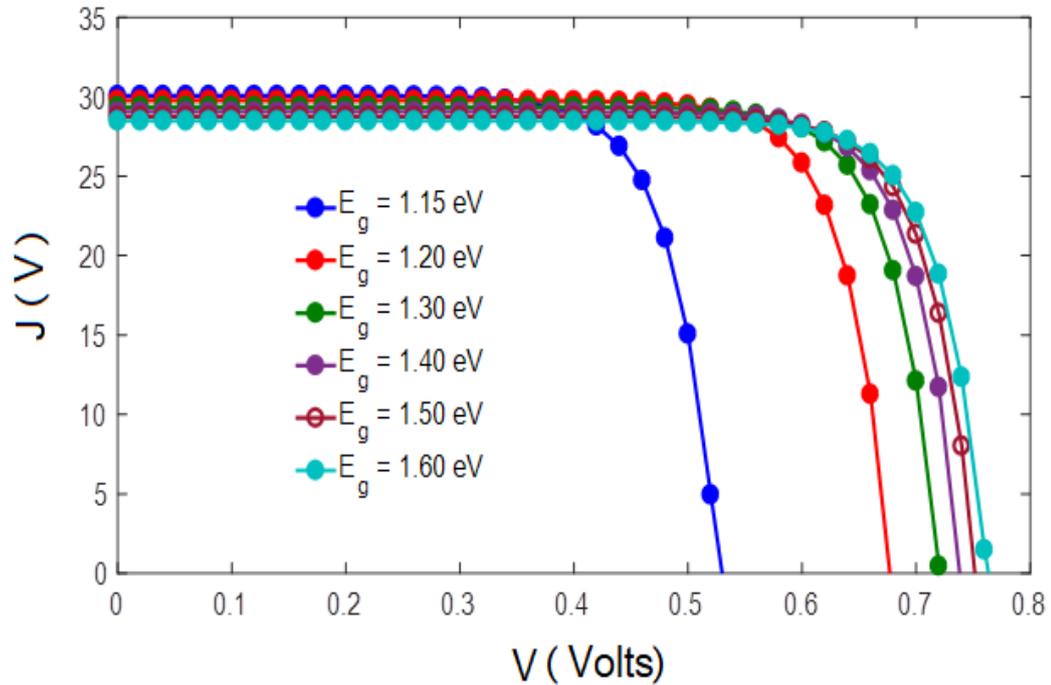


Figure 5.5 : Caractéristique $J(V)$ pour différentes valeurs de E_{gmax} .

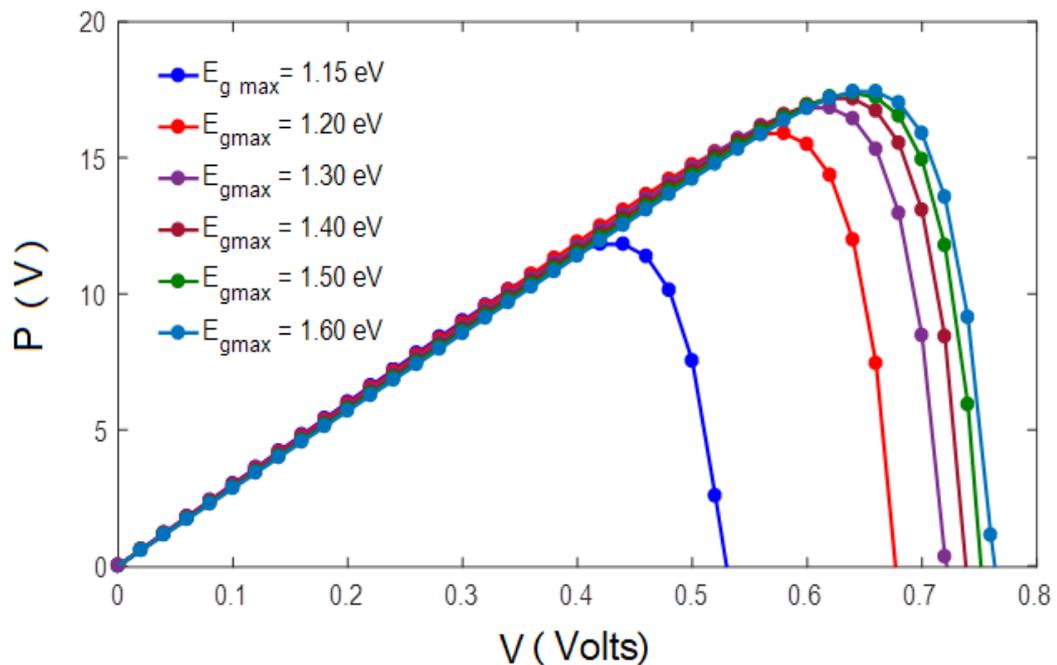


Figure 5.6 : Caractéristique $P(V)$ pour différentes valeurs de E_{gmax} .

Quant à la densité de photo courant J_{ph} , on enregistre une diminution de seulement 1.33 mA/cm^2 . Le quasi-champ électrique associé à cette variation est d'environ $\zeta = 1,5 \times 10^3 \text{ V/cm}$. La longueur de diffusion effective sera donc 4,5 fois supérieure à la longueur de diffusion des électrons dans le cas de l'absorbeur à

gap constant, ce qui augmenterait la collection des électrons au niveau de l'hétérojonction.

5.2.3 Effet de la variation de la température T

L'influence de la température de fonctionnement sur la tension de circuit ouvert V_{co} ainsi que sur le rendement de la cellule solaire à gradient de gap avant optimisée ($E_{gmin} = 1.15$ eV, $E_{gmax} = 1.5$ eV et $d = 3$ μ m) est représentée dans la Figure 5.7 pour une variation de 300 à 500 K.

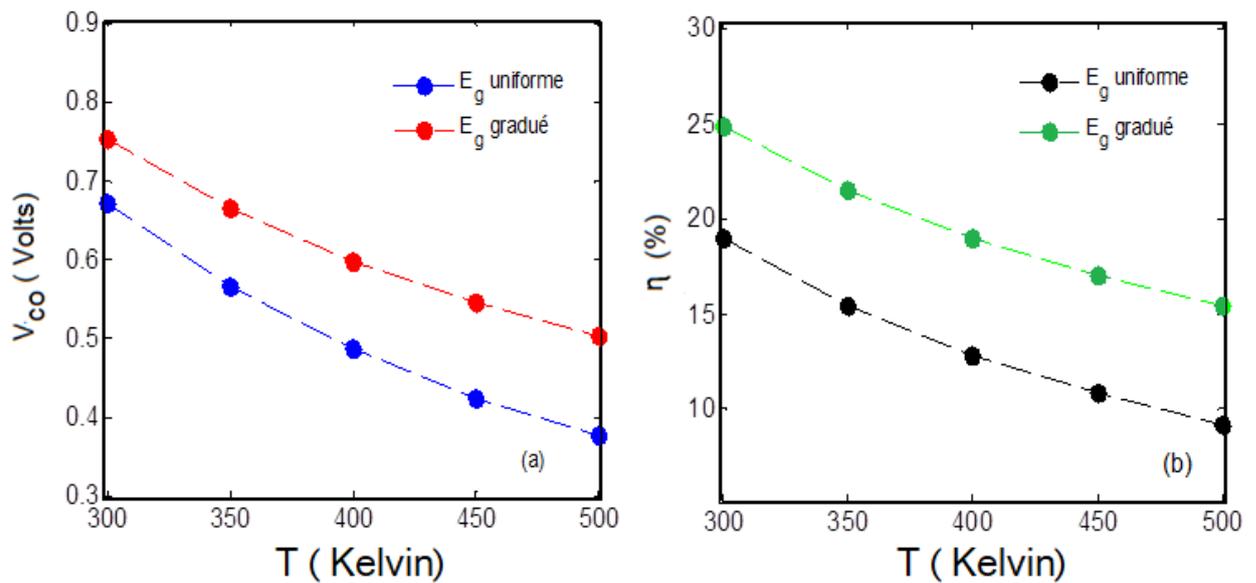


Figure 5.7 : (a,b) Variation de V_{co} , et du rendement en fonction de la température.

Les résultats montrent que V_{co} et η sont sensiblement affectés par l'augmentation de la température de fonctionnement dans les deux types de structures (CIGSe à gap uniforme et CIGSe à gap gradué). On remarque cependant une perte totale de V_{co} supérieure dans le cas d'un gap uniforme, 296 mV contre 250 mV dans le cas d'un absorbeur à gradient de gap avant. La diminution du rendement est également supérieure 10% contre 9.44%. La température optimale de fonctionnement est de 300 K

5.3 Simulation d'une cellule à base de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4 / \text{ZnS}$ en configuration superstrat

La fabrication d'une cellule solaire conventionnelle à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$, commence par la formation d'un substrat généralement en verre, suivi d'une couche métallique de molybdène qui représente l'électrode inférieure sur laquelle sont empilées successivement, la couche absorbante de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ de type-p, la couche tampon de CdS de type-N ou autre matériau alternatif, la couche TCO (ZnO, AZO, ITO...) déposée par pulvérisation cathodique.

Le même empilement de couches peut être effectué dans le sens inverse, il s'agit de la configuration superstrat. Dans ce type de structure, le substrat à travers lequel la lumière incidente passe, doit être transparent. La fabrication commence par le dépôt de l'électrode transparente conductrice sur le substrat transparent, puis on dépose la couche tampon suivie de la couche absorbante afin de former une hétérojonction. Une couche conductrice est déposée en dernier afin de former l'électrode arrière. Les cellules fabriquées en configuration superstrat sont typiquement réalisées à base du matériau absorbeur CdTe qui contient des éléments toxiques. Il est donc souhaitable de le remplacer par un matériau qui contient des éléments abondants et inoffensifs tel que le CZTSSe. Cependant, la fabrication de la cellule superstrat à base de CZTSSe, nécessite l'emploi de procédés de fabrication différents de ceux généralement utilisés dans la fabrication de la même cellule en configuration substrat [188]. En plus, il est impossible d'obtenir une cellule superstrat de CZTSSe en association avec une couche tampon de CdS ou de In_2Se_3 [188]. Le ZnS est une couche tampon plus appropriée à ce type de dispositif, car en plus des raisons précédemment citées, ce dernier ne contient pas d'éléments toxiques et possède une plus large bande interdite que le CdS.

5.3.1 Structure de la cellule $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4 / \text{ZnS}$ en configuration superstrat

Nous allons simuler dans notre travail la structure d'une cellule solaire en configuration superstrat à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ avec une couche tampon de ZnS, représentée dans la Figure 5.8 :

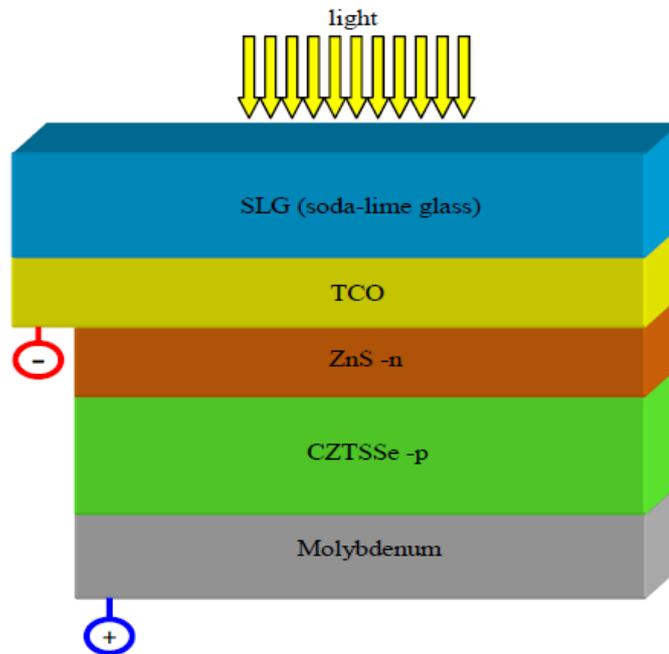


Figure 5.8 : Représentation schématique d'une cellule basée sur la structure $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4 / \text{ZnS}$ en configuration superstrat [191].

Le but de cette simulation est d'observer les performances de ce type de cellule en fonction de la concentration de soufre et d'optimiser cette afin d'atteindre le meilleur rendement et des performances optimales à une énergie de bande interdite optimale. Dans cette étude, l'effet de la contrainte entre la couche de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ et la couche tampon de ZnS, sur le gap de l'absorbeur a été pris en considération.

5.3.2 Modèle théorique

Les expressions de la variation du gap de l'absorbeur non contraint ainsi que sa densité de défauts en fonction de l'augmentation du taux de soufre (y) sont donnés par les relations (4.10) et (4.11) présentées dans le chapitre 4.

5.3.3 Effet de la contrainte à l'interface $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4/\text{ZnS}$ sur le gap de l'absorbeur

L'énergie de la bande interdite de la couche absorbante contrainte est calculée sur la base de la théorie de la contrainte [192]. Il est nécessaire de connaître la valeur du désaccord de maille à l'interface absorbeur/couche tampon dans la direction épitaxiale et en direction de l'axe de croissance (axe z) :

$$\varepsilon = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_0 - a_b}{a_b} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = -\frac{C_{12}}{C_{11}} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (5.9)$$

a_b : paramètre de maille de la couche tampon.

a_0 : Paramètre de maille de l'absorbeur qui varie en fonction de (y) suivant l'expression :

$$a_0 = y \cdot a_{\text{CZTS}} + (1 - y) \cdot a_{\text{CZTSe}} \quad (5.10)$$

C_{11}, C_{12} : constants élastiques.

L'énergie de la bande de conduction de l'absorbeur CZTSSe subit la variation suivante : $\delta E_c = a_c(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$ (5.11)

Tandis que les énergies des bandes de valence des trous légers et des trous lourds se décalent de :

$$\delta E_{lh} = a_v(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \frac{b_s}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) \quad (5.12)$$

$$\delta E_{hh} = a_v(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + \frac{b_s}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) \quad (5.13)$$

a_c, a_v : potentiels de déformation hydrostatiques des bandes de conduction et de valence respectivement.

b_s : potentiel de cisaillement de la bande de valence.

Si la sous bande des trous lourds est supérieure à celle des trous légers, cela signifie que la couche de CZTSSe subit une déformation compressive. Dans ce cas, l'énergie de gap est exprimée de la façon suivante :

$$E_{gst}(x) = E_g(x) + \delta E_c - \delta E_{hh} \quad (5.14)$$

Par contre, si c'est la sous-bande des trous légers qui est supérieure à celle des trous lourds, la couche CZTSSe subit une contrainte extensive et le gap, dans ce cas, s'écrit :

$$E_{gst}(x) = E_g(x) + \delta E_c - \delta E_{lh} \quad (5.15)$$

5.3.4 Résultats et discussion

Dans la structure de la cellule solaire en configuration superstrat, c'est la couche absorbante qui est déposée sur la couche tampon car l'épitaxie est réalisée dans le sens inverse par rapport à la configuration substrat. Et par conséquent, c'est le paramètre de maille du $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ qui s'adapte en fonction de celui de la couche tampon.

Dans la Figure 5.9, le désaccord de maille ϵ_{xx} dans la direction de l'épitaxie à l'interface $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4 / \text{ZnS}$ (en configuration superstrat) est représenté en fonction de la concentration de soufre (y), et comparé avec celui obtenu pour la structure $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4 / \text{CdS}$.

a_{ZnS} et a_{CdS} qui représentent les paramètres de maille du ZnS et du CdS sont extraits de [193] respectivement.

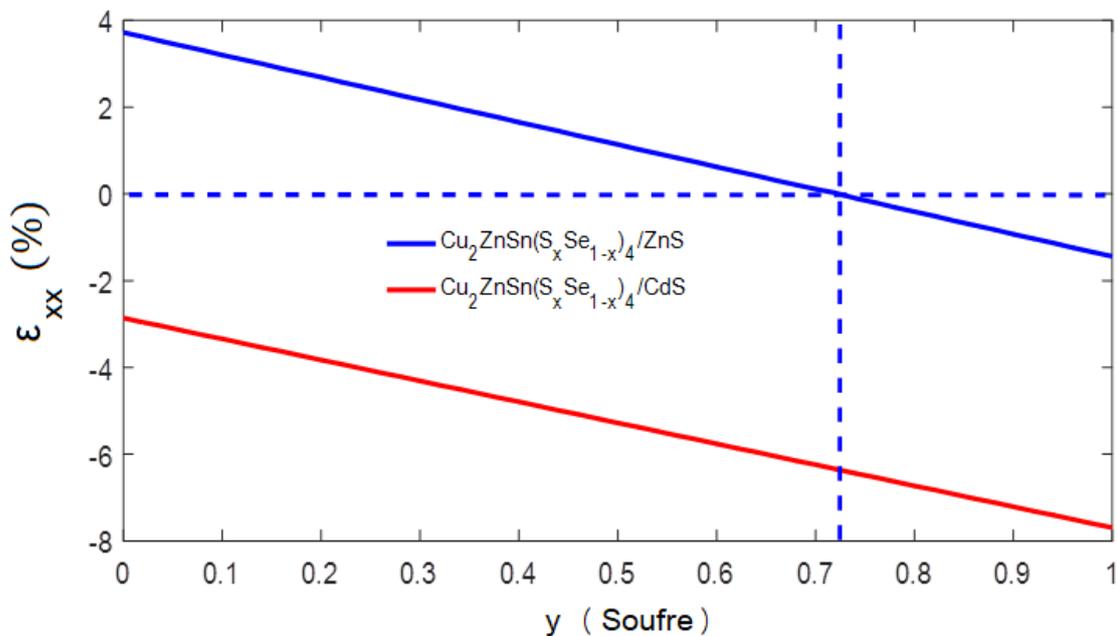


Figure 5.9 : Désaccord de maille en fonction de la concentration de soufre(y) dans le cas de la configuration superstrat.

La Figure 5.9 révèle que la couche tampon de ZnS est davantage compatible avec le CZTSSe car elle permet d'assurer un accord de maille à $y=0.72$, contrairement au CdS où la contrainte est extensive sur toute la plage de concentrations de soufre. La détermination de la nature de la contrainte est indispensable pour le calcul du gap comme l'indiquent les relations (5.14) et (5.15). La Figure montre que le désaccord de maille entre le CZTSSe et le ZnS diminue en fonction de l'augmentation de (y). En dessous de $y=0.72$ ce dernier est positif indiquant que la contrainte est compressive, mais lorsque (y) dépasse cette valeur le désaccord de maille devient négatif, et la contrainte extensive. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus dans le chapitre précédent concernant l'accord de maille entre le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ et le ZnS en configuration substrat. Cependant, puisque c'est la couche absorbante qui s'adapte à la couche tampon dans le cas de la configuration superstrat, la nature de la contrainte sera inversée.

La variation de l'énergie de gap du matériau absorbeur CZTSSe contraint en fonction de l'augmentation de concentration de soufre est représentée dans la Figure 5.10. Ce dernier est comparé à la variation du gap lorsque l'effet de déformation est négligé.

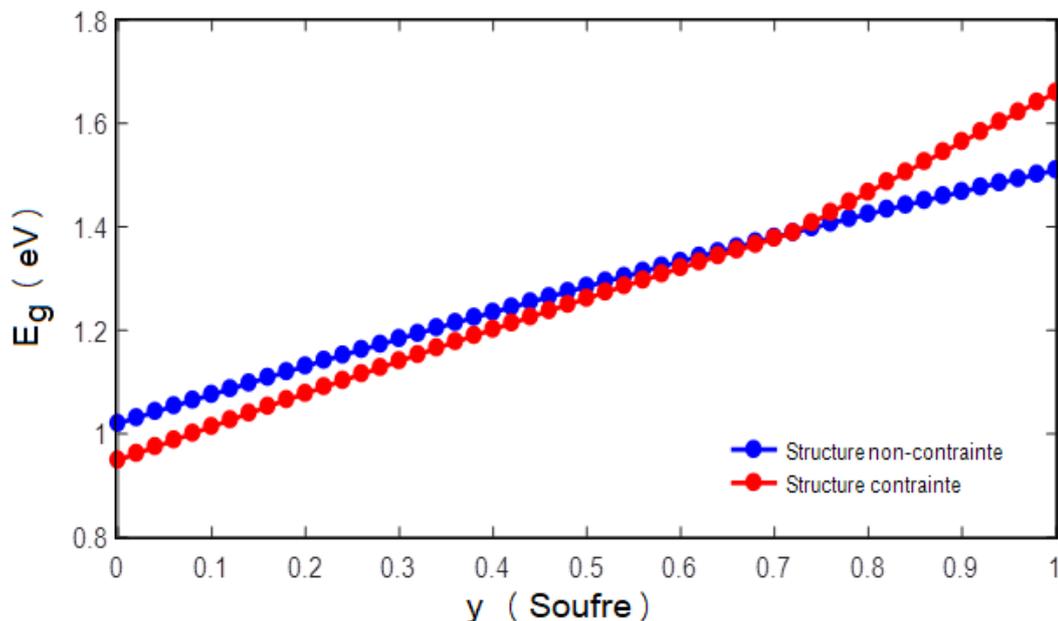


Figure 5.10 : L'énergie de la bande interdite du CZTSSe contraint et non-contraint en fonction de la concentration de soufre (y).

L'énergie de bande interdite augmente dans les deux cas (contraint et non-contraint) en fonction de l'augmentation de (y). Lorsque (y) varie de 0 à 0,72, où l'absorbeur contraint est en compression son gap est inférieur à celui du matériau non-contraint. Cependant, lorsque (y) est supérieur à 0.72, où la contrainte est extensive, le gap est supérieur à celui de l'absorbeur non-contraint.

La variation du gap influence celle du coefficient d'absorption. Dans le cas où la contrainte est compressive, l'absorption devient plus avantageuse. Toutefois, lorsque la contrainte est extensive, le matériau devient moins absorbant voir (Figure 5.11).

La variation du gap en fonction de (y) influe également sur les performances électriques de la cellule à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4 / \text{ZnS}$ comme l'indique la Figure 5.12, qui représente la variation de J_{ph} , V_{co} et η en fonction de la concentration de soufre (y) dans les deux cas contraint et non-contraint.

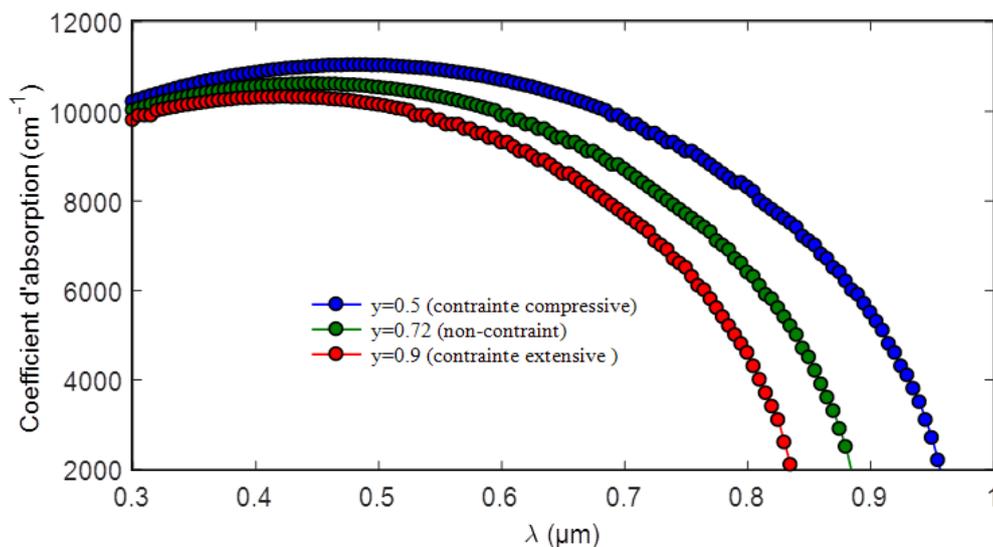


Figure 5.11 : Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

La Figure 5.12 (a) montre la diminution de la densité J_{ph} en fonction de (y), à l'inverse du gap puisqu'elle y est inversement proportionnelle. Par contre, la Figure 5.12(b) montre l'augmentation de V_{co} en fonction de (y), puisqu'elle est directement liée à l'augmentation de E_g , son profil est donc similaire à ce dernier.

Figure 5.12(c), montre que le rendement de la structure à gap contraint augmente en fonction de (y) jusqu'à 13.1% à $y= 0.72$, qui correspond à l'accord des paramètres de mailles entre le ZnS et le CZTSSe, et diminue au-delà de cette concentration.

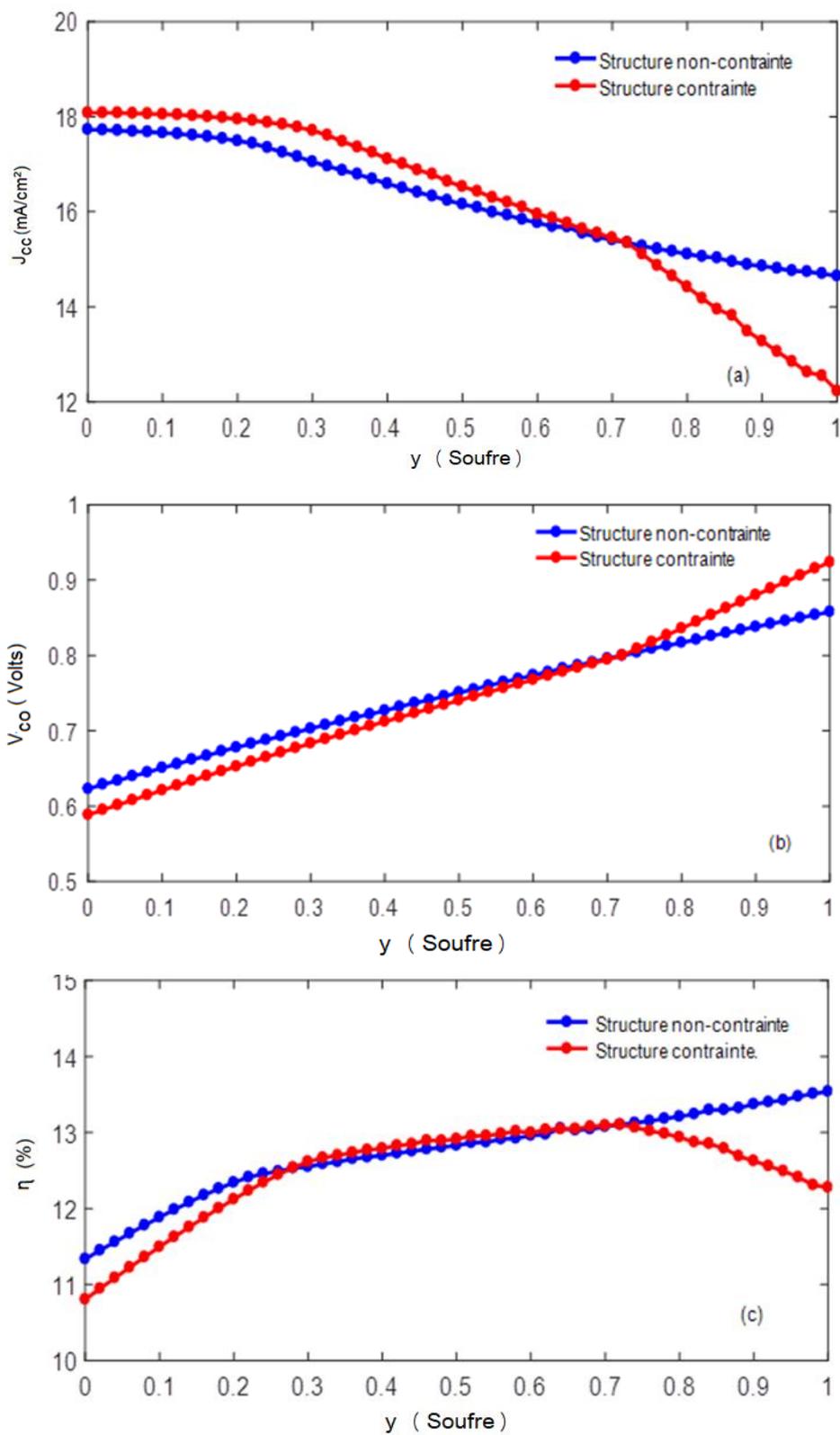


Figure 5.12 : Variation de (a) J_{cc} , (b) V_{cc} , (c) η , en fonctions de la concentration de Soufre (y) dans le cas contraint et non-contraint.

La Figure 5.13, représente la caractéristique $J(V)$ pour différentes valeurs de concentrations :

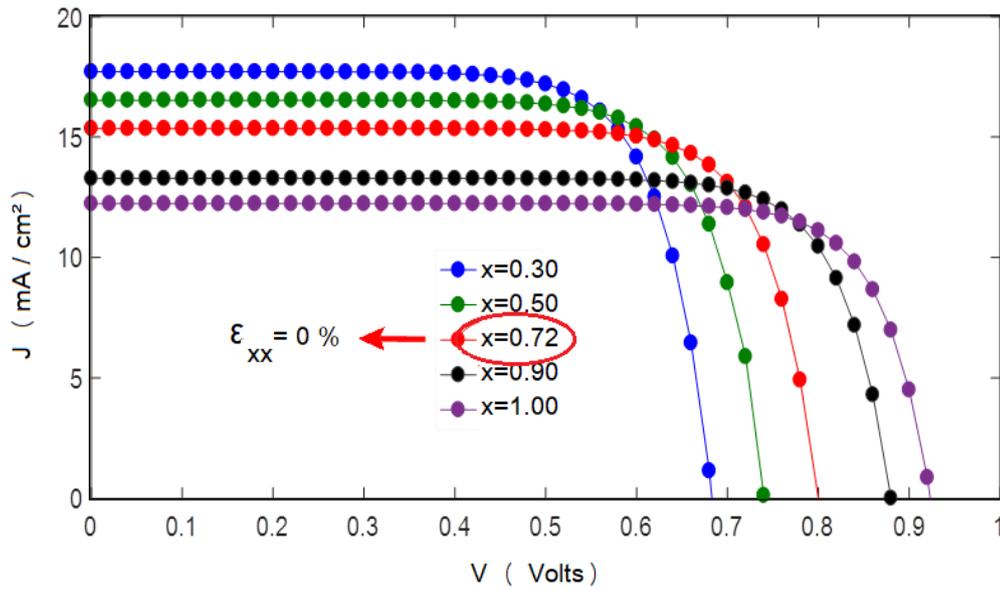


Figure 5.13 : Caractéristique $J(V)$ pour différentes concentrations de soufre.

Les concentrations : $y = 0,30$ et $y = 0.50$, appartiennent à la zone où la structure est en à compression, tandis que : $y = 0.90$ et $y = 1$, appartiennent à la plage où nous avons une extension. La concentration : $y = 0.72$, correspond à l'accord de maille entre le matériau CZTSSe et la couche tampon de ZnS.

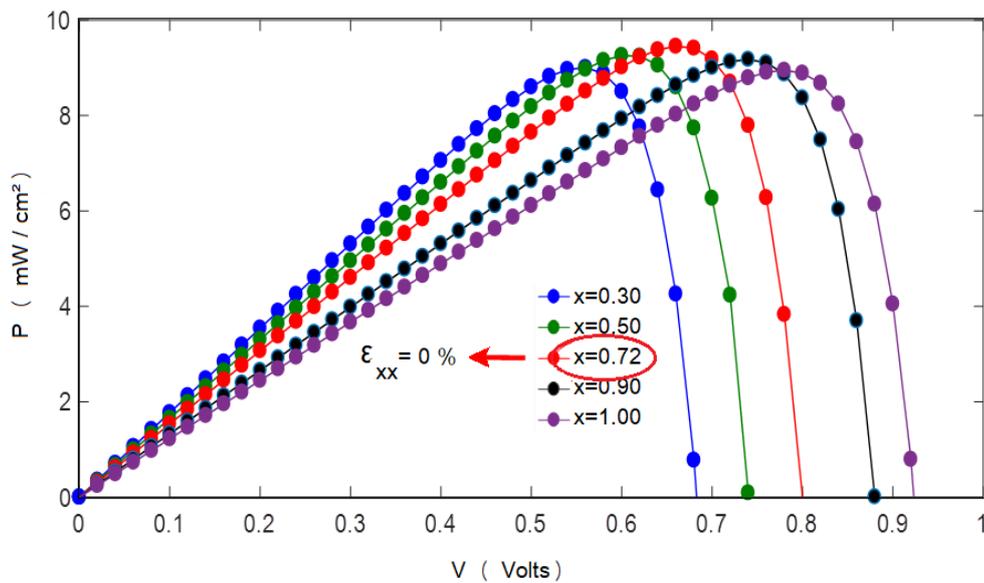


Figure 5.14 : Caractéristique $P(V)$ pour différentes concentrations de soufre.

La densité de puissance maximale représenté sur la Figure 5.14 augmente entre $y=0$ et $y=0.72$ lorsque la contrainte est compressive, mais diminue ensuite sur la plage de concentrations comprises entre 0.72 et 1 quand la contrainte est extensive. Le maximum de la densité de puissance d'une valeur de 9.45 mW/cm^2 est obtenue à $y=0.72$. Les résultats de simulation sont résumés dans le tableau 5.1. Sur la base de ces résultats, nous sommes en mesure d'optimiser la concentration de soufre du matériau absorbeur de la structure contrainte à base de l'hétérojonction CZTSSe /ZnS.

Tableau 5.1 : Résultats de la simulation

| Y | E_g (eV) | V_{oc} (V) | J_{ph} (mA/cm ²) | FF (%) | P_{max} (mW/cm ²) | ϵ_{xx} (%) | η (%) |
|------|------------|--------------|--------------------------------|--------|---------------------------------|---------------------|------------|
| 0 | 0.95 | 0.559 | 18.08 | 70.54 | 7.62 | 3.7 | 10.81 |
| 0.3 | 1.14 | 0.683 | 17.71 | 72.43 | 9.00 | 2.2 | 12.62 |
| 0.5 | 1.26 | 0.740 | 16.53 | 73.34 | 9.26 | 1.1 | 12.91 |
| 0.72 | 1.39 | 0.800 | 15.35 | 74.15 | 9.45 | 0 | 13.10 |
| 0.9 | 1.60 | 0.880 | 13.28 | 75.07 | 9.17 | -0.9 | 12.63 |
| 1 | 1.66 | 0.924 | 12.23 | 75.50 | 8.95 | -1.4 | 12.28 |

La concentration $y=0.72$ qui correspond à l'accord de maille où la contrainte est nulle, est la valeur optimale choisie, à laquelle le rendement maximum est de 13,1 % à un gap de 1.39 eV, avec $V_{co} = 0.8 \text{ V}$, $J_{ph} = 15.35 \text{ mA/cm}^2$ et $P_{max} = 9.45 \text{ mW/cm}^2$. Les résultats des performances obtenues sont du même ordre que celles enregistrées par la structure précédemment simulée, à base de l'hétérojonction CZTSSe/CdS en configuration substrat, mais avec l'avantage de contenir des éléments non-toxiques et abondants. En plus, la fabrication des cellules en configuration superstrat est plus facile à réaliser et coûte moins chère que la configuration substrat.

5.3.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les valeurs expérimentales de E_g de l'absorbeur CZTSSe extraites des références [194] et [195] sont comparées avec celles de notre travail sur la Figure 5.15. On observe une bonne corrélation dans l'ensemble, que ce soit dans le cas compressif ou extensif. L'écart maximum de 0.11 eV avec les résultats de [194], est noté à $y=0.64$ et une divergence maximum de 0.16 eV avec les résultats de [195] à $y=1$.

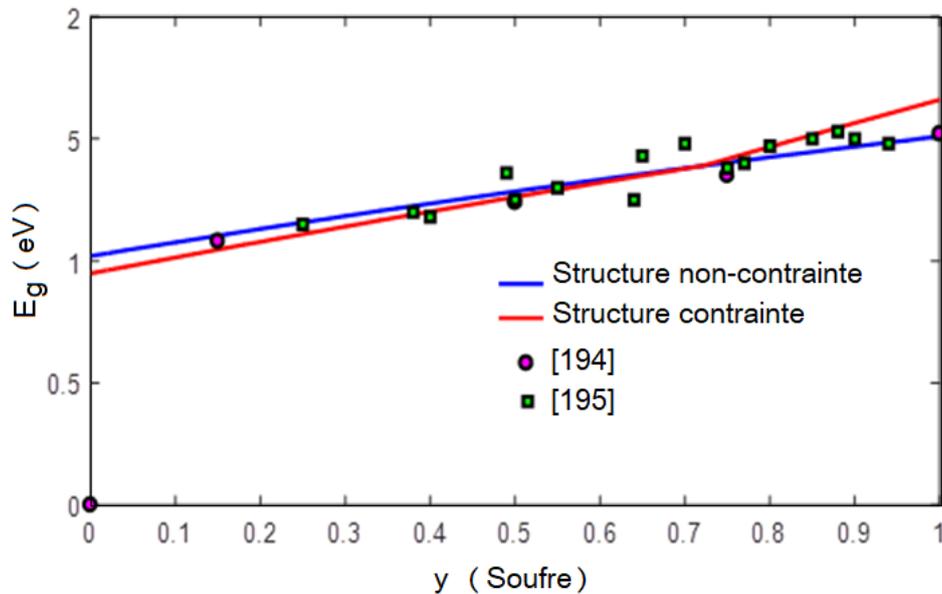


Figure 5.15 : Gap du CZTSSe en fonction de la concentration de soufre (y).

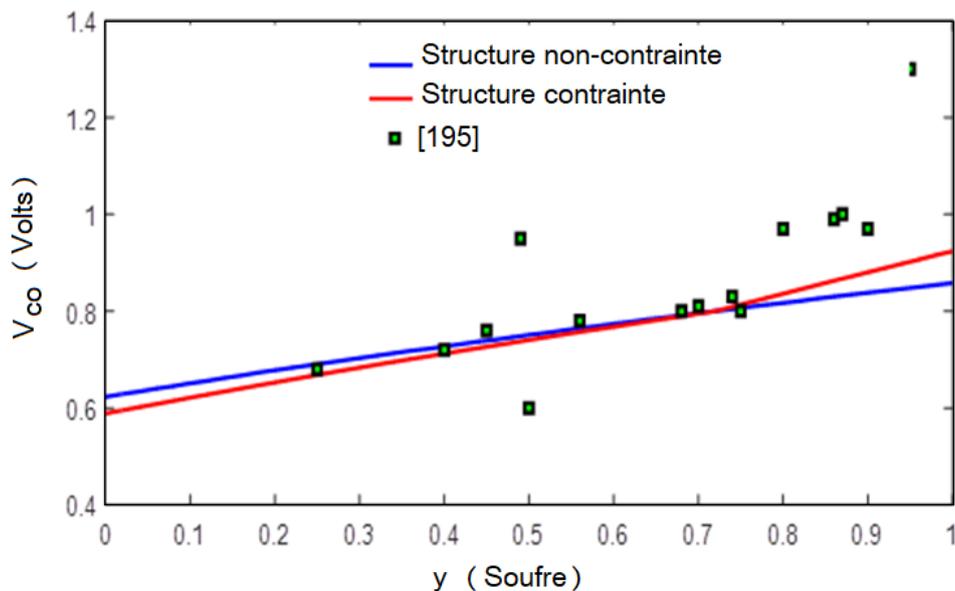


Figure 5.16 : Tension de circuit ouvert V_{co} simulée et expérimental en fonction de la concentration de Soufre (y).

Les résultats expérimentaux de V_{co} et de J_{cc} la référence [195], sont comparés avec les résultats de notre travail sur les figures 5.16 et 5.17.

On remarque que l'écart entre les résultats de V_{co} , de la référence [195] et ceux de la simulation varie entre 0.38 mV et 0.56 mV dans la zone de concentrations comprises entre 0 et 0.72, où la contrainte est compressive. On en déduit donc que la corrélation entre les résultats est bonne. Par contre, dans la zone des concentrations comprises entre 0.72 et 1 où la contrainte est extensive, les résultats divergent à partir de : $y = 0.80$. La plus grande différence de 198 mV se produit à $y = 0.95$.

En ce qui concerne J_{cc} , l'écart avec les résultats de la référence [195] varie entre 0.8 ($y = 0.51$) et 4.2 mA/cm² ($y = 0.27$) dans le cas de la compression ($y < 0.72$). Par contre, la divergence entre les valeurs expérimentales et de la simulation, diminue dans le cas de l'extension où l'écart varie entre 1.1 ($y = 0.75$) et 1.2 mA/cm² ($y = 0.87$). On en déduit, qu'une meilleure corrélation existe sur cette plage-là, qui correspond à des concentrations qui dépassent 0.72.

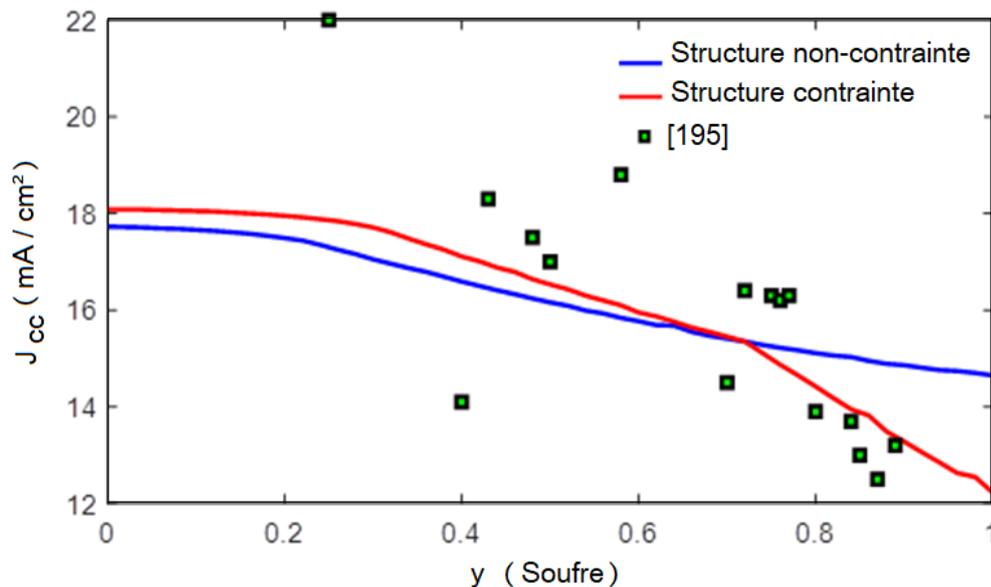


Figure 5.17 : comparaison entre les valeurs de J_{cc} expérimentales et celles de notre travail en fonction de (y).

En ce qui concerne la caractéristique $J(V)$ de la structure à base de ZnS/CZTSSe, les résultats des références [196, 197, 198] sont comparés avec notre travail et représentés sur la Figure 5.18. a des concentrations similaires.

La courbe de la référence [196] est comparée avec la courbe de la simulation à $y=0.30$, une corrélation acceptable est observée entre 0 et 0.55 V où l'écart de la densité de courant varie entre 0.29 et 2.2 mA/cm². Les résultats commencent à diverger entre 0.56 V et 0.610 V. On note, un écart de V_{co} de 37 mV.

La courbe de la référence [197] est comparée avec celle de notre travail à $y=0.50$, on note entre les tensions 0 et 0.42 eV un écart de densité de courant de 1.5 mA/cm² les résultats diverge fortement au-delà. On note un écart de V_{co} d'environ 13 mV. La caractéristique de la référence [198] est comparée avec celle de la simulation à $y=0.72$, on note un écart maximum de la densité de courant est de 2.2 mA/cm² entre les tensions 0.2 et 0.6 V, les résultats divergent fortement au-dessus de cet intervalle. On note une différence de V_{co} de 20 mV.

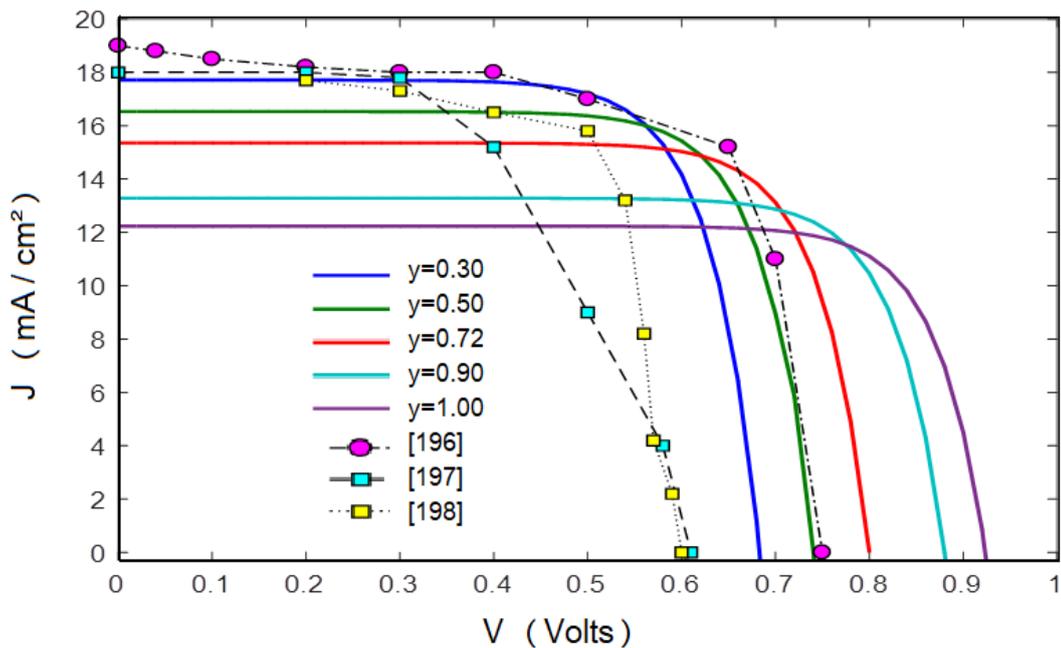


Figure 5.18 : Comparaison entre J(V) simulée et J(V) expérimentales

5.4 Conclusion

Nous avons simulé dans la première partie du chapitre, les performances d'une cellule à base de CIGSe ayant un profil de gap du type gradient avant.

Il a été démontré que le profil de gradient de gap avant a contribué à améliorer la valeur de la tension de circuit ouvert V_{co} . Notre travail de simulation nous a permis d'estimer qu'une diminution de la bande interdite vers le contact arrière de 1.5 eV à 1.15 eV, une épaisseur de l'absorbeur de 3 μm et une température ambiante de

300 K, nous permet de réaliser une amélioration de 253 mV de V_{co} associé à une légère réduction de 1.33 mA / cm² de J_{ph} . Un rendement de 24.9 % a été atteint.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons réalisé la simulation d'une cellule solaire basée sur la structure CZTSSe/ZnS ayant une configuration superstrat. L'effet de la contrainte au niveau de l'hétérojonction, sur l'énergie de bande interdite de la couche absorbante, puis sur les performances de la cellule, a été pris en considération. Les résultats de notre simulation ont montré que pour $y = 0,72$ qui correspond à un accord de maille entre le ZnS et le CZTSSe (contrainte nulle), et à $T = 300K$, on obtient un rendement de 13,1 % à un gap de 1.4 eV qui correspond au maximum du spectre solaire. Les performances obtenues sont du même ordre que celles obtenues dans la cellule de CZTSSe/CdS, configurée substrat.

La comparaison des résultats de la simulation avec les résultats expérimentaux des références présentées révèle en générale une bonne corrélation, en particulier dans le cas où la contrainte est compressive ($y < 0.72$).

CONCLUSION GENERALE

Le but principal de ce travail a été de simuler des structures de cellules solaires à couches minces à base des matériaux absorbeurs à gap variable : $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ et d'optimiser leurs paramètres géométriques et physiques afin d'atteindre des performances optoélectroniques optimales.

La première structure qui a été simulée est à base de l'hétérojonction $\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Les résultats obtenus et l'optimisation suggérée a permis d'atteindre le rendement maximum de $\eta = 19.7\%$ pour $E_g = 1.17$ eV. Concernant la structure à base de CIGSSe , la concentration de soufre ajoutée permet de garder un rendement de 19.7% , cependant, le gap augmente à 1.35 eV ce qui coïncide davantage avec le maximum de l'intensité lumineuse.

Quant à la cellule solaire à base de CZTSe , l'optimisation proposée conduit à un rendement de 12.33% . Ce dernier est très inférieur à celui enregistré dans la première simulation. L'introduction de soufre permet d'améliorer les performances, un rendement maximum de 13.89% est obtenu pour une composition pure soufre ($y=1$). Cependant, à une forte composition de soufre la barrière est de type cliff donc défavorable et le désaccord de maille est élevé (7.56% à $y=1$). Par conséquent, un compromis entre le rendement, l'alignement de bande de conduction à l'interface CdS/CZTSSe et le désaccord de maille s'impose. Nous avons effectué l'optimisation suivante : à $y = 0.53$ où un alignement des bandes de conduction est obtenu à l'interface, le rendement de conversion est de 13.17% et un désaccord de maille de 5.4% .

Les résultats de la simulation ont révélé l'effet néfaste de l'augmentation de la température de fonctionnement sur les paramètres photovoltaïques de la cellule. La température optimale de fonctionnement est de $T = 300\text{K}$ pour les deux structures à base de CIGSSe et CZTSSe .

Notre simulation a confirmé ce que rapporte la plus-part des auteurs à propos des basses performances des cellules à base de CZTS et CZTSSe , et les raisons pour lesquelles leur rendement est loin d'égaliser celui d'une cellule de CIGSe , qui sont la densité de défauts élevée et les résistances parasites inappropriées.

Concernant les cellules solaires de CIGSe et CZTSSe à couches tampons alternatives, nous nous sommes intéressés dans notre travail à d'autres types de couches tampons pour le remplacement du CdS. Les matériaux alternatifs étudiés sont : ZnS, ZnSe, ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ et In_2S_3 .

Les résultats obtenus pour le dispositif à base de CIGSe, ont montré que les deux meilleurs candidats au remplacement du CdS sont : le ZnSe avec un rendement de 20.54%, et le $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ avec un rendement de 20.44%.

À propos de la cellule à base de CZTSSe. Le ZnS est le candidat retenu avec lequel un rendement de 11.47% a été atteint à un taux de soufre de 0.66.

Un très grand rapprochement entre les valeurs des rendements record rapportés et celui de notre simulation concernant le dispositif à base de CIGSe a été observé. Une bonne corrélation des résultats a été observée dans l'ensemble. Une divergence de J_{cc} a été notée, que ce soit pour la cellule de CIGSe ou CZTSSe.

Concernant, les performances d'une cellule à base de CIGSe ayant un profil de gap du type gradient avant. Notre travail de simulation a montré une amélioration de 253 mV de V_{co} associée à une légère réduction de 1.33 mA / cm² de J_{cc} . un rendement de 24.9 % a été atteint.

Et enfin, pour la structure à base de ZnS/CZTSSe en configuration superstrat, on obtient un rendement de 13,1 % à un gap optimal de 1.4 eV. Le rendement obtenu dans cette configuration est du même ordre que celui de la cellule de CZTSSe en configuration substrat, avec l'avantage supplémentaire d'avoir une hétéro structure composée d'éléments abondants, non-toxiques et bon marché. En plus, les auteurs ont rapporté que la fabrication d'une cellule en configuration superstrat était plus facile à réaliser qu'en configuration substrat. La comparaison des résultats de la simulation avec les résultats expérimentaux des références présentées révèle une bonne corrélation dans l'ensemble, en particulier dans le cas où la contrainte est compressive ($y < 0.72$).

L'optimisation des paramètres des cellules a permis l'obtention des performances optimales, cependant les rendements trouvés ainsi que les paramètres électriques des cellules à base de CIGSe et de CZTSSe demeurent encore inférieurs aux

valeurs souhaitées et nécessitent une amélioration. Nous souhaitons donc comme perspectives, entreprendre des travaux de simulations plus approfondis visant à améliorer davantage les structures simulées. Par exemple :

- La simulation des structures à base de CIGSe et CZTSSe ayant différents profils de gap.
- La simulation des structures à couches tampons hybrides, afin d'augmenter la transmission de la lumière vers la couche absorbante.
- Simuler des structures de cellules solaires à multi-jonctions, basées sur les matériaux, CIGSe et/ou CZTSe.
- Par ailleurs, il est légitime après un travail judicieux de simulation et d'optimisation, d'envisager un prolongement expérimental indispensable et préalable à toute réalisation concrète, qui en est l'aboutissement attendu.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

| | |
|------------------|--|
| ALD | : déposition par couche atomique. |
| AM | : air masse. |
| AM1.5 | : spectre de la lumière solaire. |
| BC | : bande de conduction. |
| BV | : bande de valence. |
| C_{11}, C_{12} | : coefficients élastiques. |
| CBD | : déposition par bain chimique. |
| CGS | : Disulfure de cuivre et de gallium $CuGaS_2$. |
| CGSe | : Di-séléniure de cuivre et de gallium $CuGaSe_2$. |
| CIS | : Disulfure de cuivre et d'indium $CuInS_2$. |
| CIGS | : Disulfure de cuivre et gallium et d'indium $CuInGaS_2$ |
| CIGSe | : Di-séléniure de cuivre de gallium et d'indium $CuInGaSe_2$. |
| CZTS | : cuivre zinc étain soufre Cu_2ZnSnS_4 . |
| CZTSe | : cuivre zinc étain sélénium $Cu_2ZnSnSe_4$. |
| CZTSSe | : cuivre zinc étain soufre et sélénium $Cu_2ZnSnSSe_4$. |
| $D_{n,p}$ | : coefficients de diffusion des électrons et des trous. |
| DRX | : diffraction des rayons X. |
| DSSC | : cellule à pigments photosensibles. |
| E | : énergie d'un photon. |
| E_g | : énergie de la bande interdite. |
| EQE | : rendement quantique externe. |
| $F(\lambda)$ | : flux de lumière incident. |
| FF | : facteur de forme. |
| $G_{n,p}$ | : taux de génération des électrons et des trous. |
| IQE | : rendement quantique interne. |
| $J(V)$ | : densité de courant. |
| J_0 | : densité de courant d'obscurité. |
| J_{00} | : densité de courant de référence. |

| | |
|------------------|---|
| J_{cc} | : densité de courant court-circuit. |
| J_{ph} | : densité de photo courant. |
| MOVCD | : déposition par vapeur chimique des métaux organiques. |
| N_a | : concentration des accepteurs. |
| N_c | : densité d'état de la bande de conduction. |
| N_d | : concentration des donneurs. |
| N_t | : densité de défauts. |
| N_v | : densité d'état de la bande de valence. |
| OPV | : cellule photovoltaïque organique. |
| PVD | : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. |
| P_{max} | : densité de puissance électrique maximale. |
| QDSC | : cellule solaire à boîtes quantiques. |
| QWSC | : cellule solaire à puits quantiques. |
| $R(\lambda)$ | : coefficient de réflexion.. |
| R_s | : résistance en série |
| ISR(λ) | : réponse spectrale. |
| T | : température. |
| TCO | : oxyde conducteur transparent. |
| V | : différence de potentiel. |
| V_D | : potentiel de diffusion. |
| V_{oc} | :tension de circuit ouvert. |
| V_T | : potentiel thermique. |
| W | : largeur de la zone de charge d'espace. |
| a | : paramètre de maille. |
| a-Si | : silicium amorphe. |
| b | : paramètre de Bowing. |
| c | : vitesse de la lumière. |
| h | : constante de Planck. |
| k | : constante de Boltzman. |
| $l_{n,p}$ | : longueur de diffusion des électrons et des trous. |
| n_i | : densité intrinsèque de porteurs . |
| n,p | : densité des électrons, densité des trous. |
| q | : charge de l'électron. |
| x | : concentration (taux) de gallium. |

y : concentration (taux) de soufre.

$\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption.

ε : désaccord de maille.

ε_0 : permittivité du vide.

ε_r : constante diélectrique.

ϕ : travail de sortie.

η : rendement de conversion.

$\mu_{n,p}$: mobilité des électrons et des trous.

$\tau_{n,p}$: durée de vie des électrons et des trous.

χ : affinité électronique.

ξ : champ électrique induit.

ξ_a : champ quasi-électrique.

REFERENCES

1. Papet, P., "Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts inter digités sur substrats mince en silicium cristallin ",Thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2007).
2. Plesz, B., "Thermal Behavior of Crystalline Thin Film Silicon Solar Cell", Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC), (2011).
3. Chitour, C.E., "Pour une stratégie énergétique de l'Algérie à l'horizon 2030" 7 em journée de l'énergie Bulletin des énergies renouvelables, N.°3, (Juin 2003).
4. Rosenits, P., Kopp,F., Reber,S., "Epitaxially grown crystalline silicon thin-film solar cells reaching 16.5% efficiency with basic cell process", Thin Solid Films, vol. 519, n°10,(March 2011), 3288-3290.
5. Lee, S.H., Kim, C.K., Shim,H.S., Yoo,J.H., Russo, R.E., Jeong,S., "Ablation and Spectroscopic Characteristics of ThinCuIn1-xGaxSe2 Solar Cell Films Fabricated by Co-Evaporation and Co-Sputtering Processes", International journal of precision, engineering and manufacturing- green technology, vol. 1, n°1, 17-24.
6. Labouret, A., Villos, M., " Énergie solaire photovoltaïque", 3èm édition, Dunod, Paris, (2006).
7. Myers, D., and al, " Objective method for selecting outdoor reporting conditions for photovoltaic performance", Solar '99,American Solar Energy Society, Boulder (1999)
8. ASTM G173 – 03 Standard Tables for Reference Solar Irradiances, Direct Normal and Hemispherical on 37° Titled Surface (2012).
9. Drahi.,E " Impression de silicium par procédé jet d'encre des nanoparticules aux couches minces fonctionnelles pour applications photovoltaïques", thèsede doctorat, école national des mines de saint Etienne, (2013), p 18.
10. Chapin, D.,Fuller, C.C., and Pearson, G., "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power",. Journal of Applied Physics, vol. 25,(1954), p 676.
11. Benmir, A., Aida, M.S., "Analytical Modeling and Simulation of CIGS Solar Cells", Energy Procedia (2013), 36, 618-627.
12. Altamura, G., "Development of CZTSSe thin films based solar cells", Material chemistry,Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2014), p 13

13. Hages,C,J., James,M., Dongaonkar,S., Alam,M., Lundstrom,M., Agrawal,R., "Generalized current-voltage analysis and efficiency limitations in non-ideal solar cells: Case of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ and $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{S}_y\text{Ge}_{1-y})(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ "Photovoltaic Specialists conference (PVSC), 38th IEEE, (2012), 2658-2663.
14. Jurgen, H., Mattheis, J., Uwe,R., "Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells". *Thin Solid Films* (2005),480-481,399-409.
15. Meher,S.R., Balakrishnan,L., Alex,Z.C., "Analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ based photovoltaic cell: A numerical simulation approach", *Superlattices and Microstructures xxx*, (2016), 1-20.
16. Klampaftis, E., Ross, D., Seyrling, S., Tiwari, A.N., Richards, B.S., "Increase in shortwavelength response of encapsulated CIGS devices by doping the encapsulation layer with luminescent material", *Sol.Energy. Mat. Sol. Cells*, (2012), 101,62e7
17. Liu, F., Zeng, F., Song, N., Jiang, L., Han, Z., su,Z., Yan, Y., Wen, X., Hao, X., Liu, Y., " Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells with beyond 8% Efficiency by a Sol–Gel and Selenization Process", *Appl. Mater. Interfaces*, (2015), 7, 14376-14383.
18. Markvart,T., Castaner, L., Chapter IA-1. "Principles of Solar Cell Operation", *Solar Cells*, (2013). DOI : 10.1016/B978-0-12-386964-7.00001-9
19. Castaner, L., Silvestre,S., "Modelling Photovoltaic Systems Using Pspice", John Wiley & Sons, Chichester, (2002).
20. Mattieu,H., "Physique des emiconducteurs et des composants electroniques", 4 eme édition Masson, Paris (1998)
21. Roger, C., "Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques", Thèse de doctorat, Université de Grenoble
22. Gray.J.L., " The Physics of the Solar Cell. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*", (2011), 82–129.
23. M.Orgeret,M., "les piles solaire le composant et ses applications", Masson Paris (1985),ISBN: 2-225-80482-6.
24. You, D.J., Kim, S.H., Lee, H., Chung, J.W., Hwang, S.T., Heo, Y.H., Lee, S., and Heon-Min Lee, H.M., "Recent progress of high efficiency Si thin-film solar cells in large area", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, (2014), 23, 8, 973-988.
25. Huang,T.J., Yin,X., Qi,G., Gong,H., "CZTSbased materials and interfaces and their effects on the performance of thin film solar cells," *Physica Status Solidi RRL*,(2014), 1–28.

26. Masuko, K., Shigematsu, M., Hashiguchi, T., Fujishima, D., Kai, M., Yoshimura, N., Yamaguchi, T., Ichihashi, Y., Mishima, T., Matsubara, N., Yamanishi, T., Takahama, T., Taguchi, M., Maruyama, E., Okamoto, S., "Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell", *IEEE, Journal of Photovoltaics*, (2014), vol. 4, Issue. 6.
27. Morales-Acevedo, A., "Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives", *Solar energy*, vol. 80, Issue. 6, (2006), 675-681.
28. Aliyu, M.M., Islam, M.A., Hamzah, N.R., Karim, M.R., Matin, M.A., Sopian, K., Amin, N., "Recent Developments of Flexible CdTe Solar Cells on Metallic Substrates: Issues and Prospects", *International Journal of Photo energy*, vol. 2012, 1-10.
29. Green, M.A., Hishikawa, Y., et al, "Solar cell efficiency tables (version 51)", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, (2018), 26, 3–12.
30. Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., et al, "Solar cell efficiency tables (version 49)", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, (2017), 25, 3–13.
31. Fizaine, F., "Analyses de la disponibilité économique des métaux rares dans le cadre de la transition énergétique", <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127141>.
32. Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., and al., "Device characterization of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency", *Adv. Energy. Mater.*, (2014), 4, 1301465.
33. Kolodziej, A., Krewniak, P., Nowak, S., "Improvement in Silicon thin film solar cell", *Opto-electron. Rev.*, (2003), 11, 281–289.
34. Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Ho-Baillie, A. W. Y. (2018). "Solar cell efficiency tables (version 52)" *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(7), (2018), 427–436
35. Roger, C., "Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques", Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2013)
36. Arbouz, H., Aissat, A., Vilcot, J.P., " Modeling and optimization of CdS/CuIn_{1-x}Ga_xSe structure for solar cells applications" *international journal of hydrogen energy*, 41, (2016), 20987-20992.
37. Hariskos, D., Menner, R., Jackson, P., Paetel, S., Witte, W., Wischmann, W., Powalla, M., Burkert, L., Kolb, T., Oertel, M., Dimmler, B., Fuchs, B., "New reaction kinetics for a high-rate chemical bath deposition of the Zn (S, O) buffer layer for Cu (In, Ga) Se₂-based solar cells", *MRS proceedings library archive* (2013), 1538, 534–542.

38. Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., Powalla, M., "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%", Prog.Photovolt.Res.Appl,(2011),19,894–897.
39. Ishizuka,S., Yamada, A., Fons, P., Niki. S., "Texture and morphology variations in (In,Ga)₂Se₃ and Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with various Se source conditions", Library, (2011).
40. Yoon, J.H., Kim, W.M., Park, J.K., Baik, Y.J., Seong, T.Y., Jeong, J.H., "Control of the preferred orientations of Cu(In,Ga)Se₂ films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact", Progress in Photovoltaics, Research and Applications, (December 2012).
41. Stephan, C., " structural trends in off stoichiometric chalcopyrite type compound semiconductors" dissertation, freie Universitat Berlin (2011).
42. Contreras, M.A., Jones, K.M., Gedvilas, L., Matson, R. "Preferred Orientation in Polycrystalline Cu(In, Ga)Se₂ and Its Effect on Absorber Thin-Films and Devices", In Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Glasgow, Scotland, U.K., number May, (2000).
43. Chaisitsak,S., Yamada, A., Konagai, M., "Preferred Orientation Control of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (x=0.28) Thin Films and Its Influence on Solar Cell Characteristics", Japanese Journal of Applied Physics, 41(2A), (2002), 507–513.
44. Kosyachenko, L.A., Mathew, X., Paulson ,P.D., Lytvynenko, V.Ya., Maslyanchuk, O.L., "Optical and recombination losses in th infilm Cu(In,Ga)Se₂ solar cells". Sol Energy Mater Sol Cells, (2014), 130, 291-302.
45. Wei,S.H., Zunger, A., "Band gap offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-IV alloys", Journal of applied physics, 78 (1995), 3845-3856.
46. Olle Handburg, O., "Band gap profiling and high speed deposition of Cu(In,Ga)Se₂ for thin film solar cells". Comprehensive summaries of Uppsala and technology 903, Acta universitatis, upsaliensis uppsala, (2003).
47. Asaduzzaman, Md., Hasan, M., Bahar, A.N., "An investigation into the effects of band gap and doping concentration on Cu(In,Ga)Se₂ solar cell efficiency" SpringerPlus (2016), 5, 578.
48. Dullweber, T., Lundberg, O., Malmström, J., Bodegard, M., Stolt, L., Rau, U., Schock, H.W., JWerner, J.H., "Back surface bandgap gradings in CuŽIn,Ga.Se solar cells", Thin Solid Films, 387 , (2001), 11–13.

49. Morales-Acevedo, A., "Physical concepts for improving solar cells based upon graded CuInGaSe_2 ", 5th International Conference on Electrical Engineering ,IEEE (2008).
50. Hovel,H.J., "Semiconductors and Semimetals", Edited by Willardson, R.K. and Beer, A.C., Academic, New York, (1975), Vol. 11.
51. Kemell, M., Ritala, M., Leskelä, M., "Thin Film Deposition Methods for CuInSe_2 Solar Cells", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 30(1), (2005),1–31.
52. Chirila, A., Buecheler, S., Pianezzi, F., Bloesch, P., Gretener, C., Uhl, A.R., Fella, C., Kranz, L., Perrenoud, J., Seyrling, S., Verma, R., Nishiwaki, S., Romanyuk, Y.E., Bilger, G., Tiwari,A.N., "Highly efficient Cu(In,Ga)Se_2 solar cells grown on flexible polymer films", Nature materials, 10(11), (November 2011) ,857–61.
53. Rau, U., Schock, H.W., "Electronic properties of Cu(In,Ga)Se_2 heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges", Applied Physics A : Materials Science & Processing, 69(2), (August 1999) ,131–147.
54. Zhang, S., Wei, S.W., Zunger, A., Katayama-Yoshida, H., "Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor". Physical Review B, 57(16), (April 1998) 9642–9656.
55. Cojocaru-Mirédin, O., Choi, P., Wuerz, R., Raabe, D., "Atomic-scale distribution of impurities in CuInSe_2 -based thin-film solar cells". Ultramicroscopy, (January 2011).
56. Kessle, F., "Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules", Solar Energy, (December 2004),77(6) ,685–695.
57. Hiroi,H., Kim, J., Kuwahara, M., Todorov, T.K., Nair, D., Hopstaken, M., Zhu, Y., Gunawan, O., Mitzi, D.B, Sugimoto, H., "Over 12% Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ Solar Cell Via Hybrid Buffer Layer ", Photovoltaic Specialist. Conference (PVSC), (2014), IEEE, 40 th.
58. Song, S.H. "Device Modeling and Characterization for CIGS Solar Cells", Doctorate thesis, (June 2013),.University of Minnesota.
59. Kim,J., Shin,B,," Strategies to Reduce the Open-Circuit Voltage Deficit in $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ Thin Film Solar Cells", Electron. Mater. Lett., (2017), 1-20.

60. Anderson, R.L., "Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions", *Solid State Electron*, (1962),5,341-351,DOI:10.1016/0038-1101(62)90115-6.
61. Pudov, A.O., Sites, J.R., Contreras, M.A., Nakada, T., Schock, H.W., "CIGS J-V distortion in the absence of blue photons", *Thin Solid Films*, vol. 480, (2005) 273-278.
62. Herberholz, R., Nadenau, V., Ruhle, U., Koble, C., Schock, H.W., Dimmler, B., "Prospects of Wide-Gap Chalcopyrites for Thin Film Photovoltaic Modules", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (1997),49(1-4), 227-237.
63. Niemegeers, A., Burgelman, M., De Vos, A., "Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxy sulfide buffer layer", *Appl. Phys. Lett*, (1995), 76 , 843–845.
64. Schmid, D., Ruckh, M., Schock, H.W., "Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se₂Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, (1996), 41 ,281.
65. Kanevce, A., Ramanathan, K., Contreras, M., "Impact of buffer and absorber properties in the vicinity of the interface on wide-gap Cu(In,Ga)Se₂ solar cell performance", (2014),DOI: 10.1109/PVSC.2014.6924938
66. Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S., Negami, T., "Atomic layer deposition of zinc oxide and indium sulfide layers for Cu(In,Ga)Se₂ *thin-film* solar cells", *Thin Solid Films*, (2001), 387 ,118–122.
67. Cummings, Y., Zoppi, G., Forbes, I., Dale, P.J., Scragg, J.J., Peter, L.M., Kociok-Kohn, G., Marken, F., "CuInSe₂ precursor films electro-deposited directly on to MoSe₂", *J. Electroanal. Chem*, (2010),645 ,16–21.
68. EL GMILI, Y., "Etude et caractérisations par cathodoluminescence de couches minces d'InGa_N pour le photovoltaïque", Thèse de doctorat (2013), Université de Lorraine & l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah–Fes.
69. Matthews, J.W., Blakeslee, A.E., "Defects in epitaxial multilayers : I. Misfit dislocations". *Journal of Crystal Growth*, (1974),27(0) ,118 – 125.
70. Abou-Ras, D., Kostorz, G., Romeo, A., Rudmann, D., Tiwari, A.N., "Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells", *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 118– 123.

71. R. Scheer, R., H.W. Schock, H.W., "Chalcogenide Photovoltaics", Physics, Technologies, and Thin Film Devices, Wiley-Vch, (2011).
72. Kariper, A., Guneri, E., Gode, F., Gumus, C., "Effect of PH on the physical properties of CdS thin films deposited by CBD", Chalcogenide Letters, 9 (1), (2012), 27- 40.
73. Robin, Y., "Croissance et Physique de Structures Photovoltaïques CuInSe₂". Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2014), p 56.
74. Platzer-Björkman, C., Törndahl, T., Abou-Ras, D., Malmström, J., Kessler, J., Stolt, L., "Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient", J. Appl. Phys., 100, (2006) 044506.
75. Contreras, M.A., Nakada, T., Hongo, H., Pudov, A.O., Sites, J.R., "ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂/Mo solar cells with 18.6 % efficiency", Proc. 3ème WCPEC, Osaka, (2003), 570-573.
76. Platzer-Björkman, C., Zabierowski, P., Pettersson, J., Törndahl, T., Edoff, M., "Improved fill factor and open circuit voltage by crystalline selenium at the Cu(In,Ga)Se₂/buffer layer interface in thin film solar cells", Prog. Photovolt.: Res. Appl., 18, (2010), 249-256.
77. Ohtake, Y., Kushiya, K., Ichikawa, M., Yamada, A., Konagai, M., "Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with ZnSe buffer layers", Jpn. J. Appl. Phys., 34, (1995), 5949-5955
78. Ohtake, Y., Chaisitsak, S., Yamada, A., Konagai, M., "Characterization of ZnIn_xSe_y thin films as a buffer layer for high efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells", Jap. J. Appl. Phys., 37, (1998), 3220–3225.
79. Minemoto, T., Negami, T., Nishiwaki, S., Takakura, H., Hamakawa, Y., "preparation of Zn_{1-x}Mg_xO films by radio frequency magnetron sputtering", Thin Solid Films, 372, (2000), 173-176.
80. Hariskos, D., Spiering, S., Powalla, M., "Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules", Thin Solid Films, 480–481, (2005), 99–109.
81. Eisele, W., Ennaoui, A., Schubert-Bischoff, P., Giersig, M., Pettenkofer, C., Krauser, J., Lux-Steiner, M., Zweigart, S., Karg, F., "XPS, TEM and NRA investigations of Zn(Se,OH)/Zn(OH)₂ films on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ substrates for highly efficient solar cells", Sol .Energ. Mat. Sol. C, 75, (2003), 17-26.
82. Naghavi, N., Spiering, S., Powalla, M., Cavana, B., Lincot, D., "High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD)", Prog Photovoltaics, 11, (2003), 437-443.

83. Siebentritt, S., Walk, P., Fiedeler, U., Lauermann, I., Rahne, K., Lux-Steiner, M.C., Niesen, T.P., Karg, F., "MOCVD as a dry deposition method of ZnSe buffers for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells", *Prog Photovoltaics*, 12, (2004), 333-338.
84. Allsop, N.A., Schonmann, A., Muffler, H.J., Bar, M., Lux-Steiner, M.C., Fischer, C.H., "Spray-ILGAR indium sulfide buffers for Cu(In, Ga)(S, Se)₂ solar cells", *Prog Photovoltaics*, 13, (2005), 607-616.
85. Todorov, T.K., Reuter, K.B., Mitzi, D.B., "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed absorber", *Adv. Mater.*, (2010), 22E156.
86. S. Delbos, S., "Kesterite thin films for photovoltaics: a review ", *EPJ Photovolt.*, 3, (2012) , 35004
87. Kim, K.M., Kim, S., Tampo, H., Shibata, H., Matsubara, K., Niki, S., "Effect of pre-annealing on Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells prepared from stacked Zn/Cu/Sn metal precursors", *Mater. Lett.*, (2016), 176, 78-82.
88. Repins, I., Beall, C., Vora, N., Dehart, C., Kuciauskas, D., Dippo, P., To, B., Mann, J., Hsu, W.C., Goodrich, A., Noufi, R., "Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1 % efficiency", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, (2012), 101, 154.
89. Ito, K., Nakazawa, T., "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films". *Japanese Journal of Applied Physics*, 27,(1988), Part 1, n°.11, 2094–2097.
90. Katagiri, H., Jimbo, K., Yamada, S., Kamimura, T., Maw, W.S., Fukano, T., Ito, T., Motohiro, T., "Enhanced conversion efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells by using preferential etching technique", *Applied Physics Express*, (2008), 1(4), 041201.
91. Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N.A., Chey, S.J., Guha, S., "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, (2013), 21, 72–76.
92. Hiroi, H., Sakai, N., Sugimoto, H., "Cd-free 5x5cm²-sized Cu₂ZnSnS₄ submodules", In *Proc. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)*, (2011), 002719–002722.
93. Sugimoto, H., Hiroi, H., Sakai, N., Muraoka, S., Katou, T., "Over 8% efficiency Cu₂ZnSnS₄ submodules with ultra-thin absorber". *IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (2011), p 2997.
94. Lee, Y.S., , Talia Gershon, T., Gunawan, O., , Todorov, T.K., Gokmen, T., Virgus, Y., Guha, S., "Cu₂ZnSnSe₄ Thin-Film Solar Cells by Thermal Coevaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length", *Advanced Energy Materials*, (April 2015), 1-4.

95. Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., and al., "Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of e-b evaporated precursorsé, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, ,(1997), 49(1–4), 407–414.
96. Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., and al., "Device characterization of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency", *Adv. Energy Mater.*, (2014), 4, 1301465.
97. Reported at PVSEC-36 by a research team led at DGIST in South Korea. A 0.181 cm^2 solar cell was certified at 13.80% by KIER.
98. Wallace, S.K., Mitzi, D.B., Walsh, A., "The Steady Rise of Kesterite Solar Cells". *ACS Energy Lett.* (2017), 2, 776–779
99. P. Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Wischmann, W., Powalla, M., "Compositional investigation of potassium doped $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 20.8%", *Phys. Status Solidi RRL*, (2014) , 8 , 219 .
100. Altamura, G., "Development of CZTSSe thin films based solar cells", *Material chemistry, Université Joseph-Fourier - Grenoble I*, (2014), p 23
101. Paier, J., Asahi, R., Nagoya, A., Kresse, G., " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study", *Physical Review B*, (2009), 79(11), 115126.
102. Dingrong, L., Dan, H., Menglin, H., Xian, Z., Tao, Z., Chenmin, D., Shiyong, C., "Theoretical study on the kesterite solar cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ and related photovoltaic semiconductors", *Chin. Phys. B*, (2018), Vol. 27, Issue (1): 018806, DOI: 10.1088/1674-1056/27/1/018806.
103. Chen, S., Yang, J.H., Gong, X.G., Walsh, A., Wei, S.H., "Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Physical Review B*, (2010), 81(24), 245204.
104. Chen, S., Wang, L., Gong, X.G., Walsh, A., Wei, S.H., "Abundance of $\text{CuZn} + \text{SnZn}$ and $2\text{CuZn} + \text{SnZn}$ defect clusters in kesterite solar cells". *Appl. Phys. Lett.* (2012), 101, 223901.
105. Katagiri, H., " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells", *Thin Solid Films*, 480–481, 426–432, (2005).
106. Fernandes, P.A., Salomé, P.M.P., Sartori, A.F., Malaquias, J., Da Cunha, A.F., Schubert, B., Ribeiro, G.M., "Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$ thin films for *solar cells*", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115, (2013), 157-165.
107. Mousel, M., Redinger, A., Djemour, R., Arasimowicz, M., Valle, N., Dale, P., Siebentritt, S., "HCl and Br_2 -MeOH etching of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ polycrystalline absorbers". *Thin Solid Films*, 535, (2013), 83-87.

108. R. J. Matson, R.J., J. E. Granata, J.E., S. E. Asher, S.E., M. R. Young, M.R., "Effects of substrate and Na concentration on device properties, junction formation, and film microstructure in CuInSe₂ PV devices", AIP Conference Proceedings, no. (October 1999), 542-552.
109. Schwarz, T., Cojocar-Mirédin, O., Choi, P., Mousel, M., Redinger, A., Siebentritt, S., Raabe, D., "Atom probe study of Cu₂ZnSnSe₄ thin-films prepared by co-evaporation and post-deposition annealing" Applied Physics Letters, 102, (2013), 042101.
110. Altamura, G., "Development of CZTSSe thin films based solar cells", Material chemistry, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2014), p..
111. Arbouz, H., Aissat, A., Vilcot, J.P., " Simulation and optimization of CdS-n/Cu₂ZnSnS₄ structure for solar cell applications ", International Journal of Hydrogen xxx, (2016), 1-6.
112. Matson, R.J., Jamjoum, O., Buonaquisti, A.D., Russell, P.E., Kazmerski, L.L., Sheldon, P., Ahrenkiel. R.K., "Metal contacts to CuInSe₂", Solar Cells, (1984),11(3), 301–305.
113. Abou-Ras, D., Kostorz, G., Bremaud, D., Kälin, M., Kurdesau, F.V., Tiwari, A.N, Döbeli, M., "Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells", Thin Solid Films, (2005),480–481, 433–438.
114. Kodigala, S.R., " Thin film solar cells from earth abundant materials ", Elseiver, ISBN: 978-0-12-394429-0, (2014),p 142.
115. Gao, S., Jiang, Z., Wu, L., Ao, J., Zeng, Y., Sun, Y., and Zhang, Y. "Interfaces of high-efficiency kesterite Cu₂ZnSnS(e)₄ thin film solar cells", Chinese Physics B, (2018), 27(1), 018803, doi:10.1088/1674-1056/27/1/018803
116. Shoushuai, G., Zhenwu, J., Li, W., Jianping, A., Yu ,Z., Yun, S., Yi, Z.," Interfaces of high efficient kesterite Cu₂ZnSnS(e)₄ thin film solar cells ", Chinese.Phys, (2018), B. 27, 018803, DOI: 10.1088/16741056/27/1/018803.
117. Khalkar, A., Lim K.S., Yu, S.M., Patole, S.P., Yoo, J.B., "Deposition of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Magnetron Sputtering and Subsequent Sulphurization", Electron. Mater. Lett., vol. 10, n°. 1, (2014), 43-49.
118. Tanaka, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q., Ogawa, H., "Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin films by co-evaporation", phys. stat. sol. (c), 3, n°. 8, (2006), 2844–2847
119. Moholkar, A.V., Shinde, S.S., Agawane, G.L., Jo,S.H., Rajpure, K.Y., Patil, P.S., Bhosale, C.H., J.H. Kim, J.H., Journal of Alloys and Compounds, 544 (2012), pp. 145-151.

120. Heriche, H., Rouabah, Z., Bouarissa, N., "High-efficiency CIGS solar cells with optimization of layers thickness and doping", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.09.071.
121. Bouchard, F., Walker, A.W., Mi, Z., Hinzer, K., " Modeling a monocrystalline Cu(In,Ga)Se₂ single junction solar cell grown on a GaAs substrate", *Photonics. North*, (2013) , Proc. of SPIE. Vol. 8915. 891507, doi : 10.1117/12.2036189
122. Murata, M., Hironiwa, D., Ashida, N., Chantana, J., Aoyagi, K., Kataoka, N., Minemoto, T., "Optimum band gap profile analysis of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with various defect densities by SCAPS", *Jpn. J. Appl. Phys.* ,53, (2014), 04ER14-4.
123. Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., Powalla, M., "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%", *Prog Photovolt Res Appl* , 19, (2011) 894-897.
124. Hossain, M.I., Chelvanathan, P., Alam, M.M., Akhtaruzzaman, M., Sopian, K., Amin, N., "Potential Buffer Layers For Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Solar Cells from Numerical Analysis", (2013) *IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CEAT)*, 450-454.
125. Guo, Q., Ford, G.M., Agrawal, R., Hillhouse, H.W., "Ink formulation and low-temperature incorporation of sodium to yield 12% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells from sulfide nanocrystal inks", *Progress in Photovoltaics*, vol. 21, pp. 64- 71, (2012), DOI: 10.1002/pip.2200.
126. Decock, K., Lauwaert, J., Burgelman, M., "Modelling thin film solar cells with graded band gap", *Energy Procedia*, (2010), Elsevier.
127. Chapman, A., Arendorf, J., Castella, T., Thomson, P., Wills, P., Espinoza, L.T., Klug, S., Whichmann, E., "Study on critical raw materials at EU level", A report for DG enterprise and industry, (2013)
128. Todorov, T., Sugimoto, H., Gunawan, O., Gokmen, T., Mitzi, D.B., "High-Efficiency Devices With Pure Solution-Processed Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Absorbers", *IEEE Journal of photovoltaics*, (January 2014), vol. 4, n°. 1.
129. O. K. Simya, A. Mahaboobbatcha, K. Balachander. Compositional grading of CZTSSe alloy using exponential and uniform grading laws in SCAPS-ID simulation. *Superlattices and Microstructures* 92 (2016) 285-293.
130. Hironiwa, D., Murata, D., Ashida, N., Tang, Z., Minemoto, T., "Simulation of optimum band-gap grading profile of Cu₂ZnSn (S, Se)₄ solar cells with different optical and defect properties", *Japanese Journal of Applied Physics*, 53,(2014) ,071201.

131. Roger, C., Altamura, G., Emieux, F., Sicardy, O., Roux, F., Fillon, R., Faucherand, P., Karst, N., Fournier, H., Grenet, L., Ducroquet, F., Brioude, A., Perraud, S., "Alternative back contacts in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ thin film solar cells", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 6 (2014), 011405.
132. Meher, S.R., Balakrishnan, L., Alex, Z.C., "Analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ based photovoltaic cell: A numerical simulation approach". *Superlattices and Microstructures* xxx, (2016), 1-20.
133. Nowshad, A., Mohammad, I.H., Puvaneswaran, C., Mukter Uzzaman, A.S.M., Kamaruzzaman, S., "Prospects of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Solar Cells from Numerical Analysis", 6th International Conference on Electrical and Computer Engineering ICECE 2010, (December 2010), IEEE.
134. Allsop, N.A., Schonmann, A., Muffler, H.J., Bar, M., Lux-Steiner, M.C., Fischer, C.H., "Spray-ILGAR indium sulfide buffers for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ solar cells", *Prog Photovoltaics*, 13, (2005), 607-616.
135. Lindahl, J., Zimmermann, U., Szaniawski, P., Torndahl, T., Hultqvist, A., Salome, P., Platzer-Bjorkman, C., Edoff, M., "Inline $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Co-evaporation for High-Efficiency Solar Cells and Modules", *IEEE Photovoltaics*, (2013), 3, 1100.
136. Hironiwa, D., Murata, M., Ashida, N., Tang, Z., Minemoto, T., "Simulation of optimum band-gap grading profile of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells with different optical and defect properties", *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, (2014), 071201.
137. Simya, O.K., Mahaboobatcha, A., Balachander, K., "A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS simulation program". *Superlattices and Microstructures*, 82, (2015), 248-261.
138. Asaduzzaman, Md., Billal, H. Md., Karamot, A. Md., and Ali, N. B., "Non-Toxic Buffer Layers in Flexible $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Photovoltaic Cell Applications with Optimized Absorber Thickness", *Inter. J. of Phot. Energy.*, Volume, (2017), ID. 4561208, DOI : 10.1155/2017/4561208.
139. Kamada, R., Yagioka, T., Adachi, S., Handa, A., K. F. Tai, K.F., Kato, T., and H. Sugimoto, H., "New world record $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ thin film solar cell efficiency beyond 22%", *Proc. IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conf (PVSC)*, (2016), p 1287.
140. Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., Powalla, M., "New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 19, (2011), 894–897.

141. Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Wischmann, W., Powalla, M., "Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%", *Phys. Status Solidi RRL*, 8 (3), (2014), 219–222.
142. Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Kiowski, O., Bauer, A., Friedlmeier, T.M., Powalla, M., "Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%", *Phys. Status Solidi RRL*, 9 (1), (2015), 28–31.
143. Friedlmeier, T.M., Jackson, P., Bauer, A., Hariskos, D., Kiowski, O., Wuerz, R., Powalla, M., "Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells: From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free", *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5 (5), (2015), 1487–1491.
144. Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M., "Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%", *Phys. Status Solidi RRL*, (2016), DOI: 10.1002/pssr.201600199.
145. Mansfield, L.M., Garris, R.L., Counts, K.D., Sites, J.R., Thompson, C.P., Shafarman, W.N., Ramanathan, K., "Comparison of CIGS solar cells made with different structures and fabrication techniques", *IEEE J. Photovolt.*, 7, (2017), 286–293.
146. Islam, M.M, Ishizuka, S., Yamada, A., Sakurai, K., Niki, S., Sakurai, T. and Akimoto, K., "CIGS Solar Cell with MBE-Grown ZnS Buffer Layer" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93,(2009), 970-972. DOI : 10.1016/j.solmat.2008.11.047
147. Briot, O., Moret, M., Barbier, C., Tiberj, A., Peyre, H., Sagna, A., Contreras, S., "Optimization of the properties of the molybdenum back contact deposited by radiofrequency sputtering for Cu(In_{1-x}Ga_x) Se₂ solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, (2018) 418–422.
148. Contreras, M.A., Mansfield, L.M., Egaas, B., Li, J., Romero, M., Noufi, R., Rudiger-Voigt, E., and Mannstadt, W., "Wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with improved energy conversion efficiency", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20, (2012), 843-850.
149. Kamada, R., Yagioka, T., Handa, H., Tai, K.T., and al, "New world record CuInGa (S,Se)₂ thin film solar cell efficiency beyond 22 %", *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, (2016), 1287-1291.
150. Sharbati, S., Gharibshahian, Orouji, A.A., "Proposed suitable electron reflector layer materials for thin-film CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells" *Optical Materials*, 75, (2018), 216-223.

151. Niu, X., Zhu, H., Liang, X., Guo, Y., Li, Z., Mai, Y., "Air-annealing of Cu(In, Ga)Se₂/CdS and performances of CIGS solar cells", *Applied Surface Science*, DOI :10.1016/j.apsusc.2017.07.212.
152. Vilcot, J.P., Ayachi, B., Aviles, T., and Miska, P., "Full Sputtering Deposition of Thin Film Solar Cells: A Way of Achieving High Efficiency Sustainable Tandem Cells", *Journal of Electronic Materials*, DOI: 10.1007/s11664-017-5694-3.
153. Friedlmeier, M., Jackson, P., Bauer, A., Hariskos, D., Kiowski, O., Menner, R., Wuerz, R., Powalla, M., "High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", *Thin Solid Films*, 633, (2017) 13–17
154. Kobayashi, T., Yamaguchi, H., Nakada, T., "Effects of combined heat and light-soaking on device performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with ZnS(O,OH) buffer layer", *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 22, (2014), 115–121.
155. Kobayashi, T., Kumazawa, T., Jehl, Z., Nakada, T., "Post-treatment effects on ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells deposited using thioacetamide-ammonia based solution", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 123, (2014), 197–202.
156. Oyedele, S.O., Boko Aka, B., "Numerical Simulation of Varied Buffer Layer of Solar Cells Based on CIGS", *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, 7, (2017), 33-45.
157. Kobayashi, T., Kumazawa, T., Jehl-Li-Kao, Z., T. Nakada, T., "Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with a combined ALD-Zn(O,S) buffer and MOCVD-ZnO:B window layers", *Sol. Energy Mater. Sol. cells*, 119, (2013), 129–133.
158. Nakada, T., Kobayashi, T., Kumazawa, T., Yamaguchi, H., "Impacts of post-treatments on cell performance of CIGS solar cells with Zn-compound buffer layers", *IEEE J. Photovolt.*, 3, (2013), 461–466.
159. Negami, T., Aoyagi, T., Satoh, T., Shimakawa, S., Hayashi, S., Hashimoto, Y., " Comparison of PV module performance before and after 11 years of field exposure", *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans, LA, USA, (2002), 656-659
160. T. Nakada, T., M. Mizutani, M., "18% Efficiency Cd-Free Cu(In, Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells Fabricated Using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, (2002), L165. DOI : 10.1143/JJAP.41.L165.
161. P. Jackson, D. Hariskos , R. Wuerz , O. Kiowski , A. Bauer , T.M. Friedlmeier , M. Powalla . " Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%". *physica. Status. solidi (RRL) – Rapid. Research. Letters*, (2015), 9(1): 28–31. DOI: 10.1002/pssr.201409520.

162. Nakamura, M., Kouji, Y., Chiba, Y., Hakuma, H., Kobayashi, T., Nakada, T., Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Tampa,(2013) FL, USA.
163. Hariskos, D., Menner, R., Jackson, P., Paetel, S., Witte, W., Wischmann, W., Powalla, M., Burkert, L., Kolb, T., Oertel, M., Dimmler, B., Fuchs, B., "New reaction kinetics for a high-rate chemical bath deposition of the Zn(S, O) buffer layer for Cu(In, Ga)Se₂-based solar cells " Prog. Photovolt. Res. Appl., 20 ,(2012), 534-542.
164. Powalla, M., Witte, W., Jackson, P., Paetel, S., Lotter, E., Wuerz, R., Kessler, F., Tschamber, C., Hempel, W., Friedlmeier, T.M., Blazquez-Sanchez, D., Klugius, I., W. Wischmann, W., " CIGS cells and modules with high efficiency on glass and flexible substrates", IEEE J. Photovolt. 4 (2014) 440-446.
165. Kobayashi, T., Jehl, Z., Kao, L., Nakada, T., " ", Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2013), 2199-2202.
166. Contreras, M.A., Nakada, T., Hongo, M., Pudov, A.O., Sites, J.R., Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, (2003), 570-573.
167. Ramanathan, K., Mann, J., Glynn, S., Christensen, S., Pankow, J., Li, J., Scharf, J., Mansfield, L., Contreras, M., Noufi, R., Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, TX, USA, (2012), p. 001677-001681.
168. Hariskos, D., Malinen, V., Burkert, L., Packson, P., Paetel, S., Skarp, J., Dimmler, B., Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, (2013), 2205-2209.
169. Klenk, R., Steigert, A., Rissom, T., Greiner, D., Kaufmann, C.A., Unold, T., Lux-Steiner, M.C., " Junction formation by Zn(O,S) sputtering yields CIGSebased cells with efficiencies exceeding 18%" Prog. Photovolt. Res. Appl. (2013) DOI: 10.1002/pip.2445.
170. Saez-Araoz, R., Krammer, J., Harndt, S., Koehler, T., Krueger, M., Pistor, P., Jasenek, A., Hergert, F., Lux-Steiner, M.C., Fischer, C.H., " ILGAR In₂S₃ buffer layers for Cd-free Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells with certified efficiencies above 16%"; Prog. Photovolt. Res. Appl., 20 ,(2012), 855-861.
171. Naghavi, N., Spiering, S., Powalla, M., Canava, B., Lincot, D., " High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD)" Prog. Photovolt. Res. Appl., 11, (2003) ,437-443.
172. Hultqvist, A., Platzer-Bjorkman, C., Torndahl, T., Ruth, M., Edoff, M., " Optimization of i-ZnO window layers for cu(In,Ga)Se₂ solar cells with ALD buffers" ,Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy, (2007), 2381-2384.

173. Lindahl, J., 2015. "Atomic layer deposition of zinc tin oxide buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, Uppsala university Sweden, (2015).p 69
174. Li, X., Su, Z., Venkataraj, S., Batabyal, S.K., Lydia Helena Wong, L. H., "8.6% Efficiency CZTSSe solar cell with atomic layer deposited Zn-Sn-O buffer layer", Solar Energy Materials & Solar Cells, 157,(2016), 101–107
175. Kim, J., Hiroi, H., Todorov, T.K., Gunawan, O., Kuwahara, M., Gokmen, T., Nair, D., Hopstaken, M., Shin, B., Lee, Y.S., Wang, W., Sugimoto, H., Mitzi, D.B., "High efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells by applying a double In₂S₃/CdS emitter", Adv. Mater., 26 ,(2014), 7427–7431.
176. Dullweber, T., Anna, G.H., Rau, U., Schock, H.W., "A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67, (2001), 145–150.
177. Shin, B., Gunawan, O., Zhu, O., Bojarczuk, N.A., Chey S.J., and Guha, S., "Thin film solar cell with 8.4 % power conversion efficiency using an earth abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber", Prog. Photovoltaics, (2013), 21, 72–76.
178. Yang, K., Son, D., Sung, S., Sim, J., Kim, Y., Park, S., Jeon, D., Kim, J., Hwang, D., Jeon, C., Nam, D., Cheong, D., Kang, J., and Kim, D., "A Band-Gap-Graded CZTSSe Solar Cell with 12.3% Efficiency", J. Mater. Chem. A, (2016), DOI: 10.1039/C6TA01558A.
179. Platzer-Björkman, C., Frisk, C., Larsen, J.K., Ericson, T., Li, S.Y., Scragg, J.J.S., Keller, J., Larsson, F., Törndahl, T., "Reduced interface recombination in Cu₂ZnSnS₄ solar cells with atomic layer deposition Zn_{1-x}Sn_xO_y buffer layers", Appl.Phys.Lett.,107,(2015), 243904.
180. Nguyen, M., Ernits, K., Tai, K.F., Ng, C.F., Pramana, S.S., Sasangka, Batabyal, S.K., Holopainen, T., Meissner, D., Neisser, A., Wong, L.H., "ZnS buffer layer for Cu₂ZnSn(S,Se)₄ monograin layer solar cell", Solar Energy, 111, (2015), 344–349.
181. Haass, S.G., Diethelm, M., Werner, M., Bissig, B., Romanyuk, Y.E., Tiwari, A.N., "11.2% Efficient Solution Processed Kesterite Solar Cell with a Low Voltage Deficit", Adv. Energy Mater. ,(2015), 5, 1500712.
182. Wu, S.H., Chang, C.W., Chen, H.J., Shih, C.F., Wang, Y.Y., Li, C.C., Chan, S.W., "High-efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells fabricated through a low-cost solution process and a two-step heat treatment", Prog. Photovolt. Res. Appl., (2017), 25, 58-66.
183. Xin, H., Vorpahl, S.M., Collorda, A.D., I.Bralya, I.L., Uhla, A.R., Krueger, B.W., Ginger, D.S Hillhouse, H.W., "Lithium-Doping Inverts the Nanoscale

Electric Field at the Grain Boundaries in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and Increases Photovoltaic Efficiency", *Phys. Chem. Phys.*, (2015), 17, 23859-23866.

184. Arramona, G., Levchenko, S., Bourdais, S., Jacob, A., Choné, C., Delatouche, B., Moisan, C., Just, J., Unold, T., Dennler, G., *Adv. Energy Mater.*, (2015), 5, 1501404.