



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTRE
REDEL'ENSEIGNEMENTS SUPERIEURET DELARECHERCHE SCIENTIFIQ
UE**

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB -
1 FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DE SE ENERGI ES RENO
UVELABLES**

MEMOIRE

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN ENERGI ES RENO UVELABL
ES**

Option: Conversion Photovoltaïque

THEME

**Effet De La Couche fenêtre À Base D'un TCO Sur Les
Performances D'une Cellule Solaire À Base De CZTSSe**

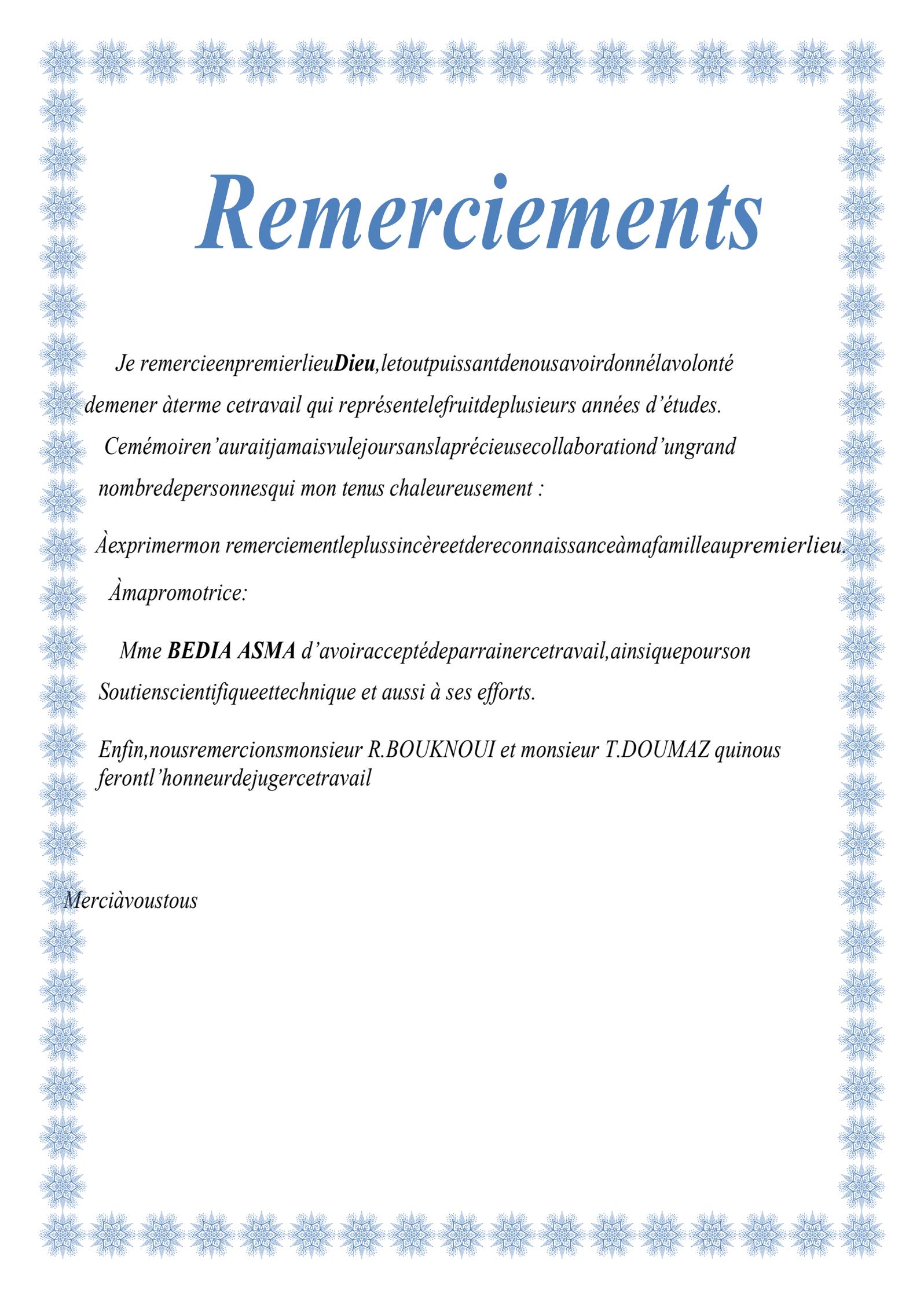
Présenté par :

CHEBLAL Lydia

Soutenu devant le jury composé de:

R. BOUKENOUI	MCB	Université de Blida 1	Président
A. BEDIA	MCB	Université de Blida 1	Encadreur
T. DOUMAZ	MAA	Université de Blida 1	Examineur

Année universitaire: 2020/2021



Remerciements

*Je remercie en premier lieu **Dieu**, le tout puissant de nous avoir donné la volonté de mener à terme ce travail qui représente le fruit de plusieurs années d'études.*

Ce mémoire n'aurait jamais vu le jour sans la précieuse collaboration d'un grand nombre de personnes qui m'ont tenu chaleureusement :

À exprimer mon remerciement le plus sincère et de reconnaissance à ma famille au premier lieu.

À ma promotrice :

*Mme **BEDIA ASMA** d'avoir accepté de parrainer ce travail, ainsi que pour son soutien scientifique et technique et aussi à ses efforts.*

*Enfin, nous remercions monsieur **R. BOUKNOUI** et monsieur **T. DOUMAZ** qui nous feront l'honneur de juger ce travail*

Merci à vous tous

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire "Ya Rahman"

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut. Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, le respect, l'amour, la reconnaissance...

Je dédie ce travail à ma chère tante 'Leila' sans elle aujourd'hui je ne serai pas au je suis, mon chermari qui m'a encouragé, m'a soutenu durant mes études, et ma très chère mère, et aussi mes grands parents.

Le mari de ma tante Mokrane, mais cousin Massi et Mohend, ma sœur Rania, mon frère Malek et aussi mon beau-frère Moh Ouali.

Aussi, c'est tout simplement que je dédie ce travail à:

Mes chères copines Nadia, Zahira, Sarah, Liza, Naima, Yasmine et mes camarades de classe M2 PV.

Je dédie ce travail à toute la promotion 2016

CHEBLAL LYDIA

SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire.....	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Résumé	
Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1 Cellule solaire à base CZTSSe	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Principes de fonctionnement physique d'une cellule photovoltaïque	4
I.2.1 Le spectre solaire.....	4
I.2.2 Principe de fonctionnement d'une jonction PN.....	4
I.2.3 Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque.....	5
La densité de courant de court-circuit.....	6
La tension de circuit ouvert.....	6
Le facteur de forme.....	6
Le rendement.....	6
Résistance série (R_s) et résistance de court-circuit (R_{shunt})	6
I.3 Les cellules photovoltaïques en couche mince	7
I.3.1 Différents matériaux développés pour les cellules en couches minces	7
I.3.1.1 Si amorphe	7
I.3.1.2 Tellure de cadmium (CdTe)	8
I.3.1.3 Matériaux chalcopyrites	8
I.4 Cellule solaire à base de CZT(S, Se)	8
I.4.1 L'histoire de la cellule solaire CZTSSe	9
I.4.2 Propriétés du CZTSSe.....	9
I.4.2.1 Structure cristalline	10
I.4.2.2 Energie bande de CZTSSe	10
I.4.2.3 Défaut de CZTSSe	11
I.4.3 Composants d'une cellule solaire à base de CZT(S, Se)	11
I.4.3.1 Substrat.....	12

I.4.3.2 Contact arrière	12
I.4.3.3 Couche absorbante.....	12
I.4.3.4 Couche tampon.....	13
I.4.3.5 Couche d'oxyde transparent conducteur (TCO).....	13
I.4.3.6 Grilles métalliques.....	13
Conclusion	14

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

II.1 Introduction	16
II.2 Logiciel de simulation : SCAPS.....	16
II.3 Simulation électrique sous SCAPS	17
II.4 Présentation du logiciel SCAPS.....	18
II.4. 1 Lancer SCAPS.....	18
II.4.2 Définir le problème.....	19
II.4.3 Définir le point de fonctionnement	21
II.4.4 Sélection des caractéristiques à simuler.....	21
II.4.5 Lancer le calcul.....	21
II.4.6 Afficher les courbes simulées.....	21
II.5 Structure de la cellule solaire CZTSSe.....	22
Conclusion.....	25

Chapitre III : Résultats et discussion

III.I Introduction.....	27
III.2 Énergie de bande	28
III.3 Performance de la cellule solaire à base de CZTSSe avec différentsTCOs.....	28
III.4 Effet du coefficient d'absorption de la couche fenêtre (TCO).....	29
III.5 Effet de l'épaisseur de la couche intrinsèque et la couche TCO.....	30
III.5.1 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et la couche AZO	30
III.5.2 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche FTO.....	32
III.5.3 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche ITO	33
III.5.4 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche TiO ₂	34
III.5.5 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche MgZnO.....	35
III.6 Effet du dopage de la couche fenêtre (TCOs).....	35
III.7 Effet de la résistance en série	36

III.8 L'effet du contact arrière sur les paramètres externes.....	37
III.9 Conclusion.....	39
Conclusion Générale.....	41
Partie bibliographique.....	42

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

La cellule solaire à base de CZTSSe

Figure 0-1 : Spectre solaires AM0 et AM1.5G	4
Figure I.2 : Représentation et schéma de bandes d'une jonction p-n.....	5
Figure I.3 : Caractéristiques J(V) d'une cellule solaire à base de CZT(S,Se) à l'obscurité et sous éclairage	6
Figure I.3 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.....	7
Figure I.4 : Les familles de semi-conducteurs dont le CZTSSe est issu	9
Figure I.5 : Le composé $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ et sa structure kesterite.....	10
Figure I.6 : Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction	11
Figure I.7 : Structure de la cellule solaire à base de CZTSSe.....	12

Chapitre II

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

Figure II.1 La fenêtre du panneau d'action du logiciel SCAPS.....	18
Figure II.2 La fenêtre de la définition de la cellule solaire du logiciel SCAPS.....	19
Figure II.3 : La fenêtre des propriétés des couches de la cellule solaire.....	19
Figure II.4 : La fenêtre des propriétés des contacts.....	20
Figure II.5 : Panneau des bandes d'énergie.....	22
Figure II.6 Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces en CZTSSe.....	23

Chapitre III

Résultats et discussion

Figure III.1 : Diagrammes des bandes d'énergies de la cellule solaire CZTSSe avec différent TCO : AZO, ITO, FTO, TiO ₂ et MgZnO.....	27
Figure III.2 : Caractéristiques J(V) de la cellule solaire à base de CZTSSe avec différents TCOs.....	28
Figure III.3 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents TCOs.....	29
Figure III.4: Influence du coefficient d'absorption sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	30
Figure III.5 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche AZO sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	31
Figure III.6 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche FTO sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	32
Figure III.7 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche ITO sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	33
Figure III. 8 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche TiO ₂ sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	34
Figure III. 9 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche MgZnO sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	35
Figure III.10: Influence du dopage NdTCOs de la couche TCOs sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	36
Figure III. 11 : Influence de la résistance série R_s sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	37
Figure III.12: l'effet du travail du sortie de contacte arrière sur les paramètres externe : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η	38

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

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

Tableau II.1 : Paramètres de la cellule solaire CZTSSe utilisés dans la simulation.....23

Tableau II.2 Paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation.....24

Chapitre III

Résultats et discussion

Tableau III.1: Paramètres électriques de la cellule solaire à base de CZTSSe avec différents TCOs.....28

Tableau III.2 : Différents éléments du contacte arrière.....38

Nomo-cloture

Liste des symboles

A_M : Massed'air [Watt. m⁻²]

E : Energiedesphotons [J]

h Constante de Planck [6.626.10⁻³⁴]

v Vitesseduphotondanslevide [3.10⁸]

λ Fréquencedel'ondeélectromagnétiqueassociéeauphoton

α : Coefficientd'absorption

I : Le courant délivré par la cellule photovoltaïque

I_{ph} : Le photo-courant [A]

η : le rendement

V_{oc} : Tension de circuit ouvert d'une cellule [V]

I_{cc} : Courant de court-circuit [A]

J_{cc} : Densité du courant de court-circuit [mA/cm²]

I_{ph} : Photo-courant [A]

R_s : Résistance série Ω

R_{sh} : Résistance parallèle Ω

FF : Facteur de forme [%]

R_s : Réponse spectrale [cm⁻³]

N_A, N_D : Concentration des atomes accepteurs et des atomes donneurs respectivement [cm⁻³]

n, p : Concentration des électrons et des trous respectivement [eV]

E_t :Energie du niveau proche de la bande interdite

E_f : Leniveau defermi intrinsèque

n_i : ladensité'électrons(detrous)Concentrationintrinsèque

N_c : Ladensité'étatséquivalentedanslaBV,ramenéeenEv

N_D : Ladensité'étatséquivalentedanslaBV,ramenéeenEv

μ_n : mobilités des électrons

μ_p : mobilités des trous

PV : Photovoltaïque

Eg : L'énergie de bande interdite en eV

CZTS : Cuivre, Zinc, Étain, Soufre ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)

CZTSe : Cuivre, Zinc, Etain, Sélénium

CZTSSe : Cuivre, Zinc, Etain, Soufre, Sélénium ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$)

CdS : Sulfure de Cadmium

CIGS : Di-sélénium de galium d'indium de cuivre ($\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$)

CdTe : Tellure de Cadmium

GaAs : Arséniure de Gallium Oxyde de Zinc

a-a-Si : Silicium amorphe

ITO : Indium Tin Oxide

TCO : Transparent Conducting Oxide

Mo : Molybdénium

Ni : Nickel

AM 1.5 : Spectre de la lumière solaire

IBM : International Business Machines

SRH : Shockley-Read-Hall

AZO : oxyde de zinc dopé d'aluminium

FTO : oxyde étain dopé de fer

ITO : oxyde d'indium -étain

TiO₂ : titanium dioxyde

MgZnO : oxyde de zinc dopé magnésium

ملخص

تمت دراسة تأثير طبقات النوافذ المختلفة على المعلمات الكهربائية للخلايا الشمسية CZTSSe باستخدام برنامج محاكاة جهاز محاكاة سعة الخلايا الشمسية (SCAPS). تمت دراسة معامل الامتصاص البصري والسماعة وتركيز المنشطات لطبقة النافذة لهيكل الخلية الشمسية AZO / ITO / FTO / TiO₂ / ZnMgO / i-ZnO / CdS / CZTSSe / Mo. تم محاكاة CZTSSe / Mo أن ITO هو خيار أفضل لتصنيع طبقة النافذة للخلية الشمسية. بالإضافة إلى ذلك، تم محاكاة تأثير عمل مخرج التلامس الخلفي المعدني على أداء خلية CZTSSe. يُقترح أن زيادة التمرينات المعدنية هي حل محتمل لتحسين أداء الخلايا الشمسية CZTSSe. تقدم المحاكاة العددية في هذا العمل نهجًا جديدًا لتحسين كفاءة التحويل للخلية الشمسية CZTSSe.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية، Cu₂ZnSn(S,Se)₄، طبقات النوافذ، عمل الإخراج المعدني، كفاءة التحويل

Résumé

L'effet de différentes couches fenêtres sur les paramètres électriques de la cellule solaire CZTSSe a été étudié à l'aide du logiciel de simulation des dispositifs SCAPS (SolarCellCapacitance Simulator). Le coefficient d'absorption optique, l'épaisseur, la concentration du dopage de la couche fenêtre ont été étudiés pour la structure de la cellule solaire AZO /ITO /FTO/ TiO₂ / ZnMgO / i-ZnO / CdS / CZTSSe / Mo. La présente étude révèle également que l'ITO est un meilleur choix pour la fabrication de la couche fenêtre pour la cellule solaire CZTSSe. De plus, l'effet du travail de sortie de métal du contact arrière sur les performances de la cellule CZTSSe a été simulé. Il est suggéré que l'augmentation du travail de sortie du métal est une solution potentielle pour améliorer les performances des cellules solaires CZTSSe. La simulation numérique dans ce travail présente une nouvelle approche pour améliorer l'efficacité de conversion de la cellule solaire CZTSSe.

Mots clés : Cellule solaire, Cu₂ZnSn(S,Se)₄, Couches fenêtres, Travail de sortie de métal, Efficacité de conversion

Abstract

The effect of different window layers on the electrical parameters of CZTSSe solar cell was investigated using a solar cell capacitance simulator (SCAPS). The optical absorption coefficient, thickness and the doping concentration of the window layer have been examined for the device structure AZO /ITO /FTO/ TiO₂ / ZnMgO / i-ZnO / CdS / CZTSSe / Mo the solar cell. The present study also reveals that ITO is a better choice for the manufacturing of window layer in CZTSSe solar cells. Also, the effect of the work function of back contact metal on the performance of the CZTSSe solar cells was simulated. It is suggested that increasing the metal work function is a prospective solution to improve the performance of CZTSSe solar cells. The numerical simulation in this work presents a new approach to enhance the conversion efficiency of the CZTSSe solar cell.

Keywords: Solar cell, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, Window layer, Work function metal, conversion efficiency

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

L'énergie solaire est une énergie qui provient du soleil sous forme de rayonnement. C'est une des énergies renouvelables les plus utilisées. Elle consiste à convertir, grâce à l'effet photovoltaïque, le rayonnement électromagnétique en électricité. Ce processeur de conversion est à la fois accessible, rentable et non polluant à l'environnement. On parle alors d'énergie propre [1].

Actuellement, plusieurs matériaux solaires sont déjà exploités dans la conversion photovoltaïque à cause de leurs propriétés optiques et électroniques [2]. La grande majorité du marché photovoltaïque est à la base du silicium [3]. La filière Silicium dite de première génération, utilise le Silicium cristallin (monocristallin ou poly-Cristallin) comme matériau absorbant [4]. A ce jour, le rendement record de ces cellules est de 26.1%. Au cours des dernières décennies, les couches minces dites de deuxième génération sont des alternatives intéressantes au Silicium, elles sont développées dans le but d'augmenter les rendements et de réduire les coûts de fabrication [6]. Elles ont l'avantage d'avoir des matériaux à bande interdite directe et un coefficient d'absorption plus élevé [5]. Par conséquent, les composés les plus communs pour faire des cellules solaires en couches minces sont le Tellure de Cadmium (CdTe) et le Cuivre d'Indium Gallium et Sélénium (CIGS) (le rendement record de 22 %) [3,5]. Actuellement, l'inconvénient majeur est la rareté et le coût élevé d'éléments tel que l'Indium et le Gallium, ainsi que la toxicité de Cadmium qui ont provoqué des préoccupations au sujet des limites de production des cellules photovoltaïques [3,5]. Pour résoudre ces problèmes, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux à base d'éléments plus abondants et non toxiques afin de produire des cellules solaires qui respectent l'environnement [6]. Pour cela, un grand nombre d'équipes de recherche élaborent d'autres matériaux tels que l'utilisation de Cuivre-Zinc-Étain Sulfure Sélénium $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) est le remplacement le plus approprié. Les métaux composant le CZTSSe sont entre 25 et 400 fois moins chers que l'Indium et le Gallium. L'abondance et les prix peu élevés des métaux Cuivre, Zinc, Étain constituant le CZTSSe fait un matériau très intéressant pour la conversion photovoltaïque. Les derniers records avec les absorbeurs CZTSSe atteignent 12.6% [7], valeurs encourageantes mais encore insuffisantes pour envisager un développement industriel.

L'objectif de ce travail est d'améliorer les performances de la cellule solaire CZTSSe. Ce travail se fera avec des outils de simulation qui permettent d'étudier les différents

Introduction Générale

paramètres influant sur le rendement de la cellule solaire à base de CZTSSe. Pour mener à bien ce travail nous l'avons structuré comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à un état d'art des cellules solaires à base de CZTSSe.
- Le deuxième chapitre est entièrement consacré à la présentation du logiciel de simulation SCAPS.
- Le troisième chapitre traite les résultats de la simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de CZTSSe et leurs interprétations.
- Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui met l'accent sur les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE 1

CELLULESOLAIRE À BASE

DE CZTSSe

I.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les caractéristiques des composés en couches minces à base de CZT(S, Se). Il débute par la présentation du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, pour continuer par une synthèse bibliographique qui présente les propriétés structurales et optoélectroniques d'une cellule solaire composée d'un absorbeur CZT(S, Se)

I.2 Principes de fonctionnement physique d'une cellule photovoltaïque

Une cellule PV est un dispositif qui permet de convertir la lumière qu'il reçoit en électricité. Elle doit donc être constituée d'au moins un matériau susceptible d'absorber les photons qui composent le spectre lumineux.

I.2.1 Le spectre solaire

Le spectre solaire est présenté à la figure I.1. La notation AM_0 correspond au spectre solaire hors de l'atmosphère terrestre. Le spectre $AM_{1.5G}$ est le spectre de référence établi pour déterminer le rendement de cellules. Il correspond au spectre AM_0 moins les photons absorbés lors de la traversée de l'atmosphère [8].

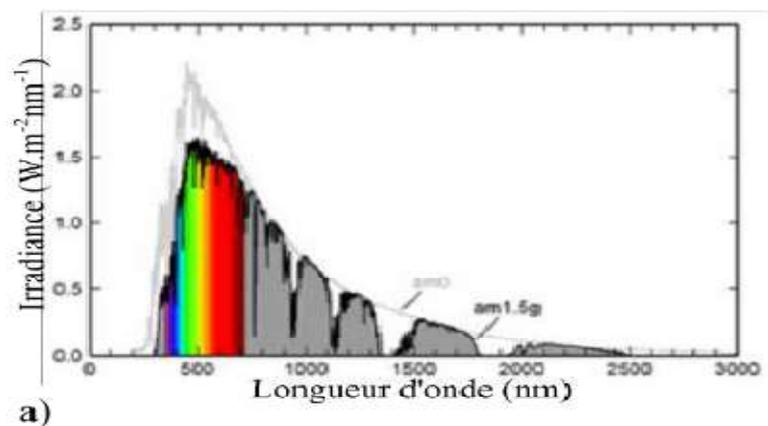


Figure 2-1 : Spectre solaires AM0 et AM1.5G [8]

I.2.2 Principe de fonctionnement d'une jonction PN

L'une des étapes clés du fonctionnement d'une cellule solaire est la séparation des électrons et des trous avant qu'ils ne se recombinent au sein du matériau. Cette séparation électrons/trous peut être obtenue par une différence de potentiel réalisée par la mise en contact

Chapitre I : la cellule solaire à base de CZTSSe

de 2 SC, un de type p et un de type n, créant une jonction p-n. (Figure I.2)

Sous l'effet du gradient de concentration, les porteurs majoritaires, les trous dans le SC de type p et les électrons dans le SC de type n vont diffuser au travers de l'interface p/n. Ces porteurs vont alors se recombiner. La zone sans porteur mobile (atomes ionisés) ainsi créée est appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion. Il y a ainsi création d'un champ électrique E qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires. Ce champ électrique permet la migration des trous vers la zone dopée p dans le sens du champ et les électrons vers la zone dopée n en sens inverse au champ. L'alignement du niveau de Fermi E_F induit une courbure des bandes ainsi qu'une barrière de potentiel V_D [9].

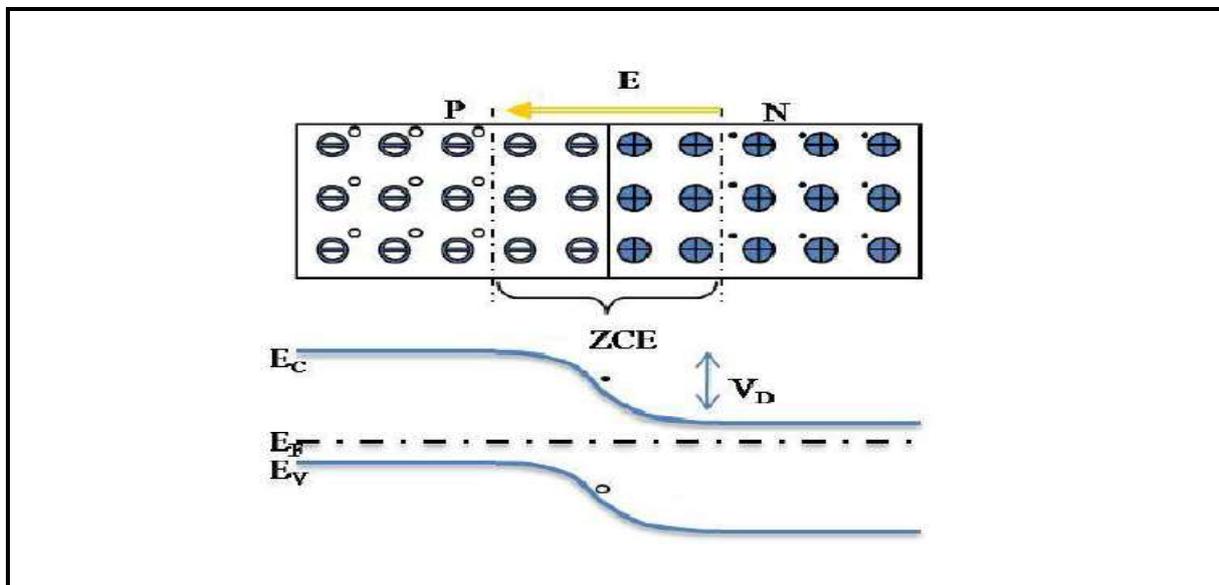


Figure I.2 : Représentation et schéma de bandes d'une jonction p-n

Sous éclairage, les électrons générés par des photons vont immédiatement être dirigés vers la zone chargée n et les trous vers la zone p. Des conducteurs métalliques permettent de collecter ces électrons et trous et de récupérer le courant généré par la cellule solaire [9].

I.2.3 Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Un exemple de caractéristique courant-tension $J(V)$ (où J est la densité de courant $J = I/S$) d'une cellule solaire à base d'un absorbeur CZT(S, Se) est présenté sur la Figure I.3.

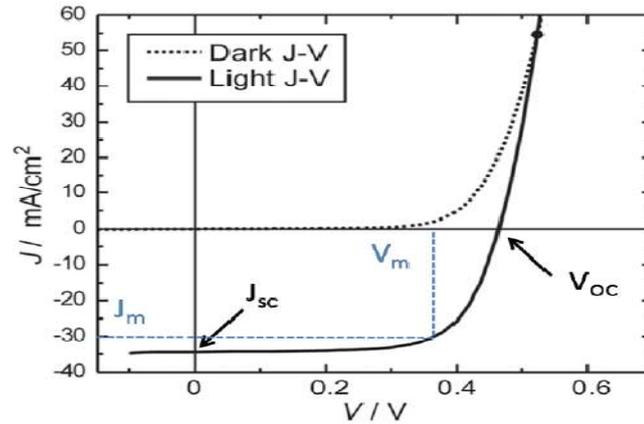


Figure I.3 : Caractéristiques J(V) d'une cellule solaire à base de CZT(S,Se) à l'obscurité et sous éclairement [10].

Les différents paramètres caractérisant la cellule solaire, extraits de la caractéristique J(V) sont les suivants :

- **La densité de courant de court-circuit**(J_{cc} en mA/cm^2), qui est le point d'intersection de la caractéristique J(V) sous éclairement avec l'axe des ordonnées. Elle correspond au photon courant lorsque la diode est court-circuitée
- **La tension de circuit ouvert**(V_{oc} en V), est la tension maximale que peut générer la cellule. Celle-ci se mesure lorsque le courant est nul.
- **Le facteur de forme** permet de qualifier la qualité de la cellule PV. C'est le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule sur le produit de $V_{co} \times I_{cc}$. Ce rapport doit avoir une valeur la plus proche possible de 1 :
- **Le rendement** de la cellule (η en %) qui est le rapport entre la puissance maximale réellement délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (illumination normalisée AM 1.5) [11].
- **Résistance série (Rs) et résistance de court-circuit (Rsh)** : Une cellule photovoltaïque n'est jamais parfaite. Pour bien traduire le comportement d'une cellule PV, deux résistances sont ajoutées sur le schéma équivalent (Figure I.3).

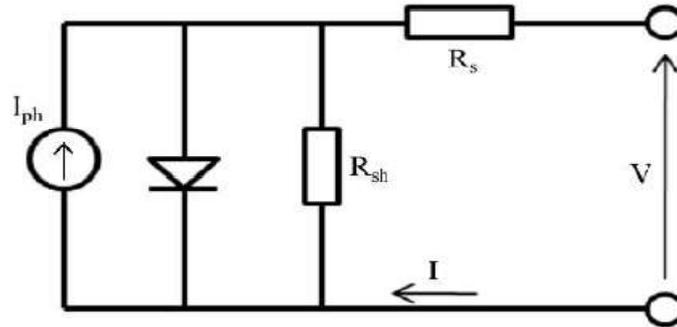


Figure I.3 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque [8]

Le premier est la résistance série (R_s) [8] qui traduit la résistance aux interfaces, notamment au contact avant et arrière. Cette résistance doit donc être la plus faible possible. La seconde est la résistance de court-circuit R_{sh} [8] qui s'établit en parallèle de la diode et du générateur de courant. Elle traduit les phénomènes de court-circuit au travers de la cellule. Cette résistance doit donc être le plus grand possible. Ces deux résistances affectent notamment le facteur de forme.

I.3 Les cellules photovoltaïques en couche mince

Pour rappel, la grande majorité (plus de 85% du marché) des cellules actuellement commercialisées sont à base de silicium et dénommées cellules de première génération. Le silicium est un matériau à gap indirect, l'absorbeur possédant une épaisseur de l'ordre de 300 μm . La probabilité d'absorption d'un photon est beaucoup plus forte dans les SC à gap direct que dans les SC à gap indirect car elle ne met en jeu que deux particules, un photon et un électron. Cette propriété des SC à gap direct permet de diminuer fortement les épaisseurs des matériaux absorbeurs, jusqu'à des épaisseurs de l'ordre du micromètre. Les cellules PV à base d'absorbeurs SC à gap direct de faibles épaisseurs ou cellules PV à couches minces sont ainsi dénommées cellules solaires à couches minces [11].

I.3.1 Différents matériaux développés pour les cellules en couches minces

I.3.1.1 Si amorphe

Le silicium amorphe est un matériau dont le comportement peut être assimilé à celui d'un matériau à gap direct contrairement au silicium cristallin des cellules PV de première génération. Les cellules PV à base de silicium amorphe sont les cellules les moins chères du marché mais le rendement de conversion théorique est faible d'environ 25 %. Actuellement, le record est de 10,7 % [12].

Chapitre I : la cellule solaire à base de CZTSSe

I.3.1.2 Tellure de cadmium (CdTe)

La société FirstSolar est la principale productrice de cellule PV à base de CdTe. Un rendement record de 21,5 % a été obtenu en février 2015 [12]. Cependant, la présence de cadmium, qui est un matériau toxique, et la rareté du tellure risquent de limiter fortement son développement malgré un rendement très intéressant.

I.3.1.3 Matériaux chalcopyrites : CuInSe₂ (CIS) et CuInGaSe₂ (CIGS)

Le matériau CIS avec une largeur de bande interdite de 1 eV est un matériau très prometteur pour la conversion PV. De plus la substitution partielle d'atomes d'indium par des atomes de gallium permet d'augmenter la largeur de bande interdite jusqu'à 1,7 eV. Le rendement record obtenu avec un matériau de type CIGS est de 21,7 % [13].

I.4 Cellule solaire à base de CZT(S, Se)

Le développement de la recherche sur le CZT(S,Se) est motivé par la pénurie possible en indium dans les prochaines années qui pourrait bloquer le développement de la filière CIGS. De plus, ce matériau possède de nombreux avantages :

- C'est un composé où les défauts intrinsèques conduisent généralement à un semi-conducteur de type p ;
- C'est un matériau à gap direct avec un coefficient d'absorption $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [14,15,16-17]
- Le CZT(S,Se) a un gap compris entre 1,0 eV et 1,5 eV en fonction des teneurs en soufre vis-à-vis du sélénium [18,19,29,21]. Cependant, un gap de 1,76 eV a été mis en évidence par Saravana et al. par synthèse de CZT(S,Se) sous forme de nanoparticules [22] ;
- Les productions de zinc et d'étain sont respectivement 20000 et 500 fois supérieures à celle de l'indium [12] ;
- L'architecture d'une cellule solaire à base de CZT(S,Se) peut être la même que celle des cellules CIGS. Des rendements de 11,1 % [22] ont été obtenus avec ce type de cellules solaires (couche tampon en CdS et couche fenêtre en ZnO). Cependant, pour atteindre des rendements élevés, un ajustement des couches tampons et fenêtre sera probablement nécessaire.
- Les joints de grains semblent avoir les mêmes propriétés bénéfiques que pour le CIGS, par exemple l'augmentation de la collection des porteurs minoritaires aux joints de grains [23-34].

Chapitre I : la cellule solaire à base de CZTSSe

I.4.1 L'histoire de la cellule solaire CZTSSe

La première cellule solaire CZTSSe a été réalisée en 1997 par Katagiri et al. [19]. Ils ont construit la première cellule solaire CZTS pure d'un rendement quantique égal à 0,66%. Dans cette première cellule, l'absorbeur CZTS avait été placé dans une hétérojonction avec le tampon CdS avec du Mo et ZnO: Al utilisé pour les contacts arrière et avant. En parallèle, en 1997, Friedlmeier et al. ont rapporté un rendement de 0,6% obtenu sur des films analogues de CZTSe de sélénure fabriqués sous vide [20]. En 2009, l'efficacité de la cellule CZTSe était passée à 3,2% grâce aux travaux de Zoppi et al. [21]. Cet enregistrement a été rendu possible car pour la première fois, des chalcogènes mélangés sont introduit dans l'alliage formant le composé CZTSSe. Par la suite, Mitzi et al. chez IBM ont rapporté un rendement de 9,7% de cellules solaires CZTSSe en utilisant une approche de résolution de particules hybrides [22]. En 2010, le groupe Agrawal de l'université Perdue (USA) a introduit pour la première fois du germanium dans l'alliage formant un nouveau matériau CZTSGe et conduisant à un rendement de 8,4% [23]. Dans les deux années qui ont suivi, soit en 2011-2012, Todorov et al. ont poussé le rendement à 10,1% et à 11,1% en utilisant la méthode des particules hybrides [24, 25]. De nos jours, le record mondial d'efficacité pour les cellules solaires CZTSSe atteind 12.6% et a été réalisé par une équipe d'IBM Watson en 2013 [26].

I.4.2 Propriétés du CZTSSe

La formation de composés $I_2-II-IV-VI_4$ comme CZTSSe peut être obtenue à partir d'un semi-conducteur II-VI par remplacement séquentiel de cations dans lesquels la règle d'octet et la charge totale reste neutre comme il est présenté dans la figure I.4

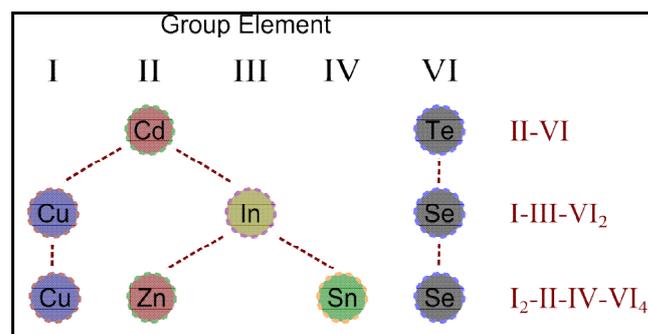


Figure I.4 : Les familles de semi-conducteurs dont le CZTSSe est issu [27]

I.4.2.1 Structure cristalline

Dans la littérature, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (également $\text{Cu}_2\text{ZnGe}(\text{S},\text{Se})_4$ [28]) sont décrits à partir de modèles structuraux de deux minéraux naturels : stannite (groupe d'espace I-42m) [29-31] et kesterite (groupe d'espace I-4) [29]. Ces structures cristallines sont très proches, dans chacune les cations sont localisés sur les sites tétraédriques mais leur distribution dans le plan perpendiculaire à l'axe c n'est pas la même.

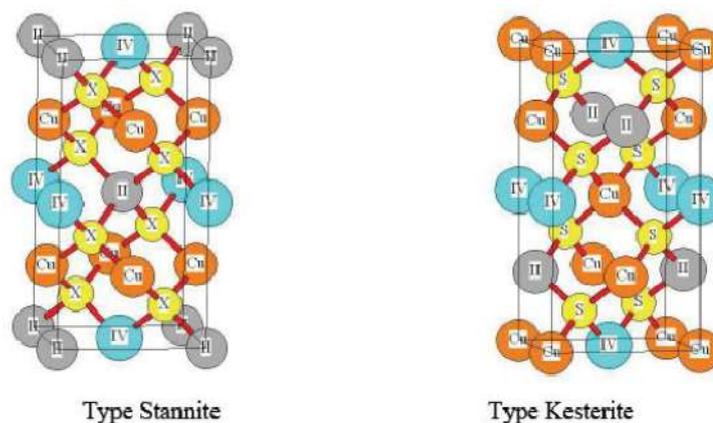


Figure I.5 : Le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ et sa structure kesterite [26].

De plus, la position des atomes de chalcogène est légèrement différente dans ces structures [29,30,31].

- Kesterite : $(\text{Cu} + \text{Sn}) / (\text{Cu} + \text{Zn}) / (\text{Cu} + \text{Sn})$, et le chalcogène en position (x,y,z) , Figure I.5;
- Stannite : $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn}) / \text{Cu}$, et le chalcogène en position (x,x,z) .

I.4.2.2 Energie bande de CZTSSe

Une substitution partielle voire totale des atomes de soufre par des atomes de sélénium est souvent mise en œuvre lors de la fabrication de cellules avec obtention d'un alliage de type. La largeur de la bande interdite du CZTS pur est de 1,5 eV, supérieure à celle du CZTSe (1 eV) [32]. La largeur de la bande interdite varie de manière quasi-linéaire avec le taux de sélénium (figure I.6) comme l'ont montré Chen et al. Par calcul DFT. De plus, le calcul des enthalpies de formation théoriques montre que les deux composés sont très miscibles et cristallisent toujours de préférence dans une structure kesterite [33].

Chapitre I : la cellule solaire à base de CZTSSe

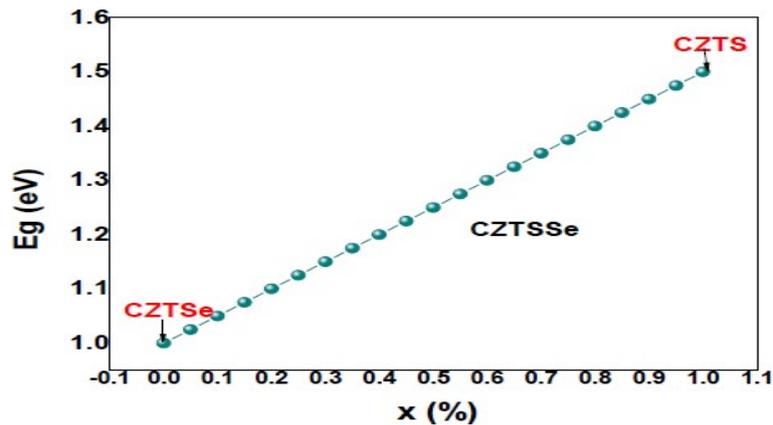


Figure I.6 : Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition x

Les alliages $\text{CZTS}_x\text{Se}_{(1-x)4}$ où le taux x de sélénium est très important ont généralement toujours montré de meilleurs rendements que des composés CZTS pur. Duan et al. ont montré que les matériaux avec un fort taux de soufre présentent une plus grande concentration de défauts entraînant de fortes pertes par recombinaison [35]. Ce nombre de défauts plus important expliquerait pourquoi les rendements sont meilleurs sur des composés à fort taux de sélénium.

I.4.2.3 Défaut de CZTSSe

Le CZTSSe est un semi-conducteur de type $-p$ ce qui influe sur la présence et la concentration de défaut dans le matériau. En effet, l'énergie de formation de la majorité des défauts accepteurs est plus faible que celle de la majorité des défauts donneurs. Dans le CZTSSe, le défaut majoritaire responsable de la conductivité de type $-p$, est Cu_{Zn} [36]. Ce défaut est différent de celui responsable de la conductivité de type p dans le composé CIS où le défaut majoritaire est V_{Cu} .

I.4.3 Composants d'une cellule solaire à base de CZT(S, Se)

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale d'environ $5 \mu\text{m}$. La structure de la cellule photovoltaïque à base de CZTSSe synthétisées au laboratoire est représentée dans la figure I. 7

Chapitre I : la cellule solaire à base de CZTSSe

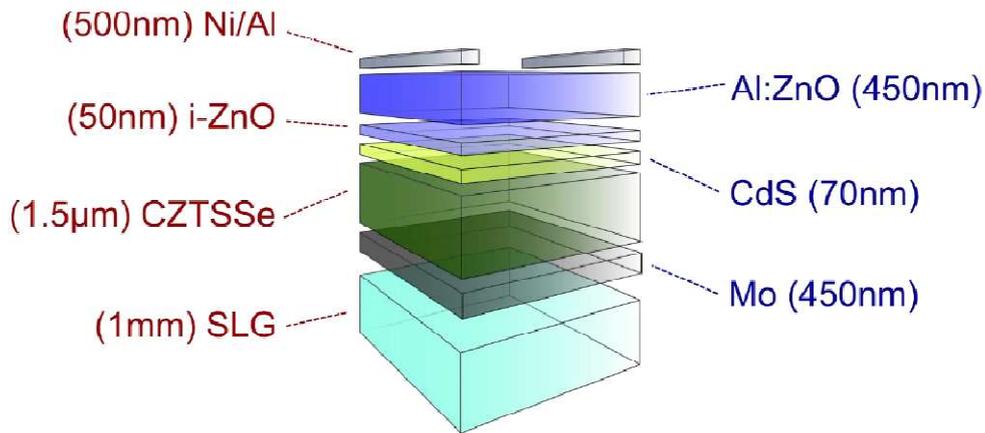


Figure I.7 : Structure de la cellule solaire à base de CZTSSe [37].

I.4.3.1 Substrat

Un support ou repose la couches active, c'est un substrat qui est flexible ou métallique ainsi, d'épaisseur allant de 1 à 3 mm. Généralement on utilise le verre sodo de 1mm [20].

I.4.3.2 Contact arrière

La première étape de la fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1µm d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique. Cette couche constitue le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat [39].

I.4.3.3 Couche absorbante

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

- Un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible
- Une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1-1.7 eV
- Une conductivité de l'ordre de $1-10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [20].

I.4.3.4 Couche tampon

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

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

Parmi les couches tampon qui répond à ces critères nous citons le CdS avec un meilleur rendement [20].

I.4.3.5 Couche d'oxyde transparent conducteur (TCO)

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

Cette couche doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80% et la conductivité doit être supérieure à $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. A ce jour, les TCOs les plus connus, performants et utilisés sont des composés binaires tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , TiO_2 et/ou leurs dérivés comme par exemple $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou $\text{ZnO}:\text{Mg}$ ou encore $\text{SnO}_2:\text{F}$, qui sont élaborés par des techniques chimiques et physiques [20].

I.4.3.6 Grilles métalliques

La cellule photovoltaïque est complétée par le dépôt de grilles métalliques sur le TCO. Les grilles sont composées d'une couche de nickel (Ni) d'environ 50 nm d'épaisseur puis d'une couche d'aluminium (Al) de 450 nm d'épaisseur. Le Ni sert de couche d'accroche pour l'Al et pour éviter également la formation d' Al_2O_3 à l'interface entre le TCO et l'Al.

Chapitre I : la cellule solaire à base de CZTSSe

Conclusion

Dans le présent chapitre, Nous avons expliqué le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques principales après nous avons parlé de l'une des technologies des cellules solaires qui est les cellules solaires de la 2^{ème} génération dite les couches minces. Ensuite nous avons présenté la cellule solaire à base de CZTSSe.

Chapitre II

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

II.1 Introduction

À cause des coûts élevés de l'expérimentation (techniques d'élaboration et de caractérisation), les chercheurs se sont orientés vers la simulation [39]. La simulation numérique est devenue incontournable pour tous les domaines de recherche et surtout pour les composants électroniques ou bien optoélectronique et notamment dans les cellules photovoltaïques. Ces logiciels de simulation nous donnent la possibilité d'étudier et d'interpréter les résultats obtenus, afin d'optimiser la structure et les différents composants des cellules pour améliorer leurs performances. Parmi les logiciels disponibles, ils résolvent les équations différentielles qui régissent le fonctionnement des dispositifs électroniques par des méthodes numériques (éléments finis, moindre carré, méthode de Monte Carlo, etc.). Les simulateurs existants sur le marché (SCAPS, AMPS-1D, SILVACO, AFORS ...) ont le même principe de fonctionnement. Notre choix s'est porté vers le simulateur des dispositifs SCAPS [39].

Dans ce chapitre, nous allons présenter le logiciel SCAPS, ainsi qu'une brève description des équations de base de modélisation utilisées par SCAPS. Dans ce travail, le simulateur SCAPS est utilisé pour étudier la cellule solaire à base CZTSSe.

II.2 Logiciel de simulation : SCAPS

Le SCAPS acronyme de «Solar Cell Capacitance Simulator» est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électronique et informatique (ELIS) de l'Université de Gent, Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué à son développement: Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Alex Niemegeers, Stefaan Degraeve [39].

Ce logiciel est disponible gratuitement pour la communauté des recherches photovoltaïques (PV) (Instituts et établissements de recherche). Le SCAPS a été développé à l'origine pour des structures des cellules de CuInSe_2 et de CdTe . Cependant, plusieurs versions ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour des cellules solaires cristallines (Si et GaAs) et des cellules amorphes (a-Si et de Si micro-morphe). Avec le SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre défini de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires ainsi que les contacts avant et arrière), avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des

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

niveaux donneurs ou accepteurs donnés, dans le volume et aux interfaces pour un spectre de lumière arbitraire [17]. La majorité des paramètres peuvent être introduits avec variations graduées (dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule). Par exemple, $N_C, N_V, \mu_n, \mu_p, N_A, N_D$, tous les pièges (défauts).

II.3 Simulation électrique sous SCAPS

La simulation électrique par SCAPS est basée sur la résolution numérique des trois équations fondamentales de transport de charges dans les semi-conducteurs à une dimension qui sont respectivement l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les électrons et les trous. L'équation de Poisson s'exprime par (II.1)

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

Où: ψ représente le potentiel électrostatique.

ε la permittivité électrique du matériau, ρ est la densité volumique nette de charges libres. Le champ électrique est donné par la relation:

$$E = -\text{grad} \psi \quad (\text{II.2})$$

Les équations de continuité décrivent la vitesse de variation des concentrations de porteurs en fonction du temps, s'expriment par: concentration

$$\text{Pour des électrons } \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (\text{II.3})$$

$$\text{et pour les trous } \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (\text{II.4})$$

G_n et G_p sont les taux de génération pour les électrons et les trous respectivement, R_n et R_p sont respectivement les taux de recombinaison pour les électrons et les trous, J_n et J_p sont les densités des courants des électrons et des trous respectivement [40].

II.4 Présentation du logiciel SCAPS

Dans notre étude nous avons modélisé une structure de cellule solaire réalisée à base de couches minces CZTSSe et nous avons simulé ses paramètres physiques et électrique le logiciel SCAPS.

II.4.1 Lancer SCAPS

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

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

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

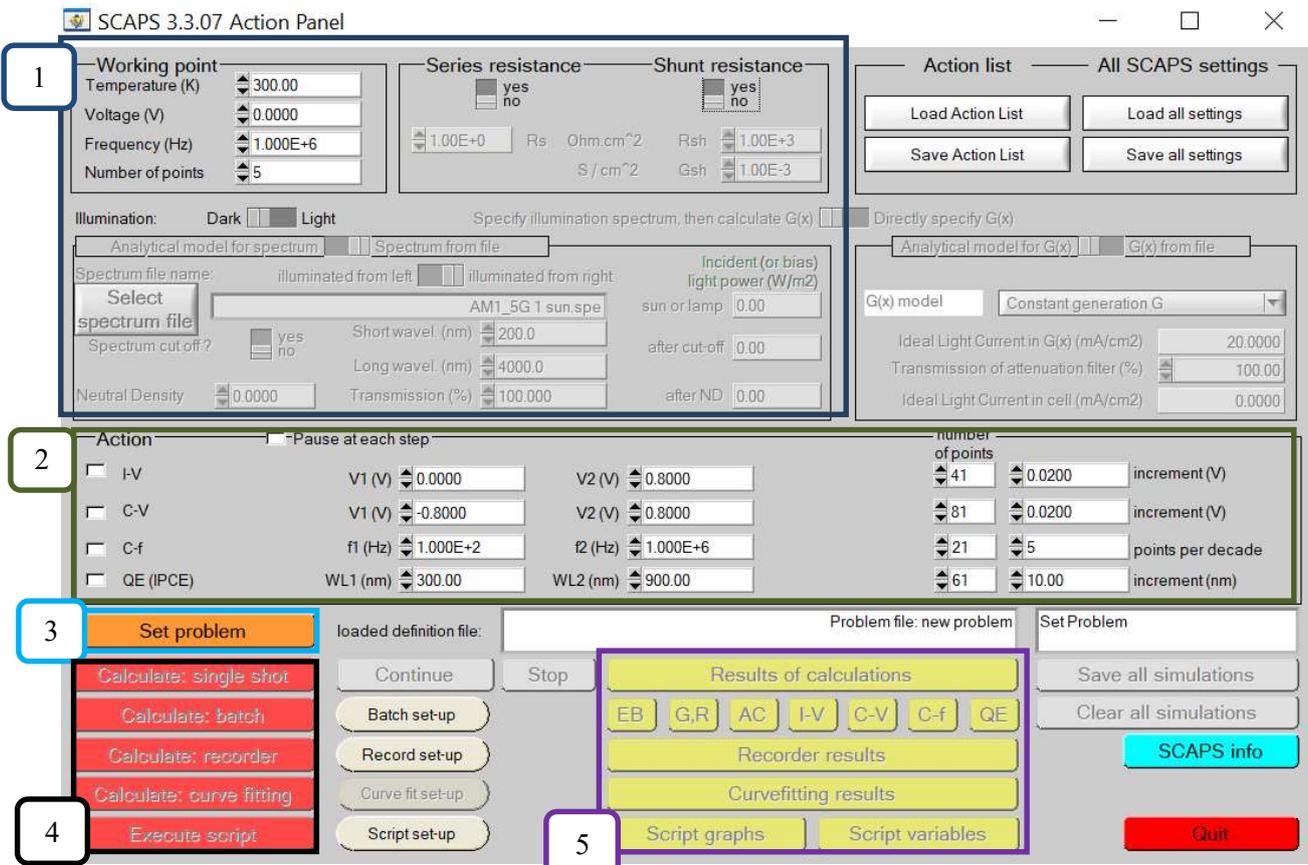


Figure.II.1 Lafenêtrdupanneaud'actiondulogiciel SCAPS

1. Indiquerlescirconstancesetlesconditionsdanslesquelleslasimulationesteffectuée(temératurefréquence, spectredel'éclairement, irradiation...),
2. indiquerlamesure (lacaractéristique)àsimuler,
3. définirleproblème,ainsiquelagéométrie,lesmatériauxettouteslespropriétésdelacellulesolaireétudiée(**Set-problem**),
4. commencerle(s)calcul(s),
5. afficherlescourbesdesimulation.

II.4.2 Définirleproblème

On clique sur le bouton « **Set-problem**» dans le panneau d'action, le panneau « **SolarCellDefinition Panel**» s'affichera (figure II.2). Les propriétés des couches, contacts et del'interfacepeuventêtreremodifiéesencliquantsurleboutonapproprié.Delamêmemanière,descouchespeuventêtrerajoutées en cliquant« **add-layer**».

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

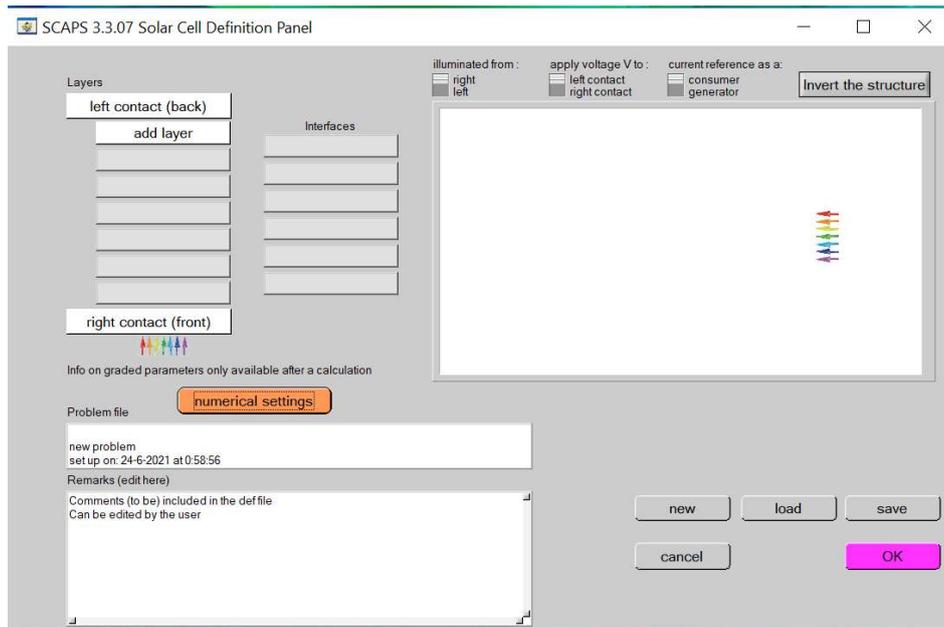


Figure II.2 La fenêtre de la définition de la cellule solaire du logiciel SCAPS

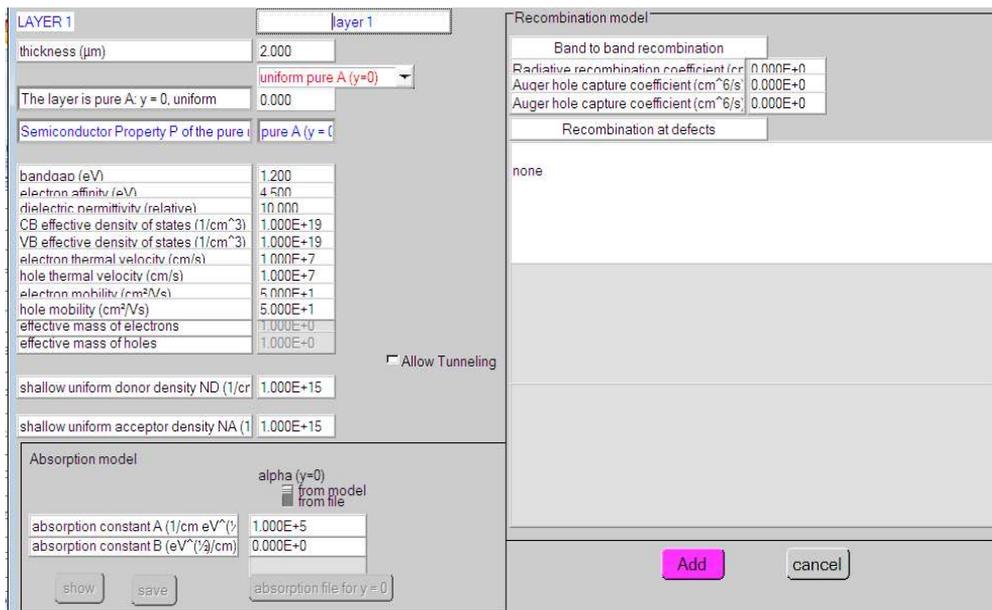


Figure II.3 : La fenêtre des propriétés des couches de la cellule solaire

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

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

Les propriétés des contacts peuvent être introduits soit en cliquant sur le bouton du

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

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

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

Pour les propriétés optiques, on peut définir la transmission ou la réflexion, par une valeur ou un fichier de données dans le SCAPS [40].

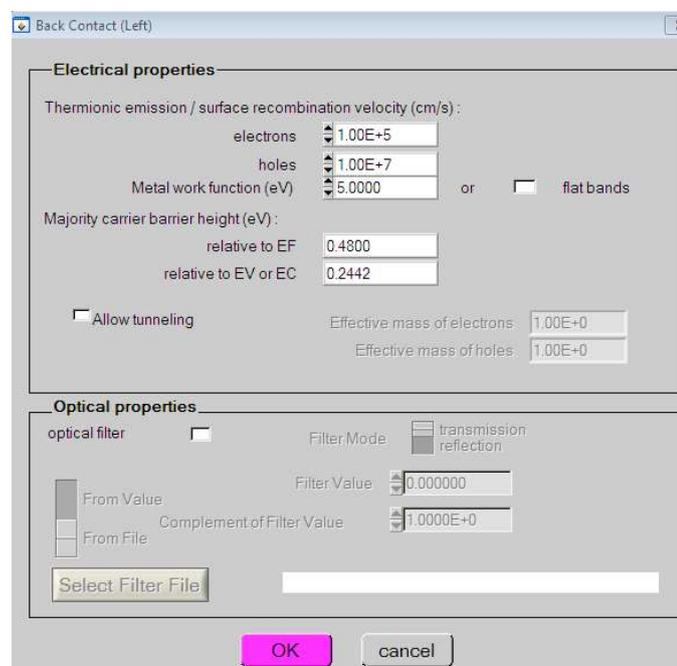


Figure II.4 : La fenêtre des propriétés des contacts

II.4.3 Définir le point de fonctionnement

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

II.4.4 Sélection des caractéristiques à simuler

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

II.4.5 Lancer le calcul

En cliquant sur l'icône « Calculatesinglshot »

II.4.6 Afficher les courbes simulées

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

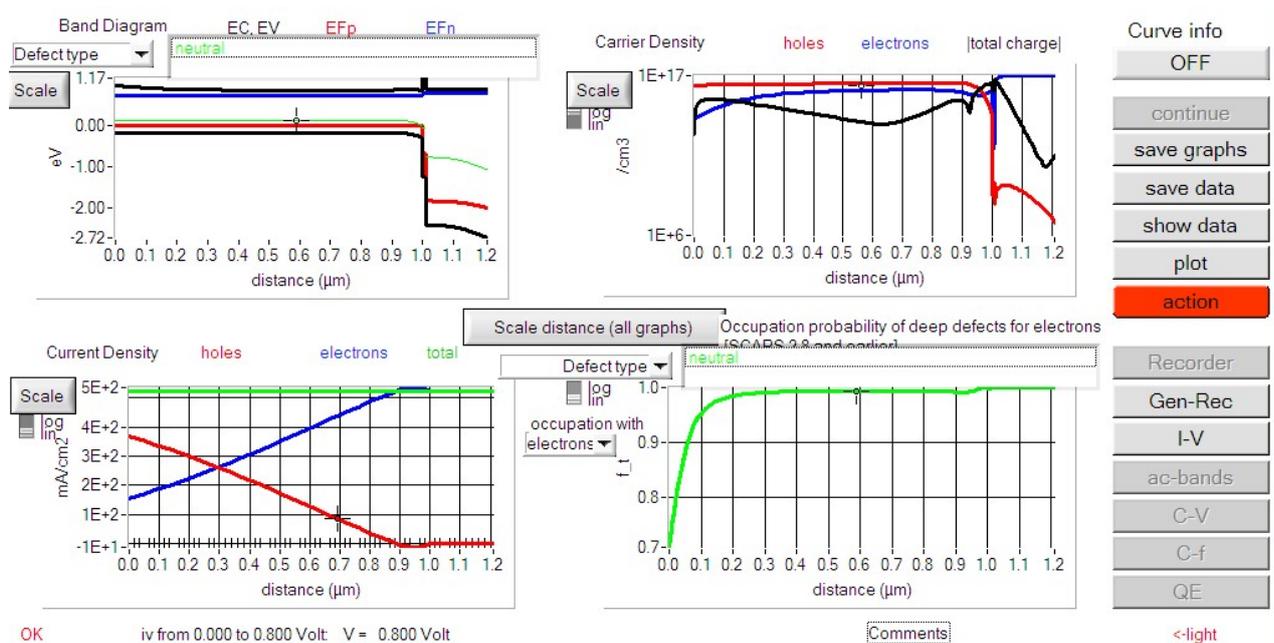


Figure II.5 : Panneau des bandes d'énergie.

II.5 Structure de la cellule solaire CZTSSe

Dans notre travail, la structure de la cellule solaire à base de CZTSSe est la suivante : Ni/AZO /ITO /FTO/ TiO₂ / ZnMgO / i-ZnO / CdS / CZTSSe / Mo. Le schéma simplifié de l'hétérostructure est représenté sur la figure II.6. Ces couches AZO, ITO, FTO, TiO₂ et ZnMgO sont utilisés comme couche fenêtre, tandis que le CZTSSe et le CdS sont utilisés comme couche absorbante et couche tampon, respectivement. Le Molybdène (Mo) et le Nickel (Ni) sont des contacts avant et arrière respectivement

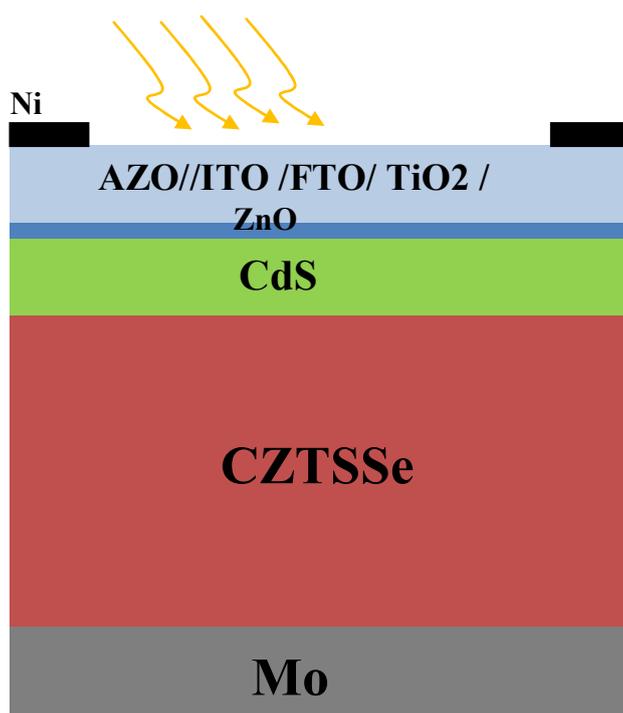


Figure II.6 Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces en CZTSSe

Paramètres de la cellule	
Température	300 K
Résistance série R_s	$0.72 \Omega.cm^2$
Résistance parallèle R_p	$621 \Omega.cm^2$
Contact avant (Ni)	
Travail de sortie de métal	5.1eV
Vitesse de recombinaison en surface d'électron	10^7 cm/s
Vitesse de recombinaison en surface de trous	10^7 cm/s
Contact arrière (Mo)	
Travail de sortie de métal	5.0eV
Vitesse de recombinaison en surface d'électron	10^7 cm/s
Vitesse de recombinaison en surface de trous	10^7 cm/s

Tableau II.1 : Paramètres de la cellule solaire CZTSSe utilisés dans la simulation [43]

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

Les paramètres de la cellule solaire CZTSSe et des matériaux utilisés dans la simulation qui ont été sélectionnés sur la base des valeurs de la littérature, de la théorie ou, dans certains cas, d'une estimation raisonnable. Le tableau II.1 récapitule les paramètres des contacts et la résistance en série et la résistance en parallèle de la cellule solaire CZTSSe [33, 35]. Les contacts métalliques sont définis par leur travail de sortie et la vitesse de recombinaison en surface. Les paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation sont groupés dans le tableau II.2. On mentionne l'épaisseur du matériau (d), l'énergie de gap (E_g), la permittivité relative (ϵ_r), l'affinité électronique (χ), la mobilité des électrons (μ_n), la mobilité de trous (μ_p), la densité d'état dans la bande de conduction N_c , la densité d'état dans la bande de valence N_v , la vitesse thermique des électrons (v_n), la vitesse thermique des trous

Couches Paramètres	p-CZTSSe	n-Cds	ZnO	AZO	FTO	ITO	TiO2	MgZnO
m	2000	25	10	50	50	50	50	50
E_g (eV)	1.13	2.4	4.4	3.3	4.2	3.6	3.2	3.71
ϵ_r	8	10	9	9	9	9.4	9	9
χ (eV)	4.4	4.2	4.4	4.6	4.6	4.8	4.6	4.6
μ_n/μ_p (cm ² /Vs)	100/ 25	100/25	100/25	100/25	100/25	100/25	100/25	100/25
N_c (cm ⁻³)	2.2×10^{18}	2.2×10^{19}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{19}	2.2×10^{18}
N_v (cm ⁻³)	1.8×10^{19}							
v_n/v_p (cm/s)	$10^7 / 10^7$	$10^7 / 10^7$	$10^7 / 10^7$	$10^7 / 10^7$	$10^7 / 10^7$	$10^7 / 10^7$	$10^7 / 10^7$	$10^7 / 10^7$
ND(cm ⁻³)	10^{10}	10^{17}	10^{16}	10^{20}	10^{18}	10^{20}	10^{17}	10^{18}
NA(cm ⁻³)	6×10^{15}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}
α (cm ⁻¹)	3.5×10^4	Fichedata	Fichedata	Fichedata	Fichedata	10^5	10^7	1.5×10^7

(v_p), la densité du donneur (N_D), la densité de l'accepteur (N_A) et l'absorption optique(α).

Tableau II.2 Paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation [44, 45,46]

Le coefficient de recombinaison radiative et les coefficients de recombinaison Auger des électrons/trous pour la couche absorbante CZTSSe sont respectivement 5×10^{-9} cm³/s et 10^{-29} cm⁶/s [42]. Dans notre étude, la distribution des défauts est de la forme gaussienne. Le tableau (II.3) récapitule les différents paramètres des défauts. $E_{A(D)}$ est l'énergie du pic de la gaussienne, W_d est la largeur de la distribution, N_{th} est la concentration des défauts (eV) et $\sigma_{n(p)}$ est section de capture. Les valeurs de ces paramètres sont extraites de refs. [44, 45,46].

Conclusion

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

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la simulation numérique de la cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe. Dans le but d'étudier l'effet de la couche fenêtre (TCO) sur les performances de cette cellule solaire, nous avons étudié l'effet des différents paramètres de cette couche.

Nous avons tout d'abord défini des cellules solaires à base de CZTSSe avec différents TCOs. Puis nous avons étudié l'influence des différents paramètres en faisant varier les paramètres géométriques et physique afin d'analyser leur effet sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire qui sont, la tension de circuit ouvert V_{oc} , le courant de court-circuit J_{cc} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η . La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SCAPS.

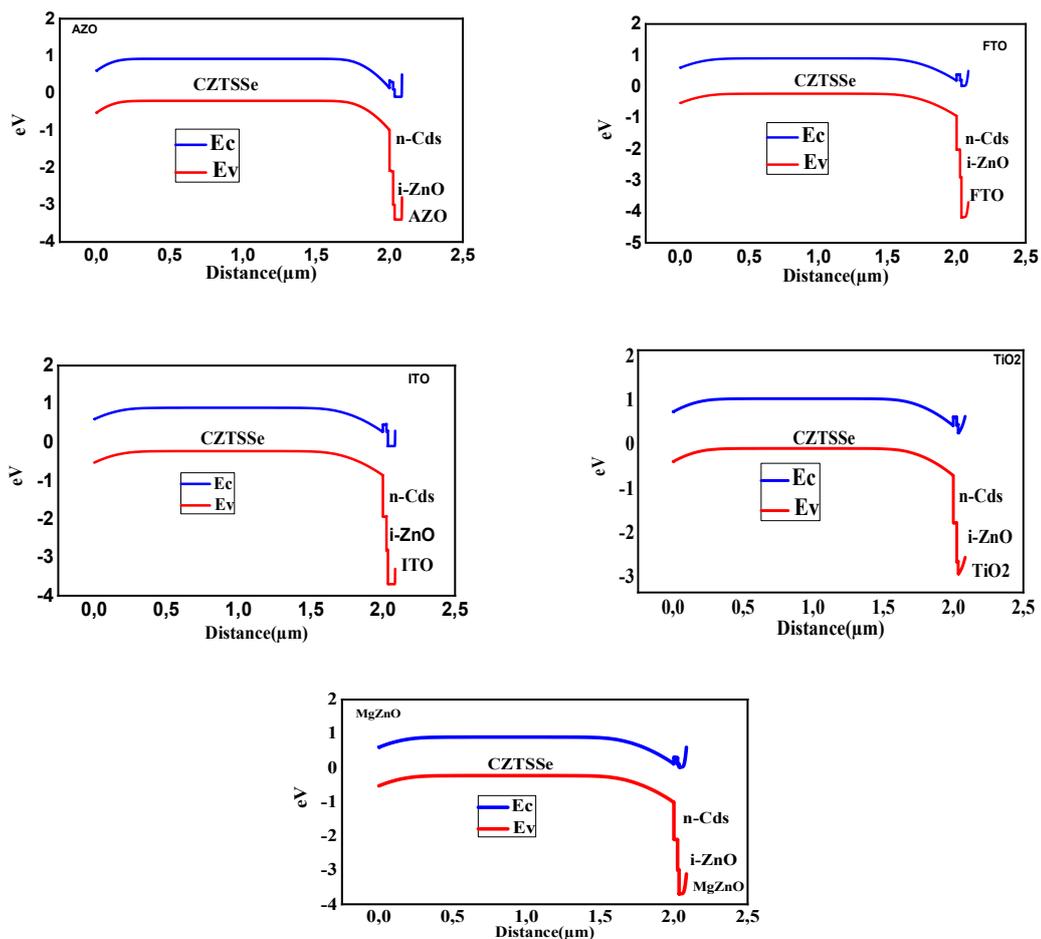


Figure III.1 : Diagrammes des bandes d'énergies de la cellule solaire CZTSSe avec différent TCO : AZO, ITO, FTO, TiO_2 et MgZnO

III.2 Énergie de bande

Les diagrammes des bandes d'énergies des hétérojonctions CZTSSe-CdS-ZnO-AZO, CZTSSe-CdS-ZnO-ITO, CZTSSe-CdS-ZnO-FZO, CZTSSe-CdS-ZnO-TiO₂ et CZTSSe-CdS-ZnO-MgZnO sous SCAPS sont illustrées par la Figure III.1.

III.3 Performance de la cellule solaire à base de CZTSSe avec différents TCOs

Les paramètres de la cellule solaire à base de CZTSSe sont présentés dans le chapitre précédent. Les caractéristiques J(V) de la cellule solaire à base de CZTSSe avec différentes couche fenêtre (TCOs) sous l'éclairement par le spectre solaire AM 1.5 et de la densité de puissance 1000W/cm² sont présentées par la figure III.2. Cette figure montre l'influence de la nature du TCO sur la caractéristique J(V) de la cellule solaire CZTSSe.

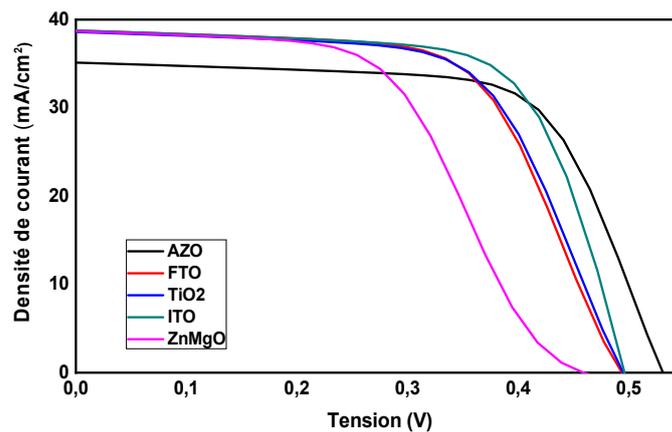


Figure III.2: Caractéristiques J(V) de la cellule solaire à base de CZTSSe avec différents TCOs

TCOs	V _{co} (V)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
AZO	0.4946	35.13	67.51	12.58
FTO	0.4934	38.76	63.14	12.07
ITO	0.4945	38.77	68.01	13.09
TiO ₂	0.4591	38.59	63.37	12.10
ZnMgO	0.4966	38.68	53.55	9.49

Tableau III.1: Paramètres électriques de la cellule solaire à base de CZTSSe avec différents TCOs.

Les paramètres externes de ces cellules solaires sont récapitulés dans le tableau III.I.

Chapitre III : Résultat et discussion

Il est clair que les structures de la cellule solaire à base de CZTSSe avec ITO ou AZO montrent des performances plus efficaces. On constate que la meilleure performance est obtenue avec ITO en tant que couche TCO avec un rendement de 13.09 %, ($V_{co} = 0.4945V$, $J_{cc} = 38.77\%$ et $FF = 68.01\%$).

III.4 Effet du coefficient d'absorption de la couche fenêtre (TCO)

L'absorption fondamentale correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction. Le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et de la bande interdite E_g donné dans SCAPS par relation suivante [1]:

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{h\nu}\right) \sqrt{h\nu - E_g} \quad (III.1)$$

où h : la constante de Planck, ν : exprimé par c/λ , et B et A : les constantes d'absorption.

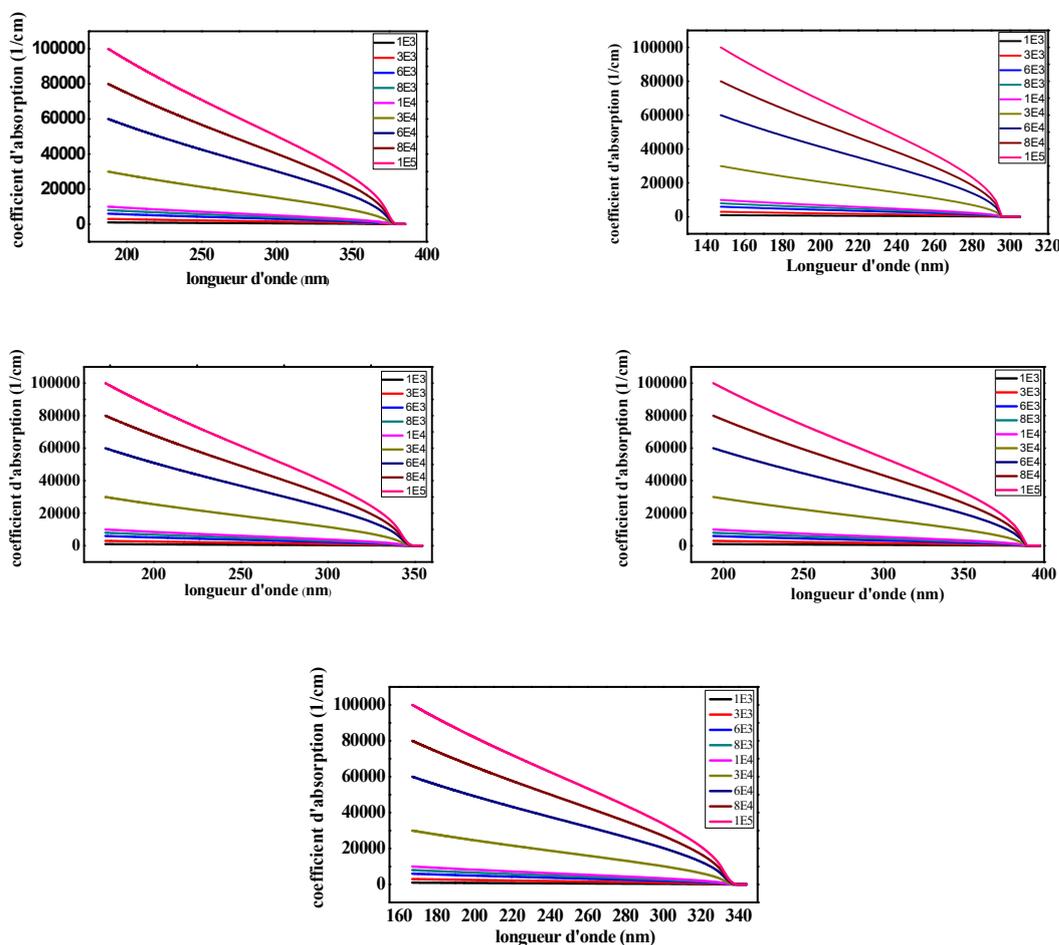


Figure III.3 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents TCOs.

Nous avons fait varier la constante d'absorption A entre de 10^4 cm^{-1} et 10^5 cm^{-1} avec $B = 0$, le coefficient d'absorption des oxydes transparents conducteurs est illustré par la figure

Chapitre III : Résultat et discussion

III.3. Nous observons que le coefficient d'absorption augmente quand la constante d'absorption a augmenté.

La figure III.4 (a-d) montre l'effet de la constante d'absorption de la couche fenêtre TCO sur les paramètres externes de la cellule solaire : la tension de circuit ouvert V_{co} , le courant de court-circuit J_{cc} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η . Nous observons que l'augmentation du coefficient d'absorption dans la couche fenêtre entraîne une faible décroissance des paramètres externes. Lorsque l'absorption est élevée dans la couche fenêtre, la lumière commence à être absorbée dans ces couches au lieu d'être transmise au cœur même de la cellule solaire, donc on aura moins de porteurs de charge photogénérés ce qui réduit le courant J_{cc} et donc réduire le rendement photovoltaïque.

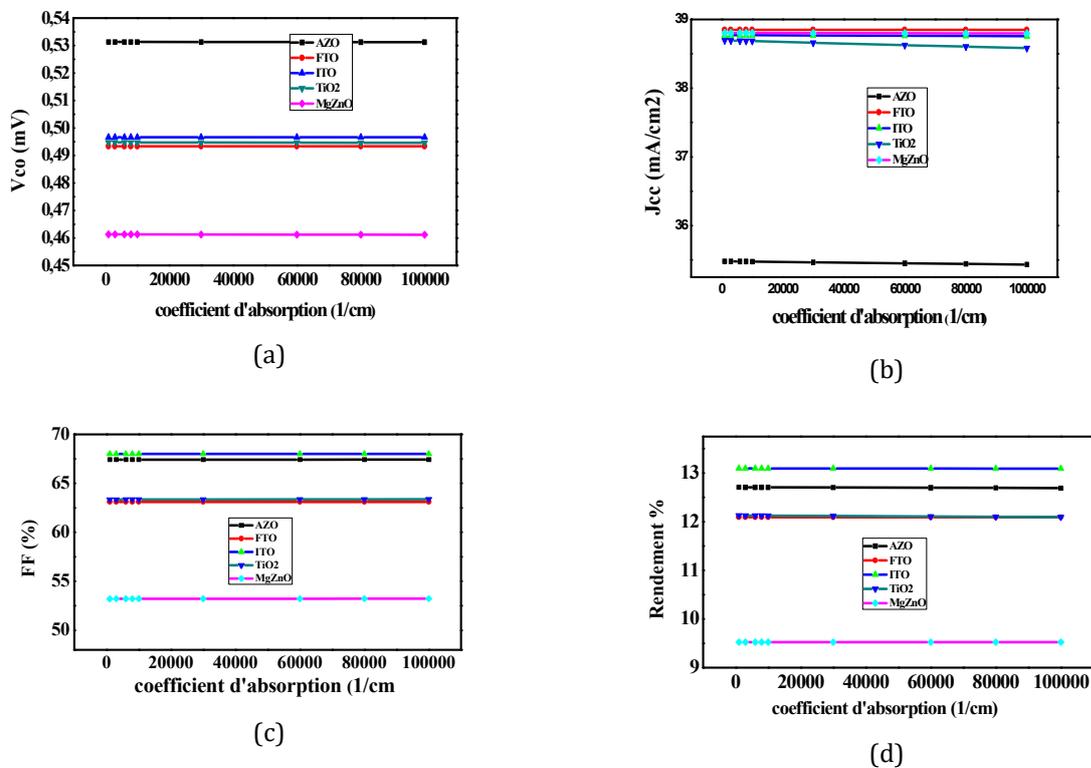


Figure III.4: Influence du coefficient d'absorption sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η

III.5 Effet de l'épaisseur de la couche intrinsèque et la couche TCO

Dans cette partie, on va étudier l'effet de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et couche TCO sur les performances de la cellule solaire CZTSSe. L'étude des graphes de contours fournit une méthode simple d'optimisation l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et la couche TCO. La simulation a été réalisée en utilisant les conditions suivantes : l'épaisseur des deux couches varie entre 1 nm et 100 nm.

III.5.1 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et la couche AZO

La figure III.5 montre les tracés de contour des paramètres externes de la cellule solaire pour différentes valeurs de la couche intrinsèque (i-ZnO) et la couche AZO. Dans chaque carte, les conditions du profil d_{i-ZnO} / d_{AZO} présentant la valeur la plus élevée sont indiquées par « X » : cette valeur est également indiquée sur la figure III.5.

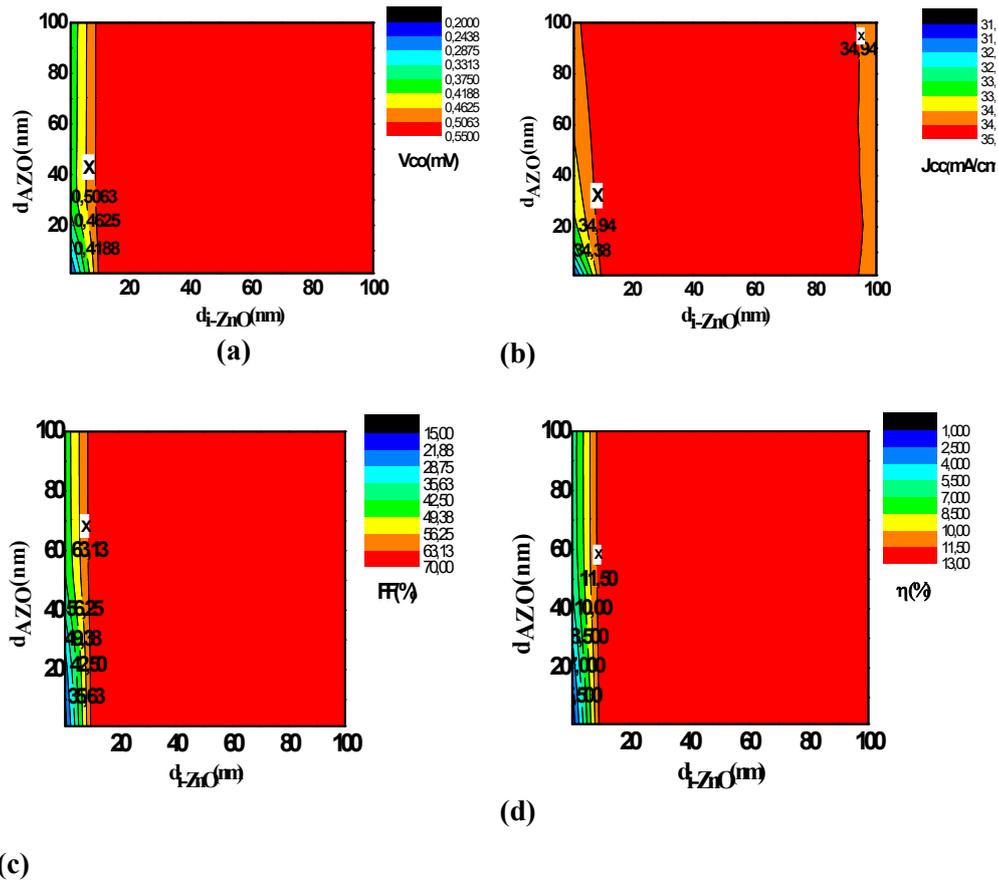


Figure III.5 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche AZO sur les paramètres externes : (a) V_{oc} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

Dans la zone de faible épaisseur de la couche de TCO ($d_{AZO} < 10$ nm), nous remarquons que les paramètres externes de la cellule solaire CZTSSe augmentent lorsque l'épaisseur de la couche intrinsèque allant de 1 nm jusqu'à 100 nm. La tension du circuit ouvert varie de 0.2375V à 0.3922 V, la densité du courant de court-circuit augmente de 5 mA/cm² et le rendement augmente de 5 %. De plus, l'augmentation de l'épaisseur de la couche du TCO entre 1 et 10 nm entraîne une augmentation des paramètres externes et au-delà de 10 nm les paramètres externes diminuent légèrement mais ils sont constants avec l'augmentation de la

Chapitre III : Résultat et discussion

couche intrinsèque.

Le maximum de rendement 12.69 s'obtient avec une épaisseur du AZO autour de 10 nm et une épaisseur de ZnO autour de 20 nm. L'augmentation du rendement photovoltaïque dans l'hétérojonction est due à la transmission de la lumière et l'augmentation des concentrations des porteurs pour des couches épaisses [2]. L'augmentation de l'épaisseur provoque une augmentation de la diffusion, la réflexion et aussi de l'absorption optique sur la surface de la couche mince.

III.5.2 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche FTO

La figure III.6 montre les tracés de contour des paramètres externes de la cellule solaire pour différentes valeurs de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche FTO. Dans chaque carte, les conditions du profil d_{i-ZnO} / d_{FTO} présentant la valeur la plus élevée sont indiquées par « X » : cette valeur est également indiquée sur la figure III.6.

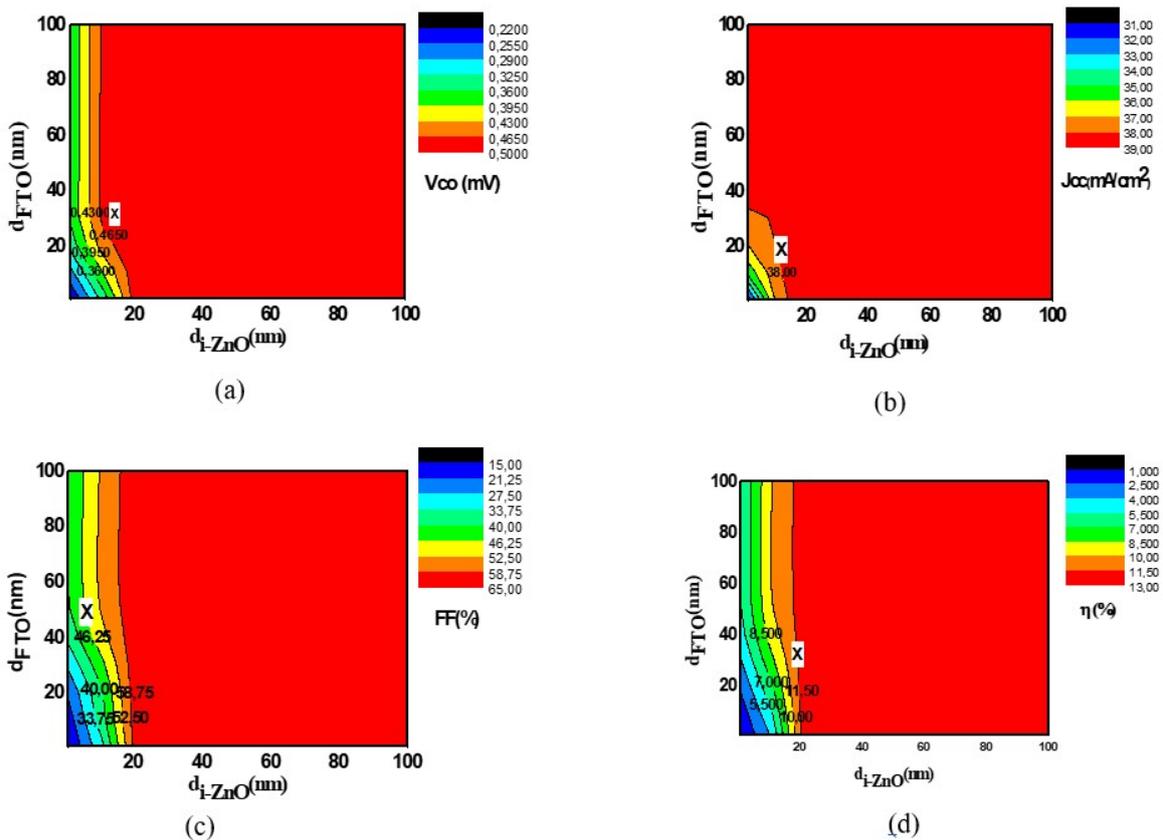


Figure III.6 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche FTO sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

Dans la zone de faible épaisseur de la couche de FTO ($d_{FTO} < 10$ nm), nous remarquons que les paramètres externes de la cellule solaire CZTSSe augmentent lorsque l'épaisseur de la

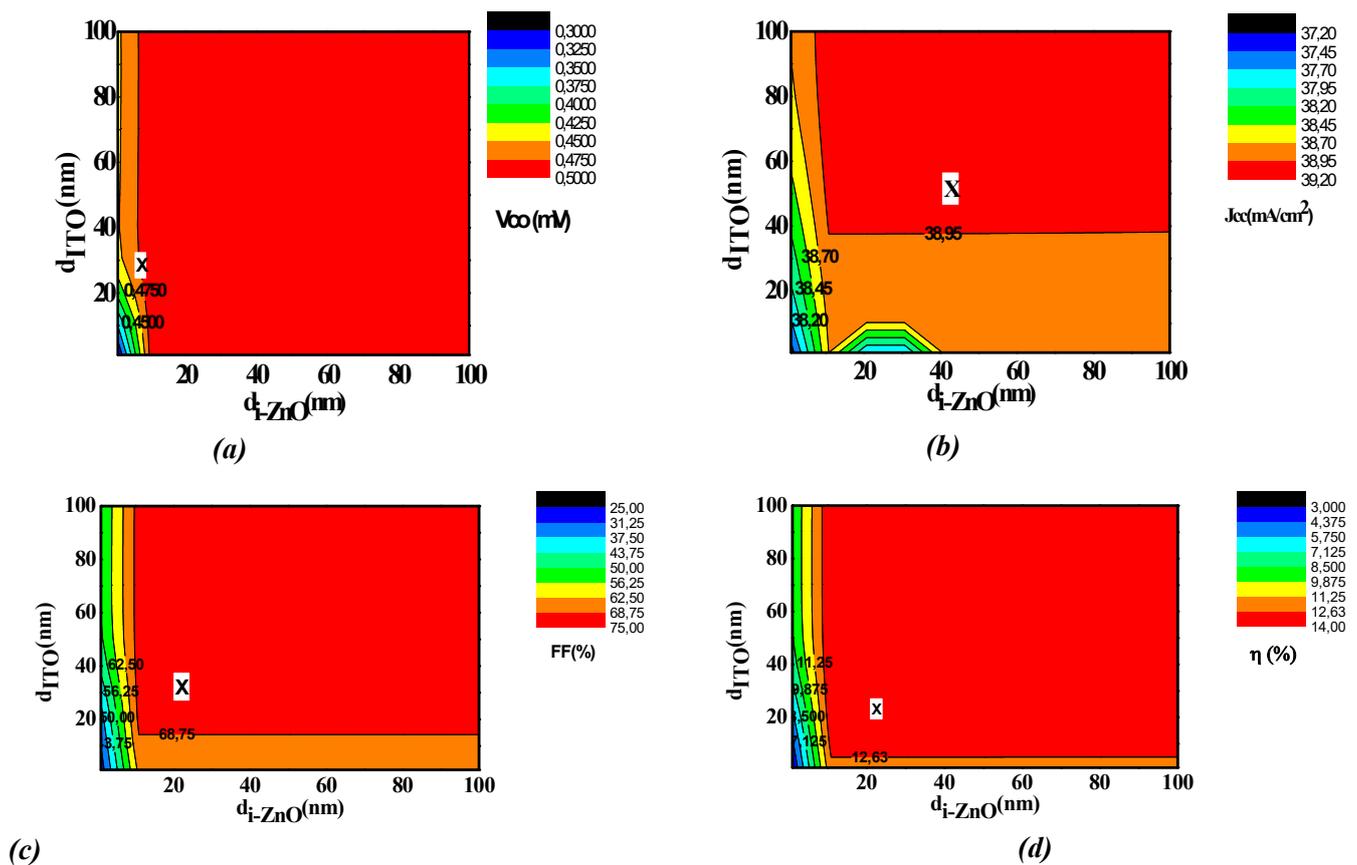
Chapitre III : Résultat et discussion

i-ZnO allant de 1 nm jusqu'à 100 nm. La tension du circuit ouvert varie de 0.2209V à 0.3616 V, la densité du courant de court-circuit augmente de 5 mA/cm² et le rendement augmente de 4 %. De plus, l'augmentation de l'épaisseur de la couche FTO entre 1 et 50 nm entraîne une augmentation des paramètres externes et au-delà de 50 nm les paramètres diminuent légèrement par contre ils augmentent lorsque l'épaisseur de la couche i-ZnO augmente.

Le maximum de rendement 12.16 s'obtient avec une épaisseur de FTO autour de 50 nm et une épaisseur de i-ZnO autour de 60 nm.

III.5.3 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche ITO

La figure III.7 montre les tracés de contour des paramètres externes de la cellule solaire pour différentes valeurs de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche ITO. Dans chaque carte, les conditions du profil d_{i-ZnO} / d_{ITO} présentant la valeur la plus élevée sont indiquées par « X » : cette valeur est également indiquée sur la figure III.7.



Dans la zone de faible épaisseur de la couche de i-ZnO ($i-ZnO < 10$ nm), nous

Chapitre III : Résultat et discussion

Figure III.7 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche ITO sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

Remarquons que les paramètres externes de la cellule solaire CZTSSe semblent constant lorsque l'épaisseur de ITO allant de 1 nm jusqu'à 100 nm. De plus, l'augmentation de l'épaisseur de la couche i-ZnO entraîne une augmentation des paramètres externes. Le rendement augmente de 12.32 % à 13.83 %. Le maximum de rendement 13.83 % s'obtient avec une épaisseur de ITO autour de 10 nm et une épaisseur de i-ZnO autour de 80 nm.

III.5.4 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche TiO_2

La figure III.8 montre les tracés de contour des paramètres externes de la cellule solaire pour différentes valeurs de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche AZO. Dans chaque carte, les conditions du profil d_{i-ZnO} / d_{TiO_2} présentant la valeur la plus élevée sont indiquées par « X » : cette valeur est également indiquée sur la figure III.8

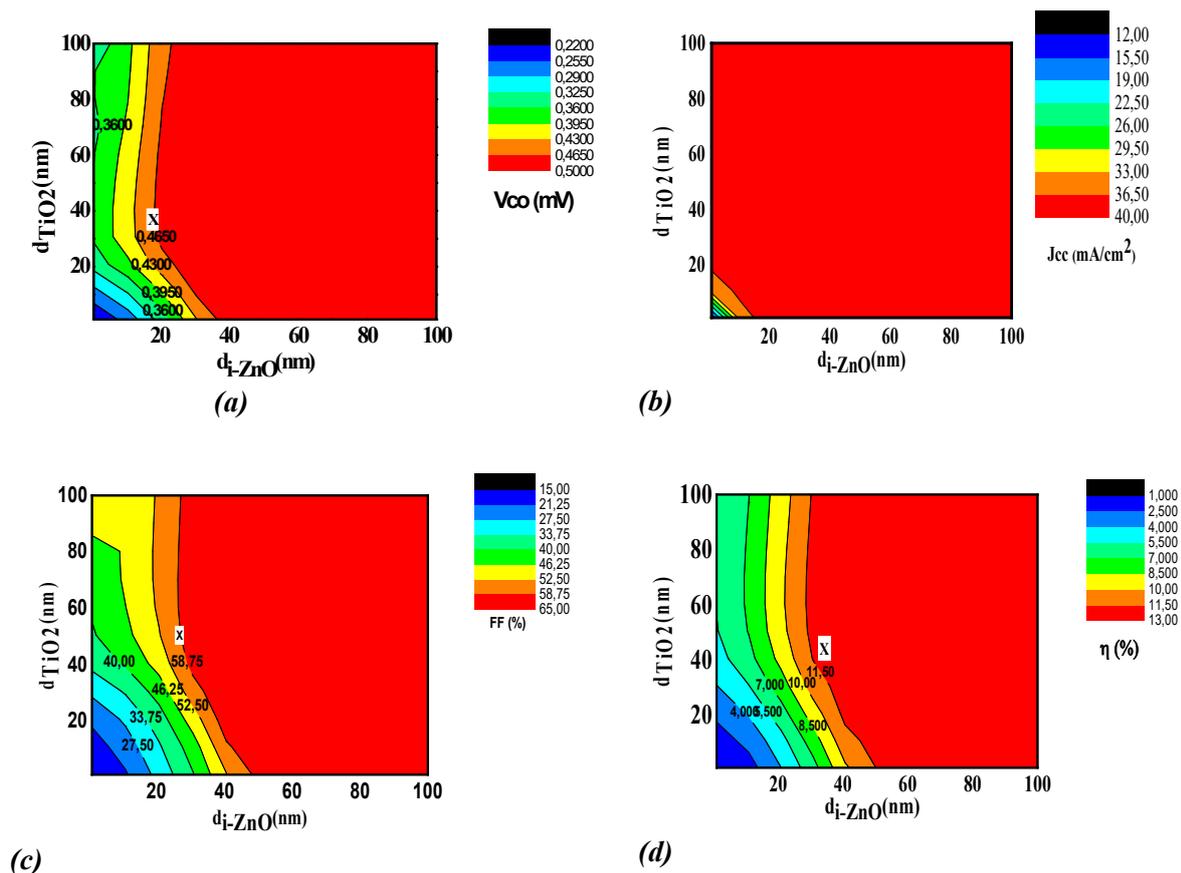


Figure III.8 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche TiO_2 sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

Nous remarquons que les paramètres externes de la cellule solaire CZTSSe

Chapitre III : Résultat et discussion

augmentent lorsque l'épaisseur de TiO_2 allant de 1 nm jusqu'à 100 nm. L'augmentation de l'épaisseur de la couche intrinsèque entraîne une augmentation des paramètres extrêmes et au-delà d'une couche de 50 nm les paramètres diminuent légèrement.

Le maximum de rendement 12.46 % s'obtient avec une épaisseur de TiO_2 autour de 50 nm et une épaisseur de i-ZnO autour de 50 nm.

III.5.5 Effet de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche MgZnO

La figure III.9 montre les tracés de contour des paramètres externes de la cellule solaire pour différentes valeurs de la couche intrinsèque (i-ZnO) et la couche MgZnO. Dans chaque carte, les conditions du profil $d_{i\text{-ZnO}} / d_{\text{MgZnO}}$ présentant la valeur la plus élevée sont indiquées par « X » : cette valeur est également indiquée sur la figure III.9.

Nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur de la couche MgZnO et de la couche i-ZnO allant de 1 nm jusqu'à 20 nm entraîne une augmentation des paramètres externes et semble constants au-delà de 20 nm.

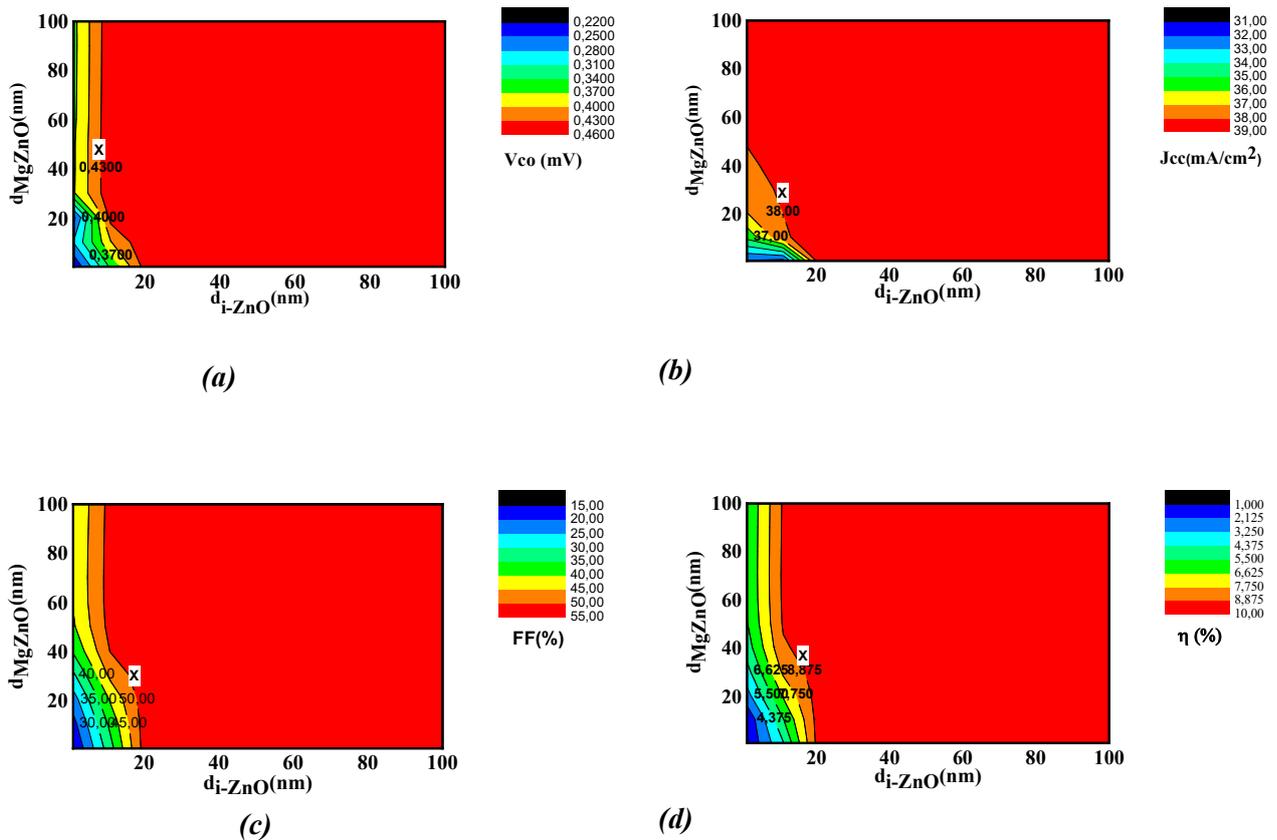


Figure III. 9 : Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (i-ZnO) et de la couche MgZnO sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

Chapitre III : Résultat et discussion

Le maximum de rendement 9.5 % s'obtient avec une épaisseur de TiO_2 et de $i\text{-ZnO}$ autour de 20 nm.

III.6 Effet du dopage de la couche fenêtre (TCOs)

Nous avons simulé les paramètres de la cellule solaire pour différentes valeurs de la concentration de dopage de TCOs (AZO, FTO, MgZnO, ITO et TiO_2), allant de 10^{16} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} . L'influence du dopage N_{TCOs} de la couche TCOs sur les paramètres externes de la cellule solaire CZTSSe est illustrée sur la figure III.10 (a-d). L'augmentation de la concentration de dopage N_d entraîne une augmentation des paramètres externes.

Le meilleur rendement 13.64% est obtenu avec l'ITO pour une concentration du dopage égale à 10^{21} cm^{-3} .

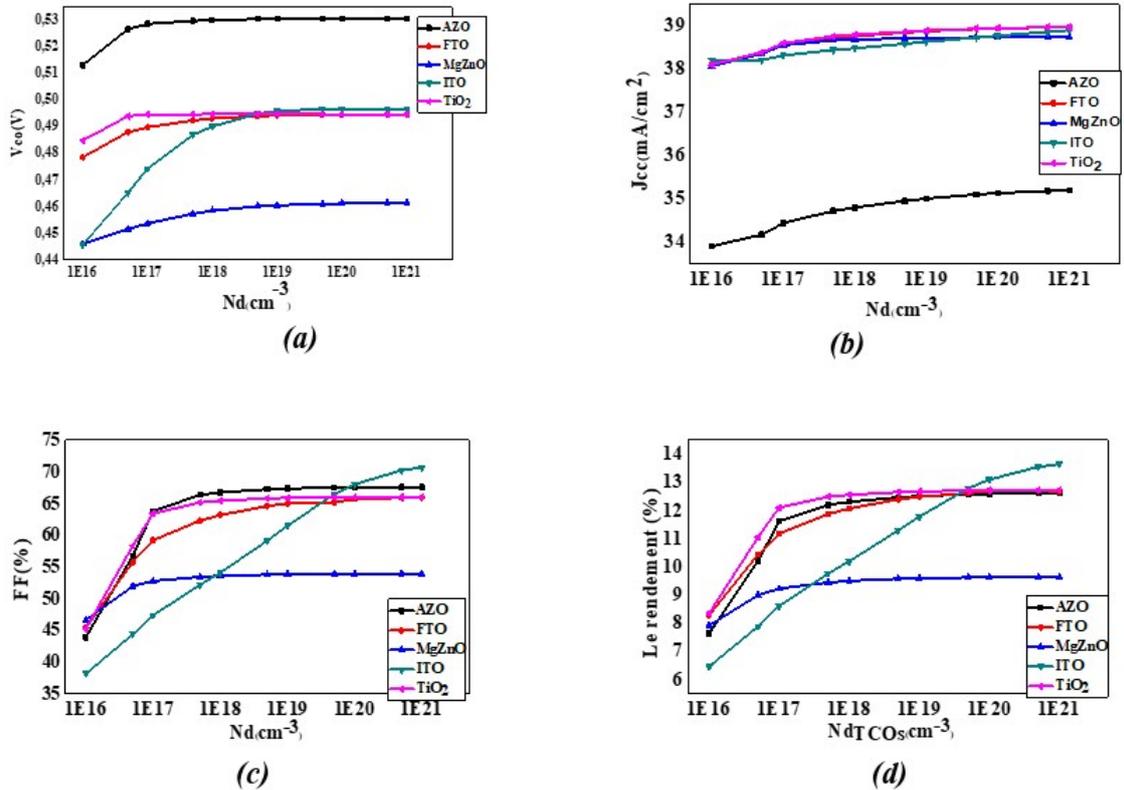


Figure III. 10: Influence du dopage N_{TCOs} de la couche TCOs sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

III.7 Effet de la résistance en série

Nous avons fait vérifier l'effet de la résistance série dans la cellule solaire CZTSSe. Afin d'obtenir des cellules solaires à un rendement élevé, il est souhaitable d'obtenir une faible

Chapitre III : Résultat et discussion

résistance série (R_s). La tension de seuil et le courant de court-circuit sont encore réduits lorsque la résistance série augmente, ce qui affecte encore le rendement et le facteur de forme du dispositif [15]. Même si l'on suppose que R_s est nul. Les cellules solaires à base de polycristalline ont une résistance série élevée, et typiquement avec des valeurs de $R_s = 4.25 \Omega \text{cm}^2$ [8,28]. Ainsi, dans cette étude, les valeurs de résistances série ont été systématiquement variées ($R_s = 0.5-5 \Omega \text{cm}^2$) pour voir visiblement l'effet de la variation de rendement.

On constate qu'il y a une perte du rendement lorsque la valeur de la résistance augmente. Il est à noter que, pour atteindre des facteurs de forme élevés, il est nécessaire de diminuer R_s à presque à zéro.

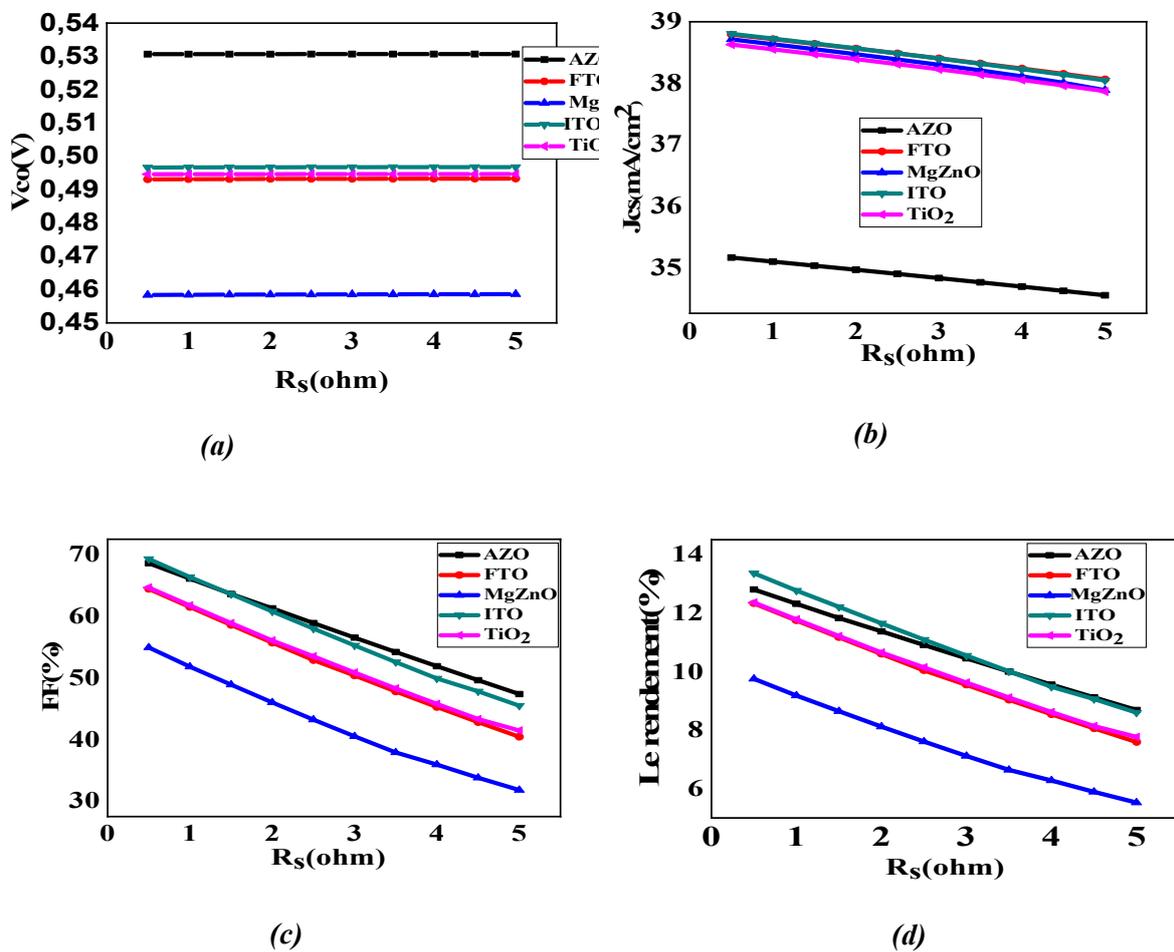


Figure III. 11 :Influence de la résistance série R_s sur les paramètres externes :(a) V_{co} , (b) J_{cs} , (c) FF et (d) η

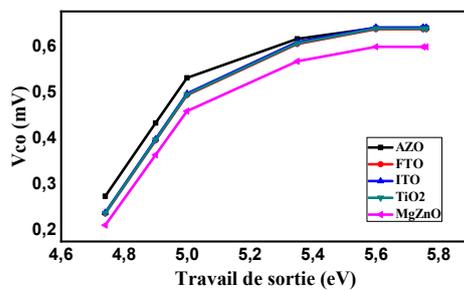
III.8 L'effet du contact arrière sur les paramètres externes

Chapitre III : Résultat et discussion

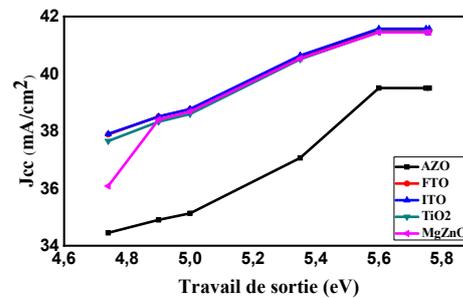
Pour voir l'influence du contact arrière sur les paramètres photovoltaïques V_{co} , J_{cc} , FF et η de la cellule solaire étudiée, nous allons varier le métal du contact arrière (tableau III.2) et en refit la simulation pour chaque TCO. Pour faire cette étude dans le logiciel SCAPS, nous allons varier le travail de sortie du contact arrière dans l'intervalle de (4.74-5.76) eV et en fixant celui du contact avant (5.1 eV). Nous utilisons les paramètres de la structure optimale obtenus par notre simulation. L'effet du travail de sortie du contact arrière sur les performances de la cellule solaire CZTS se est illustré dans la figure (III. 12).

Métaux	eV
Ag	4.74
Zn	4.9
Mo	5
Ni	5.35
Pd	5.6
Re	5.75
Ir	5.76

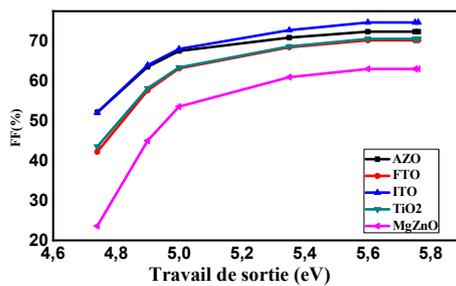
Tableau III.2 : Différents éléments du contact arrière



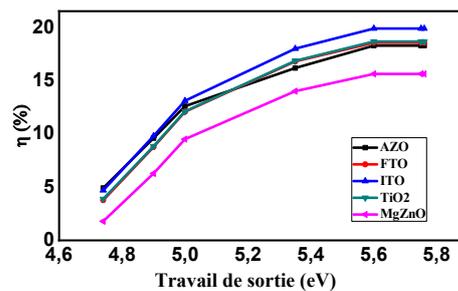
(a)



(b)



(c)



(d)

Chapitre III : Résultat et discussion

Figure III. 12: l'effet du travail de sortie de contacte arrière sur les paramètres externe :(a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

La figure (III. 12) montre que tous les paramètres externes de la cellule CZTSSe (V_{co} , J_{cc} , FF, η) augmentent quand le travail de sortie du contact arrière augmente de 4.74 eV à 5.6 eV. Lorsque le travail de sortie varie entre 4.7 et 5.6 eV, le rendement augmente de 4.90 % à 18.27 % (AZO)%, FTO de 8.75% à 18.53%, ITO de 4.69% à 19.87%, TiO_2 de 3.88 % à 18.66 %, MgZnO de 1.79 % à 15.61. Le meilleur rendement (19.87%) est obtenu par le métal Pd (Pladium) avec la couche TCO soit le ITO. Le contact arrière a donc un effet sur les performances photovoltaïques de la cellule solaire.

III.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des paramètres physiques et géométriques de la couche fenêtre sur les performances de la cellule solaire en couche mince à base CZTSSe. La simulation a été effectuée par logiciel scaps-1D. A travers la caractéristique (J-V) de la cellule nous avons obtenu les différentes caractéristiques photovoltaïques de la cellule solaire à savoir V_{co} , la tension de circuit ouvert, J_{cc} , le courant de court-circuit, FF, facteur de forme et η , le rendement. Les paramètres qui ont subi à l'opération sont l'épaisseur, le dopage, le coefficient d'absorption et le contacte arrière

CONCLUSIONGENER

ALE

Conclusion Générale

Le CZTSSe est apparu comme un matériau solaire de nouvelle génération avec un excellent candidat ayant de meilleures performances que les composés étudiés précédemment. Ce matériau est un matériau non toxique disponible sur terre qui présente un bandage acceptable pour montrer des performances éminentes dans le domaine des cellules solaires.

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

Nous avons étudié la sensibilité des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire aux grandeurs (épaisseur, dopage, coefficient d'absorption) de couche fenêtre avec d'effets TCOs et aussi la sensibilisation au travail de sortie du contact arrière.

Les résultats obtenus ont montré que :

- L'augmentation de l'épaisseur de la couche $i\text{-ZnO}$ entraîne une augmentation des paramètres externes. Le rendement augmente de 12.32 % à 13.83. Le maximum de rendement 13.83 % s'obtient avec une épaisseur d'ITO autour de 10 nm et une épaisseur d' $i\text{-ZnO}$ autour de 80 nm.
- L'augmentation de la concentration du dopage Nd entraîne une augmentation des paramètres externes. Le meilleur rendement est obtenu avec l'ITO pour une concentration du dopage 10^{21} cm^{-3}
- Pour améliorer les performances de la cellule la couche ZnO de type n doit être fortement dopée et sa valeur optimale est à l'ordre de 10^{20} cm^{-3} .
- Le contact arrière a des effets sur les performances photovoltaïques de la cellule solaire. Le meilleur rendement obtenu par le métal Pd (Palladium) avec la couche TCO soit l'ITO
- Aussi il y a une perte de rendement lorsque la valeur de résistance augmente. Il est à noter que, pour atteindre des facteurs de forme élevés, il est nécessaire de diminuer R_s à presque à zéro.

La présente étude révèle également que l'ITO est un meilleur choix pour la fabrication de la couche fenêtre dans les cellules solaires CZTSe.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Massinissa khelil. Étude comparative de deux stratégies de commande MPPT destinées à la production d'énergie photovoltaïque. 2020
- [2] FILLON Raphaël, «Étude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe », Thèse de doctorat, université de GRENOBLE, 2016.
- [3] HANANOU Fatiha, ROUABAH AICHA «Modélisation et simulation d'un système photovoltaïque », Mémoire MASTER, université KasdiMerbah Ouargla, 2014
- [4] BEN ABDERRAZAK Ghania, «Étude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS », Mémoire de MASTER, Université Med Khider Biskra, 2014
- [5] KROUR Safia, «optimisation des paramètres d'une cellule photovoltaïque par les algorithmes génétiques », Mémoire de Magister, université de FARHAT ABBES STIF1, 2014.
- [6] GRAVIS David, « Synthèse de Cu_2ZnS_4 par pulvérisation magnétron réactive : de la caractérisation du plasma à la conception de cellules solaires » Mémoire de master, université de MONS, 2015
- [7] BENSACI Wafa, «Modélisation et simulation d'un système photovoltaïque adapté par une commande MPPT », Mémoire Master, Université KasdiMerbah–Ouargla, 2012.
- [8] Vincent FONCROSE, Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par impression d'encres, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2015.
- [9] H. Katagiri, « $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 480, p. 426, 2005.
- [10] ScienceDaily. New world record efficiency for thin film silicon solar cells. <http://www.sciencedaily.com/releases/2013/02/130212111935.htm>, 2013.
- [11] Pv Magazine. First Solar raises bar for CdTe with 21.5% efficiency record. <http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-raises-bar-for-cdte-with-215-efficiency-record100018069/>, 2015.
- [12] Pv Magazine. ZSW sets 21.7% thin film efficiency record. <http://www.pvmagazine.com/news/details/beitrag/zsw-sets-217-thin-film-efficiency-record100016505/>, 2015.
- [13] Susan Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6) :1482–1488, 2011.
- [14] LeoChoubrac Jonathan J. S. Scragg. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Applied Physics Letters*, 104 :041911, 2014.
- [15] Aron Walsh, Shiyu Chen, Su-Huai Wei, and Xin-Gao Gong. Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Advanced Energy Materials*, 2(4) :400–409, 2012.

- [16] L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, Y. Moelo, and S. Jobic. Structure flexibility of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber in low-cost photovoltaic cells : from the stoichiometric to the copper-poor compounds. *Inorganic Chemistry*, 51(6) :3346–3348, 2012.
- [17] Akihiro Nagoya, Ryoji Asahi, Roman Wahl, and Georg Kresse. Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *Physical Review B*, 81(11):113202, 2010.
- [18] Shiyu Chen, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Physics Letters*, 96(2) :021902, 2010
- [19] S. Delbos. Kesterite thin films for photovoltaics: a review. *EPJ Photovoltaics*, 3:35004, 2012.
- [20] Shiyu Chen, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$. (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters*, 94(4) :041903, 2009.
- [21] Shiyu Chen, Aron Walsh, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, Lin Sun, Ping-Xiong Yang, Jun-Hao Chu, and Su-Huai Wei. Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ alloys for thin film solar cells. *Physical Review B*, 83(12), 2011.
- [22] C. P. Chan, H. Lam, and C. Surya. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2) :207–211, 2010.
- [23] Hsin-Sheng Duan, Wenbing Yang, Brion Bob, Chia-Jung Hsu, Bao Lei, and Yang Yang. The role of sulfur in solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$, and its effect on defect properties. *Advanced Functional Materials*, 23(11) :1466–1471, 2013.
- [24] Jonathan J. Scragg, Phillip J. Dale, Diego Colombara, and Laurence M. Peter. Thermodynamic aspects of the synthesis of thin-film materials for solar cells. *ChemPhysChem*, 13(12) :3035–3046, 2012.
- [25] Jonathan J. Scragg, Tove Ericson, Tomas Kubart, Marika Edoff, and Charlotte Platzer-Bjorkman. Chemical Insights into the Instability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films during Annealing. *Chemistry of Materials*, 23(20) :4625–4633, 2011.
- [26] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, « Solar Energy Materials & Solar Cells», article Vol 49 pp. 407-414(1997),
- [27] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H. W. Schock, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (1997), pp.1242–1245.
- [28] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, L. M. Peter, Prog. Photovolt.: Res.Appl.17(2009), pp. 315–319.
- [29] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, A.G. Schrott, *Advanced Materials*, 20 (2008), pp. 3657-3662.

- [30] Q. Guo, G.M. Ford, H.W. Hillhouse, R. Agrawal, Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2011, pp. 003522–003526.
- [31] T. Todorov, O. Gunawan, S.J. Chey, T.G. De Monsabert, A. Prabhakar, D.B. Mitzi, Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7378-7381
- [32] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101 (2012), pp. 154-159
- [33] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, *Adv. Mater.*
- [34] Giovanni Altamura Développement de cellules solaires à base de films minces CZTSSe Thèse de docteur de l'université de Grenoble, 2014.
- [35] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, et S. H. Wei, « Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds », *Physical Review B*, vol. 79, p. 5211, 2009.
- [36] S. R. Hall, J. T. Szymanski, et J. M. Stewart, « Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$, and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe, Zn})\text{SnS}_4$ structurally similar but distinct minerals », *Canadian Mineralogist*, vol. 16, p. 131, 1978.
- [37] L. O. Brockway, « The crystal structure of stannite, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ », *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 89, p. 434, 1934.
- [38] P. Bonazzi, L. Bindi, G. P. Bernardini, et S. Menchetti, « A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite-kesterite series, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ »,
- [39] Shiyu Chen, Aron Walsh, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, Lin Sun, Ping-Xiong Yang, Jun-Hao Chu, and Su-Huai Wei. Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$ alloys for thin film solar cells. *Physical Review B*, 83(12), 2011.
- [40] Hsin-Sheng Duan, Wenbing Yang, Brion Bob, Chia-Jung Hsu, Bao Lei, and Yang Yang. The role of sulfur in solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$ and its effect on defect properties. *Advanced Functional Materials*, 23(11) :1466–1471, 2013.
- [41] K. Biswas, S. Lany, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), pp. 201902
- [42] www.Scaps.com
- [43] M'rabtikawther, Etude des performances d'une cellule solaire encoucheminceàbasede $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, USDB1 2020
- [44] Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency Wei Wang et al. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1301465

[45] Numerical Modelling of Kesterite CZTS Solar Cells for Different Transparent Conductive Oxide (TCOs) With SnS as Potential BSF Layer

Auteur : A. R. Zaki et al. IEEE. 2018

[46] Modeling of CZTSSe solar photovoltaic cell for window layer optimization

Sadanand, DK Dwivedi ,Optik 222 (2020) 165407.