



Université Saâd Dahlab, Blida-1
Faculté de Technologie
Département de l'Electronique
Option μ Electronique

Par le binôme :
Guers Fairouz
Cheriet Youcef Elseddik

Pour l'obtention du diplôme :
MASTER en Électronique
Option : microélectronique

Thème :

**« Effet de la couche tampon sur les performances de la cellule
solaire en couche mince à base de CZTSSe »**

Promoteur : Dr. Asma Bedia

Septembre 2021

Remerciement

Je remercie Allah tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce mémoire.

Je tiens à exprimer mon encadreur Dr A. Bedia enseignante à l'université de Blida 01 pour sa patience et ces précieux conseils.

Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Je dédie ce travail en signe de respect
A mes très chers parents qui ont tout sacrifié
pour moi, Grâce à vous que je suis là, et pour le
soutien,*

l'amour, la patience, l'écoute, et la bonne humeur

*A mon marié MELWAN ALI a été toujours le pour
me donner les conseils et pour m'encourager le long
de Ces années avec tout son amour*

*À mes sœurs Lamya - Ahlam, et mes frères Fateh
et Yacine.*

Fairouz



Dédicace

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes cotes pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection

A mon chère frère Chamsou et mes sœurs Dounia et Chaima puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage, et réussit ;

Et je dédie aussi cet évènement marquant de ma vie à la mémoire de mon grand-père disparu trop tôt. J'espère que du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'un fils qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

Youcef Elseddik

Sommaire

<i>Remerciement</i>	
<i>Dédicace</i>	
<i>Sommaire</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Résumé</i>	
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre I :

Généralité sur les cellules solaires photovoltaïques

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

I.3.4.1 Recombinaison en volume :	11
• Recombinaison Shockley Read Hall (SRH) :	11
• Recombinaison Auger:	12
• Recombinaison radiative	13
I.3.4.2 Recombinaison en surface	14
I.3.5 Cellules solaire en couche mince	14
I.3.5.1 Technique de dépôt des couches minces :	15
I.4 Conclusion	15

Chapitre II Celleule solaire à base de CZTSSe

II.1 Introduction	18
II.2 Généralité	18
II.3 Propriétés de CZTSSe	19
II.3.1 Structure cristalline	20
II.3.2 Energie Bande de CZTSSe	21
II.3.3 Dopage et défaut de CZTSSe	22
II.4 Composants d'une cellule solaire à base de CZT(S, Se)	22
II.4.1 Substrat	23
II.4.2 Contact arrière	23
II.4.3 Couche absorbante	23
II.4.4 Couche tampon	24
II.4.5 Couche d'oxyde transparent conducteur (TCO)	24
II.4.6 Grilles métalliques	24
II.4.7 Propriétés de la cellule solaire à base de CZT(S, Se)	25
II.5 Performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe	26
II.6 Conclusion	26

Chapitre III Simulation de la cellule solaire CZTSSe

III.1 Introduction	29
III.2. Utilisation et étapes de la simulation	30

<i>III.2.1 Notions de base</i>	30
<i>III.2.2 Lancer SCAPS</i>	31
<i>III.2.3 Définir le problème</i>	32
<i>III.2.4 Définir le point de fonctionnement</i>	33
<i>III.2.5 Sélection des caractéristiques à simuler</i>	33
<i>III.2.6 Lancer le calcul</i>	33
<i>III.2.7 Afficher les courbes simulées</i>	34
<i>III. 3. Présentation de la structure de la cellule solaire CZTSSe</i>	34
<i>III.4 Paramètres de simulation de la cellule solaire CZTSSe</i>	35
<i>III.4.1 Paramètres du dispositif</i>	35
<i>III.4.2. Paramètres des couches</i>	36
<i>III.4.3 Défauts</i>	36
<i>III.5. Performance de la cellule solaire CZTSSe avec différentes couche tompan</i>	37
<i>III.6 Effet de la couche CZTSSe sur les performances de la cellule solaire</i>	38
<i>III.6.1 Effet de l'épaisseur de la couche en CZTSSe</i>	38
<i>III.6.2 Effet du dopage de la couche en CZTSSe</i>	40
<i>III.7 Effet de la couche Cds sur les performances de la cellule solaire</i>	41
<i>III.7.1 Effet de l'épaisseur de la couche en CdS</i>	41
<i>III.7.2. Effet du dopage de la couche en CdS</i>	43
<i>III.8 Effet de la couche en n-ZnO sur les performances de la cellule solaire</i>	45
<i>III.8.1 Effet de l'épaisseur de la couche en n-ZnO</i>	45
<i>III.8.2 Effet u dopage de la couche en n-ZnO</i>	46
<i>III. 9. Conclusion</i>	48
<i>Conclusion général</i>	49

Liste des figures

Chapitre I Généralité sur les cellules solaires photovoltaïques

Figure I.1 Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique	4
Figure I.2 Schéma descriptif de l'incidence solaire sur terre	5
Figure I.3 Représentation du spectre solaire.....	5
Figure I.4 Représentation du principe d'effet photovoltaïque	7
Figure I.5 Représentation du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	8
Figure I.6 Caractéristique $I=f(V)$ et $P=f(V)$ d'une cellule photovoltaïque.....	8
Figure I.7 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.....	10
Figure I.8 Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison SRH	12
Figure I.9 Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison Auger.....	13
Figure I.10 Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison Radiative.....	13
Figure I.11 Techniques de dépôt des couches minces.....	15

Chapitre II Cellule solaire à base de CZTSSe

Figure II.1 Les familles de Semi-conducteurs dans le CZTSSe est issue.....	20
Figure II.2 Structure cristalline du $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$	21
Figure II.3 Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition x qui vaut pour ce schéma.....	22
Figure II.4 Structure de la cellule solaire à base de CZTSSe.....	23
Figure II.5 Hétérojonction de la couche CZTSSe et la couche Cds, A présent hétérojonction) l'équilibre, Ben polarisation.....	26

Chapitre III Simulation de la cellule solaire CZTSSe

<i>Figure III.1. : Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure III.2 La fenêtre de la définition de la cellule solaire du logiciel SCAPS</i>	<i>31</i>
<i>Figure III.3 La fenêtre des propriétés des couches de la cellule solaire</i>	<i>32</i>
<i>Figure III.4 La fenêtre des propriétés des contacts.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure III.5 : Panneau des bandes d'énergie.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure III.6 Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces en CZTSSe.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure III.7 : (a) Caractéristique J(V) et (b) La réponse spectrale de la cellule solaire à base de CZTSSe.</i>	<i>37</i>
<i>Figure III.8: Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes : (a) V_{co}, (b) J_{cc}, (c) FF et (c) η.</i>	<i>38</i>
<i>Figure III.9: Influence du dopage N_A de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes : (a) V_{co}, (b) J_{cc}, (d) FF et (d) η</i>	<i>40</i>
<i>Figure III.10: Influence de l'épaisseur de la couche en CdS sur les paramètres externes : (a) V_{co}, (b) J_{cc}, (c) FF et (d) η.</i>	<i>42</i>
<i>Figure III.11: Influence du dopage de la couche en CdS sur les paramètres externes : (a) V_{co}, (b) J_{cc}, (c) η et.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure III.12: Influence de l'épaisseur de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes : (a) V_{co}, (b) J_{cc}, (c) FF et (d) η.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure III.13: Influence du dopage de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes : (a) V_{co}, (b) J_{cc}, (c) FF et (d) η.</i>	<i>47</i>

Liste des tableaux

Chapitre II Celleule solaire à base de CZTSSe

<i>Tableau II .1.Prix et abondance des éléments des matériaux CZTS et CIGS au sein de la croûte terrestre</i>	<i>19</i>
---	-----------

Chapitre III Simulation de la cellule solaire CZTSSe

<i>Tableau III.1 : Les paramètres électriques des contacts utilisés dans la simulation ...</i>	<i>35</i>
<i>Tableau III.2. Paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation</i>	<i>36</i>
<i>Tableau III.3 Paramètres électriques de la cellule solaire à base de CZTSSe simulée et de la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport</i>	<i>37</i>
<i>Tableau III.4 . Influence de l'épaisseur de la couche CZTSSe sur les performances de la cellule photovoltaïque.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau III.5 L'influence du dopage de la couche CZTSSe sur les performances de la cellule photovoltaïque.....</i>	<i>41</i>
<i>Tableau III.6 Effet de l'épaisseur de la couche CdS sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire à base de CZTS.....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau III.7 L'influence du dopage de la couche CdS sur les performances de la cellule photovoltaïque.....</i>	<i>44</i>
<i>Tableau III.8 Effet de l'épaisseur de la couche ZnO sur les caractéristiques électriques de la cellule PV à base de CZTS.....</i>	<i>46</i>
<i>Tableau III.9 L'influence du dopage de la couche ZnO sur les performances de la cellule photovoltaïque.....</i>	<i>47</i>
<i>Tableau III.10 : Paramètres optimum ayant donné $\eta=15\%$.....</i>	<i>48</i>

Liste –des-symboles

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
<i>AM</i>	<i>Masse d'air</i>	<i>Watt. m⁻²</i>
<i>E h</i>	<i>Energie des photons</i>	<i>J J.s</i>
<i>C</i>	<i>Constante de Planck [6.626.10⁻³⁴]</i>	<i>m.s⁻¹</i>
<i>v λ</i>	<i>Vitesse du photon dans le vide [3.10⁸]</i>	<i>Hz m</i>
<i>α</i>	<i>Fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon</i>	<i>cm⁻¹ A A</i>
<i>I</i>	<i>Longueur d'onde électromagnétique associée au photon</i>	<i>mA/cm⁻²</i>
<i>I_{cc}</i>	<i>Coefficient d'absorption</i>	<i>A</i>
<i>J_{cc}</i>	<i>Courant de la cellule</i>	<i>A</i>
<i>I_{ph} I_s</i>	<i>Courant de court-circuit</i>	<i>A</i>
<i>I_{max} (I_{mpp})</i>	<i>Densité du courant de court circuit</i>	<i>V</i>
<i>V_{co}</i>	<i>Photo-courant</i>	<i>V</i>
<i>V_{max} (V_{mpp})</i>	<i>Courant de saturation</i>	<i>Watt</i>
<i>P_{inc}</i>	<i>Courant maximale</i>	<i>Watt</i>
<i>P_m</i>	<i>Tension de circuit ouvert</i>	<i>m².Kg. s⁻²K⁻¹</i>
<i>K_B q</i>	<i>Tension maximale</i>	<i>C</i>
<i>T</i>	<i>Puissance incidente</i>	<i>K</i>
<i>R_s</i>	<i>Puissance maximale</i>	<i>Ω</i>
<i>R_{sh} η</i>	<i>Constante de Boltzmann [1.38.10⁻²³]</i>	<i>Ω</i>
<i>FF</i>	<i>Charge d'électron [1.602.10⁻¹⁹]</i>	<i>%</i>
<i>RS</i>	<i>Température</i>	<i>% %</i>
<i>N_A, N_D</i>	<i>Résistance série</i>	<i>cm⁻³</i>
	<i>Résistance parallèle</i>	
<i>n, p</i>	<i>Rendement</i>	<i>cm⁻³ eV</i>
	<i>Facteur de forme</i>	
	<i>Réponse spectrale</i>	
	<i>Concentration des atomes accepteurs et des atomes donneurs respectivement</i>	
	<i>Concentration des électrons et des trous respectivement</i>	

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

Nomo-cloture

	Signification
PV	Photovoltaïque
E_g	L'énergie de bande interdite en eV
CZTS	Cuivre, Zinc, Étain, Soufre (Cu_2ZnSnS_4)
CZTSe	Cuivre, Zinc, Etain, Sélénium
CZTSSe	Cuivre, Zinc, Etain, Soufre, Sélénium ($Cu_2ZnSn(S,Se)_4$)
CdS	Sulfure de Cadmium
CIGS	Di-sélénium de galium d'indium de cuivre ($Cu(In, Ga)Se_2$)
CdTe	Tellure de Cadmium
GaAs ZnO	Arséniure de Gallium
a-Si	Oxyde de Zinc
CVD	Silicium amorphe
PVD	Chemical Vapor Deposition
ITO	Physical Vapor Deposition
TCO	Indium Tin Oxide
Mo	Transparent Conducting Oxide
Ni	Molybdénium
AM 1.5	Nickel
IBM	Spectre de la lumière solaire
SRH	International Business Machines
	Shockley-Read-Hall

Résumé

Dans le contexte global de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort donc le développement des générations des cellules photovoltaïques devient trop nécessaire. C'est pour cela on a réalisé ce travail qui est sur la simulation d'une cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe. On est intéressé dans ce travail a étudié l'effet d'épaisseur et du dopage des différentes couches constituant cette cellule solaire sur : la densité du courant de court-circuit J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{CO} , le facteur de forme FF et le rendement électrique η de la structure typique CZTSSe/CdS / Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/ ZnS /ZnSe . Le but de cette étude est d'optimiser les meilleurs paramètres.

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

Abstract:

In the global context of the use of natural resources, the use of renewable energies and in particular photovoltaic solar energy is becoming increasingly strong so the development of generations of photovoltaic cells becomes too necessary. That's why we did this work on the simulation of a thin-film solar cell based on CZTSSe. We are interested in this work has studied the effect of thickness and doping of the different layers constituting this solar cell on: the density of the short-circuit current J_{sc} , the open-circuit voltage V_{CO} , the FF form factor and the electrical efficiency η of the typical structure CZTSSe/CdS / Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/ ZnS /ZnSe . The purpose of this study is to optimize the best parameters.

Key words: Solar cell, Photovoltaic, Thin film, CZTSSe, Simulation, SCAPS

ملخص

وفي السياق العالمي لاستخدام الموارد الطبيعية ، يزداد استخدام الطاقات المتجددة ، ولا سيما الطاقة الشمسية الفولطائية ضوئية ، قوة بحيث لهذا قمنا بهذا العمل على محاكاة خلية شمسية ذات أغشية رقيقة . يصبح تطوير أجيال من الخلايا الفولطائية ضوئية أمرا ضروريا للغاية ونحن مهتمون بهذا العمل وقد درسنا تأثير سمك ومدونات الطبقات المختلفة التي تشكل هذه الخلية الشمسية على: CZTSSe مبنية على η الكفاءة الكهربائية للهيكل FF ، ومعامل الشكل VCO ، وفولتية الدائرة المفتوحة JSC كثافة تيار الدائرة القصيرة

للبنية النموذجية

CZTSSe/CdS / Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/ ZnS /ZnSe .

والغرض من هذه الدراسة هو تحقيق أفضل المعايير.

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

Introduction Générale

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

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

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

Les travaux de recherche de plus en plus nombreux sont menés sur l'étude d'autres structures et matériaux nouveaux tel que l'utilisation de Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Sélénium $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ (CZTSSe) est le remplacement le plus approprié. Les métaux composant le CZTSSe sont entre 25 et 400 fois moins chers que l'indium et le gallium. L'abondance et les prix peu élevés des métaux cuivre, zinc, étain constituant le CZTSSe en font un matériau très intéressant pour la conversion photovoltaïque. Les derniers records avec les absorbeurs CZTSSe atteignent 12.6% [2], valeurs encourageante mais encore insuffisante pour envisager un développement industriel

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

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

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

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

*Chapitre I: Généralité
sur les cellules solaire
photovoltaïque*

1.1 Introduction

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

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

1.2 Energie Solaire

L'énergie solaire est une source d'énergie qui dépend du soleil. Cette énergie permet de fabriquer de l'électricité à partir de panneaux photovoltaïques ou des centrales solaires thermiques, grâce à la lumière du soleil captée par des panneaux solaires. La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière direct ou indirecte (Figure I.1).

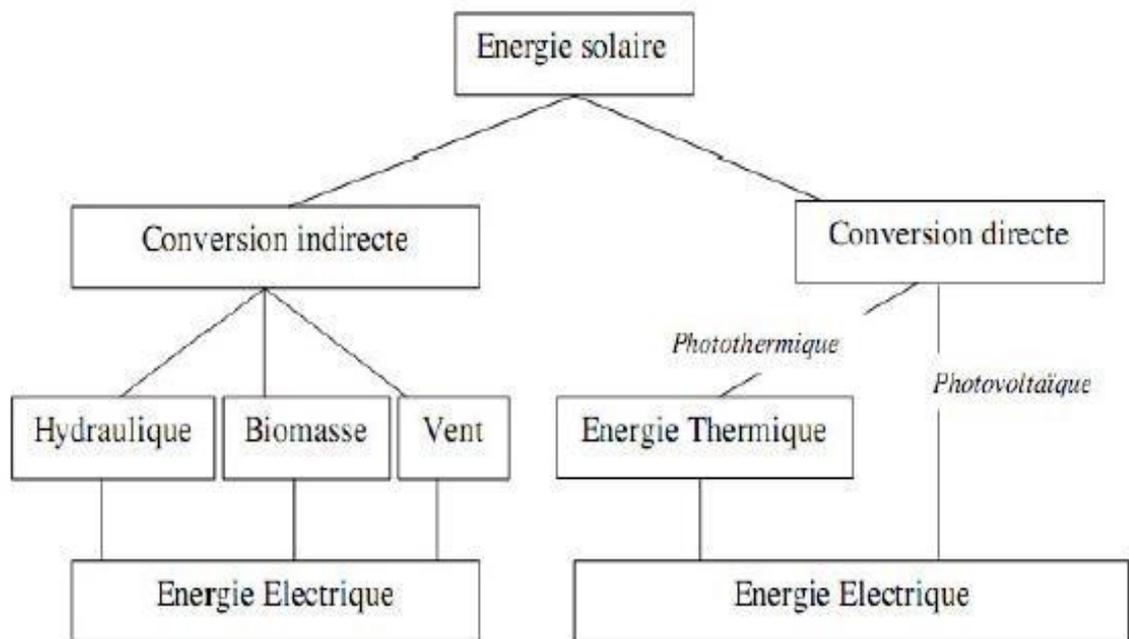


Figure I.1. Conversion de l'énergie l'énergie solaire en énergie électrique [3]

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Une moyenne de 1350 watts atteint chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre (pour une distance moyenne Terre-Soleil de 150 Millions de km),

c'est ce que l'on appelle constante solaire hors atmosphère égale à 1350W/ m²(figure I.2) [4].

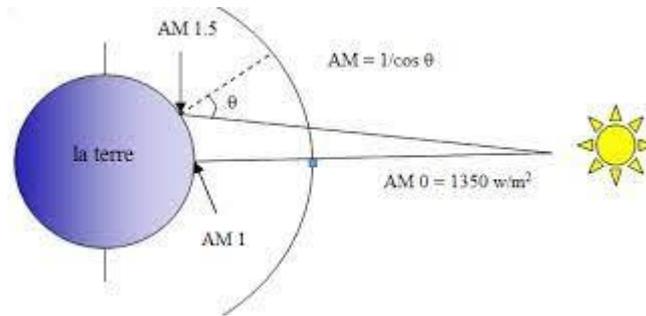


Figure I.2. Schéma descriptif de l'incidence solaire sur terre[5].

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

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

I.2.1 Spectre solaire

Le soleil émet des particules, appelées photons, en très grandes quantités. Le rayonnement solaire. Ces flux de photon qu'on appelle également radiation ou rayons, voyagent de l'espace à la vitesse de 300000 Km/S (c'est la vitesse de la lumière) et atteignent la terre à différentes longueurs d'ondes d'onde[6].

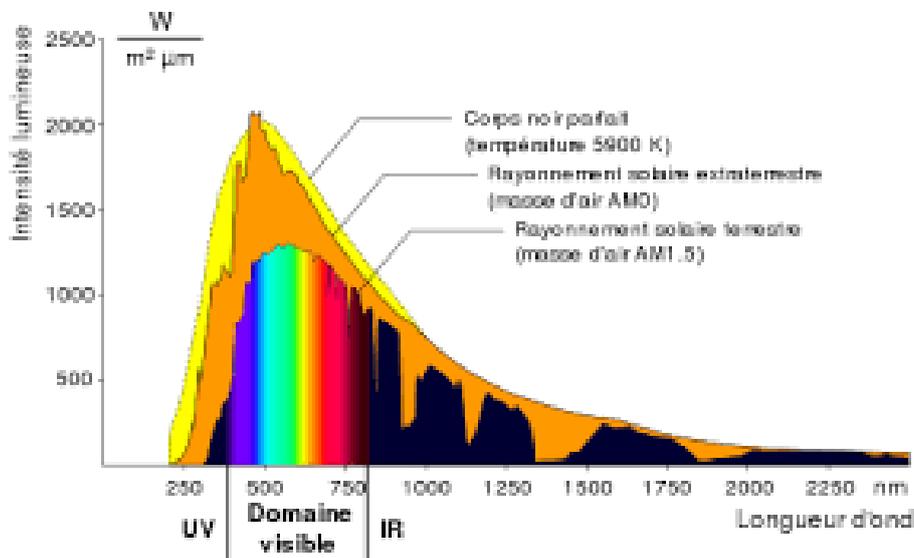


Figure I.3. Représentation du spectre solaire[7].

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

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

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

I.3 Cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque (PV) ou cellule solaire, est une photodiode à jonction PN de grande surface qui génère un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire. Les cellules photovoltaïques ont la particularité de produire un courant électrique lorsqu'elles sont exposées aux rayonnements du soleil. Elles sont constituées de semi-conducteurs à base, par exemple, de silicium, de sulfure de cadmium, ou de tellure de cadmium.

I.3.1 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semiconducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière[8].

Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement.

Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p. Une jonction (dite p-n) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou.

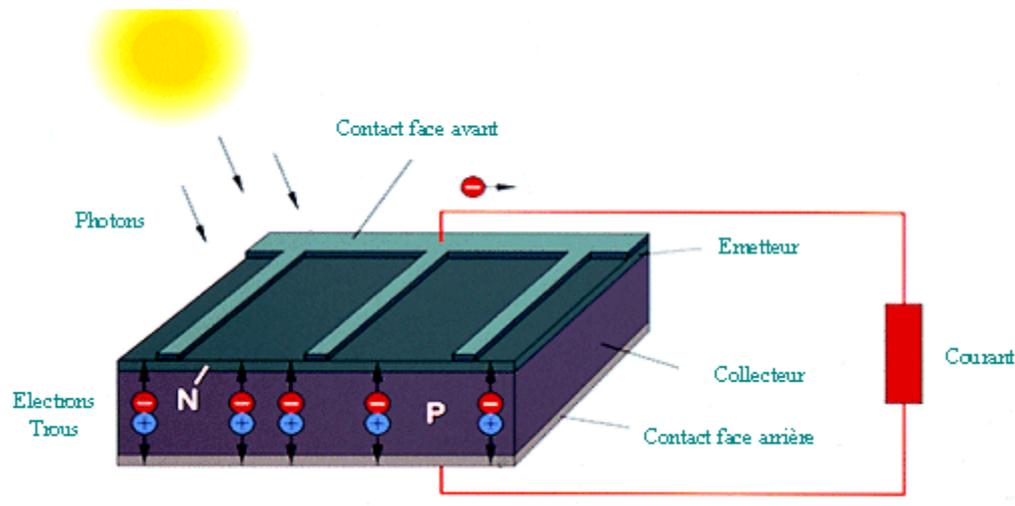


Figure I.4. Représentation du principe d'effet Photovoltaïque[9] .

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

1.3.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

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

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

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

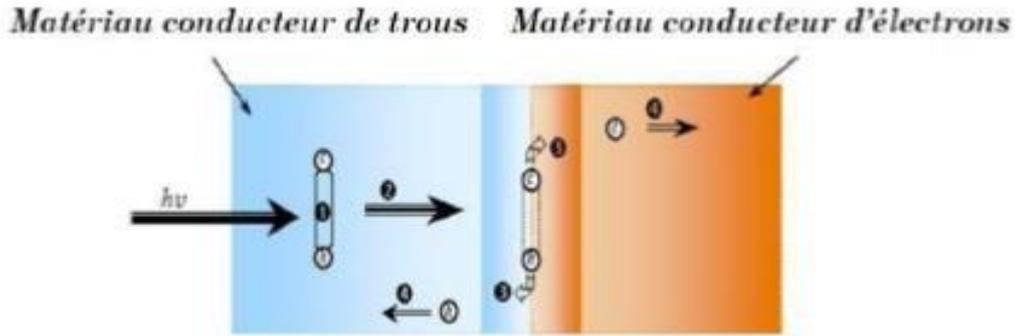


Figure I.5. Représentation du principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque[10].

I.3.3 Différentes caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

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

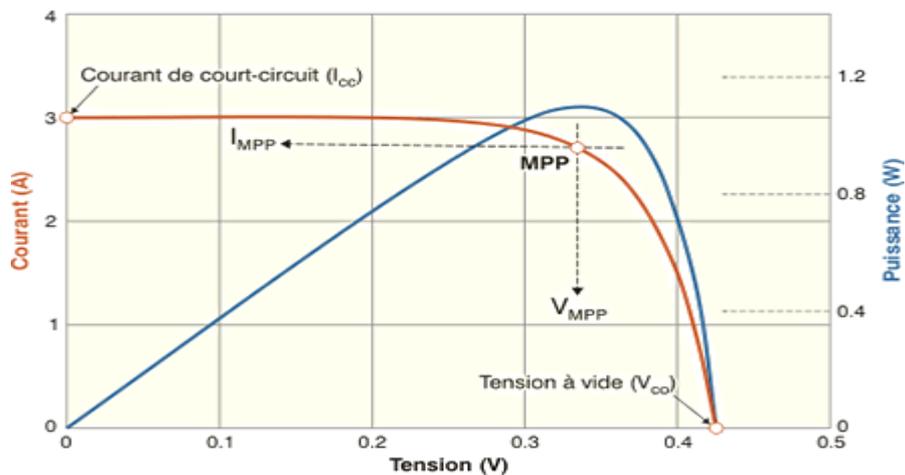


Figure I.6. Caractéristique $I=f(V)$ et $P=f(V)$ d'une cellule solaire[10].

I.3.3.1 Courant de court-circuit (I_{cc} en A)

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

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

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

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

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

1.3.3.3 Puissance maximale (P_m en Watt)

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

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

1.3.3.4 Facteur de forme (FF) [%]

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

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

1.3.3.5 Rendement de conversion η [%]

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

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

1.3.3.6 La réponse spectrale R_s

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

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

I.3.3.7 Résistance série (R_s) et résistance de court-circuit (R_{shunt})

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

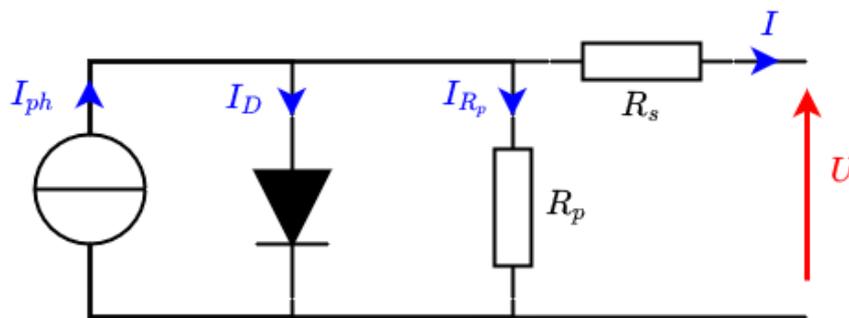


Figure I.7. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque [9].

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

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

I.3.4 Le mécanisme de la recombinaison des porteurs

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

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

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

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

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

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

Ces types de recombinaisons se manifestent selon plusieurs mécanismes :

I.3.4.1 Recombinaison en volume :

○ Recombinaison Shockley Read Hall (SRH) :

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

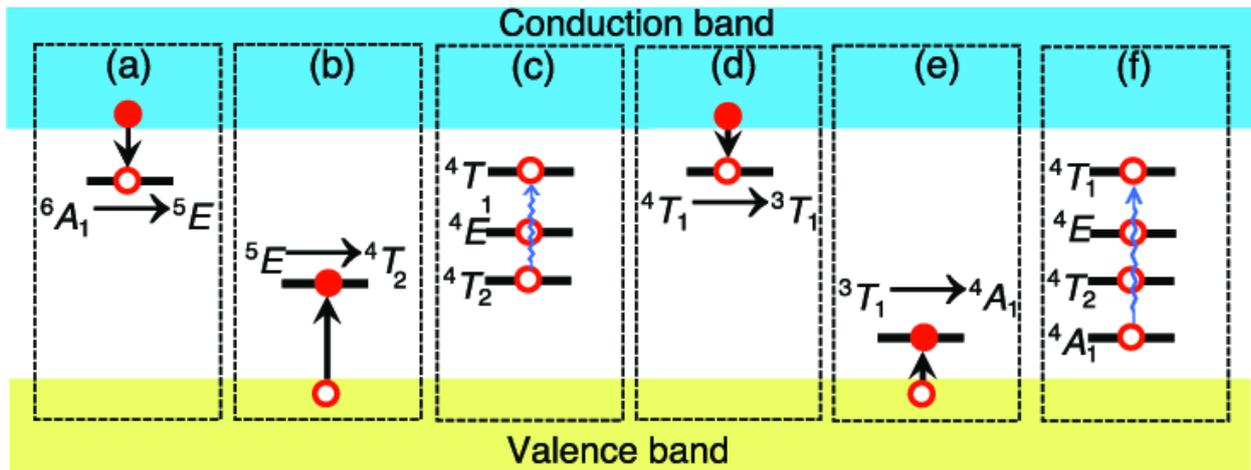


Figure I.8. Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison SRH[14] .

La présence inévitable des impuretés et l'imperfection cristallines dans les semiconducteurs cause l'apparition d'états électroniques permis dans le gap. Ces défauts peuvent jouer le rôle de pièges à électron (trous) qui piègent momentanément les électrons (les trous) avant de les renvoyer vers la bande de conduction (la bande de valence) ce qui

influence la conductivité du semi-conducteur (figure I.8). Ils peuvent aussi jouer le rôle de centre de recombinaison des paires électrons-trous par la capture d'un électron de la bande de la conduction et d'un trou de la bande de valence [15] .

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

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

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

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

Tels que E_t représente l'énergie du niveau piège proche du milieu de la bande interdite, E_{Fi} le niveau de Fermi intrinsèque et τ_n et τ_p sont les durées de vie des électrons et des trous. Les durées de vie limites sont inversement proportionnelles à la concentration des centres de recombinaison et à leur section de capture vis-à-vis des trous d'une part, des électrons d'autre part. Si plusieurs types de centres contribuent aux recombinaisons, ce qui est fréquemment le cas, le taux de recombinaison est donné par une somme de termes de la forme de l'équation (I.11).

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

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

➤ **Recombinaison Auger:**

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

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

Avec : C_n et C_p sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous exprimer en (cm^6/s)

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

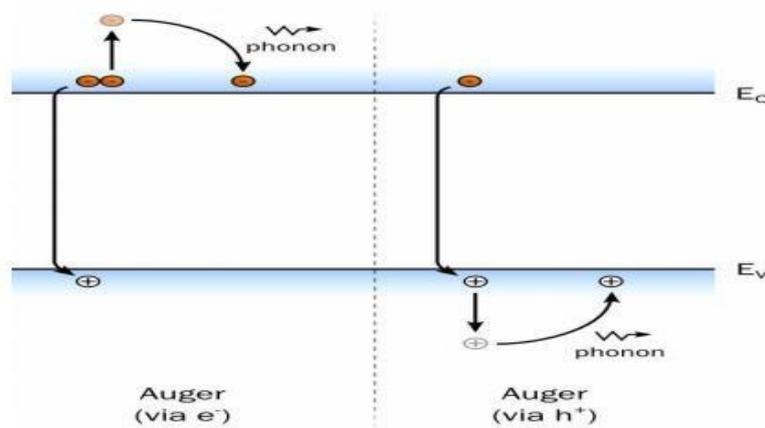


Figure I.9. Schéma représentatif du phénomène de la recombinaison Auger [14].

➤ **Recombinaison radiative :**

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

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

Avec β_r est le coefficient de la recombinaison radiative

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



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

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

1.3.4.2 Recombinaison en surface :

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

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

Avec :

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

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

τ_n, τ_p : Vitesse de recombinaison des électrons et des trous à la surface respectivement.

1.3.5 Cellules solaire en couche mince

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

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

formée. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente [4].

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

1.3.5.1 Technique de dépôt des couches minces :

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

- Les méthodes physiques.
- Les méthodes chimiques.

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

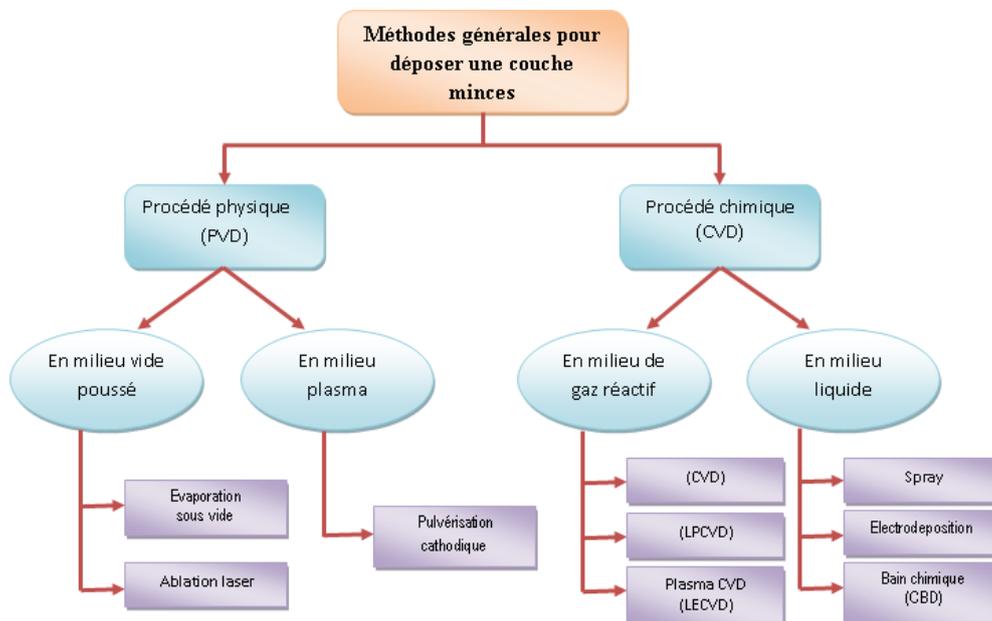


Figure I.11. Techniques de dépôt des couches minces[10]

I.4 Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les bases fondamentales à la compréhension de la cellule photovoltaïque. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous avons ensuite expliqué le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques principales après nous

avons parlé de l'une des technologies des cellules solaires qui est les cellules solaires de la 2eme génération dite les couches minces.

*Chapitre II : Cellule
solaire à base de
CZTSSe*

II.1 Introduction

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

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

II.2 Généralité

Le cuivre, le zinc, l'étain, le soufre et le sélénium forment ensemble un matériau semiconducteur de choix, puisqu'il est fait d'éléments courants et non toxiques. De nouvelles cellules sont déjà en cours de développement en prévision de la pénurie probable d'indium. Cependant, remplacer les cellules au CIGS représente un véritable défi tant cet absorbant est efficace. Une alternative exploitant le principe de la jonction p-n se démarque néanmoins depuis la fin des années 2000: la cellule CZTS. Cuivre-zinc-étain-soufre (CZTS) est un semiconducteur avec d'excellentes propriétés photovoltaïques tels que gap direct-bande, le coefficient d'absorption élevé, et possède une énergie de bande optimale de 1.4 à 1.5 eV fortement souhaitée en matière photovoltaïque.

En outre, les cellules utilisent CZTS abondante (terres rares métaux libres) matériau non toxique et peu coûteux. La disponibilité de cuivre, de zinc, de l'étain et du soufre sur la croûte de notre terre sont de 50 ppm, 75 ppm, 2,2 ppm et 260 ppm respectivement. Pendant ce temps, la disponibilité de l'indium est de 0,049 ppm sur la croûte de la terre qui est relativement très faible par rapport au zinc et de l'étain

La technologie à base de CZTS utilise des matériaux facilement disponibles à un coût moindre et le principal objectif est de créer la prochaine génération de la technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité. C'est un chalcogénure métallique composé des éléments métalliques cuivre(Cu), zinc (Zn) et étain (Sn). Ces éléments sont largement présents dans la croûte terrestre notamment en comparaison aux composés indium et gallium qui forment le CIGS .Le tableau suivant (II .1) représente le prix et l'abondance des éléments des matériaux CZTS et CIGS au sein de la croûte terrestre.

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

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

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

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

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

II.3 Propriétés de CZTSSe

Les semi-conducteurs usuels les plus simples sont issus de la 4e colonne du tableau périodique (colonne du Si). Ces éléments comptent 4 électrons de valence et cristallisent dans la maille diamant. En conservant le nombre d'électrons de valence et en doublant la maille élémentaire, il est possible de former des semi-conducteurs binaires, par exemple en substituant l'élément de la 4e colonne par un élément de la 2e colonne et

un élément de la 6e colonne. C'est le cas du CdTe qui cristallise dans la structure sphalérite cubique (ou zinc blende). C'est un semi-conducteur II-VI.

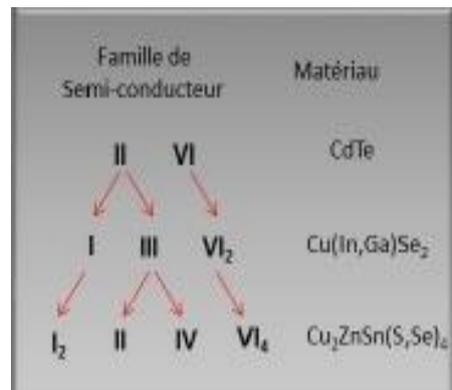


Figure II.1. Les familles de semi-conducteurs dont le CZTSSe est issu [21].

Les semi-conducteurs à base de CIGS sont dérivés de la structure du CdTe dans lequel les atomes du groupe II sont remplacés par des atomes du groupe I et III qui donnent une structure du type : I-III-VI₂. Les semi-conducteurs à base de CZTSSe sont quant à eux dérivés du CIGS. L'atome du groupe III est remplacé par deux atomes des groupes II et IV formant une structure du type : I₂-II-IV-VI₄ qui est représentée sur la figure II.1 [22].

II.3.1 Structure cristalline

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

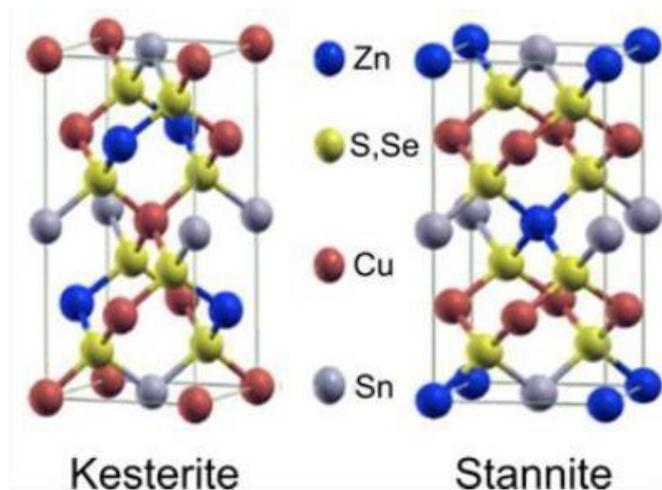


Figure II.2. Structures cristallines du $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (maille élémentaire) [20].

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

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

II.3.2 Energie Bande de CZTSSe

L'énergie de bande interdite vaut 1.0 eV pour le CZTSe pur tandis que celle du CZTS pur est de 1.5 eV [23]. Elle varie entre ces deux valeurs pour le CZTSSe et peut être modulée grâce au taux de soufre et de sélénium dans le matériau [24]. Les valeurs des largeurs de bande interdite qui peuvent être atteintes sont proches de la valeur optimale qui permet une absorption du spectre solaire. Chen et al. [25] montrent que la largeur de bande interdite peut être donnée par l'équation suivante :

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

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

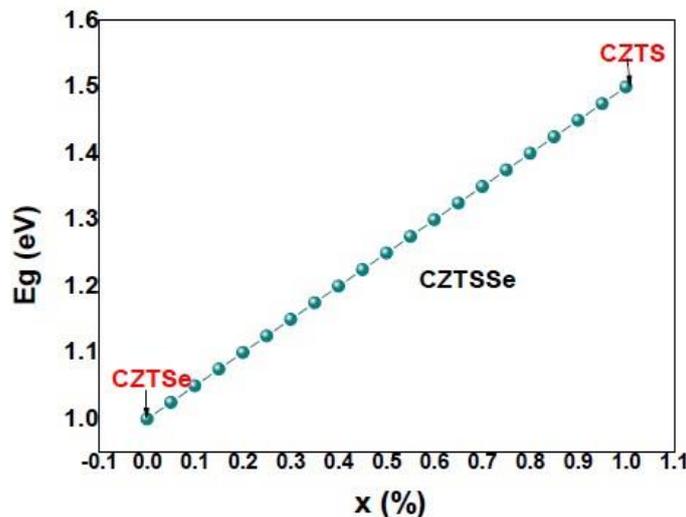


Figure II.3. Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition x qui vaut pour ce schéma

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

II.3.3 Dopage et défaut de CZTSSe

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

Le CZTSSe utilisé dans les cellules solaires est de type p. Ce dopage est dû à la présence de défauts cristallins générant des états accepteurs (dopage intrinsèque). Les états accepteurs sont principalement dus aux lacunes de cuivre et les anti-sites de cuivre-sur-Zinc (Cu_{Zn}) [28].

C'est donc l'abondance de ce dernier défaut dans le CZTSSe qui est à l'origine de son dopage p.

Les couches minces de CZTSSe ont des bonnes propriétés mais, elles sont toujours gouvernées par les conditions de préparation. Les principaux paramètres influents sur la valeur du gap dans les structures kesterite sont:

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

II.4 Composants d'une cellule solaire à base de CZT(S, Se)

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

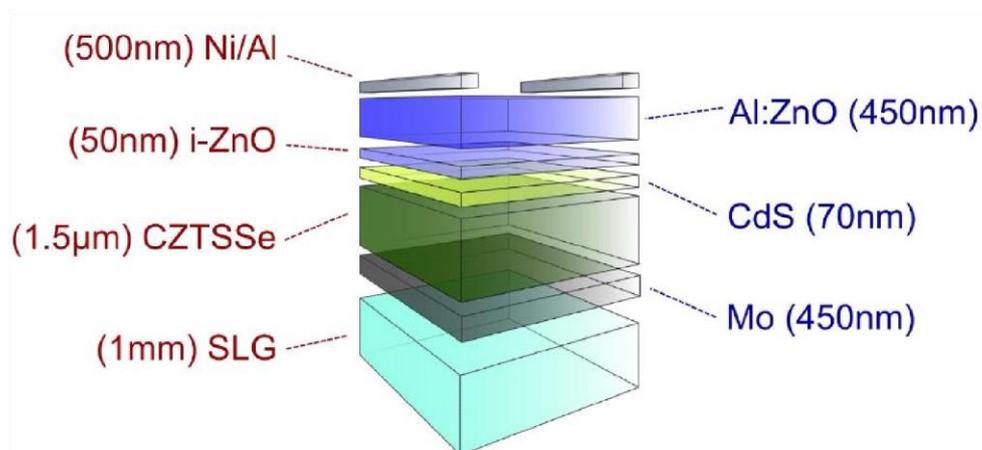


Figure II.4. Structure de la cellule solaire à base de CZTSSe [29].

II.4.1 Substrat

Le substrat de ce composant électronique généralement en verre, mais on peut utiliser ITO (substrats flexibles).

II.4.2 Contact arrière

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

II.4.3 Couche absorbante

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

- Un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible (CZTS – 10^4 cm^{-1} [30]).

- Une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1-1.7 eV (CZTS-1.5 eV [31]).
- Une conductivité de l'ordre de $1-10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

II.4.4 Couche tampon

Il est préférable d'introduire une fine couche (10-50 nm), dite couche tampon (ou fenêtre optique), entre les deux composés (une jonction semi-conducteur absorbant/oxyde) pour optimiser les performances de la cellule. Elle doit être caractérisée par :

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

Parmi les couches tampon qui répondent à ces critères nous citons : CdS , $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ ZnS , ZnSe .

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

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 $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

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.

II.4.5 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.

II.4.6 Propriétés de la cellule solaire à base de CZT(S, Se)

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

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

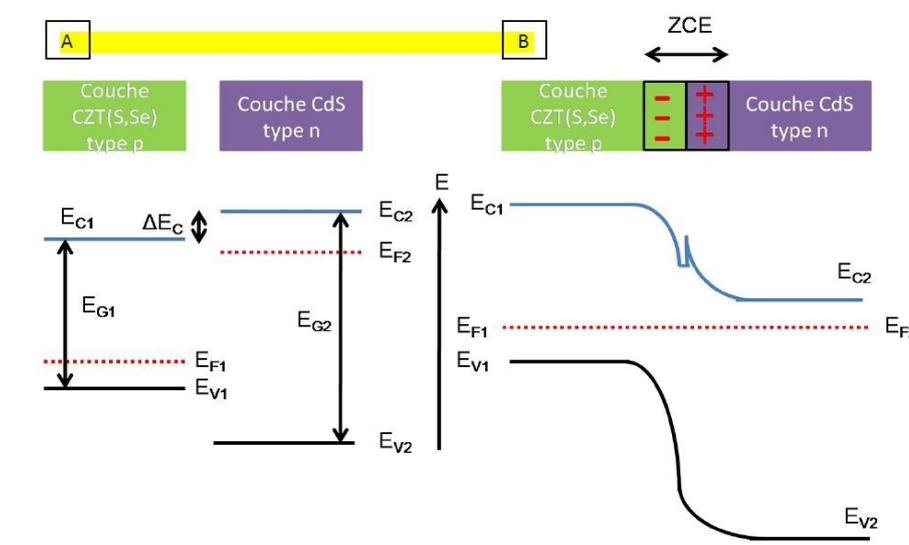


Figure I.5 : Hétérojonction la couche CZTSSe et la couche Cds, A présent hétérojonction à l'équilibre, B en polarisation [21] .

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

Lorsque l'on met en contact ces deux matériaux (Figure II.5B), les niveaux de Fermi sont alignés à l'équilibre. Lorsque la diode est polarisée, il est possible de contrôler la différence d'énergie entre ces deux niveaux de Fermi. Dans le cas d'une polarisation en directe, cette

tension va permettre d'abaisser la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs, permettant le passage des électrons de la couche de CdS vers la couche de CZT(S, Se).

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

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

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

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

II.6 Conclusion

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

Chapitre III:
Simulation de la
cellule solaire
CZTSSe

III.1 Introduction

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électroniques et informatiques (ELIS), à l'université de Gent en Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué au développement de ce logiciel : Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Stefaan Degraeve [Ref Manuel] [35].

Ce logiciel est disponible gratuitement pour la communauté des recherches photovoltaïques (PV)

(Instituts et établissements de recherche). Il fonctionne sur PC sous les systèmes d'exploitation Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7, Windows 8 et occupe à peu près 50 MB d'espace sur le disque.

SCAPS est originellement développé pour les structures de cellules de famille CuInSe₂ et CdTe. Cependant, plusieurs extensions ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour les cellules solaires cristallines (de la famille Si et GaAs), ainsi que les cellules solaires amorphes (a-Si et les micro-morphes Si). Un aperçu de ses principales caractéristiques est donné ci-dessous :

- Jusqu'à 7 couches semi-conductrices.
- Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec des variations graduées (en dépendance de la composition et la profondeur de la cellule, ex : $\chi, \varepsilon, N_C, N_V, v_{thn}, \mu_n, \mu_p, N_A, N_D$, tous les pièges (défauts N_t)).
- Mécanismes de recombinaison : bande-à-bande (directe), Auger, SRH.
- Les niveaux des défauts : en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.
- Les niveaux des défauts, type de charge : pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent (défini par l'utilisateur).
- Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.
- Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connu par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).
- Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.

- Contacts : Travail de sortie du métal ou régime de bande plate ; Propriété optique (Réflexion ou transmission) du filtre.
- Tunneling, inter-bandes (dans la bande de conduction ou dans la bande de valence), tunneling à/ou à partir des états de l'interface.
- Génération : à partir d'un calcul interne ou bien d'un fichier $g(x)$ fourni par l'utilisateur. □
Illumination : plusieurs types de spectre sont disponibles (AM0, AM1.5D, AM1.5G, AM1.5G édition 2, Monochromatique, Blanc, etc.) [36].
- Illumination: du côté p ou n.

Et plusieurs d'autres caractéristiques, plus détaillées dans le manuel du logiciel [Ref].

III.2. Utilisation et étapes de la simulation

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

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

III.2.1 Notions de base :

SCAPS est un programme conçu pour fonctionner sous le système Windows, développé par LabWindows/CVI de la national Instruments. SCAPS s'ouvre avec l'icône 'Action Panel'. La fenêtre qui s'ouvre est présentée dans la **figure III.1**.

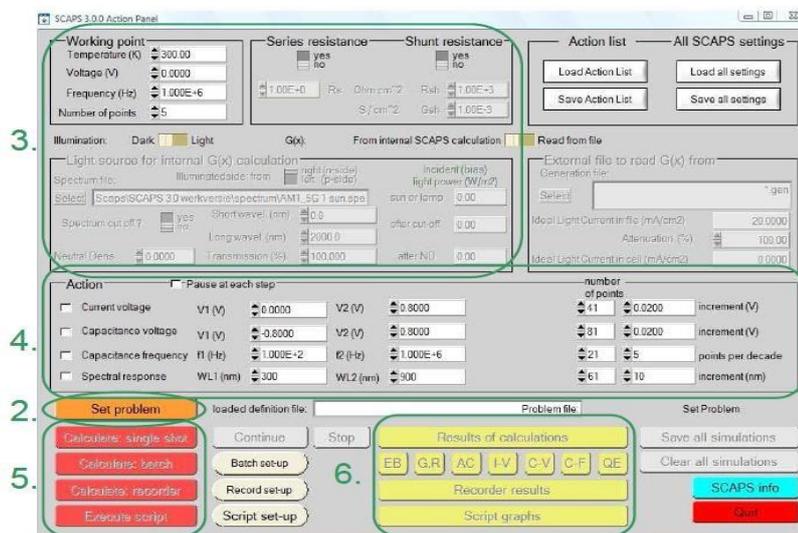


Figure III.1. : Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

La signification des blocs nommés de 1 à 6 est expliquée comme suivant:

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

Ces étapes sont plus détaillées dans ce qui suit.

III.2.2 Lancer SCAPS :



On clique sur l'icône ci-dessus sur le bureau, ou bien double-clique sur le fichier SCAPS3200.EXE dans le gestionnaire de fichiers (ou dans n'importe quelle autre version de SCAPS). SCAPS s'ouvre avec le panneau d'action.

III.2.3 Définir le problème :

On clique sur le bouton « **Set-problem** » dans le panneau d'action, le panneau « **Solar Cell Definition Panel** » s'affichera (figure III.2).

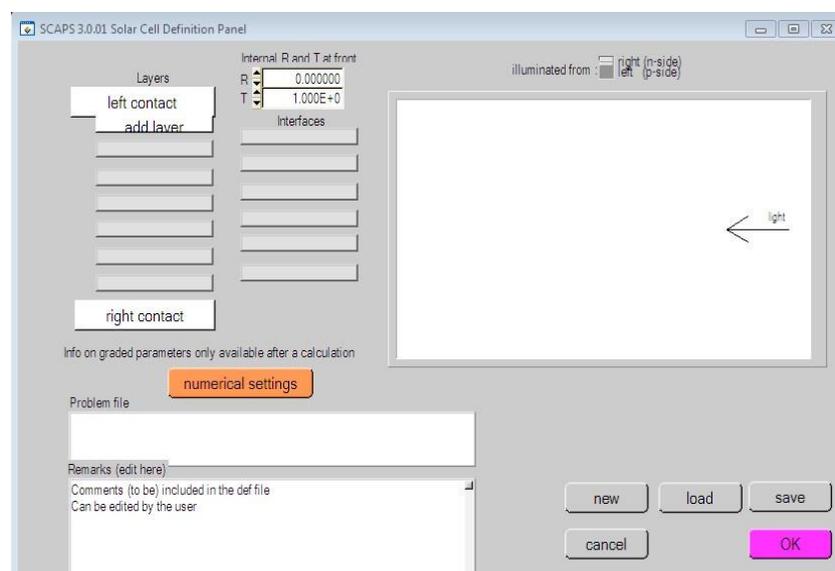


Figure III.2 La fenêtre de la définition de la cellule solaire du logiciel SCAPS

Les propriétés des couches, contacts et de l'interface peuvent être modifiées en cliquant sur le bouton approprié. De la même manière, des couches peuvent être rajoutées en cliquant « **add-layer** ».

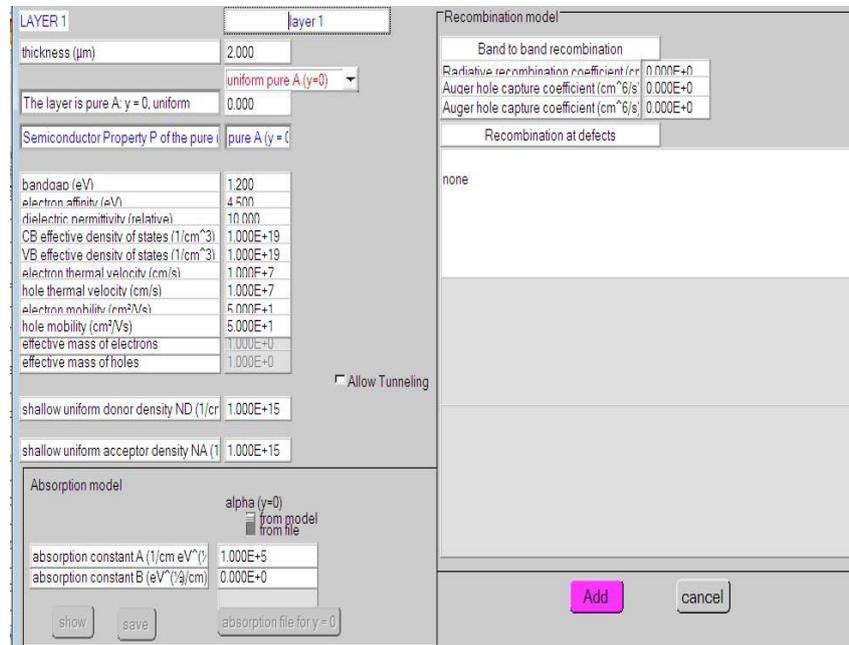


Figure III.3 La fenêtre des propriétés des couches de la cellule solaire

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

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

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

- Les vitesses de recombinaison surfaciques des électrons et des trous libres.
- Si le contact a un travail de sortie, ou il est idéal (régime de bande plates).
- La barrière des porteurs majoritaires.

- L'effet tunnel (si on veut en tenir compte).

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

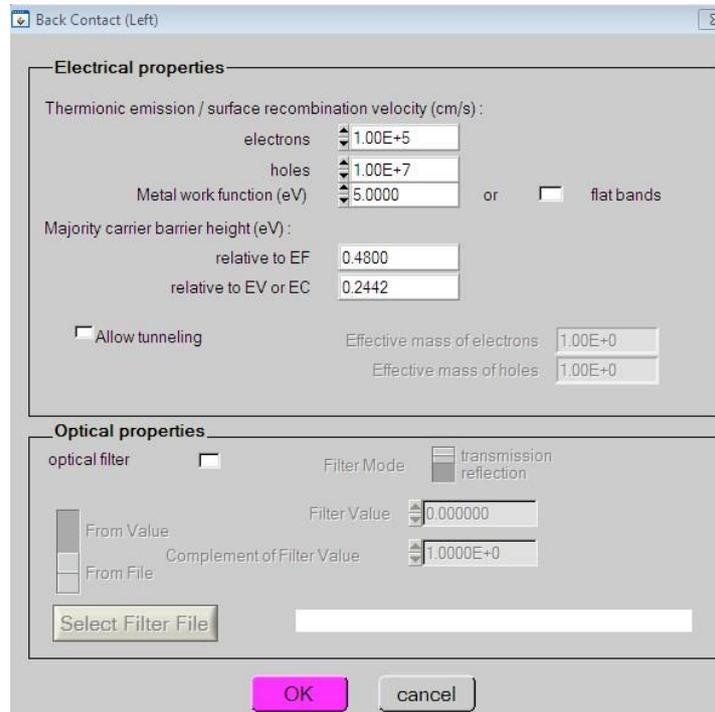


Figure III.4 La fenêtre des propriétés des contacts

III.2.4 Définir le point de fonctionnement :

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

III.2.5 Sélection des caractéristiques à simuler :

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

III.2.6 Lancer le calcul :



III.2.7 Afficher les courbes simulées :

Après les calculs, SCAPS passe au panneau de bande d'énergie, présenté dans la figure II.4. 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 PRINT, SAVE GRAPHS, SHOW, et les valeurs s'affichent par la suite à l'écran. Il est possible de faire du Couper & Coller vers, par ex., Excel, ou sauvegarder les valeurs dans un fichier de données. Vous pouvez basculer vers un de vos panneaux personnalisés (si vous avez toutefois simulé au moins une seule opération de mesure).



Figure III.5 : Panneau des bandes d'énergie

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

Pour effectuer une simulation sous l'environnement SCAPS, il est nécessaire de bien définir la structure à simuler. Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices. Dans ce travail, la structure de la cellule solaire avec une couche absorbeur en CZTSSe est la suivante : Mo/CZTSSe/CdS, Cd_{0.4}Zn_{0.6}S, ZnS, ZnSe/ZnO/ZnO :Al. Le schéma simplifié de l'hétéro structure est représenté sur la figure III.6.

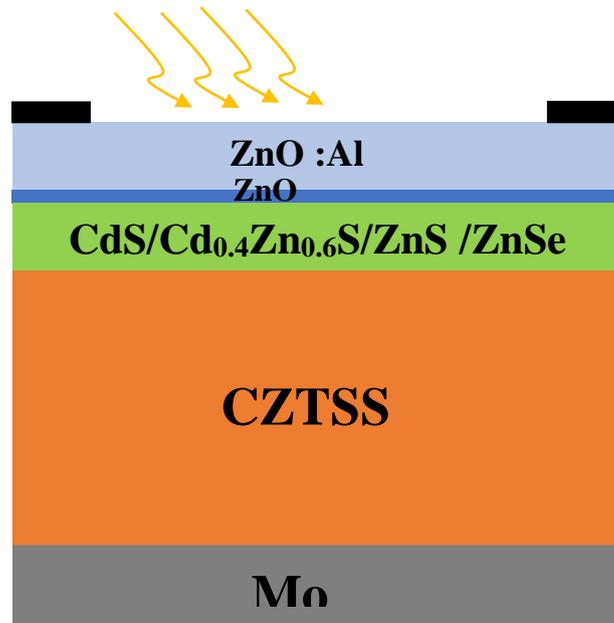


Figure III.6 Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces en CZTSSe.

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

III.4.1 Paramètres du dispositif

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

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

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

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

III.4.2. Paramètres des couches

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

Couches Paramètre	P- CZTSSe	n-CdS	$\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$	ZnS	ZnSe	ZnO	ZnO-Al
d (nm)	2000	50-100	50-100	25	50-100	80	60
E_g (eV)	1.3	2.4	2.98	3.5	2.9	3.3	3.37
χ (eV)	4.2	4.5	4.2	4.5	4.02	4.6	4.6
ϵ/ϵ_0	13.6	10	9.4	9	10	9.0	9.0
μ_n (cm^2/Vs)	100	100	270	5	25	100	150
μ_p (cm^2/Vs)	25	25	27	2	100	25	25
V_n (cm/s)	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
V_p (cm/s)	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
N_D ($1/\text{cm}^3$)	1×10^1	1×10^{18}	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{18}	1×10^{20}
N_A ($1/\text{cm}^3$)	1×10^{15}	0	0	1×10^1	0	1×10^1	0
N_c (cm^{-3})	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	1.5×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
N_v (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{18}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}

Tableau III.2 Paramètres des différents matériaux utilisés dans la simulation [38,39,40,41]

III.4.3 Défauts

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

III.5. Performance de la cellule solaire CZTSSe avec différentes couche tompan

La structure et les paramètres de la cellule solaire à base de CZTSSe sont présentés dans le chapitre précédent. La caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ et la réponse spectrale

de la cellule solaire à base de CZTSSe sous l'éclairement par le spectre solaire AM 1.5 et de densité de puissance $1000\text{W}/\text{cm}^2$ sont représentées par la figure III.7

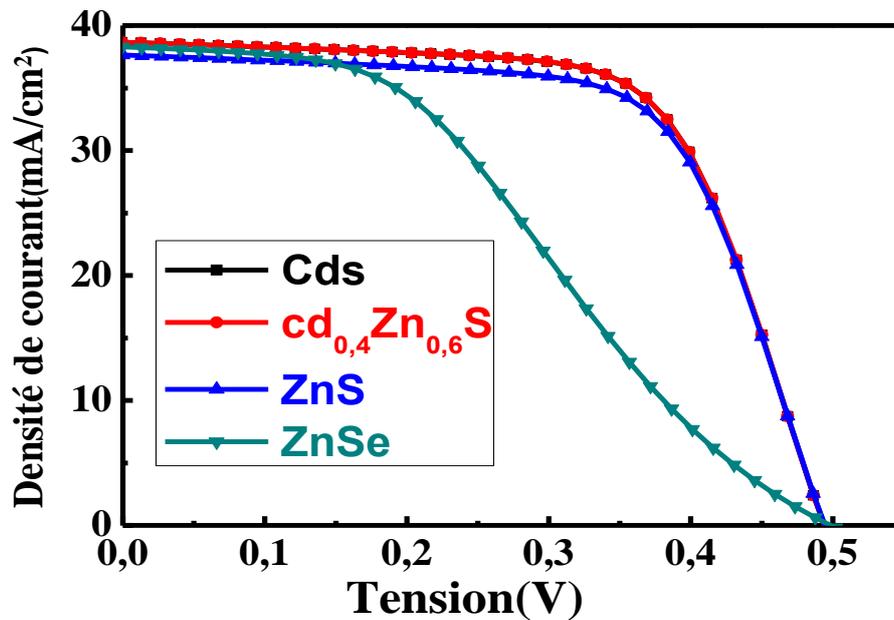


Figure III.7 : (a) Caractéristique $J(V)$ et (b) La réponse spectrale de la cellule solaire à base de CZTSSe.

Les paramètres électriques des différentes structures de la cellule solaire étudiée, sont évalués à partir de la caractéristique (J-V) simulée. Ils sont représentés dans le tableau (III.4) avec ceux de la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport [2]:

Structure	V_{co} (V)	J_{cc} (mA / cm ²)	FF (%)	η (%)
CdS /CZTSSe	0.4938	38.66	66.05	12.61
Cd _{0.4} Zn _{0.6} S/CZTSSe	0.4938	38.67	66.05	12.61
ZnS/CZTSSe	0.4942	37.65	65.81	12.25
ZnSe/CZTSSe	0.4984	38.29	37.96	7.24
CdS /CZTSSe (exp)	0.5134	35.2	69.81	12.6

Tableau III.3 Paramètres électriques des différentes structures de la cellule solaire à base de CZTSSe simulée et de la cellule solaire à base de CZTSSe de record mondial certifiée par Newport [2]

III.6. Effet de la couche CZTSSe sur les performances de la cellule solaire

III.6.1 Effet de l'épaisseur de la couche en CZTSSe

Nous avons fait varier l'épaisseur de couches CZTSSe (d_{CZTSSe}) entre 0.1 μm et 8 μm pour voir son influence sur les paramètres électriques et nous fixons les paramètres suivants : $N_{A/CZTSSe} = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $N_{D/\text{tampon}} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $d_{\text{tampon}} = 25 \text{ nm}$ et $N_{D/n-ZnO} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $d_{n-ZnO} = 50 \text{ nm}$

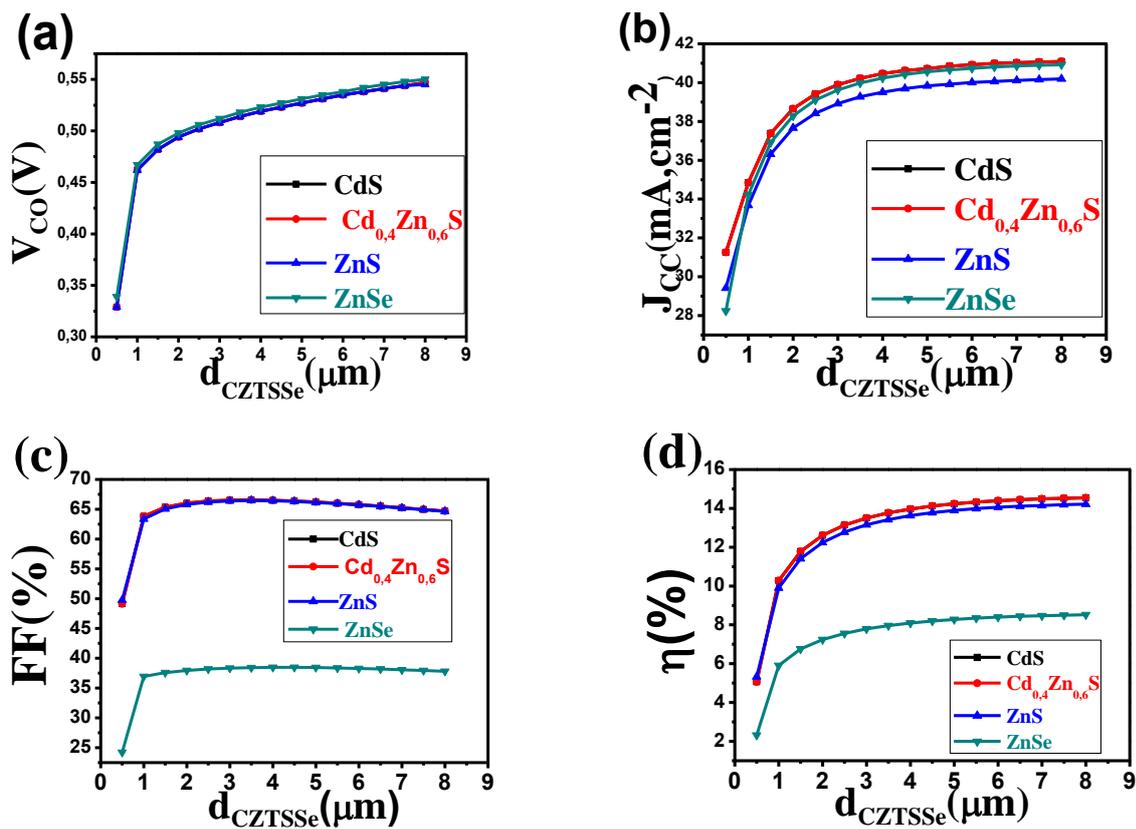


Figure III.8: Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

La figure III.8 représente l'influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe (d_{CZTSSe}) sur les paramètres externes de la cellule solaire étudié J_{cc} , V_{co} , le facteur de forme (FF) et le rendement (η). Nous observons que l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante de type p en CZTSSe entraîne une augmentation des paramètres externes..

La figure III.8 (d) L'impact de la variation d'épaisseur sur l'efficacité des cellules solaires a été noté par stimulation dans quatre constructions distinctes CdS, $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$, ZnS, ZnSe,

ZnSe . Pour chaque stimulation, l'épaisseur de la couche absorbante était comprise entre 0.5 μm et 8 μm . Pour une structure à base CdS, le rendement varie entre 5.06% et 14.54% , et le plus haut rendement trouvé correspondant à une épaisseur de 8 μm de la couche absorbante.

La variation de CdS est indiquée dans chaque figure par une courbe noire , la courbe rouge montre la variation de Cd_{0.4}Zn_{0.6}S et la courbe bleu indique la structure de ZnS , et la courbe verre indique la structure de ZnSe.

La figure III.8 (a)(b) montre clairement que V_{CO} et J_{CC} augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de CZTSSe tandis qu'à faible épaisseur de la couche absorbante , tous les paramètres sont faibles en raison de la forte recombinaison de porteurs photo générés qui se recombinent avant d'atteindre l'interface couche tampon /couche CZTSSe. La variation de V_{CO} et J_{CC} se augmente de 0.5 μm jusqu'à 8 μm .

D'après la **La figure III.8** (c) il est évident qu'avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante FF continue à diminuer.

Au-delà de 0.5 μm , FF affiche un très petit incrément jusqu'à 1 μm . Une augmentation supplémentaire de l'épaisseur de la couche absorbante entraine une légère diminution de FF qui peut être attribuée à la présence de pertes de repos parasites.

Les performances de sortie des cellules solaires CZTSSe augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur du CZTSSe, car une couche CZTSSe plus épaisse absorbera plus de photon et générera plus de paires d'électrons et de trous.

Dans cette partie, nous pouvons constater que l'épaisseur de l'ordre 2.5 μm est suffisante pour absorber la plupart du spectre solaire. Les paramètres électriques obtenus avec l'épaisseur optimale sont récapitulés dans le tableau III.4 :

Structure	V _{CO} (V)	J _{CC} (mA / cm ²)	FF (%)	η (%)
CdS /CZTSSe	0.547	41.09	64.68	14.54
Cd _{0.4} Zn _{0.6} S/CZTSSe	0.547	41.09	64.68	14.54
ZnS/CZTSSe	0.545	40.19	68.63	14.22
ZnSe/CZTSSe	0.55	40.92	37.82	8.52
CdS /CZTSSe (exp)	0.5134	35.2	69.81	12.6

Tableau III. 4. Paramètres électriques optimaux de la cellule solaire CZTSSe avec la meilleure épaisseur de la couche CZTSSe

III.6.2 Effet du dopage de la couche en CZTSSe

Pour une couche en CZTSSe (2.5 μ m), CdS (25 nm) et n-ZnO (50 nm), nous avons simulé les paramètres de la cellule solaire pour différentes valeurs de la concentration du dopage de la couche CZTSSe ($N_{A/CZTSSe}$), allant de 10^{14} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} . L'influence du dopage N_A de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes est illustrée sur la **figure III.9**.

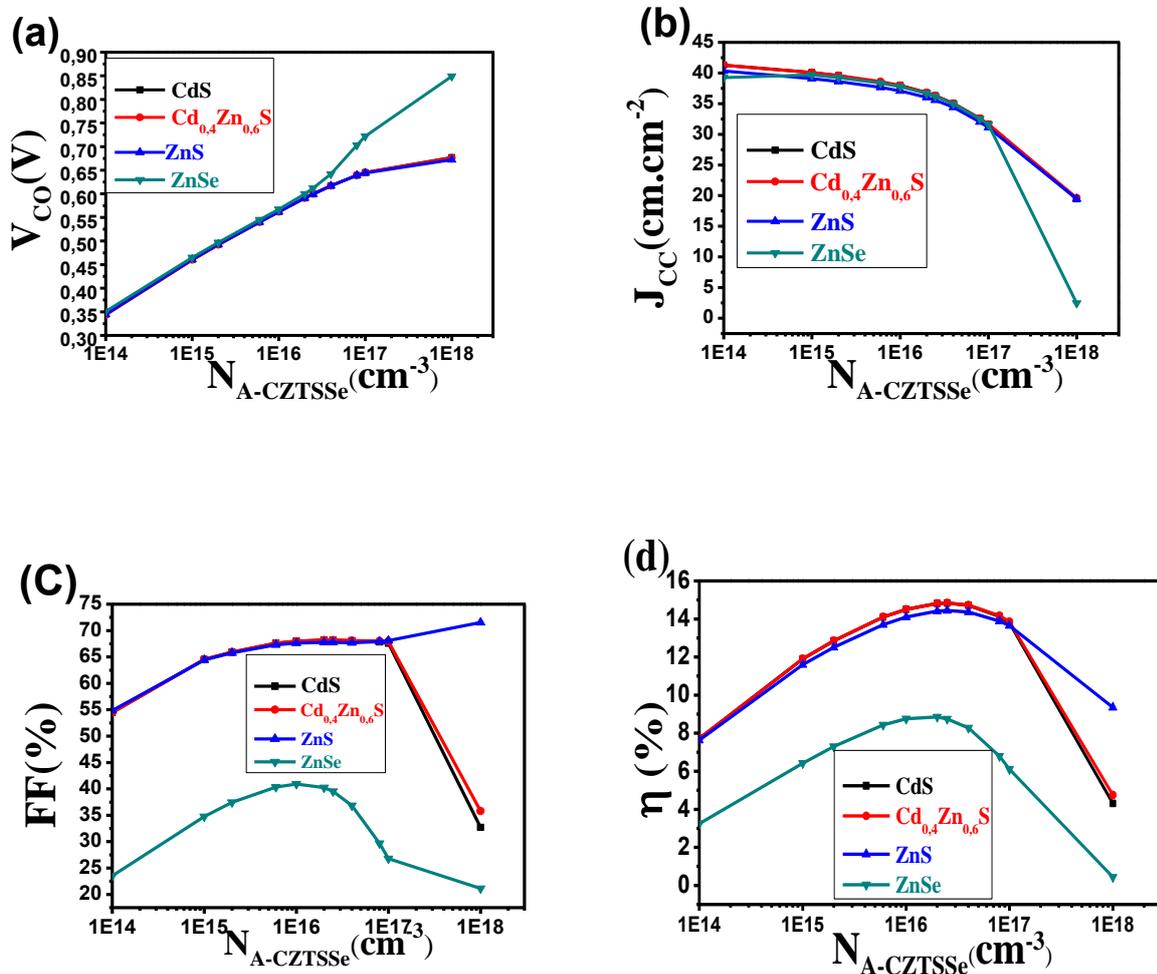


Figure III.9: Influence du dopage N_A de la couche d'absorbeur CZTSSe sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

Dans la **figure III.9** (a)(b), la tension de circuit ouvert V_{co} augmente avec l'augmentation du dopage $N_{A/CZTSSe}$. D'autre part, le courant de court-circuit J_{cc} diminue avec l'augmentation de la densité des porteurs $N_{A/CZTSSe}$. Ceci est principalement dû au fait que les densités des porteurs plus élevée permettra d'augmenter le processus de recombinaison et de réduire la probabilité de la collecte des électrons de photons générés.

Dans la figure III.9 (c) et (d), quand le dopage $N_{A/CZTSSe}$ augmente de 10^{14}cm^{-3} à $2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, le rendement, η et le facteur de forme, FF augmentent.

Pour des valeurs de dopages supérieures à $2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, η et FF diminuent. Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique et améliorer les caractéristiques de la cellule solaire mais à partir d'un certain seuil de cette quantité, agissent comme un facteur de pertes qui réduisent le rendement de conversion. Dans notre simulation, la valeur optimale du dopage de la couche absorbeur CZTSSe est égale à $2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Les paramètres externes obtenus avec le dopage optimale sont récapitulés dans le tableau III.5 :

Structure	VCO (V)	JCC (mA / cm ²)	FF (%)	η (%)
CdS /CZTSSe	0.6	36.30	68.20	14.84
Cd _{0.4} Zn _{0.6} S/CZTSSe	0.6	36.29	68.19	14.84
ZnS/CZTSSe	0.599	35.58	67.76	14.45
ZnSe/CZTSSe	0.612	36.19	39.54	8.75
CdS /CZTSSe (exp)	0.5134	35.2	69.81	12.6

Tableau III.5. Les paramètres externes de la cellule solaire avec le meilleur dopage de la couche CZTSSe

III.7 Effet de la couche tampon sur les performances de la cellule solaire

III.7.1 Effet de l'épaisseur de la couche en CdS

Nous avons fait varier l'épaisseur de couches tampon entre 1 nm et 200 nm pour voir son influence sur les paramètres électriques et nous fixons les paramètres suivants : $N_{A_CZTSSe} = 2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $d_{CZTSSe} = 2.5 \mu\text{m}$, $N_{D/CdS} = 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $N_{D_n-ZnO} = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ et $d_{n-ZnO} = 50 \text{nm}$. L'influence de l'épaisseur de la couche en CdS sur les paramètres électriques est illustrée sur la figure III.10 .

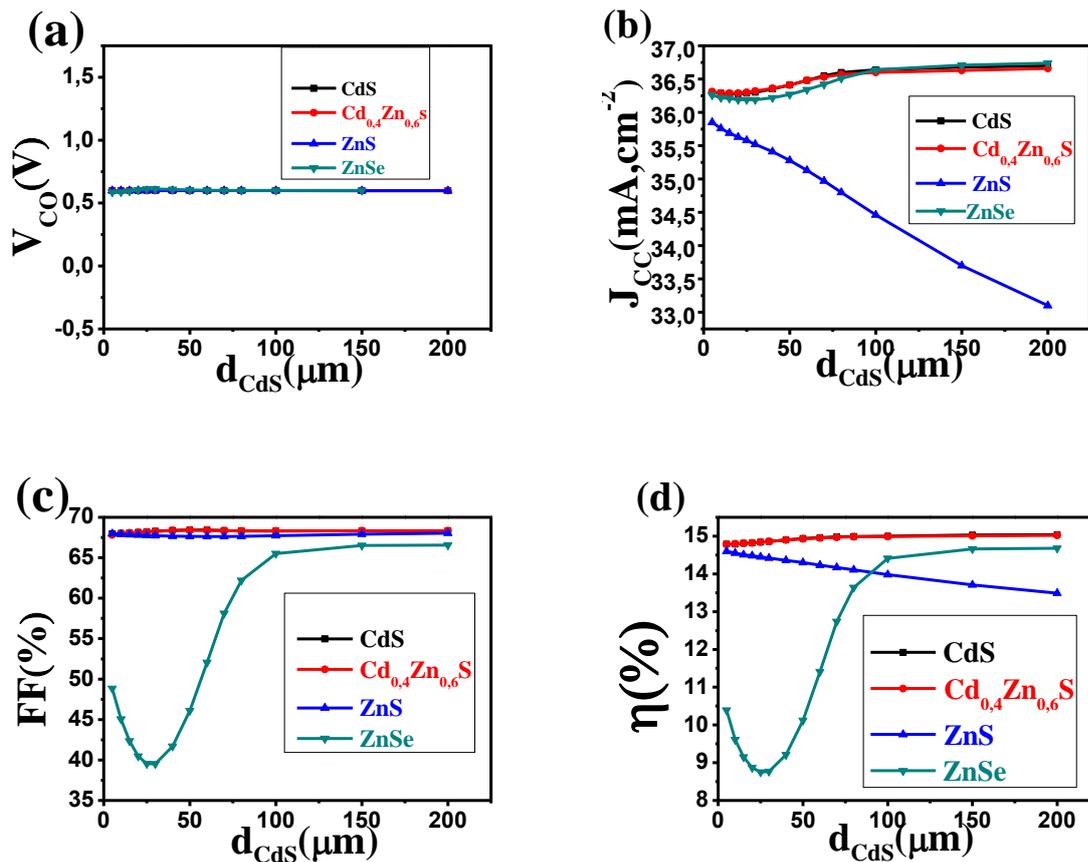


Figure III.10: Influence de l'épaisseur de la couche tampon sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

Dans la **figure III.10** (a), nous observons une très faible augmentation de la tension en circuit ouvert donc l'épaisseur n'a pas beaucoup d'influence sur V_{co} . La **figure III.10** (b) montre que l'augmentation de l'épaisseur de la couche en **CdS**, **$Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$** et **ZnSe** provoque une augmentation de la densité du courant de court-circuit, par contre l'augmentation de **ZnS** entraîne une décroissance de J_{cc} .

Dans la **figure III.10** (c), le facteur de forme augmente progressivement jusqu'à la valeur 68.43% (épaisseur CdS = 50nm) et après cette valeur le **Cds** et le **$Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$** sont presque constants. Dans la **figure III.10** (d), le rendement se augmente jusqu'à la valeur 15 %. Avec la structure à base de **ZnSe**, le rendement augmente avec la variation de la couche tampon de 50 μm à 200 μm et il stabilise à 200 μm par contre il diminue avec la variation de la couche **ZnS** de 50 μm à 200 μm ,

L'effet de l'épaisseur de la couche en tampon peut être expliqué comme suit : pour une couche plus mince, la plupart des porteurs photo générés dans cette couche sont collectés. Quand l'épaisseur augmente, les photons de courtes longueurs d'onde sont absorbés à une

distance plus loin de la jonction CdS/CZTSSe par conséquent les porteurs photo générée se recombinent avant d'atteindre la jonction.

Nous pouvons constater que le taux d'augmentation de l'efficacité est lent lorsque l'épaisseur de la couche CdS est plus de 50nm, ce qui signifie que l'épaisseur de l'ordre 50 nm est optimum. Généralement l'épaisseur de la couche en CdS doit être entre 50 nm et 60 nm [43]. Les paramètres externes obtenus avec la meilleure épaisseur de la couche tampon pour les différentes structures sont récapitulés dans le tableau III.6.

Structure	VCO (V)	JCC (mA / cm ²)	FF (%)	η (%)
CdS /CZTSSe	0.599	36.41	68.43	14.94
Cd _{0.4} Zn _{0.6} S/CZTSSe	0.599	36.41	68.40	14.93
ZnS/CZTSSe	0.599	35.28	67.64	14.30
ZnSe/CZTSSe	0.605	36.27	46.09	10.12
CdS /CZTSSe (exp)	0.5134	35.2	69.81	12.6

Tableau III.6. Les paramètres externes de la cellule solaire avec la meilleure épaisseur de la couche tampon

III.7.2. Effet du dopage de la couche tampon

Pour voir l'influence du dopage de la couche tampon sur les performances de la cellule solaire CZTSSe, nous avons procédé à la variation des valeurs de la concentration du dopage N_D dans la gamme 10^{14}cm^{-3} et 10^{19}cm^{-3} pour : $N_{A/CZTSSe} = 2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $d_{CZTSSe} = 2.5 \mu\text{m}$, $d_{\text{tampon}} = 50 \text{nm}$, $N_{D/n-ZnO} = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ et $d_{n-ZnO} = 50 \text{nm}$.

L'influence du dopage de la couche en CdS sur les paramètres externes est illustrée sur la figure III.11. D'après la figure III.11(a), nous remarquons que la variation du dopage des couches CdS , Cd_{0.4}Zn_{0.6}S , ZnS n'a pas un effet la la tension de circuit ouvert. Tandis que l'accroissement du dopage de la couche ZnSe mène à une diminution de la tension de circuit ouvert pour et semble stable à partie de 10^{17}cm^{-3} . L'augmentation du dopage de la couche tampon provoque une augmentation la de densité du courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement.

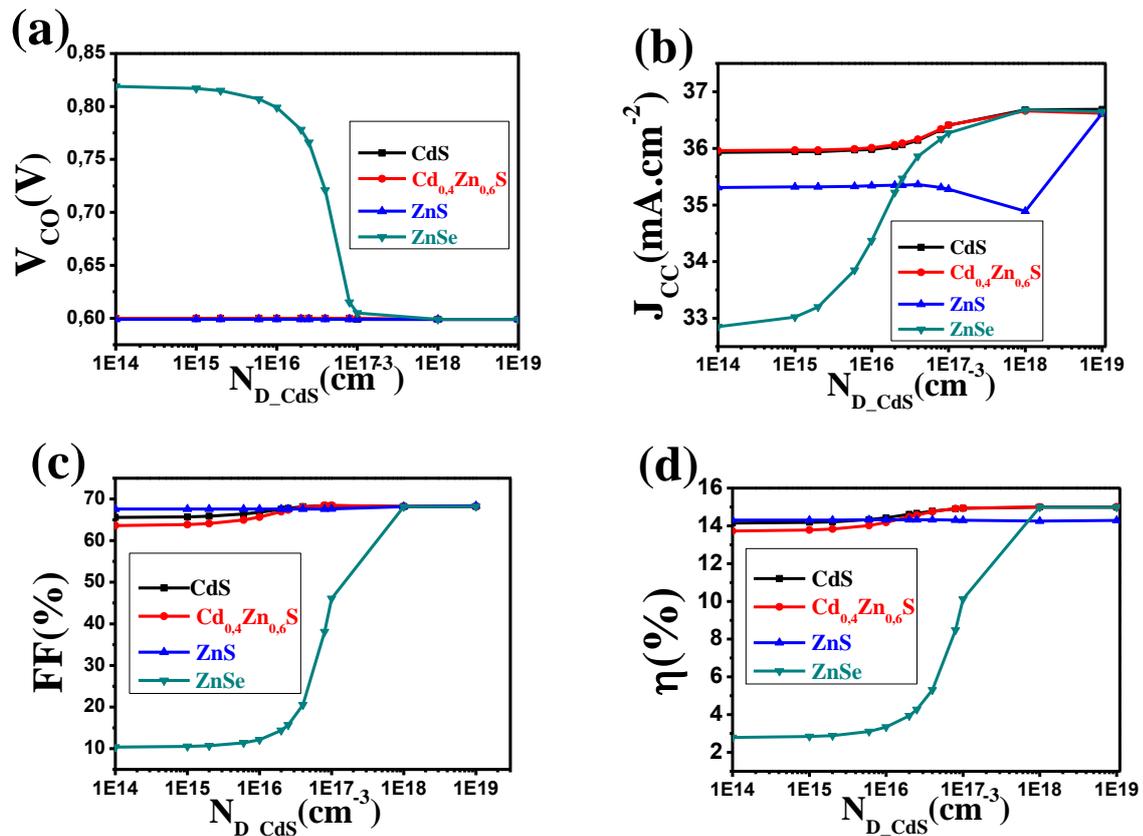


Figure III.11: Influence du dopage de la couche tampon sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) η et (d) FF.

L'accroissement du rendement est principalement dû à l'augmentation du facteur de forme. Pour notre cas la valeur optimale du $N_{D/tampon}$ égale à $10^{17} cm^{-3}$. Les paramètres externes obtenus avec le meilleur dopage de la couche tampon pour les différentes structures sont récapitulés dans le tableau III.7.

Structure	V_{CO} (V)	J_{CC} (mA / cm^2)	FF (%)	η (%)
CdS /CZTSSe	0.599	68.44	36.41	14.94
$Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ /CZTSSe	0.599	68.44	36.41	14.93
ZnS/CZTSSe	0.599	67.64	35.28	14.3
ZnSe/CZTSSe	0.599	46.09	36.27	10.12
CdS /CZTSSe (exp)	0.5134	35.2	69.81	12.6

Tableau III.7 Les paramètres externes de la cellule solaire avec le meilleur dopage de la couche tampon

III.8 Effet de la couche en n-ZnO sur les performances de la cellule solaire

III.8.1 Effet de l'épaisseur de la couche en n-ZnO

Nous avons fait varier l'épaisseur de la couche n-ZnO entre 10 nm et 300 nm pour voir son influence sur les paramètres externe et nous fixons les paramètres suivants : $N_{A/CZTSSe} = 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $d_{CZTSSe} = 2.5 \mu\text{m}$, $N_{D/\text{tampon}} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $d_{\text{tampon}} = 50 \text{ nm}$ et $N_{D/n-ZnO} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. L'influence du dopage de la couche en n-ZnO sur les paramètres électriques est représentée sur les figures III.12.

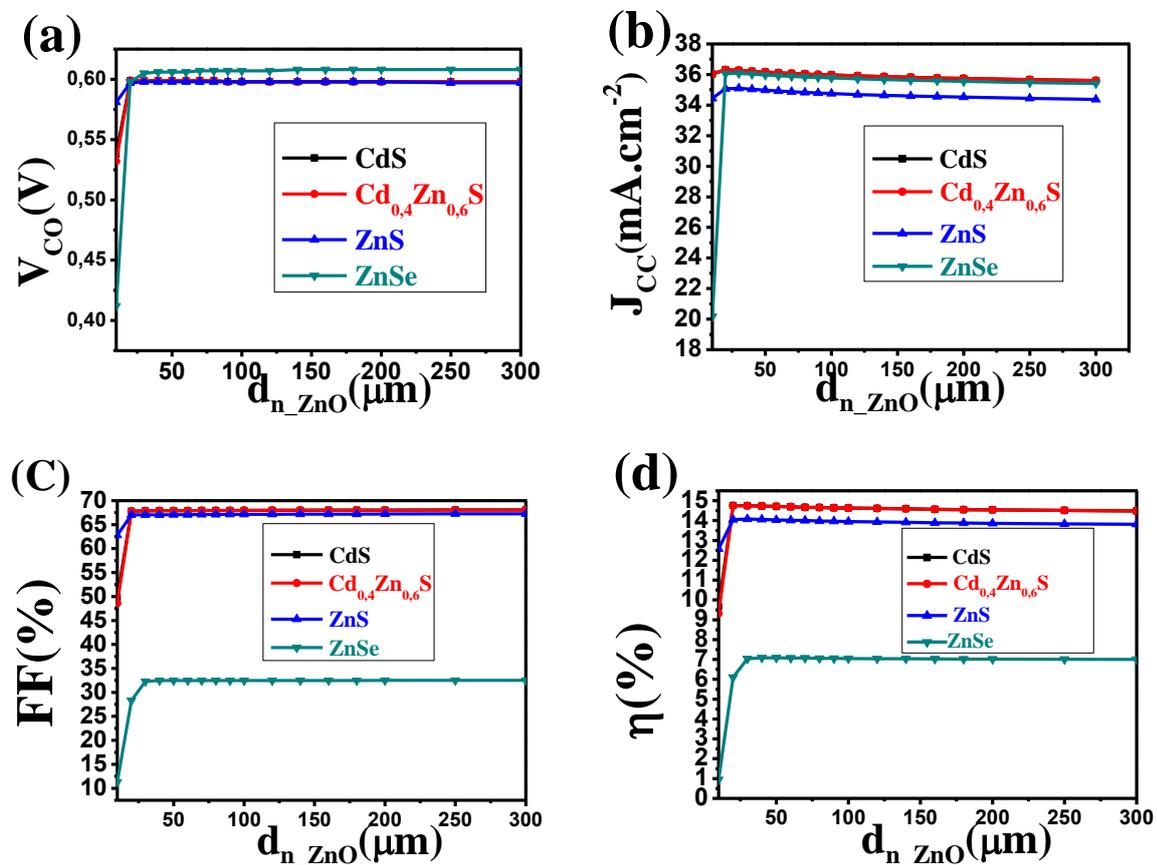


Figure III.12: Influence de l'épaisseur de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes : (a) V_{co} , (b) J_{cc} , (c) FF et (d) η .

D'après la figure III.12, nous remarquons que l'ajout et l'augmentation de l'épaisseur de la couche en n-ZnO entre de 0 nm et 10nm provoque une augmentation significative de la tension de circuit ouvert, du facteur de forme et du rendement, et une faible augmentation de

la densité du courant de court-circuit, après il devient stable entre 10nm et 300nm. Nous remarquons une faible diminution de rendement et de densité de courant de court-circuit.

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

Nous n'avons donc pas besoin d'une grande épaisseur de la couche n-ZnO pour atteindre le pic. Les paramètres externes obtenus avec la meilleure épaisseur (30nm) de la couche en n-ZnO pour les différentes structures sont récapitulés dans le tableau III.8.

Structure	V _{CO} (V)	J _{CC} (mA / cm ²)	FF (%)	η (%)
CdS /CZTSSe	0.599	36.28	67.89	14.75
Cd _{0.4} Zn _{0.6} S/CZTSSe	0.599	36.27	67.89	14.75
ZnS/CZTSSe	0.598	35.1	67.04	14.08
ZnSe/CZTSSe	0.605	36.08	32.28	7.04
CdS /CZTSSe (exp)	0.5134	35.2	69.81	12.6

Tableau III.8 Les paramètres externes de la cellule solaire avec la meilleure épaisseur de la couche en n-ZnO

III.8.2 Effet du dopage de la couche en n-ZnO

Pour voir l'influence du dopage de la couche n-ZnO sur les performances de la cellule nous avons procédé à la variation des valeurs de la concentration du dopage $N_{D/n-ZnO}$ dans la gamme 10^{16}cm^{-3} et 10^{21}cm^{-3} pour : $N_{A/CZTSSe} = 2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $d_{CZTSSe} = 2.5 \mu\text{m}$, $N_{D/tampon} = 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $d_{tampon} = 50 \text{nm}$, $d_{n-ZnO} = 30 \text{nm}$. L'influence du dopage de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes est illustrée sur la figure III.13.

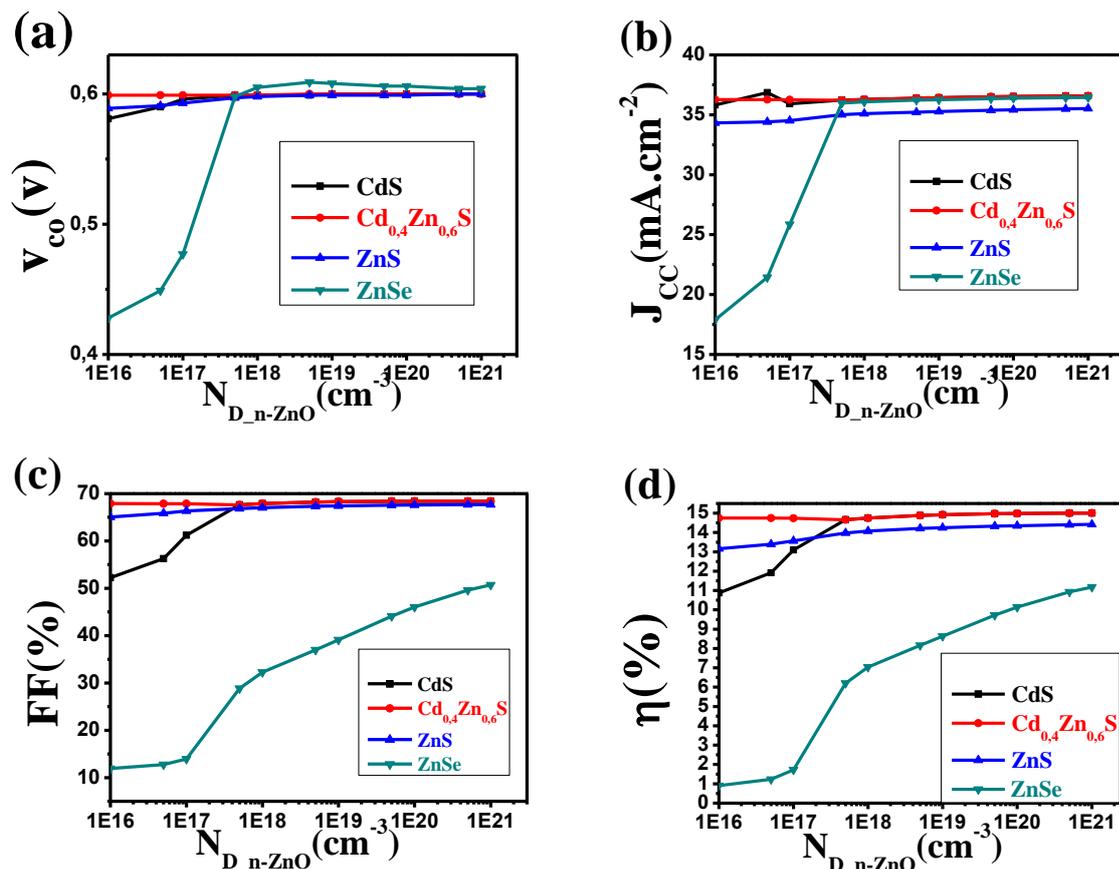


Figure III.13: Influence du dopage de la couche en n-ZnO sur les paramètres externes :

(a) V_{CO} , (b) J_{CC} , (c) FF et (d) η .

Dans la figure III.13, nous remarquons que les paramètres externes augmentent entre 10^{16}cm^{-3} et 10^{21}cm^{-3} avec l'augmentation du dopage de la couche fenêtre n-ZnO entre 10^{16}cm^{-3} et 10^{21}cm^{-3} , il devient 14.59% avec un dopage de l'ordre de 10^{21}cm^{-3} .

Structure	VCO (V)	JCC (mA / cm^2)	FF (%)	η (%)
CdS /CZTSSe	0.6	36.57	68.38	15
$\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ /CZTSSe	0.6	36.58	68.41	15.01
ZnS/CZTSSe	0.6	35.53	67.69	14.42
ZnSe/CZTSSe	0.604	36.45	50.73	11.17
CdS /CZTSSe (exp)	0.5134	35.2	69.81	12.6

Tableau III.9. Les paramètres externes de la cellule solaire avec le meilleur dopage de la couche en n-ZnO

L'augmentation du nombre des dopants de la couche TCO peut améliorer la collecte des porteurs photo générés et qui par conséquent favorise l'augmentation du rendement électrique. Donc, pour avoir une amélioration du rendement, il faudrait utiliser une couche de ZnO de type n fortement dopée. Les paramètres externes obtenus avec le meilleur dopage de la couche en n-ZnO pour différentes structures sont récapitulés dans le tableau III.9.

Cette étude nous a permis, de trouver les paramètres optimums de chacune des différentes couches constituant la structure solaire (CZTSSe , CdS, Cd_{0.4}Zn_{0.6}S ,ZnS et ZnSe ZnO) qui donnent les meilleurs rendements. Ceci nous a permis d'obtenir la structure optimale, qui nous a donné un rendement de conversion de 15 %. Cette amélioration varie d'une couche à une autre. Nous présentons les paramètres optimaux de la structure optimale obtenus par notre simulation dans le tableau suivant :

CZTSSe		CdS		n-ZnO	
d _{CZTSSe}	N _{A/CZTSSe}	d _{CdS}	N _{D/CdS}	d _{n-ZnO}	N _{D/n-ZnO}
2.5µm	2.5x10 ¹⁶ cm ⁻³	50nm	10 ¹⁷ cm ⁻³	30nm	10 ²¹ cm ⁻³

Tableau III.10 : Paramètres optimum ayant donné η=15%.

III.9. Conclusion

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

Nous avons alors étudié l'effet du dopage et de l'épaisseur de chaque couche sur paramètres électriques. Cette étude nous a permis de trouver les paramètres optimaux de la structure (Mo |CZTSSe | CdS, Cd_{0.4}Zn_{0.6}S, ZnS, ZnSe | ZnO | ZnO:Al | Ni/Al) et d'après cette étude nous pouvons dire que les paramètres de chaque couche jouent un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif étudié et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base de matériaux Cu₂ZnSn(S,Se)₄(CZTSSe).

Conclusion Générale

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

Ce travail de mémoire est axé sur l'effet de la couche tampon sur les performances de la cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe, en utilisant le logiciel SCAPS-1D. Ce dernier nous a fournis la caractéristiques J(V) est les valeurs des paramètres externes (J_{sc} , V_{oc} , FF, η).

Le but fixé au court de ce mémoire a été guidé par deux idées principales, d'une part la simulation des performances des quatre couche de la cellule solaire étudiée (CdS et $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$, ZnS et ZnSe) et d'autre part l'optimisation des paramètres pour avoir un meilleur rendement.

Au premier lieu, nous avons commencé par la définition de la structure de la cellule solaire de référence. Après nous avons calculé à l'aide de la simulation les paramètres électriques qui caractérisent cette cellule solaire.

Nous avons ensuite étudié la sensibilité des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire aux grandeurs (épaisseur, dopage) des couches CZTSSe de type p, CdS de type n et de n-ZnO .

Les résultats obtenus ont montré que :

- Les performances de la cellule augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbeur CZTSSe et celle de la couche tampon Cds et la valeur optimale dans notre étude c'est $2,5\mu\text{m}$ pour le CZTSSe et 50nm pour le CdS.
- Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par la concentration du dopage dans notre cas on a $N_{D/CZTSSe} = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $N_{D/CdS} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.
- L'augmentation de l'épaisseur de la couche n-ZnO mène à une dégradation des performance de la cellule pour le CZTSSe l'épaisseur optimale pour la meilleur performance est 30 nm

- Pour améliorer les performance de la cellule la couche ZnO de type n doit être fortement dopé sa valeur optimale est à l'ordre de 10^{21} cm^{-3} .

Bibliographique

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

- [14] Y. Sayade, «Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière», thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 2009.
- [15] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», 2ème Edition, Masson, 1990.
- [16] A.Haug « Auger recombination indirect-gap semi-conductors: band structure effects »; JPhys.C:Solid state phys.164159 ;1983.
- [17] Yun Seog Lee, Talia Gershon, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Tayfun Gokmen, Yudistira Virgus, and Supratik Guha. (Cu₂ZnSnSe₄ Thin-Film Solar Cells by Thermal Coevaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length.) Advanced Energy Materials, 5(7) :n/a–n/a, 2015.
- [18] C. P. Chan, H. Lam, et C. Surya, «Preparation of Cu₂ZnSnS₄ films by electrode position using ionic liquids» Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 94, p. 207, 2010.
- [19] USGS, Indium Statistics and Information. 2010.
- [20] Raphaël Fillon « Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe »,These de doctorat, Université de Grenoble, 2016
- [21] M. Patel, A. Ray, «Enhancement of output performance of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells numerical simulation approach and comparison to experiments », Physica B: Condensed Matter, vol. 407, p. 4391,(2012).
- [22] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X= S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights. Applied Physics Letters, 94(4):41903, 2009.
- [23] S. Siebentritt and S. Schorr. « Kesterites a challenging material for solar cells» Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20(5):512–519, 2012.
- [24] H. Katagiri, K. Jimbo, W.-S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi. « Development of CZTS-based thin film solar cells. Thin Solid Films» 517(7):2455–2460, 2009.
- [25] S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, X.-G. Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, and S.-H. Wei. «Compositional dependence of structural and electronic properties of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ alloys for thin film solar cells». Physical Review B, 83(12):125201, 2011.
- [26] S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, and G. Dennler. Is« the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells» Advanced Energy Materials, 2016
- [27] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, ET D. B. Mitzi, «Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu₂ZnSn (Se, S) ₄ solar cell », Progress in photovoltaics: Research and Applications,(2012).

- [28] S. Chen, L. Wang, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 101(2012), pp. 223901
- [29] K. Biswas, S. Lany, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), pp. 201902
- [30] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, «Enhanced conversion efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells by using preferential etching technique», *Appl. Phys. Express* 1 041201, pp. 2, 2008.
- [31] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, «Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique», *Thin Solid Films* 515, pp. 5949-5952, 2007.
- [32] Giovanni Altamura. «Développement de cellules solaires à base de couche minces CZTSSe» thèse de doctorat, Université de Grenoble France (2014)
- [33] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, L. M. Peter, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* article Vol 17, pp. 315–319(2009)
- [34] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, A.G. Schrott, «Advanced Materials», article Vol 20 pp. 3657-3662(2008).
- [35] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degraeve «Modelling polycrystalline semiconductor solar cells *Thin Solid Films*», article Vol 362-361 pp. 527-532 (2000).
- [36] Niemegeers and M. Burgelman, «Effects of the Au/CdTe back contact on I(V) and C(V) characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells» *J. Appl. Phys.* article Vol. 81, N° 6 pp. 2881-2886 (1997) .
- [37] Giovanni Altamura. «Développement de cellules solaires à base de couche minces CZTSSe» thèse de doctorat, Université de Grenoble France (2014).
- [38] O.K. Simya, A. Mahaboobatcha, K. Balachander, «A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS Simulation program Super lattices and Microstructures» 82 (2015) 248–261
- [39] Marko Nerat, Franc Smole, Marko Topič, «A simulation study of the effect of the diverse valence-band offset and the electronic activity at the grain boundaries on the performance of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ solar cells», *Thin Solid Films* 519 (2011) 7497–7502.
- [40] Ana Kanevce, Ingrid Repins, Su-Huai Wei, «Impact of bulk properties and local secondary phases on the Cu₂(Zn,Sn)Se₄ solar cells open-circuit voltage», *Solar Energy Materials & Solar Cells* 133 (2015) 119–125.
- [41] J. C. Gonzalez, G. M. Ribeiro, E. R. Viana, P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, K. Gutierrez, A. Abelenda, F. M. Matinaga, J. P. Leitao, A. F. da Cunha, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 155107 ;

[42] M. Patel, A. Ray, «Enhancement of output performance of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells numerical simulation approach and comparison to experiments», Physica B: Condensed Matter, vol. 407, p. 4391,(2012).

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

Webographique

<http://scaps.elis.ugent.be/>