

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 01  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES

## **Mémoire**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

## **Master**

Option : Conversion photovoltaïque

**Thème :**

**Etude et Simulation numérique d'une cellule solaire  
en couche mince à base de CZTSSe**

Par :

M<sup>me</sup> LEMITI SARAH.

Soutenu le 09/10/2016 devant le :

D<sup>r</sup>. DOMAZ Moustafa

D<sup>r</sup>. KAHLAN Hamza

D<sup>r</sup>. BEDIA Asma

D<sup>r</sup>. BEDIA Fatima

président.

Examineur.

promotrice.

Examineur.

## Table des matières

Résumé .....	I
Liste des figures .....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des symboles .....	IV
Introduction générale.....	V

### *Chapitre I : cellule solaire à base de CZTSSe*

I.1. Introduction .....	02
I.2 L'effet photovoltaïque .....	02
• I.2.1 Rayonnement solaire .....	02
• I.2.2 Historique .....	03
• I.2.3 Principe d'une cellule photovoltaïque .....	04
• I.2.4 Mécanisme de la recombinaison des porteurs .....	05
○ I.2.4.1 La recombinaison radiative.....	05
○ I.2.4.2 La recombinaison Auger .....	05
○ I.2.4.3 Recombinaison Shockley Read Hall (SRH) .....	06
• I.2.5 Caractéristiques électriques et optiques d'une cellule solaire .....	07
○ I.2.5.1 Courant de court-circuit.....	07
○ I.2.5.2 Tension de circuit ouvert.....	07
○ I.2.5.3 Facteur de forme.....	07
○ I.2.5.4 Rendement de conversion.....	07
○ I.2.5.5 Réponse spectral .....	08
• I.2.6 Résistance en série et Résistance en parallèle .....	08
I.3. Cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe .....	08
• I.3.1 Histoire de la cellule solaire CZTSSe .....	08
• I.3.2 Les avantages de CZTSSe .....	09
• I.3.3 Propriétés de la cellules solaires à base de CZT(S,Se) .....	10
• I.3.4 Fabrication d'une cellule à base de CZT(S,Se)4.....	12
○ I.3.4.1 Substrat.....	12
○ I.3.4.2 Contact arrière .....	12
○ II.3.4.3 Couche absorbante .....	12
○ I.3.4.3 Couche tampon .....	13

## Liste des tableaux

**Tableau II.1 :** Paramètres utilisés dans la simulation de la cellule CZTSSe.....20

**Tableau III.1 :** Paramètres photovoltaïques de trois types de structure de la cellule solaire CZTSSe.....24

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : le rayonnement solaire .....	3
<b>Figure I.2</b> : mécanisme de recombinaison radiative .....	5
<b>Figure I.3</b> : mécanisme de recombinaison Augar.....	5
<b>Figure I.4</b> : mécanisme de recombinaison (SRH).....	6
<b>Figure I.5</b> : l'évolution de la cellule solaire CZTSSe .....	9
<b>Figure I.6</b> : Architecture classique d'une cellule solaire CZTS.....	10
<b>Figure I.7</b> : hétérojonction la couche CZTSSe et la couche Cds, A présent hétérojonction à l'équilibre, B en polarisation.....	11
<b>Figure I.8</b> : structure de cellule solaire en couche mince.....	12
<b>Figure II.1</b> : panneau de démarrage ou panneau d'action. ....	17
<b>Figure II.2</b> : panneau de définition de cellule solaire.....	18
<b>Figure II.3</b> : panneau des propriétés de la couche.....	19
<b>Figure II.4</b> : la structure de la cellule solaire étudiée.....	19
<b>Figure III.1</b> : Les caractéristiques courant-tension J(V) de la structure Ni/ZnO-Al/CdS/CZTS/Mo.....	22
<b>Figure III.2</b> : les structures étudiée (A) avec la couche ZnO-i (B) avec la couche ZnO-Al et (C) avec double couche fenêtre ZnO-i/ZnO-Al.....	23
<b>Figure III.3</b> : Caractéristiques J(V) de trois cellules solaires en CZTSSe ; la première avec une couche fenêtre en ZnO, la deuxième ayant une couche fenêtre en ZnO :Al, et la troisième possédant une double couche en ZnO et ZnO :Al.....	24
<b>Figure III.4</b> : diagramme de band de la cellule solaire l'hétérojonction CZTSSe étudiée.....	25
<b>Figure III.5</b> :Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe (XCZTSSe) sur les paramètres externes : (a) $V_{co}$ , (b) $J_{cc}$ , (c) FF et (d) $\eta$ .....	26
<b>Figure III.6</b> : Influence de dopage du NA/CZTSSe sur les paramètres externes : (a) $V_{co}$ , (b) $J_{cc}$ , (c) FF et (d) $\eta$ .....	28
<b>Figure III.7</b> Influence du travail de sortie du CZTSSe sur les paramètres externes : (a) $V_{co}$ , (b) $J_{cc}$ , (c) FF et (d) $\eta$ .....	30
<b>Figure III.8</b> : la caractéristique I(V) de la cellule solaire optimal.....	30
<b>Figure III.9</b> : la réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avant et après l'optimisation.....	31

## **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.*

*Sarah.*

## *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 HADJI AMINE a été toujours le pour me  
donner les conseils et pour m'encourager le long de ces  
années avec tout son amour*

*À ma chère tante TRACHI CHAHRAZADE que dieu  
la garde et la protège.*

*À mes sœurs Meriem - Imane, et mes frères Ahmad  
–Mohamed et Ibrahim.*

Sarah.

# *Introduction générale*

Pour produire de l'électricité solaire à bon marché, les scientifiques s'efforcent depuis longtemps de développer des cellules solaires peu coûteuses ayant un haut rendement à grande échelle. Le CZTSSe est un matériau SC à gap direct pour lequel les chercheurs ont porté un intérêt croissant durant ces dernières années en vue de son intégration dans des dispositifs photovoltaïques en couche mince. Le CZTSSe est un chalcogénure métallique composé d'éléments métalliques tel que le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et l'étain (Sn). Ces éléments sont largement présents dans la croûte terrestre notamment en comparaison aux composés d'indium et de gallium qui forment le CIGS. Les métaux composant le CZTSSe sont entre 25 et 400 fois moins chers que l'indium et le gallium. L'abondance et les prix peu élevés des métaux cuivre, zinc, étain constituant le CZTSSe en font un matériau très intéressant pour la conversion photovoltaïque, d'où l'intérêt très important a été porté à celui-ci ces dernières années. A ce jour, le CZTSSe produit des cellules photovoltaïques de rendement compris entre 7,3 à 12,6 % .

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. Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

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

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Cellules solaires à base de CZTSSe**

## I.1 Introduction

D'un point de vue technique, les modules à couches minces disponibles, dans le commerce d'aujourd'hui, 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, CZTSSe semble être un matériau très attrayant et hautement potentiel. Le CZTSSe est appliqué comme un absorbeur dans les cellules solaires du fait qu'il est fabriqué à partir des matériaux nontoxique, les matières premières abondantes et à faibles coûts. L'objectif de ce chapitre est de présenter des cellules solaires en couches minces à base de CZT(S, Se). Nous commençons par des notions fondamentales de l'effet photovoltaïque. Ensuite, nous donnons un aperçu sur la cellule solaire CZT(S, Se), à savoir son architecture, ses propriétés et sa fabrication.

## I.2 L'effet photovoltaïque

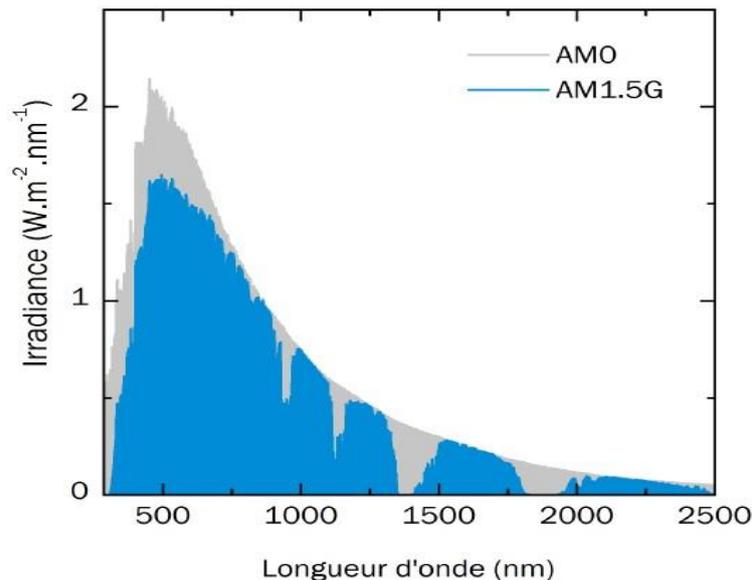
### I.2.1 Rayonnement solaire

Le soleil est une étoile parmi tant d'autres et une source de l'énergie. L'énergie solaire provient des réactions thermonucléaires qui se produisent au sein du soleil. Il est composé à 80% d'hydrogène, 19% d'hélium et 1% d'un mélange de 100 éléments, soit pratiquement tous les éléments chimiques connus depuis que Langevin et Perrin [1]. Hors l'atmosphère, le rayonnement reçu par la terre varie solen la période de l'année entre 1367 et 1450 w /m<sup>2</sup> pour une distance moyenne entre la terre et le solaire de 150 million de kilomètre [2].

La température en surface du Soleil est de 5800K. Le spectre du rayonnement électromagnétique émis par ce dernier est donc à peu près équivalent à celui d'un corps noir à cette même température. L'irradiante de ce rayonnement arrivant sur l'atmosphère terrestre (TSI, *Total Solar Irradiante*) est de 1366 W/m<sup>2</sup>. En traversant l'atmosphère, une partie du spectre est absorbée par les différents gaz (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) ou particules présents. Ainsi, l'énergie solaire disponible en surface de la Terre est réduite, et ce en fonction de la distance traversée dans l'atmosphère par le rayonnement. Cette distance, appelée masse d'air, est fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  du rayonnement par rapport au zénith. La masse d'air vaut :

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

Afin de standardiser les méthodes de mesure, un spectre a été défini comme référence internationale. Il s'agit du spectre AM1.5G (*Global*), correspondant à une masse d'air de 1.5 et un angle  $\theta$  de  $48.2^\circ$ . *Global* signifie que le spectre tient compte du rayonnement direct ainsi que du rayonnement diffus. Les spectres extra-terrestres (AM0) et de référence avec masse d'air (AM1.5G) sont comparés dans la figure 1.1.



**Figure I.1** Spectres AM0 (extra-terrestre) et AM1.5G (référence terrestre) du rayonnement solaire.

Ainsi, l'irradiance totale exploitable en surface de la Terre est réduite à environ  $1000 \text{ W/m}^2$ , sous forme de rayonnements dont la longueur d'onde s'étend de 280 nm à environ 2500 nm.

### I.2.2 Historique

L'origine du mot "photovoltaïque" est constitué à partir d'un mot grec Photo (lumière), et voltaïque (électricité) à partir du nom du physicien italien Alessandro Volta. La base physique pour le photovoltaïque est "l'effet photovoltaïque". Une définition appropriée de l'effet photovoltaïque est la conversion directe de la lumière en électricité.

La première observation de l'effet photovoltaïque (1839) est attribuée au physicien français Edmond Becquerel [3]. Il a découvert que exposition à la lumière de deux plaques de cuivre immergés dans une solution, il est possible de produire un flux continu de courant. Après cela, un ingénieur américain appelé Charles Fritts produit la première cellule solaire à base de

sélénium (1883). Cependant, l'efficacité de la cellule de Fritts était inférieure à 1%, ce qui était suffisant pour justifier pas comme une source d'énergie pratique en raison du coût de contacts en or. 1954 fut le début de la technologie de silicium pour les PV. Il a été découvert chez Bell Labs qu'une jonction pn de silicium pourrait convertir 6% de la lumière solaire en énergie électrique en 1958, des panneaux solaires de silicium ont été inclus sur le vaisseau spatial américain Vanguard I. Hoffmann Electronics a augmenté l'efficacité à 14% et bientôt un marché de niche pour les cellules solaires en silicium a été découvert (1960). Au cours des 50 années suivantes, la production mondiale de PV a atteint plus de 140 MW. Le 21<sup>ème</sup> siècle voit surtout la maturité de la couche mince, et synthés multi jonction technologie solaire [2].

### I.2.3 Principe d'une cellule photovoltaïque

Physique de l'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés optiques et électriques de semi-conducteurs. Quand un photon ( $h\nu$ ) avec une énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur est absorbé, une paire électron-trou est créée. Cela signifie qu'un électron est promu à partir de la bande de valence ( $E_v$ ) de la bande de conduction ( $E_c$ ) en laissant un trou derrière. Cette paire doit être séparé puis par champ électrique afin d'éviter la recombinaison : ce domaine est assurée par une jonction pn qui est au cœur d'un dispositif photovoltaïque. Un photon frappé sur la surface d'un semi-conducteur peut être prise en compte à partir de la surface, absorbé dans le matériau ou transmis à travers le matériau lui-même. Dans le cas des dispositifs photovoltaïques, des photons qui ne sont pas absorbés (ainsi réfléchi ou transmise) sont généralement considérés comme une perte, car ils ne sont pas produire de l'énergie [4]. Compte tenu de l'énergie du photon et la bande interdite du semiconducteur, il est possible d'établir si un photon est absorbé ou transmis. D'où on a les trois cas suivent :

- $E_{ph} < E_g$ : photons avec  $E_{ph}$  inférieure à la largeur de bande  $E_g$  de l'énergie est transmise
- $E_p = E_g$  : photons avec  $E_{ph}$  d'énergie égale à la largeur de bande sont absorbés et peuvent créer une paire électron-trou.
- $E_p > E_g$ : photons avec une énergie supérieure à la largeur de bande sont également absorbé. Cependant, pour les applications photovoltaïques, partie de l'énergie de ces Photons est libéré depuis électrons rapidement vers le bas à la  $E_c$  des états d'énergie inférieure [4]

### I.2.4 Le mécanisme de la recombinaison des porteurs

#### I.2.4.1 La recombinaison radiative

La recombinaison radiative correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, avec émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau (Figure I.2).

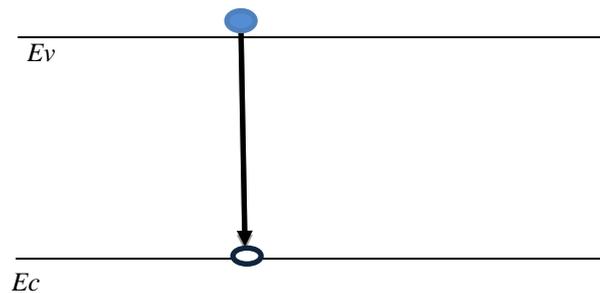


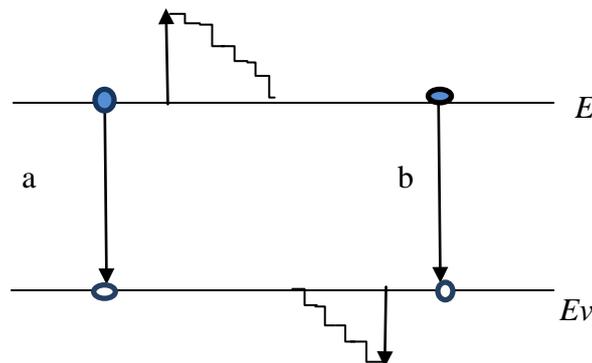
Figure I.2: Mécanisme recombinaison radiative. I.2.4.2

#### La recombinaison Auger :

L'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence peut être transféré à une troisième particule libre, électron ou trou (figure I.3). L'expression correspondante du taux net de recombinaison s'écrit :

$$R_{Auger} = C_{Aug,n} (pn^2 - n_{ie}^2) + C_{Aug,p} (np^2 - pn_{ie}^2) \quad (I.2)$$

Avec  $C_{Aug,n}$  et  $C_{Aug,p}$  sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous exprime en ( $s^{-1}$ ).



cm

Figure I.3 : Mécanisme de recombinaison Auger.

#### I.2.4.3 Recombinaison Shockley Read Hall (SRH)

Ce processus fait appel à des niveaux d'énergie voisins du milieu du gap qui facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en deux étapes. Un électron de la bande de

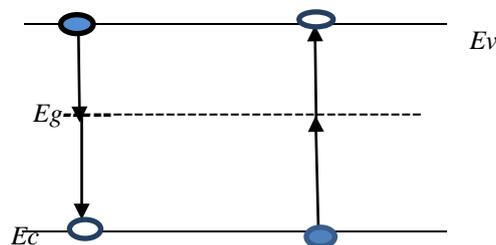
conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence (Figure I.4). L'efficacité de ce processus dépend de la densité des niveaux profonds et par suite, de la qualité du matériau utilisé et de sa technologie d'élaboration [5].

La recombinaison Shockley Read Hall est donnée par l'expression suivant :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_{ie}^2}{\tau_{p0}[n + n_{ie} \exp(\frac{E_t - E_i}{kT_L})] + \tau_{n0}[p + n_{ie} \exp(-\frac{E_t - E_i}{kT_L})]} \quad (I.3)$$

Avec :

- $E_i$  : est le niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque en W
- $E_t$ : est la position énergétique des états de piège
- $\tau_{p0}$  : sont respectivement la durée de vie pour les électrons et les trous
- $n_{ie}$  : est la concentration intrinsèque
- $K_B$  : est la constante de Boltzmann
- $T_L$  : la température en exprime en K



**Figure I.4 :** Mécanisme de recombinaison (SRH).

## I.2.5 Caractéristiques électriques et optiques d'une cellule solaire

Les paramètres électriques de la cellule solaire ou les paramètres externes sont les grandeurs caractéristiques principales de la cellule solaire :

### I.2.5.1 Courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) :

Le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) est le second paramètre caractéristique décrivant une cellule photovoltaïque. Le  $I_{cc}$  est le courant qui traverse la cellule lorsque celle-ci est en court-circuit.

### I.2.5.2 Tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) :

La  $V_{CO}$  est la tension maximale que peut générer la cellule. Celle-ci se mesure lorsque le courant est nul. L'équation (I.4) décrivant la  $V_{CO}$  peut écrire comme suit :

$$V_{CO} = \frac{kBT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_S} + 1 \right) \quad (I.4)$$

Avec :

- $k_B$  : La constante de Boltzmann.
- $q$  : La charge électrique.
- $T$  : La température absolue.
- $I_S$  : Le courant de saturation.

### I.2.5.3 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.

$$FF = \frac{P_m}{V_{CO} \times I_{CC}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{CO} \times I_{CC}} \quad (I.5)$$

### I.2.5.4 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 ( $P_{inc}$ ) du rayonnement lumineux éclairant la cellule. Il est défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} = FF \times \frac{V_{CO} \times I_{CC}}{P_{inc}} \quad (I.6)$$

### I.2.5.5 Réponse spectral $RS$ :

La réponse spectrale  $RS$  d'une cellule photovoltaïque 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. La réponse spectrale  $RS$  est donnée par la relation suivante [6] :

$$RS = \frac{I_{cc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)} \quad (I.7)$$

### I.2.6 Résistance en série et Résistance en parallèle

La résistance série ( $R_s$ ) traduit la résistance aux interfaces, notamment au contact avant et arrière. La résistance en parallèle est la résistance de  $R_{shunt}$ . Elle traduit les phénomènes de court-circuit au travers de la cellule. Ces deux résistances affectent notamment le facteur de forme.

## I.3. Cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe

### I.3.1 Histoire de la cellule solaire CZTSSe

La première cellule solaire à base de CZTSSe a été signalée en 1997 par Katagiri et al. [7]. 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 (AZO) sont les contacts arrière et avant, respectivement. L'absorbeur CZTS a été préparé par sulfuration, les précurseurs déposés par évaporation par faisceau d'électrons ou pulvérisation RF magnétron [7]. Dans la même année, Friedlmeier et al. ont fabriqué des cellules solaire à base des couches de CZTSe, avec un rendement de 0,6% [8]. 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 [9]. Le rendement est augmenté lorsqu'ils ont optimisé le procédé de sulfuration (5,4% de rendement) [3]. En 2009, l'efficacité des cellules solaire à base CZTSe avait augmenté à 3,2% [10]. Ce rendement s'est amélioré par la réalisation de 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 [11]. En 2010, le groupe d'Agrawal à Université de Purdue (USA) introduit pour la première fois le germanium dans l'alliage formant CZGeTSSe conduisant à un rendement 8,4% [12]. Dernièrement, le résultat annoncé par IBM, l'efficacité des cellules solaires CZTSSe est fixé à 12,6% [13]. L'évolution du rendement de conversion des cellules solaires CZTSSe est résumée dans la figure I.5.

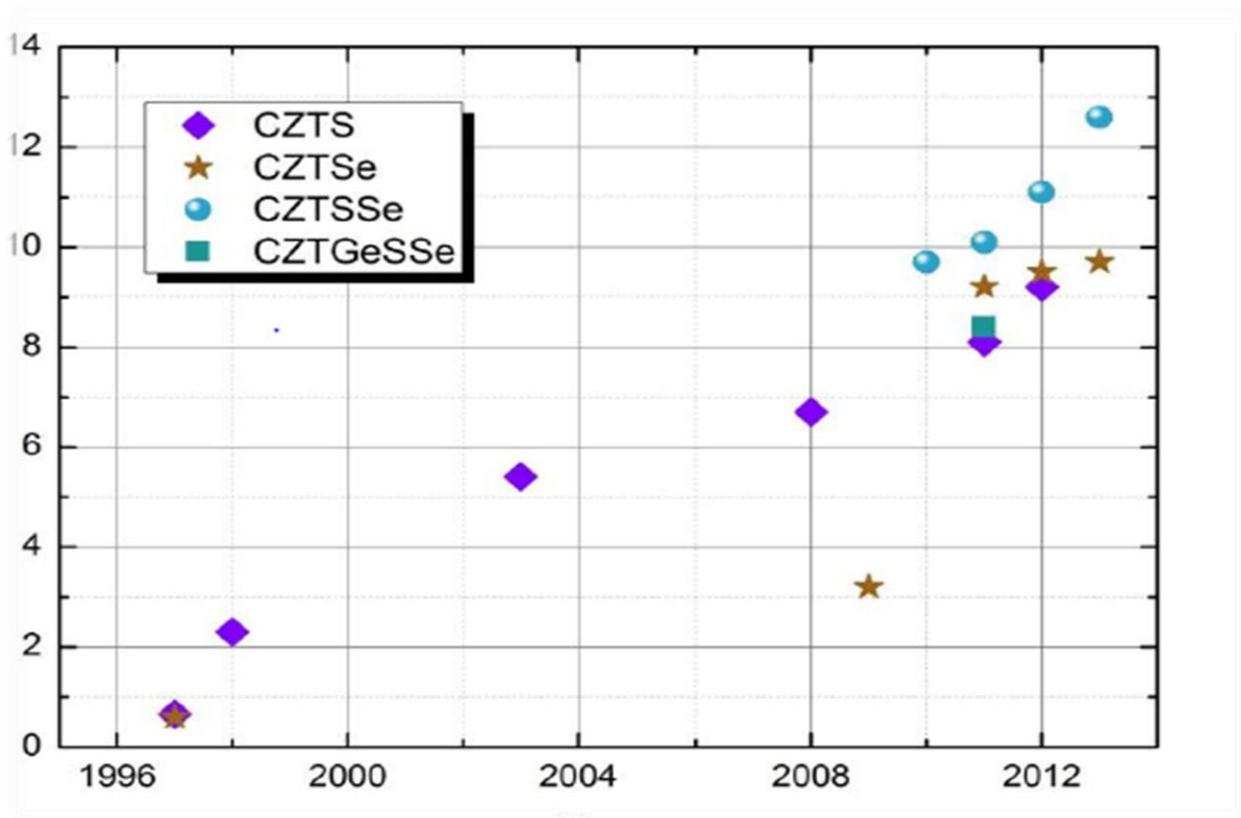


Figure I.5 : Evolution de la cellule solaire CZTSSe [3].

### I.3.2 Les avantages de CZTSSe

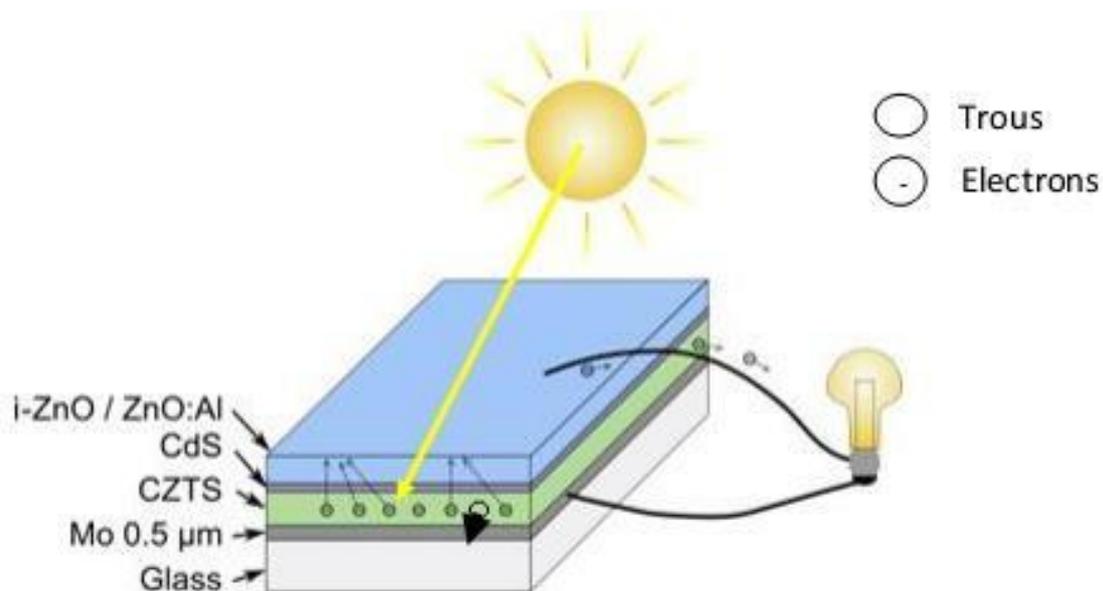
Le développement de la recherche sur le CZT(S,Se) est motivé par l'absence possible en indium dans les prochaines années qui pourrait bloquer le développement de la filière CIGS. Depuis quelques années, de plus en plus de laboratoires travaillent sur ce matériau du fait de l'augmentation rapide des rendements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

- C'est un matériau à gap direct compris entre 1,0 eV et 1,5 eV [14, 15].
- Un coefficient d'absorption  $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [16, 17].
- Un matériau non polluant (non toxique) et ses éléments sont abondant sur la terre.
- C'est un semi-conducteur de type p, c-à-d. les défauts intrinsèques conduisent généralement

- L'architecture d'une cellule solaire à base de CZT(S, Se) peut être la même que celle des cellules CIGS.
- Les productions de zinc et d'étain sont respectivement 20000 et 500 fois supérieures à celle de l'indium [18].

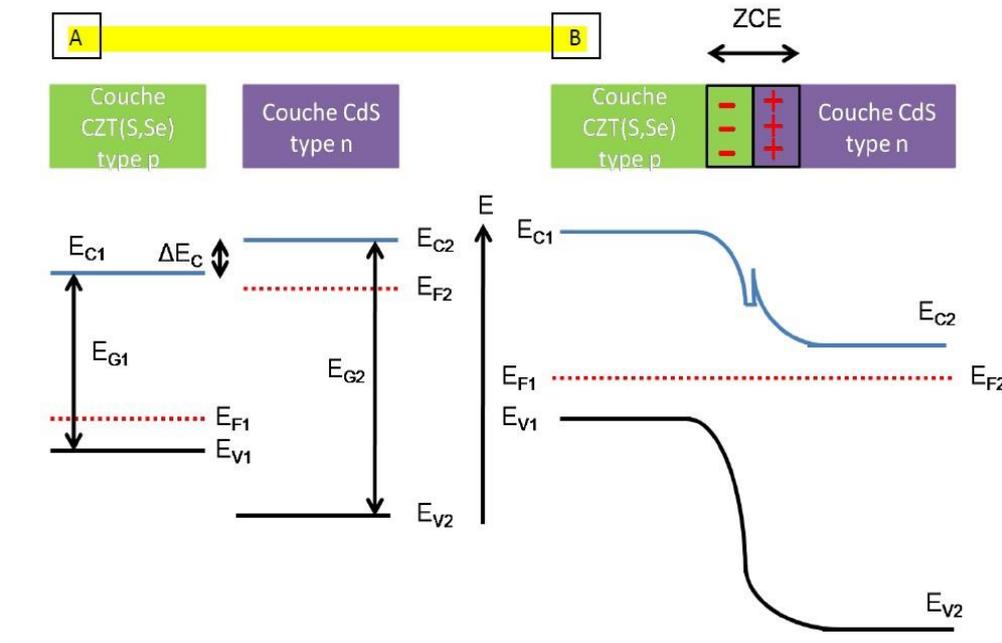
### I.3.3 Propriétés de la cellules solaires à base de CZT(S,Se)

L'architecture de cellule solaire à base de CZTSSe est généralement la suivante : verre sodocalcique/Mo/CZTSSe/CdS/ i-ZnO/ZnO :Al comme présenté sur la figure I.6 . La théorie a montré que le CdS a un décalage de bande adéquat pour le CZTS [19]. 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  $V_{OC}$  [20].



**Figure I.6** : Architecture classique d'une cellule solaire CZTS [21].

La jonction PN est donc 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 I.7.



**Figure I.7** : Hétérojonction la couche CZTSSe et la couche Cds, A présent hétérojonction à l'équilibre, B en polarisation [21].

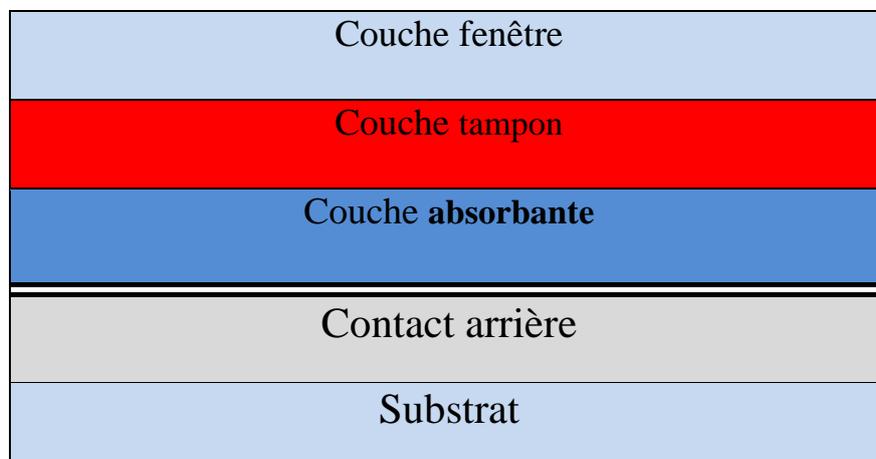
Les deux semi-conducteur c'est-à-dire CZT(S, Se) et CdS possède une bande de valence et une bande de conduction. Le niveau de Fermi dans le cas du CZT(S, Se) a une énergie proche de celle de la bande de valence type p alors que celui du CdS est proche de la bande de conduction type n (**Figure I.7 A**). Lorsque l'on met en contact ces deux matériaux (**Figure I.7 B**), 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 [22], [23], [24], [25] 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 [26].

### I.3.4 Fabrication d'une cellule à base de CZT(S,Se)

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale d'environ 5  $\mu\text{m}$  (figure I.8).



**Figure I.8** : Structure de cellule solaire en couche mince.

#### I.3.4.1 Le substrat

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

#### I.3.4.2 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  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique. Cette couche constitue le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat.

#### I.3.4.3 Couche absorbante

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

### I.3.4.3 Couche tampon

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

- L'inadaptation des bandes interdites
- Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule.

Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semi-conducteur et celle du TCO, soit une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV [27,28].
- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p, de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de  $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$  [29, 30].

### I.3.4.4 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  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Les couches minces utilisées sont  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO et  $\text{ZnO}$ . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite et leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et le dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de  $\text{ZnO}$ , puis une couche dopée de  $\text{ZnO} : \text{Al}$  ou d'ITO. En effet, la couche de  $\text{ZnO}$  intrinsèque, donc non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions fondamentales du photovoltaïque (les rayonnements solaire, l'effet photovoltaïque et les caractéristiques électriques). Ensuite, la cellule solaire à base de CZTSSe a été définie afin d'étudier par logiciel numérique SCAPS.



## II.1 Introduction

Durant les dernières années les chercheurs se sont orientés vers la simulation pour réduire les coûts de l'expérimentation et les délais de développement, la simulation numérique doit être intégrée dans le processus de conception.

Il existe principalement quatre type de simulateurs nous citons à titre d'exemple les simulateurs fonctionnels (logique), les simulateurs électrique (analogique), les simulateurs technologique et ceux de composants ou dispositif comme les logiciel (SCAPS, COMSOL, SILVACO, AFORS, PVsys...). Dans notre travail nous avons utilisé le simulateur des dispositifs SCAPS.

## II.2 Présentation du logiciel SCAPS

SCAPS-1D acronyme de (Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension) est un programme développée au Département de l'électronique et des systèmes d'information (ELIS) à l'université de Gent en Belgique avec Windows/CVI National Instruments par Marc Burgelman et al [31, 32]. Le programme a été à l'origine est développé pour les structures cellulaires du  $\text{CuInSe}_2$  et la famille CdTe. Les développements récents font le programme maintenant également applicable à cristallin des cellules solaires (Si et GaAs famille) et des cellules amorphes (a-Sim et micro Si amorphe).

En principe, programme numérique capable de résoudre les équations de base des semi-conducteurs peut être employé pour modéliser les cellules solaires à couches minces. Les équations de base sont l'équation de Poisson, reliant la charge au potentiel électrostatique, et les équations de continuité pour les électrons et les trous. Il devrait être aussi capable de calculer et simuler des mesures électro-optiques effectuées généralement sur les piles solaires à couches minces, non seulement la caractéristique  $I(V)$ , mais également la réponse spectrale et les mesures de capacité  $C(V)$  et  $C(f)$ . En fin, il devrait fournir la convergence au moins pour les structures les plus communes des cellules à couches minces. Un aperçu de ses caractéristiques principales est donné ci-dessous :

- On peut être introduits avec variations graduées Presque tous les paramètres ( en dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule ) : Par exemple ,  $\chi$  ,  $\epsilon$  ,  $N_C$  ,  $N_V$  ,  $V_{thn}$  ,  $V_{thp}$  ,  $\mu_n$  ,  $\mu_p$   $N_A$  ,  $N_D$  , tous les pièges ( défauts)  $N_t$  , tous les pièges (défauts)  $N_t$  .

- Mécanismes de recombinaison : bande à bande (direct)□, la SRH Auger (indirect).
- Niveaux de défauts : en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux, leurs type de charge : pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent (défini par l'utilisateur). Il est distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison il peut aussi excitation directe par la lumière est possible (propriété optique), et il est transitions métastables entre les niveaux.
- Eclairage : une variété de spectre standard et autre inclus (AM0, AM1.5D, AM1.5G, AM1.5G édition 2, monochromatique, blanc, ...).
- Contacts : Travail de sortie du métal ou régime de bande plate ; Propriété optique

(Réflexion ou transmission) du filtre.

- Tunneling, inter-bandes (dans la bande de conduction ou dans la bande de valence),

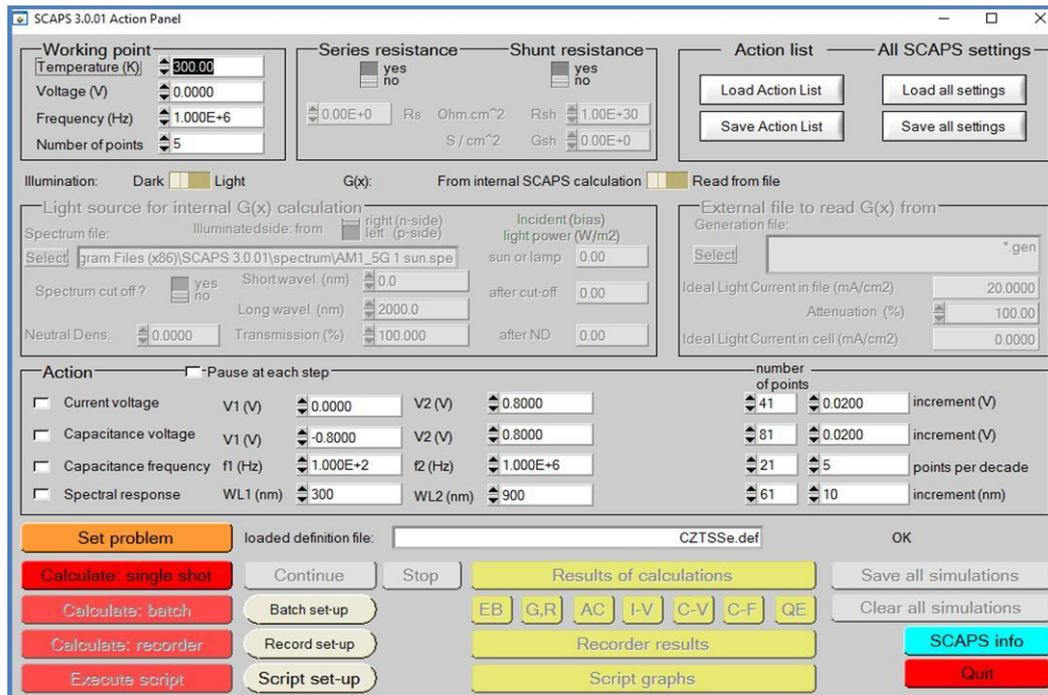
Tunneling à/ou à partir des états de l'interface.

- Génération : à partir d'un calcul interne ou bien d'un fichier  $g(x)$  fourni par l'utilisateur.
- Illumination : du côté p ou n.
- points pour les calculs de travail : la tension, la fréquence, la température.
- le logiciel calcule les bandes d'énergie, les concentrations et les courants à un point de fonctionnement donné les caractéristiques (JV), les caractéristiques du courant alternatif (C et G en fonction de V et / ou f), la réponse spectrale (également avec polarisation lumière ou tension).
- calculs de lots possible ; présentation des résultats et les paramètres en fonction.
- chargement et la sauvegarde de tous les paramètres ; démarrage de□SCAPS dans une Configuration personnalisée, un langage de script compris une fonction utilisateur libre.
- interface utilisateur très intuitive□.
- un centre de langage de script à exécuter SCAPS d'un « fichier de□□script toutes les variables internes peuvent être consultés et tracée par le script.
- un établissement ajustement de courbe intégré□.
- un panneau pour l'interprétation des mesures d'admission□.

Il est disponible gratuitement à la communauté de recherche PV (universités et instituts de recherche, entreprises), mais il faut rapporter à la connaissance de à Marc Burgelman

le téléchargé d'une version de SCAPS (le nom et le nom et l'adresse d'institution, et le nom du promoteur pour les étudiants de doctorat).

SCAPS parmi les programmes conçu pour fonctionner sous le système Windows, qui ce développé par LabWindows/CVI de la national Instruments. SCAPS s'ouvre avec l'icône 'Action Panel'. La fenêtrer qui s'ouvre c'est le Panneau de démarrage présente par la figure Suivant :



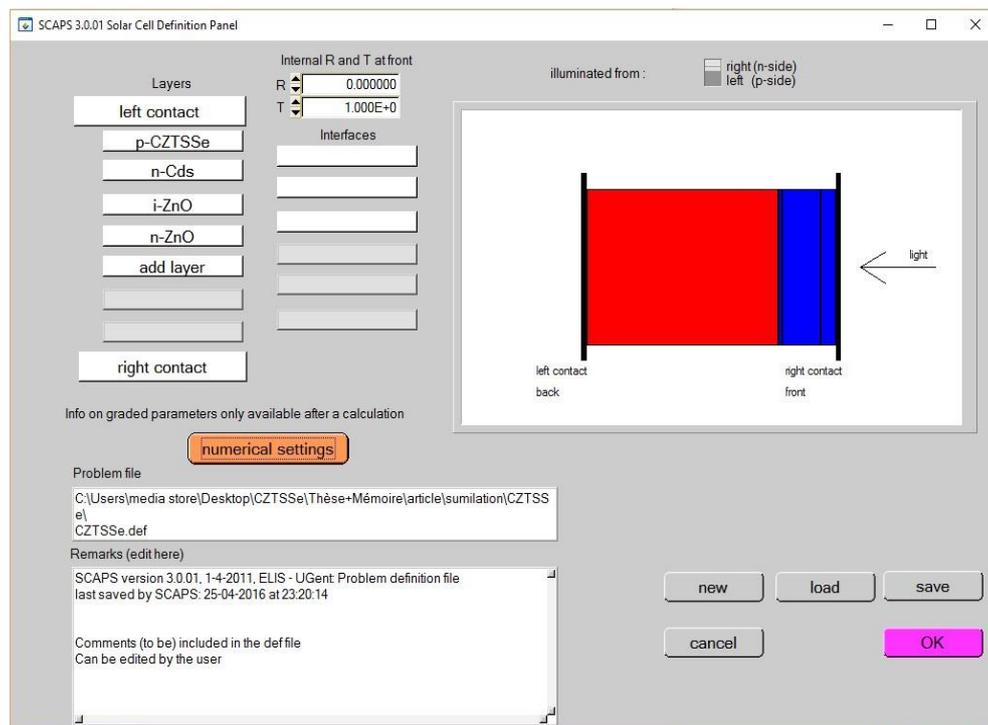
**Figure II.1** : panneau de démarrage ou panneau d'action.

Il y a des panneaux dédiés pour les actions de base :

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

## II.3 Etape de la simulation

La première étape de simulation par SCAPS est de définir la structure étudiée. On clique sur le bouton SET PROBLEM dans le panneau d'action, et on choisit LOAD dans le coin droit en bas du panneau qui s'ouvre par la suite. On sélectionne et on ouvre (par exemple NUMOS CZTSSe Baseline.def. Ceci est un fichier exemple d'une cellule solaire à base de CZTSSe (figure II.2). Par la suite, on peut choisir **new** pour créer notre propre structure.



**Figure II.2** : panneau de définition de cellule solaire.

Pour définir notre structure on clique sur **add layer** et nous introduisons les paramètres nécessaire pour chaque couche. Les paramètres sont l'épaisseur, dopage, coefficient d'absorption et les types de recombinaison (Voir la figure II.3). Ensuite, la cellule est enregistrée, avec l'icône **Save**.

Pour lancer la simulation il doit cliquer sur l'icône « **Calculate** ». Une fois le programme est exécuté, 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.

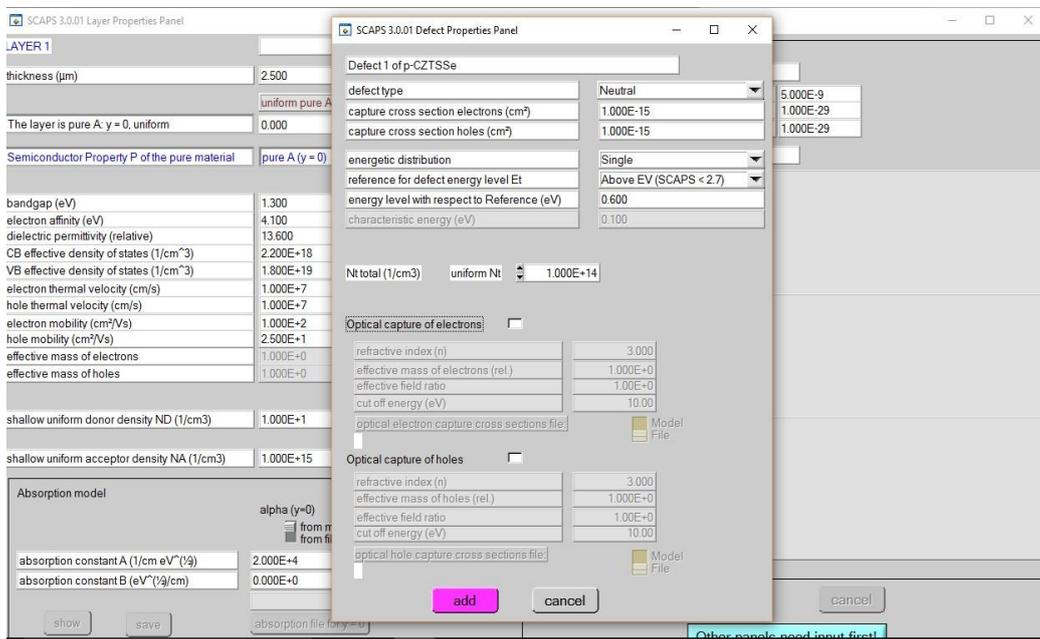


Figure II.3 : panneau des propriétés de la couche.

## II.4 Présentation de la structure de la cellule solaire simulée

La structure de la cellule solaire étudiée est présentée sur la Figure I.4.

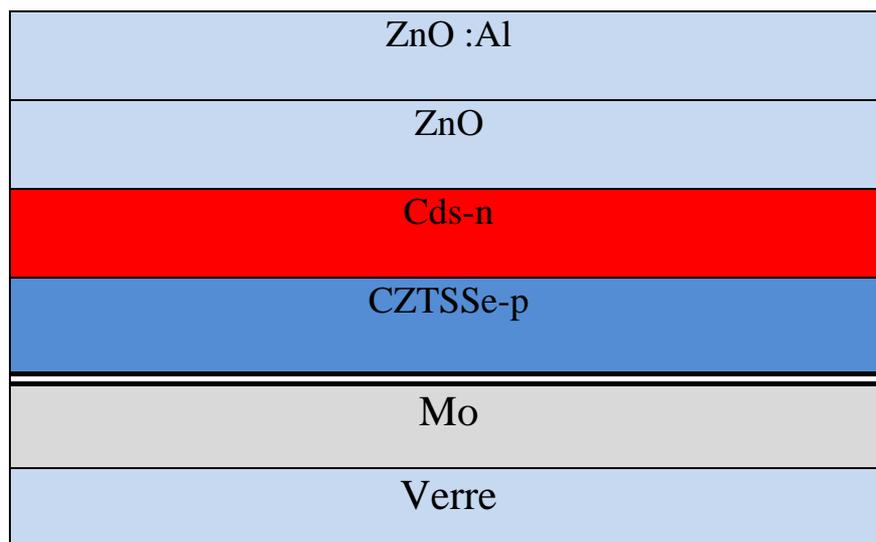


Figure II. 6 : Structure de la cellule solaire étudiée.

## II.5 Paramètres de la cellule solaire

L'ensemble des paramètres des couches utilisées dans la simulation sont donnés dans le tableau II.1.

Couches Paramètres	CZTSSe -p	CdS-n	ZnO	ZnO :Al
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	2.500	0.050	0.200	0.200
Energie de gap $E_g$ (eV)	1.300	2.400	3.100	3.300
Permittivité relative $\epsilon_r$	13.600	10	9.000	9
Affinité électronique $\chi$ (eV)	4.100	4.20	4.400	4.600
Mobilité des électrons $\mu_n$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	100	100	100	100
Mobilité des trous $\mu_p$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	25.000	25.000	25.000	25.000
$N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$
$N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
Vitesse thermique des électrons (cm/s)	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$
Vitesse thermique des trous (cm/s)	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$
Densité des donneurs $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^1$	$10^{17}$	$10^{16}$	$10^{18}$
Densité des accepteurs $N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{15}$	$10^1$	$10^{+6}$	$10^5$

**Tableau II.1** : Paramètres utilisés dans la simulation de la cellule CZTSSe [20, 33].

### II.5.2.1 Phénomènes de recombinaison

Les phénomènes de recombinaison considérés pour la couche absorbante CZTSSe sont la recombinaison radiative et la recombinaison Auger. Le coefficient de recombinaison radiative et les coefficients de recombinaison Auger des électrons/trous sont respectivement  $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  et  $10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$  [20].

### II.5.2.2 Résistances

D'après la littérature [20, 33, 34], les valeurs de la résistance en série et la résistance en parallèle de la cellule solaire étudiée sont respectivement  $4.25 \Omega\text{cm}^2$  et  $3.7 \times 10^2 \Omega\text{cm}^2$ .

### II.5.2.2 Contact

Le Molybdène (Mo) et le Nickel (Ni) sont les contacts les plus utilisés en technologie le CZTSSe [3]. A cet effet nous avons choisis les mêmes contacts dans notre simulation. Nous avons choisi Mo comme un contact arrière avec un travail de sortie 5eV et Ni un contact avant avec un travail de sortie 5.1 eV.

## II.6 Conclusion

L'utilisation du logiciel SCAPS est très pratique et très utilisable par la communauté scientifique depuis sa mise en service. Les différentes étapes que nous avons décrites dans ce chapitre nous ont permis de bien comprendre le fonctionnement du logiciel et de l'exploiter par la suite dans notre simulation. A cet effet nous allons utiliser cet outil pour simuler la cellule solaire à base de CZTSSe afin d'étudier l'influence des différents paramètres de la cellule tel que :

- *Effet de la couche fenêtre.*
- *L'effet de l'épaisseur de la couche absorbante CZTSSe.*
- *L'effet du dopage de la couche absorbante CZTSSe.*
- *L'effet du contact arrière.*

Tous les résultats obtenus dans cette opération sont présentés dans le chapitre qui suit.

# *Chapitre III*

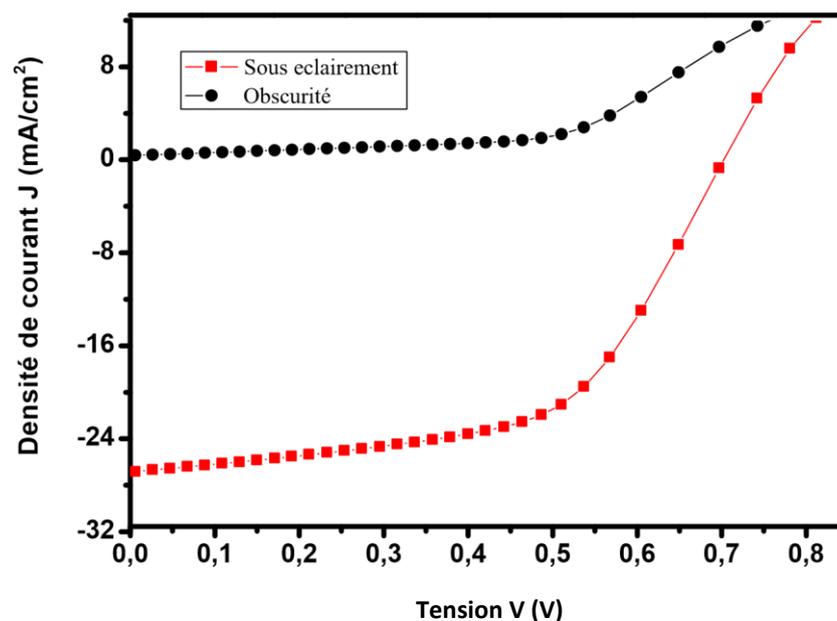
## *Résultats et Discussions*

### III.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de la simulation numérique de la cellule solaire en couche mince à base de CZTSSe. Dans le but d'améliorer les performances de cette cellule solaire, nous avons étudié l'influence des différents paramètres. Nous avons tout d'abord défini une cellule de référence avec un ensemble des paramètres fixés, puis nous avons fait varier les paramètres géométriques et physiques afin d'analyser leur influence sur les caractéristiques de sortie de la cellule solaire qui sont, la tension de circuit ouvert  $V_{OC}$ , le courant de court-circuit  $J_{sc}$ , le facteur de forme  $FF$  et le rendement de conversion  $\eta$ .

### III.2 Définition de la cellule de référence

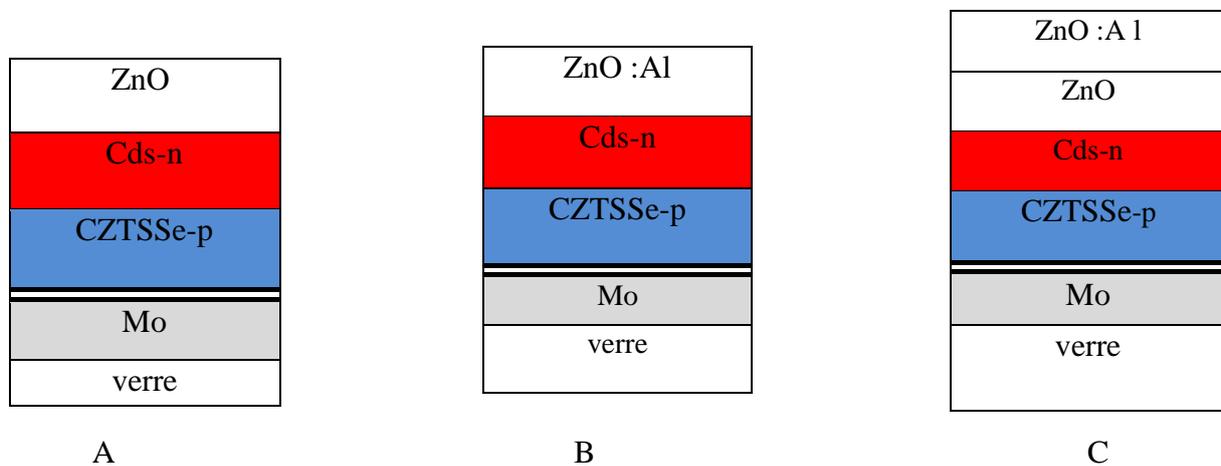
La caractéristique la densité de courant-tension  $J(V)$  de la cellule solaire à hétérojonction Ni/ZnO-Al/CdS/CZTSSe/Mo de la référence sous en obscurité et sous l'éclairement AM 1.5 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) est représentée par la figure III.1. Les paramètres externe de cette cellule sont : la densité du courant de court-circuit  $J_{cc} = 28.21 \text{ mA/cm}^2$ , la tension en circuit ouvert  $V_{co} = 712.16 \text{ mV}$ , le facteur de forme  $FF = 57.87 \%$  et le rendement de conversion  $\eta = 11.63 \%$ . Les résultats obtenus par la simulation sont en bon accord avec celles trouvés dans la littérature ( $\eta = 12.6 \%$ ) [14].



**Figure III.1** : La caractéristiques courant-tension  $J(V)$  sous obscurité et sous illumination pour de la structure de référence Ni/ZnO-Al/CdS/CZTSSe/Mo.

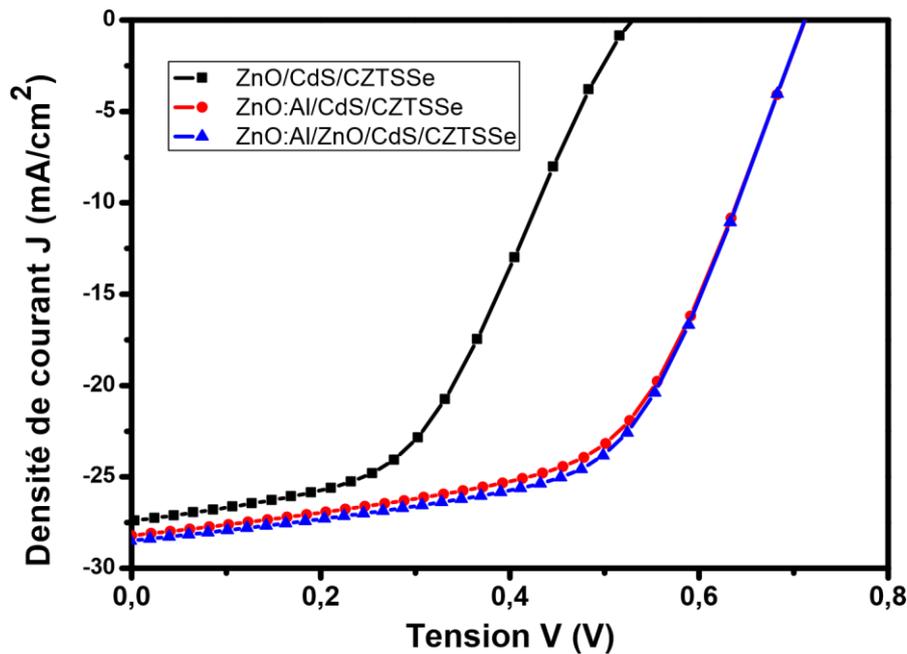
### III.3 Effet de la couche fenêtre sur la structure de référence

Les cellules solaires en couche mince utilisent une couche en ZnO dopée Al (ZnO:Al) comme couche fenêtre. La combinaison d'une couche intrinsèque (ZnO) et d'une couche dopée (ZnO:Al) est généralement employée pour augmenter le rendement d'une cellule solaire en couche mince [35]. Dans cette étude, nous avons simulé l'effet de la couche fenêtre de type ZnO (200 nm), ZnO :Al (200 nm) et double couche ZnO et ZnO:Al (400 nm). Les structures étudiées de la cellule solaire CZTSSe sont représentées par la figure III.2.



**Figure III.2** : les structures étudiées (A) avec la couche ZnO (B) avec la couche ZnO :Al et (C) avec double couche fenêtre ZnO/ZnO:Al.

La figure III.3 présente les caractéristiques  $J(V)$  de trois type de structure de la cellule solaire en CZTSSe (ZnO/CdS/CZTSSe, ZnO:Al/CdS/CZTSSe et ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTSSe).



**Figure III.3 :** Caractéristiques J(V) de trois type de structure de la cellule solaire CZTSSe (ZnO/CdS/CZTSSe, ZnO :Al/CdS/CZTSSe et ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTSSe).

Les paramètres externes  $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ , FF et  $\eta$  des cellules solaires (ZnO/CdS/CZTSSe, ZnO :Al/CdS/CZTSSe et ZnO/ZnO :Al/CdS/CZTSSe) sont groupés dans le tableau III.1.

	<b>Voc (mV)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b><math>\eta</math>(%)</b>
<b>ZnO/CdS/CZTSSe</b>	528.63	27.41	47.82	6.93
<b>ZnO:Al/CdS/CZTSSe</b>	712.16	28.21	57.87	11.63
<b>ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTSSe</b>	711.67	28.49	58.67	11.70

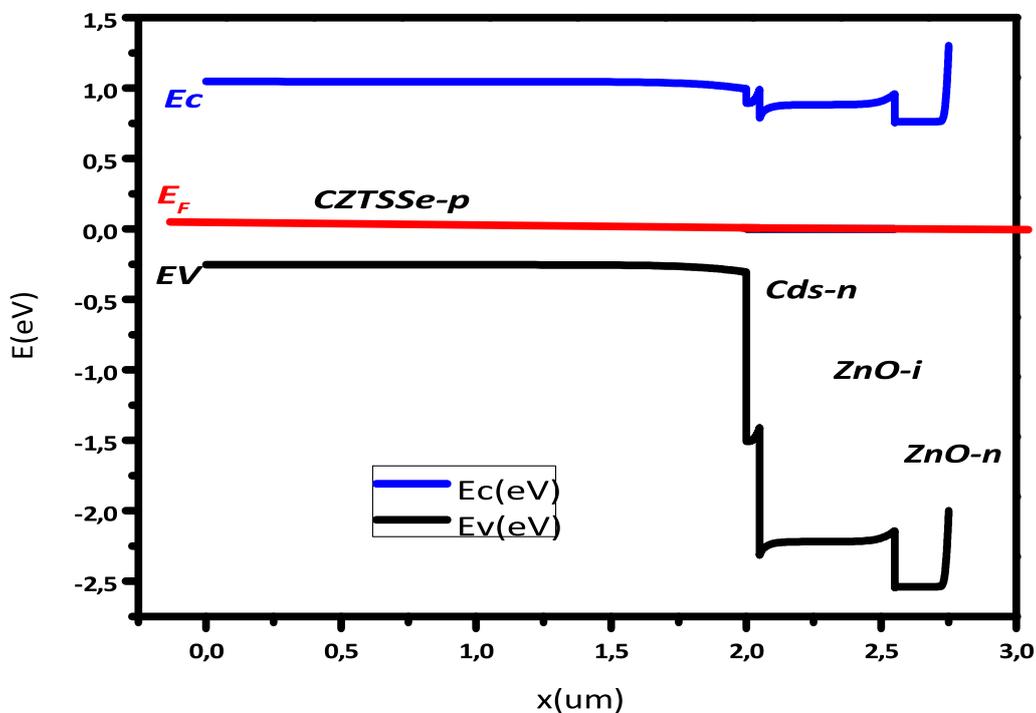
**Tableau III.1 :** Paramètres photovoltaïques de trois types de structure de la cellule solaire CZTSSe.

D’après les résultats, nous remarquons que les structures **ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTSSe** et **ZnO:Al/CdS/CZTSSe** présentent des rendements élevés par rapport à celui de la structure (ZnO/CdS/CZTSSe. La double couche fenêtre (ZnO/ZnO:Al) montre une augmentation de rendement de 0.4% par rapport à la couche ZnO:Al. Cette augmentation est due à la diminution de la résistance série de la cellule solaire et l’amélioration de la conductivité de la couche ZnO par le dopage en Al. Cette dernière permet à la fois de diminuer la proportion de photons

réfléchis, mais aussi la passivation de défauts à l'intérieur de la cellule ce qui améliore la collecte des porteurs.

### III.4 Diagramme énergétique

La figure III.4 représente le diagramme de bande de la cellule de solaire à base de CZTSSe. La jonction électrique est formée par le contact entre le CZTSSe de type p et les couches CdS/ZnO de type n. Ce diagramme de bande à l'équilibre thermodynamique est extraits SCAPS.



**Figure III.4:** Diagramme de bande à l'équilibre thermodynamique de la cellule solaire à hétérojonction CZTSSe. Le zéro des énergies est pris au niveau de fermi.

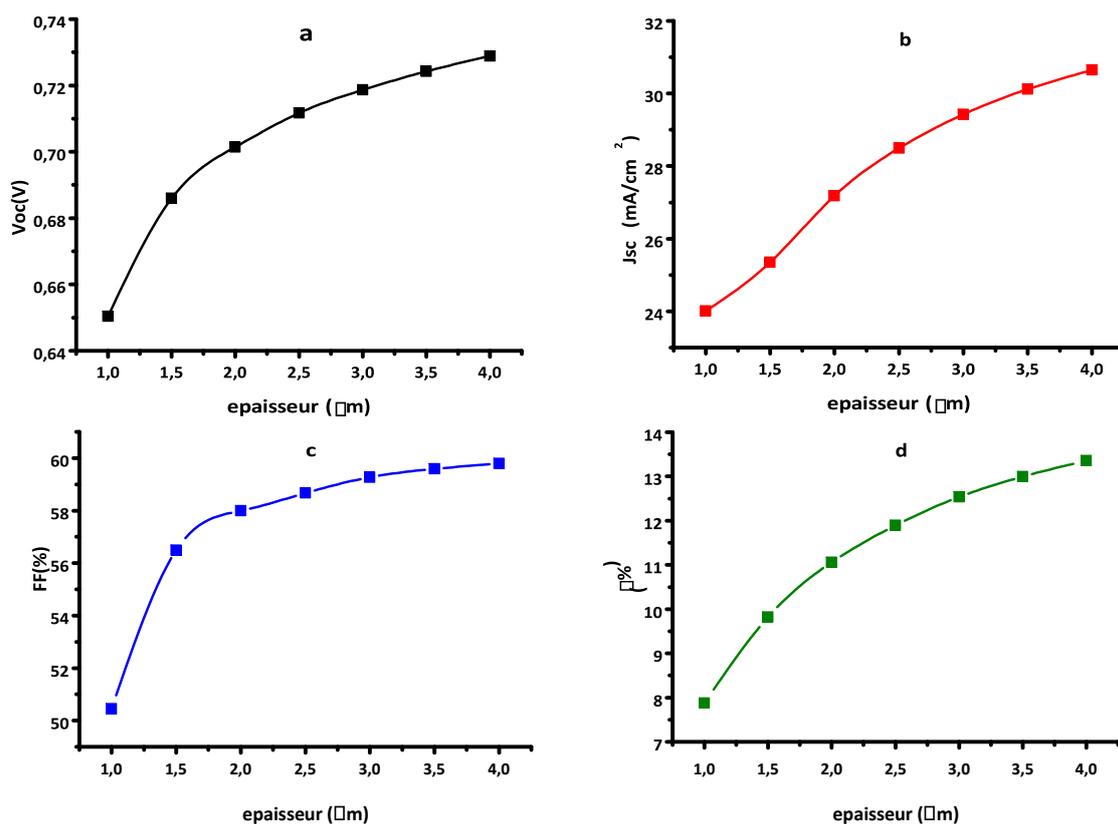
Au voisinage de l'interface CZTSSe/CdS, les bandes d'énergie sont courbées par la variation du potentiel électrostatique à travers la jonction p-n. L'interface entre CZTSSe et couche tampon présente une discontinuité d'énergie positive au niveau de la bande de conduction du CZTSSe. Cette discontinuité doit posséder une hauteur optimale pour les performances des dispositifs.

La couche de ZnO intrinsèque complète la couche tampon sur le plan électrique, en évitant le contact direct avec le ZnO:Al électriquement dégénéré. Du fait des largeurs de bandes interdite élevées, des couches de ZnO et CdS laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtre) qui est ensuite absorbé dans la couche de CZTSSe.

### III.5 L'optimisation de la cellule ZnO:Al/ ZnO / CdS/ CZTSSe

#### III.5.1 L'effet de l'épaisseur de la couche absorbante CZTSSe

Nous avons fait varier l'épaisseur des couches de CZTSSe entre 1  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$  pour voir son influence sur les paramètres photovoltaïques et la couche en CdS est de 50 nm. La figure III.5 montre l'effet de l'épaisseur de la couche absorbante CZTSSe sur les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire telle que  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , le rendement et le facteur de forme.



**Figure III.5 :** Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTSSe ( $X_{CZTSSe}$ ) sur les paramètres externes : (a)  $V_{oc}$ , (b)  $J_{sc}$ , (c) FF et (d)  $\eta$ .

Nous observons une augmentation de ces paramètres lorsque l'épaisseur de la couche CZTSSe augmente. Dans la figure III.5 (a, b),  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$  augmentent parce que la couche absorbante plus épaisse va absorber plus de photons avec une grande longueur d'onde, ce qui, à apporter une contribution à la génération de paires électron-trou [36]. Cependant, presque une diminution linéaire de  $J_{sc}$  est observée lorsque l'épaisseur de la couche CZTSSe est inférieure à  $2\ \mu\text{m}$ , qui peut être principalement attribuée à l'absorption incomplète des photons incidents et l'augmentation de la recombinaison des porteurs photo-générés au contact arrière, qui est situé à proximité de la région de déplétion dans une cellule avec une fine couche absorbante. Ces résultats sont en accord avec des résultats de simulation dans la littérature [36].

Par conséquent,  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$  augmentent, l'efficacité s'améliore (figure III.6 (d)). Nous pouvons constater que le taux d'augmentation de l'efficacité est lent lorsque l'épaisseur de la couche est de plus de  $2.5\ \mu\text{m}$ , ce qui signifie que l'épaisseur de l'ordre  $2.5\ \mu\text{m}$  est suffisante pour absorber la plupart des photons incidents.

Par conséquent, si l'on prend en compte le coût des matériaux et le processus de fabrication, il ne serait pas rentable pour produire des cellules solaires CZTSSe avec des couches absorbantes épaisses. Ainsi, dans la simulation numérique suivant, nous adoptons l'épaisseur de la couche CZTSSe à  $2.5\ \mu\text{m}$ .

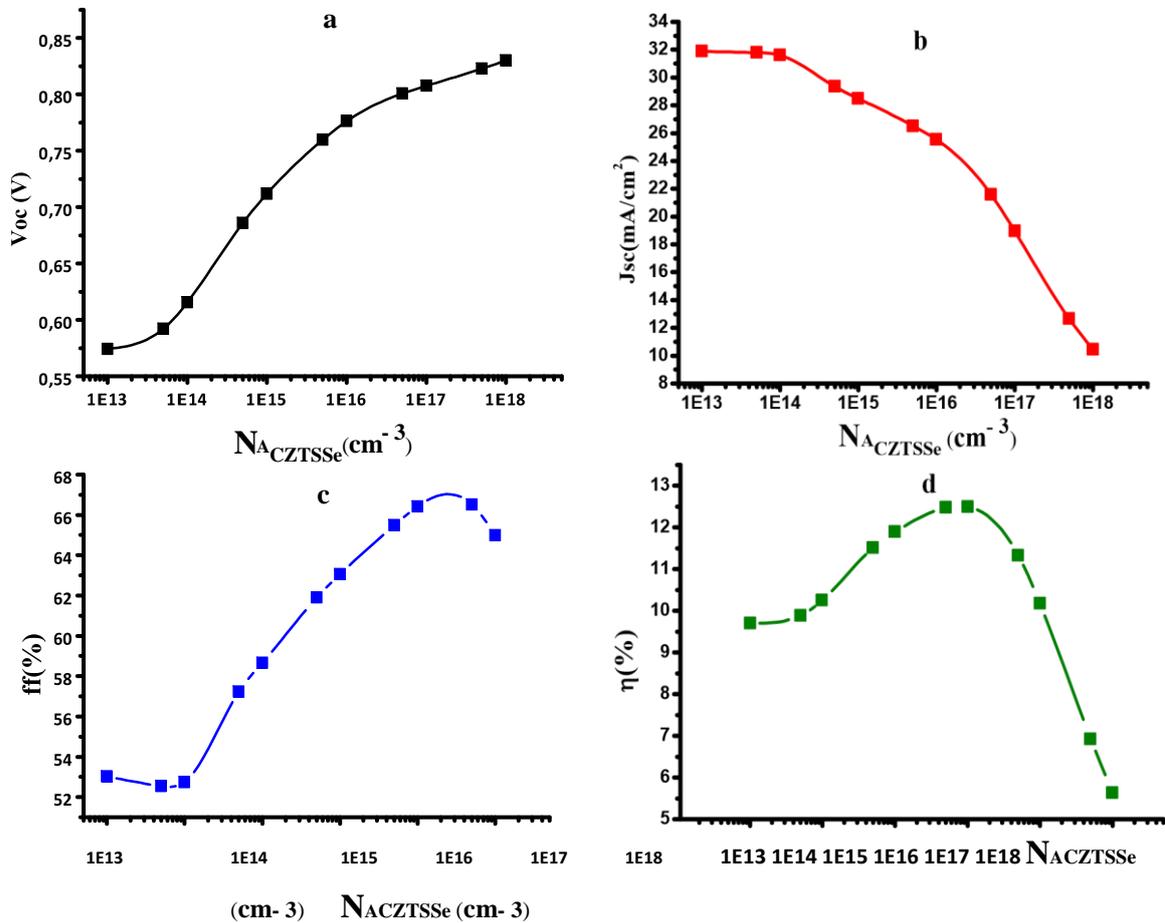
### III.5.3 L'effet du dopage de la couche absorbante CZTSSe

L'effet du dopage de la couche CZTSSe ( $2.5\ \mu\text{m}$ ) sur les paramètres photovoltaïques de la cellule a été simulé pour des valeurs de la concentration du dopage  $N_{A/CZTSSe}$  dans la gamme entre  $10^{13}\ \text{cm}^{-3}$  et  $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ . L'influence de la concentration du dopage  $N_{A/CZTSSe}$  sur les paramètres photovoltaïques sont illustrées sur la figure III.6.

Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration du dopage  $N_{A/CZTSSe}$ ,  $V_{oc}$  augmente et le  $J_{sc}$  diminue (la figure III.6 (a, b)). Ce phénomène peut être expliqué par la relation de  $V_{oc}$  (équation (I.4)).

Le courant de saturation réduite si  $N_{A/CZTSSe}$  augmente. Par conséquent,  $V_{oc}$  va augmenter. D'autre part, le courant de court-circuit  $J_{sc}$  diminue avec l'augmentation de la densité des porteurs  $N_{A/CZTSSe}$ . Ceci est principalement dû au fait que les densités de porteurs

plus élevée permettra d'augmenter le processus de recombinaison et de réduire la probabilité de la collecte des électrons de photons générés [20].



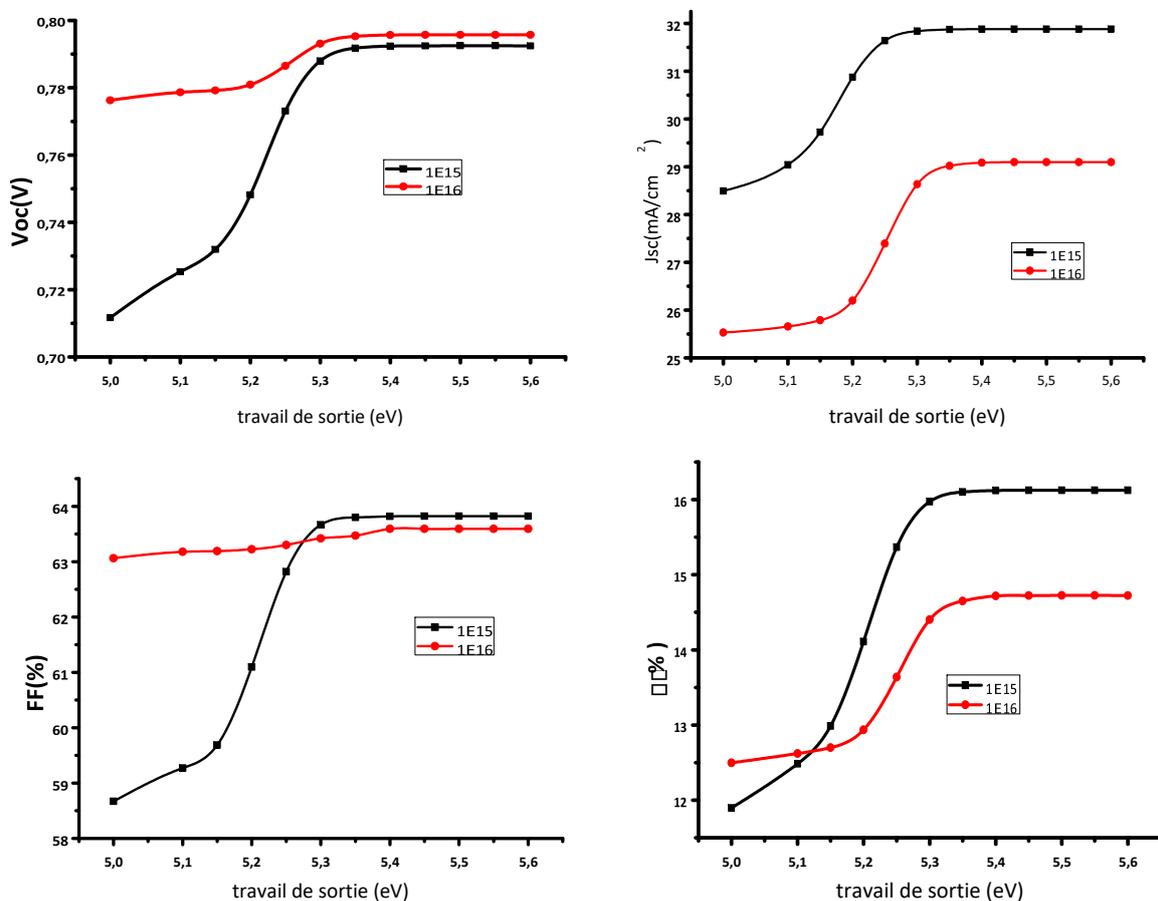
**Figure III.6 :** Influence de dopage du  $N_{ACZTSSe}$  sur les paramètres externes : (a)  $V_{oc}$ , (b)  $J_{sc}$ , (c) FF et (d)  $\eta$ .

Dans la Figure III.6 (c), Nous remarquons que le rendement augmente et passe de 9,7037 % de 12,4977 % quand le dopage augmente de  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  et  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ . Pour des valeurs de dopages supérieures à  $1 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ , le rendement diminue. Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais souvent ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau, à partir d'un certain seuil, agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts défavorise le transport des

porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion. Dans notre simulation, le meilleur dopage pour la couche absorbante est  $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

### III.5.3 L'effet du contact arrière sur les paramètres externes

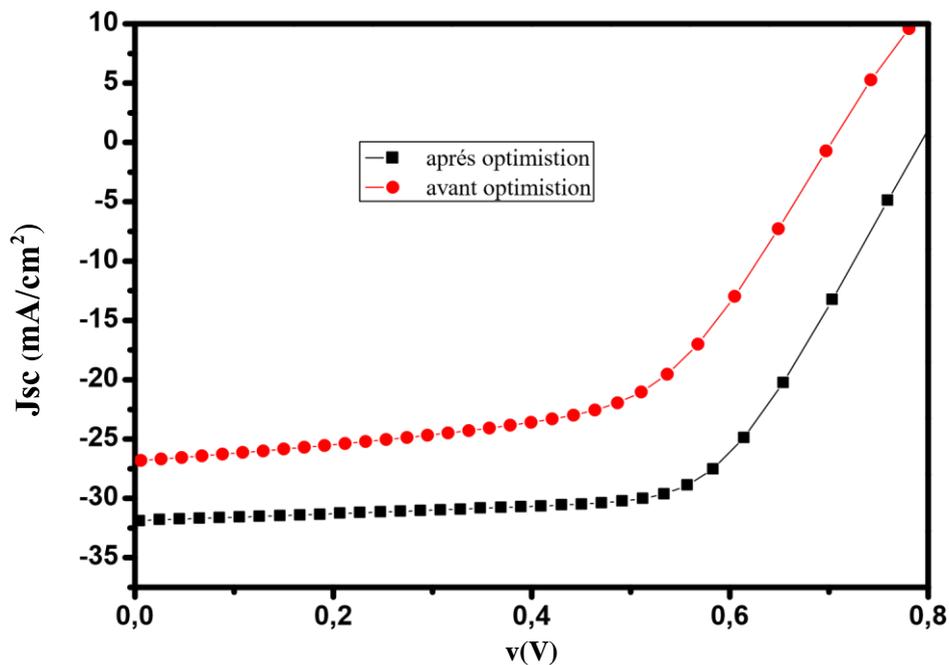
Pour voir l'effet du contact arrière sur les paramètres photovoltaïques  $V_{co}$ ,  $J_{cc}$ , FF et  $\eta$  de la cellule solaire étudiée ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTSSe, nous allons varier le travail de sortie du contact arrière dans l'intervalle de (5- 5.6) eV et en fixant celui du contact avant (5.1eV). Dans cette étude, nous avons utilisé deux concentrations dopage ( $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et  $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) pour la couche absorbante. L'influence du travail de sortie du contact arrière et le dopage de la couche absorbante sur les paramètres photovoltaïques de la structure étudiée sont illustrés par la figure III.7 (a-d). Dans la figure III.7, on observe que tous les paramètres de sortie de la cellule CZTSSe augmentent quand le travail de sortie augmente de 5 eV à 5.6 eV. Ces paramètres sont importants avec un dopage  $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour des travaux de sortie supérieur à 5.3 eV.



**Figure III .5:** Influence du travail de sortie du CZTSSe sur les paramètres externes : (a)  $V_{co}$ , (b)  $J_{cc}$ , (c) FF et (d)  $\eta$ .

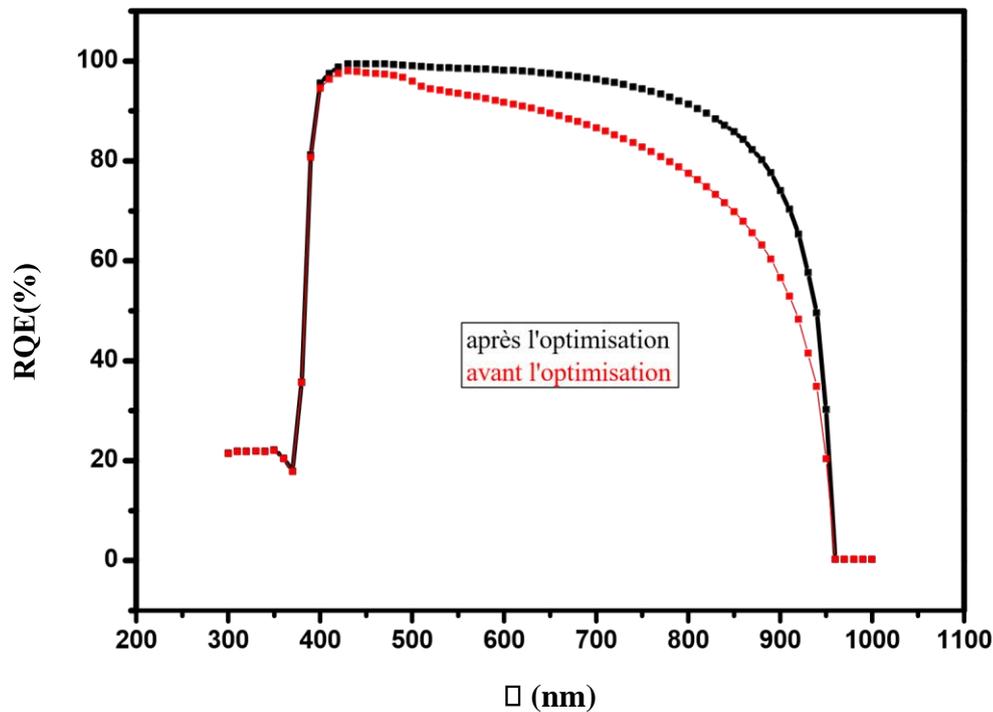
### III.6 La cellule optimal

Les caractéristiques  $J(V)$  de la cellule solaire à base de CZTSSe avant et après l'optimisation sont présentées dans la figure III.8. Les paramètres photovoltaïques sont la densité du courant de court-circuit  $J_{cc} = 31.88 \text{ mA/cm}^2$ , la tension en circuit ouvert  $V_{co} = 792.48 \text{ mV}$ , le facteur de forme  $FF = 63.82 \%$  et le rendement de conversion  $\eta = 16.125 \%$ . D'après cette étude, nous avons constaté que l'épaisseur de CZTSSe est de l'ordre  $2.5 \mu\text{m}$ , la concentration du dopage  $N_{A/CZTSSe}$  égale  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et le travail de sortie du contact arrière est de l'ordre  $5.5 \text{ eV}$  sont considérées comme paramètre optimum pour avoir un meilleur rendement.



**Figure III.8 :** Les caractéristiques  $J(V)$  de la cellule solaire à base de CZTSSe avant et après l'optimisation.

La réponse spectrale de la cellule solaire à base de CZTSSe avant et après l'optimisation est présentée par la figure III.9. La réponse spectrale de la cellule est améliorée dans le domaine visible après l'optimisation. Donc notre cellule elle est absorbé le maximum sur le domaine visible.



**Figure III.8 :** La réponse spectrale de la cellule solaire à base de CZTSSe avant et après l'optimisation.

## 4.6 Conclusion

La simulation numérique de la cellule solaire en CZTSSe par le simulateur SCAPS a été présentée dans ce chapitre. Ses caractéristiques électriques sont étudiées et analysées par la variation des grandeurs des paramètres : couche fenêtre, épaisseurs et dopages de la couche absorbante, le travail de sortie du contact arrière. Les résultats obtenus par la simulation de la cellule de référence sont en bon accord avec celles trouvés dans la littérature. Une amélioration des performances de la cellule solaire en CZTSSe a été apportée par l'ajout de la couche fenêtre ZnO:Al et d'utiliser des contacts arrière possédant des travaux de sortie d'ordre 5.5 eV.

# Références

- [1] Djeriouat khadidja, " optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs ", mémoire de magister, Université de Tlemcen (2011).
- [2] M. Petibon Stéphane. " Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques", thèse de doctorat , Université Toulouse III, (2009)
- [3]. Giovanni Altamura. " Développement de cellules solaires à base de couche minces CZTSSe" thèse de doctorat, Université de Grenoble France (2014)
- [4] Alonso Corinne " contribution à l'optimisation, la gestion et le traitement de l'énergie " mémoire d'habilitation à diriger les recherches, Université Paul Sabatier Toulouse 2003.
- [5]. Mohammed mohammed" étude et simulation de cellules photovoltaïques a contacts arrieres interdigués sous environnement silvaco " mémoire de magister .Université Tlemcen (2012).
- [6] M. Zazoui, J.C.Bourgoin, D.Stievenard, D. Deresmes and G. Strobl," Recombination Centers in electron-irradiated Czochralski silicon solar cells", J. Appl. Phys, Vol. 76 (1994)
- [7] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Solar Energy Materials & Solar Cells, article Vol 49 pp. 407-414(1997),.
- [8] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H. W. Schock, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference article pp.1242–1245(1997).
- [9] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Thin Solid Films, article Vol 517, pp. 2455-2460 (2009).
- [10] 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) .
- [11] 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).
- [12] Q. Guo, G.M. Ford, H.W. Hillhouse, R. Agrawal, Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, article. 003522–003526 (2011).
- [13] 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 (2013) 1301465.

- [14] J. He, L. Sun, N. Ding, H. Kong, S. Zuo, S. Chen, Y. Chen, P. Yang, et J. Chu, «Singlestep preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 529, p. 34, 2012.
- [15] S. Chen, A. Walsh, J.H. Yang, X. G. Gong, L. Sun, P.X. Yang, J.H. Chu, et S.H. Wei, «Compositional dependence of structural and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  alloys for thin film solar cells», *Physical Review B*, vol. 83, p. 5201, 2011.
- [16] C. P. Chan, H. Lam, et C. Surya, «Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by electrodeposition using ionic liquids» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, p. 207, 2010.
- [17] W. Xinkun, L. Wei, C. Shuying, L. Yunfeng, et J. Hongjie, «Photoelectric properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by thermal evaporation», *Journal of Semiconductors*, vol. 33, p. 1, 2012.
- [18] USGS, Indium Statistics and Information. 2010.
- [19] A. Nagoya, R. Asahi, et G. Kresse, "First-principles study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and the related band offsets for photovoltaic applications", *Journal of Physics: Condensed Matter*, article vol. 23, p. 4203, (2011).
- [20] M. Patel, A. Ray, "Enhancement of output performance of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells numerical simulation approach and comparison to experiments", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, p. 4391, (2012).
- [21] Corentin Gougau « Synthèse de couches minces de kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  par électrodeposition en une étape d'alliages Cu-Sn-Zn et recuit pour applications photovoltaïques », thèse Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, (2013).
- [22] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, et D. B. Mitzi, "Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$  solar cell", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20, p. 6, (2012).
- [23] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, et S. Guha, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 31, p. 72, (2013).
- [24] O. Gunawan, T. K. Todorov, et D. B. Mitzi, "Loss mechanisms in hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$  solar cells", *Applied Physics Letters*, 97, p. 3506, (2010).
- [25] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chiy, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, et S. Guha, "Thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells", *Applied Physics Letters*, 97, p. 3508, (2010).
- [26] J. B. Li, V. Chawla, et B. M. Clemens, « Investigating the Role of Grain Boundaries in

CZTS and CZTSSe Thin Film Solar Cells with Scanning Probe Microscopy» *Advanced Materials*, 24, p. 720, 2012.

- [27] M. Nagao and S. Watanabe, "Chemically Deposited Thick CdS Films and Their Properties," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 7, No. 6, 1968, pp. 684-685
- [28] K. L. Chopre and S. R. Das, *Thin films solar cells*, Plenum Press, New York, (1983) 295.
- [29] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Influence of growth process on the structural, optical and electrical properties of CBD-CdS films, *Materials Letters*. 59 (2005) 15.
- [30] S. Prabakar and M. Dhanam, "CdS Thin Films from Two Different Chemical Baths structural and Optical Analysis," *Journal of Crystal Growth*, 285, 2005, pp. 41-48
- [31] 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) .
- [32] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degraeve, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells" *Thin Solid Films*, article Vol.362-361 pp.527-532 (2000).
- [33] O.K. Simya, A. Mahaboobbatcha, K. Balachander 'A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS Simulation program, *Superlattices and Microstructures*, 82 , pp 248–261 (2015).
- [34] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 19, 894-897 (2011).
- [35] Amar Hichem, « Propriétés électriques de cellule solaire à base de diSélénure de Cuivre Indium Galium  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) », Université Mohamed Khider – Biskra
- [36] Wenhao Zhao, Wenli Zhou, Xiangshui Miao, Numerical Simulation of CZTS Thin Film Solar Cell, NEMS 2012, Kyoto, JAPAN, March 5-8,2012