

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université AMAR TELIDJI de LAGHOUAT



THÈSE
Présentée par
AbouElFath Hedibi

Pour obtenir le Diplôme de **Doctorat en Sciences Physique**
Option : **Physique des matériaux**

**Etude des cellules solaires minces et
ultraminc**

Soutenue publiquement le 31/10/2023

Devant le Jury composé de :

Mr HELIFA Bachir	Professeur	UAT Laghouat	Président
Mr GUEDDIM Ahmed	Professeur	UZA Djelfa	Directeur de thèse
Mr BENTRIA Bachir	Professeur	UAT Laghouat	Co-Directeur
Mr DAHAME Tahar	MCA	UAT Laghouat	Examineur
Mr NAAS Abdelkrim	MCA	UZA Djelfa	Examineur
Mr KHADIR Abdelkader	MCA	UZA Djelfa	Examineur

2022/2023

Dédicace

Merci à dieu seul, la prière et le salut sur notre prophète Mohammed.

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents pour tous les sacrifices qu'ils ont

consentis à mon égard,

à ma chère femme pour son soutien, sa sollicitude et son encouragement constante

et à mes chers enfants pour leurs amours inestimables.

Remerciements

Louange à ALLAH, grâce à qui les bonnes œuvres sont accomplies. Prières et paix soient sur notre prophète et sur ceux qui le suivent jusqu'au jour du jugement.

Tout d'abord, je remercie ALLAH, le Tout-Puissant, qui m'a aidée et m'a donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.

Je tiens à remercier chaudement *Pr. Ahmed Gueddim*, Directeur de la thèse pour son soutien et ses conseils en lui exprimant ma gratitude de m'avoir guidé dans ce travail qui n'aurait pu être accompli sans sa généreuse aide morale et scientifique.

Je remercie aussi *Pr. Bentria Bachir*. Co-Directeur pour son suivi et ses conseils avisés.

Enfin, mes vifs remerciements aux honorables membres du jury qui ont accepté de l'évaluer.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des Figures	V
Liste des tableaux	XI
INTRODUCTION GENERALE	1
RÉFÉRENCES	4
Chapitre 1 GENERALITES SUR L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE	6
I.1. Introduction	6
I.2. Physique du photovoltaïque	6
I.2.1. L'effet photovoltaïque	6
I.2.2. Statut mondial du photovoltaïque solaire	7
I.2.3. Avantages de l'utilisation des cellules photovoltaïques	11
I.2.4. Irradiation solaire	12
I.2.5. Principe	12
I.2.6. Physique de la jonction $p-n$	13
I.2.7. Caractéristique courant-tension $I-V$ d'une diode	14
I.2.8. Facteur d'idéalité	15
I.2.9. Caractéristique $I-V$ sous éclairnement	15
I.2.9.1. Courant de court-circuit	16
I.2.9.2. Tension en circuit ouvert	16
I.2.9.3. Facteur de forme	17
I.2.9.4. Rendement de conversion	17
I.2.9.5. Rendement quantique	18
I.2.10. Pertes dans les cellules solaires	18
I.2.10.1. Pertes optiques	18
a) La non-absorption	18
b) Thermalisation	18
c) Pertes de réflexion	18
d) Pertes de transmission	19
e) Pertes de surface	19

1.2.10.2. Pertes électriques	19
a) Pertes de collection	19
b) Pertes de recombinaison	19
c) Résistance série	19
d) Résistance shunt	19
1.2.11. Circuit électrique équivalent	20
1.3. Conclusion	20
RÉFÉRENCES	21
Chapitre 2 LES CELLULES SOLAIRES CZTS	23
II.1. Introduction	23
II.2. Cellule solaire	23
II.2.1. Cellules solaires à couches minces	24
II.2.1.1. Structure de la cellule	24
II.2.1.2. Matériaux possibles	25
a) Silicium amorphe (a-Si)	25
b) Tellure de cadmium (CdTe)	25
c) Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS)	25
II.3. Cellules solaires Cu ₂ ZnSnS ₄ (CZTS)	25
II.3.1. Introduction	25
II.3.2. Développement des cellules solaires CZTS	26
II.3.3. Propriétés du matériau	27
II.3.3.1. Structure et aspects cristallographiques	27
II.3.3.2. Propriétés électriques et défauts	28
II.3.3.3. Propriétés optiques	31
II.3.3.4. Phases secondaires dans les couches minces CZTS	34
II.3.4. Techniques de dépôt des couches minces de CZTS	37
II.3.4.1. Méthodes physiques	37
a) Dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering)	37
b) Dépôt par évaporation thermique	38
c) Dépôt par ablation laser pulsée (ALP)	39
II.3.4.2. Méthodes chimiques	40
a) Dépôt par Sol-Gel	41
b) Dépôt par pulvérisation chimique réactive (Spray)	42
c) Dépôt par électrodéposition	43

II.4. Rôle des différentes couches dans les cellules solaires en couches minces	44
II.4.1. Rôle du contact arrière	44
II.4.2. Rôle de la couche absorbante	44
II.4.3. Rôle de la couche tampon	44
II.4.4. Rôle de la couche fenêtre	45
II.4.5. Rôle du contact avant	46
II.5. Conclusion	46
RÉFÉRENCES	47
Chapitre 3 RESULTATS ET DISCUSSION	57
III.1. Introduction	57
III.2. Structure et paramètres de la cellule étudiée	57
III.2.1. Présentation des cellules étudiées	57
III.2.2. Paramètres du dispositif étudié	58
III.3. Cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS	59
III.3.1. Effet de l'épaisseur	59
III.3.1.1. Effet de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO:Al/i-ZnO	59
III.3.1.2. Effet de l'épaisseur de la couche tampon ZnMgO	62
III.3.1.3. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS	64
III.3.2. Effet du dopage	67
III.3.2.1. Effet du dopage de ZnMgO	67
III.3.2.2. Effet du dopage de CZTS	68
III.3.3. Effet de la densité des défauts	69
III.3.3.1. Effet de la densité des défauts accepteurs dans ZnMgO	69
III.3.3.2. Effet de la densité des défauts donneurs dans CZTS	71
III.3.4. Effet de la densité des défauts d'interface ZnMgO/CZTS	72
III.3.5. Les valeurs optimales	73
III.3.6. Effet de l'énergie de la bande interdite de la couche absorbante CZTS	73
III.3.7. Effet des résistances série et shunt	74
III.3.7.1. Résistance série R_s	75
III.3.7.2. Résistance shunt R_{sh}	77
III.4. Cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS	80
III.4.1. Effet de l'épaisseur	80
III.4.1.1. Effet de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO:Al/i-ZnO	80
III.4.1.2. Effet de l'épaisseur de la couche tampon CdS	82

III.4.1.3. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS	84
III.4.2. Effet du dopage	87
III.4.2.1. Effet du dopage du CdS	87
III.4.2.2. Effet du dopage de CZTS	88
III.4.3. Effet de la densité des défauts	89
III.4.3.1. Effet de la densité des défauts accepteurs dans CdS	89
III.4.3.2. Effet de la densité des défauts donneurs dans CZTS	90
III.4.4. Effet de la densité des défauts d'interface CdS/CZTS	92
III.4.5. Les valeurs optimales	93
III.4.6. Effet de l'énergie de la bande interdite de la couche absorbante CZTS	93
III.4.7. Effet des résistances série et shunt	94
III.4.7.1. Résistance série R_s	94
III.4.7.2. Résistance shunt R_{sh}	96
III.5. Comparaison entre les deux cellules ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS	99
III.6. Conclusion	100
RÉFÉRENCES	101
CONCLUSION GENERALE	104
Annexe : Modèle mathématique de SCAPS-1D	106
RESUME	111
ABSTRACT	112
ملخص	113

Liste des Figures

Figure 1.1.	Schéma du dispositif décrit par Becquerel.	7
Figure 1.2.	Le premier prototype proposé par Fritts.	7
Figure 1.3.	Évolution des installations PV annuelles.	8
Figure 1.4.	Croissance du PV 2018-2022 par région.	9
Figure 1.5.	Capacité de production solaire installée en Afrique, 2020.	10
Figure 1.6.	Production d'électricité de la capacité d'énergie renouvelable installée en 2022.	11
Figure 1.7.	Spectre d'irradiation solaire au-dessus de l'atmosphère et à la surface de la terre.	12
Figure 1.8.	Schéma d'une jonction $p-n$.	14
Figure 1.9.	Caractéristique $I-V$ statique d'une diode.	15
Figure 1.10.	Modèle et courbe $I-V$ d'une cellule solaire sous éclairement.	16
Figure 1.11.	Graphique du FF de la cellule solaire : le carré vert est dérivé du point de puissance maximal (V_{MP} , I_{MP}), le carré jaune est identifié par (V_{oc} , I_{sc}).	17
Figure 1.12.	Influence de R_s sur les caractéristiques photovoltaïques sous éclairement.	19
Figure 1.13.	Influence de R_{sh} sur les caractéristiques photovoltaïques sous éclairement.	20
Figure 1.14.	Modèle et courbe $I-V$ de cellule solaire incluant les résistances R_s et R_{sh} .	20
Figure 2.1.	Exemple de cellule solaire.	24
Figure 2.2.	Deux configurations possibles pour les cellules solaires à couches minces : substrat (côté gauche) et superstrat (côté droit).	24
Figure 2.3.	Schéma de l'évolution des alliages de type kesterite : à partir du mono (Si) au binaires (GaAs, CdTe), ternaire (CIGS) et quaternaire (CZTS).	27
Figure 2.4.	Structure cristalline de type kesterite (CZTS).	28
Figure 2.5.	Le changement de l'énergie de formation des défauts dans CZTS en fonction de l'énergie de Fermi.	30

Figure 2.6.	Energie de formation des défauts complexes dans le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.	30
Figure 2.7.	Efficacité des cellules solaires (CZTSe, CZTSSe et CZTS) en fonction du gap de l'absorbeur E_g déduit du modèle de Shockley-Queisser avec un spectre solaire AM1.5G.	32
Figure 2.8.	a) Bande interdite typique et (b) coefficients d'absorption de CZTS en couche mince.	33
Figure 2.9.	Variation de la bande interdite en fonction des défauts complexes dans CZTS.	34
Figure 2.10.	Diagramme de phase ternaire de CZTS.	35
Figure 2.11.	Les meilleurs rendements des cellules solaires à base de CZTS en fonction de leurs rapports cationiques ($[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$) et $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}])$.	35
Figure 2.12.	Schéma de principe de dépôt de CZTS par pulvérisation cathodique (Sputtering).	38
Figure 2.13.	Technique d'évaporation thermique.	39
Figure 2.14.	Schéma d'illustration du système de dépôt par laser pulsé.	40
Figure 2.15.	Deux processus de dépôt de couche mince : (a) Spin-coating et (b) dip-coating.	42
Figure 2.16.	Schéma de principe du système de pulvérisation chimique réactive (Spray).	43
Figure 2.17.	Schéma d'illustration du système d'électrodéposition à trois électrodes.	44
Figure 3.1.	Structure de la cellule solaire en couche mince à base de CZTS étudiée.	57
Figure 3.2.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO:Al .	59
Figure 3.3.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO:Al .	60
Figure 3.4.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche $i\text{-ZnO}$.	61
Figure 3.5.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche $i\text{-ZnO}$.	61
Figure 3.6.	Caractéristique $J\text{-}V$ pour différentes épaisseurs de la couche tampon ZnMgO .	62
Figure 3.7.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche tampon ZnMgO .	63
Figure 3.8.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche tampon ZnMgO .	63

Figure 3.9.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche tampon ZnMgO.	64
Figure 3.10.	Caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS.	65
Figure 3.11.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS.	65
Figure 3.12.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.	66
Figure 3.13.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.	67
Figure 3.14.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des donneurs ZnMgO.	67
Figure 3.15.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des donneurs ZnMgO.	68
Figure 3.16.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité d'accepteurs CZTS.	69
Figure 3.17.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité d'accepteurs CZTS.	69
Figure 3.18.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts accepteurs dans ZnMgO.	70
Figure 3.19.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts accepteurs dans ZnMgO.	70
Figure 3.20.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts donneurs dans CZTS.	71
Figure 3.21.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts donneurs dans CZTS.	72
Figure 3.22.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts d'interface ZnMgO/CZTS.	72
Figure 3.23.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts d'interface ZnMgO/CZTS.	73
Figure 3.24.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'énergie de la bande interdite du CZTS.	74
Figure 3.25.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'énergie de la bande interdite du CZTS.	74

Figure 3.26.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la résistance série R_s .	75
Figure 3.27.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la résistance série R_s .	76
Figure 3.28.	Caractéristique $J-V$ pour différentes pour différentes valeurs de la résistance série R_s .	76
Figure 3.29.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes valeurs de la résistance série R_s .	77
Figure 3.30.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la résistance shunt R_{sh} .	78
Figure 3.31.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la résistance shunt R_{sh} .	78
Figure 3.32.	Caractéristique $J-V$ pour différentes pour différentes valeurs de la résistance shunt R_{sh} .	79
Figure 3.33.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes valeurs de la résistance shunt R_{sh} .	79
Figure 3.34.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO:Al.	80
Figure 3.35.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO:Al.	81
Figure 3.36.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'épaisseur de la couche i-ZnO.	81
Figure 3.37.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche i-ZnO.	82
Figure 3.38.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.	83
Figure 3.39.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.	83
Figure 3.40.	Caractéristique $J-V$ pour différentes épaisseurs de la couche tampon CdS.	84
Figure 3.41.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche tampon CdS.	84
Figure 3.42.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.	85

Figure 3.43.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.	86
Figure 3.44.	Caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS.	86
Figure 3.45.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS.	87
Figure 3.46.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des donneurs CdS.	87
Figure 3.47.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des donneurs CdS.	88
Figure 3.48.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité d'accepteurs CZTS.	88
Figure 3.49.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité d'accepteurs CZTS.	89
Figure 3.50.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts accepteurs dans CdS.	90
Figure 3.51.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts accepteurs dans CdS.	90
Figure 3.52.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts donneurs dans CZTS.	91
Figure 3.53.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts donneurs dans CZTS.	91
Figure 3.54.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts d'interface CdS/CZTS.	92
Figure 3.55.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts d'interface CdS/CZTS.	92
Figure 3.56.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'énergie de la bande interdite du CZTS.	93
Figure 3.57.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'énergie de la bande interdite du CZTS.	94
Figure 3.58.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la résistance série R_s .	95
Figure 3.59.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la résistance série R_s .	95

Figure 3.60.	Caractéristique J - V pour différentes pour différentes valeurs de la résistance série R_s .	96
Figure 3.61.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes valeurs de la résistance série R_s .	96
Figure 3.62.	Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la résistance shunt R_{sh} .	97
Figure 3.63.	Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la résistance shunt R_{sh} .	97
Figure 3.64.	Caractéristique J - V pour différentes pour différentes valeurs de la résistance shunt R_{sh} .	98
Figure 3.65.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes valeurs de la résistance shunt R_{sh} .	98
Figure 3.66.	Caractéristique J - V pour les deux cellules ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS.	99
Figure 3.67.	Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour les deux cellules ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS.	100

Liste des tableaux

Tableau 2.1.	Propriétés des phases secondaires et leurs impacts sur les performances photovoltaïques des cellules solaires à base de CZTS.	36
Tableau 3.1.	Paramètres des différentes couches utilisées dans la simulation des cellules solaires en couche mince à base de CZTS.	58
Tableau 3.2.	Paramètres photovoltaïques de la cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS.	79
Tableau 3.3.	Paramètres photovoltaïques de la cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS.	98
Tableau 3.4.	Paramètres photovoltaïques des deux cellules solaires en ZnMgO/CZTS et en CdS/CZTS.	99

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

À l'heure actuelle, la demande énergétique mondiale dépend fortement des combustibles fossiles. Cependant, ce stock limité s'épuisera très bientôt. De plus, il n'est pas écologique car il émet des gaz à effet de serre. Par conséquent, si des sources alternatives ou renouvelables ne sont pas explorées, le monde sera confronté à une grave crise énergétique dans un avenir proche. Les énergies renouvelables sont des sources d'énergie propres, car elles n'émettent aucun élément nocif. Parmi les sources d'énergie renouvelables, le solaire connaît la croissance la plus rapide en raison de sa facilité d'adoption. Les cellules solaires, communément appelées cellules photovoltaïques, transforment l'énergie solaire directement en électricité. Il existe de nombreuses formes de cellules solaires. Les cellules solaires au silicium (Si) sont les cellules les plus utilisées aujourd'hui, car elles sont disponibles à un prix raisonnable et peuvent offrir un bon rendement de 26.7 % contre une limite intrinsèque de 29 % [1,2].

Les cellules solaires à couche mince sont un autre type de cellule photovoltaïque où une très fine couche de matériaux semiconducteurs est utilisée, par exemple, le sélénium de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) et le Tellure de cadmium (CdTe). Ils sont flexibles et légers en raison de leur épaisseur attrayante. Par conséquent, ils sont plus économiques que les cellules solaires Si [3]. Bien que les cellules solaires du groupe III-V présentent une efficacité plus intéressante, elles ont des coûts de fabrication plus élevés. De plus, des recherches ont été menées sur les cellules solaires organiques, à points quantiques et à pérovskite pour proposer des cellules solaires plus efficaces. Les cellules solaires à couches minces ont gagné en popularité en raison de leur faible consommation de matériaux. Bien que les cellules solaires à base de CdTe et de CIGS connaissent un succès industriel [4], leur utilisation est soumise à certaines restrictions. L'indium est un matériau rare [5] et le cadmium est non seulement rare mais aussi légèrement toxique [6]. C'est pourquoi la recherche d'un matériau économique, respectueux de l'environnement, naturellement abondant et offrant une couche absorbante à efficacité de conversion adéquate est d'un grand intérêt. Le sulfure de cuivre, de zinc et d'étain CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), peut être un bon choix qui peut répondre à toutes ces exigences. Ses éléments composants sont non toxiques et abondants en terre. De plus, les cellules solaires à base de CZTS sont très efficaces et fiables [7].

La cellule solaire à base de CZTS présente de bonnes propriétés optiques et électriques avec un coefficient d'absorption de 10^4 cm^{-1} , une résistivité électrique d'environ $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et une bande interdite de 1.54 eV à température ambiante [8,9]. Selon la limite de Shockley-Queisser, les cellules solaires à base de CZTS ont une limite d'efficacité de conversion théorique de 32.3 % [10]. Le rendement de conversion le plus élevé de 12.2 % a été obtenu récemment, ce qui est nettement inférieur à la limite théorique. Par conséquent, il reste encore beaucoup à faire pour améliorer l'efficacité et d'autres paramètres [11].

Le rôle de la couche tampon dans le solaire PV est de réduire les défauts et les imperfections interfaciales causés par la couche fenêtre et de s'assurer que la couche absorbante et la couche fenêtre ont le bon alignement de bande. D'après la littérature, il a été constaté que le sulfure de cadmium (CdS) est généralement utilisé comme matériau de couche tampon. Cependant, celui-ci contient l'élément toxique cadmium (Cd) et génère une quantité importante de déchets par le processus de dépôt [12], et il a une bande interdite de 2.4 à 2.5 eV [13] qui induit une absorption parasite et limite l'efficacité du dispositif [14].

Dans ce travail de thèse, une cellule solaire CZTS hautement efficace a été conçue avec les couches tampons ZnMgO et CdS dans les deux cellules solaires ZnO:Al/i-ZnO//ZnMgO/CZTS et ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS. Le ZnMgO est incorporé comme couche tampon, compte tenu de sa caractéristique prometteuse en tant que matériau de couche tampon, ainsi que l'avantage qu'on peut ajuster sa bande interdite en modifiant la composition du Mg [15], cette bande interdite peut être augmentée de 3.2 à 3.9 eV en augmentant la teneur en Mg de 0 à 0.5 [16–19]. Une enquête systématique et approfondie a été menée à l'aide du simulateur de cellules solaires SCAPS-1D. L'influence de la variation d'épaisseur, la concentration de dopage, la densité des défauts et densité des défauts d'interface ainsi que l'énergie de la bande interdite et les résistances série et shunt a été analysée puis discutée pour les structures de cellules solaires proposées.

La thèse est organisée comme suit :

- Le premier chapitre est un rappel bibliographique de la conversion de l'énergie photovoltaïque et le principe de base de fonctionnement d'une cellule solaire, l'exploitation de la caractéristique courant-tension de la cellule pour calculer ses différents paramètres photovoltaïques et enfin nous citons les différents facteurs de pertes dans les cellules solaires.

- Le deuxième chapitre est consacré à la description des différentes propriétés du matériau CZTS telles que les propriétés structurales, électriques, optiques, les défauts et phases secondaires qui peuvent être présentes dans le système kesterites ; ainsi que les techniques de dépôt de couches minces (procédé physique et chimique). Il se termine par le rôle des différentes couches qui constituent la cellule solaire
- Le troisième chapitre a regroupé avec discussions les différents résultats obtenus en étudiant l'effet de plusieurs facteurs sur les paramètres photovoltaïques, suivi d'une comparaison entre les propriétés électriques obtenues des dispositifs ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

RÉFÉRENCES

- [1] L.C. Andreani; A. Bozzola; P. Kowalczewski; M. Liscidini; L. Redorici, Silicon solar cells: Toward the efficiency limits. *Adv. hys.* 4, 1692 (2019).
- [2] R.A. Martínez-Sánchez; J. Rodríguez-Resendiz; J.M. Álvarez-Alvarado; I.M. Socarrás, Solar Energy-Based Future Perspective for Organic Rankine Cycle Applications. *Micromachines*, 13, 944 (2022).
- [3] W.Jr. Chiappim; L.X. Moreno; R.S. Pessoa; A.F. da Cunha; P.M.P. Salomé; J.P. Leitão, Novel dielectrics compounds grown by atomic layer deposition as sustainable materials for chalcogenides thin-films photovoltaics technologies. In *Sustainable Material Solutions for Solar Energy Technologies: Processing Techniques and Applications*; Fraga, M.A., Amos, D., Sonmezoglu, S., Subramaniam, V., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 71–100 (2021).
- [4] T.A. Gessert, Cadmium Telluride Photovoltaic Thin Film: CdTe. *Compr. Renew. Energy*, 1, 423–438 (2012).
- [5] W.C.P Shanks III, B.E. Kimball, A.C. Tolcin, D.E. Guberman, Germanium and Indium. In *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*, 2nd ed. Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, Bradley, D.C., Eds.; U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA, Volume 1802, pp. I1–I27 (2017).
- [6] L. Gerhardsson, Tellurium. In *Handbook on the Toxicology of Metals*; Nordberg, G.F., Costa, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, Volume 2, pp. 783–794 (2021).
- [7] M. Dey, M. Dey, S. Alam, A.K.S. Gupta, N.K. Das, M.A. Matin, N. Amin, Design of ultra-thin CZTS solar cells with Indium selenide as buffer layer. In *Proceedings of the International Conference on Electrical, Computer and Communication Engineering (ECCE)*, Cox’s Bazar, Bangladesh, 16–18 (2017).
- [8] J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar, Electrical and optical properties of CZTS thin films prepared by SILAR method. *J. Asian Ceram. Soc.*, 4, 81–84 (2016).

- [9] A.C.P. Reyes, R.C.A. Lázaro, K.M. Leyva, J.A.L. López, J.F. Méndez, A.H.H. Jiménez, A.L. Muñoz-Zurita, F.S. Carrillo, E.O. Durán, Study of a lead-free perovskite solar cell using CZTS as HTL to achieve a 20 % PCE by SCAPS-1D simulation. *Micromachines*, 12, 1508 (2021).
- [10] W. Ki, H.W. Hillhouse, Earth-abundant element photovoltaics directly from soluble precursors with high yield using a non-toxic solvent. *Adv. Energy Mater.* 1, 732–735 (2011).
- [11] S.H. Zyoud, A.H. Zyoud, N.M. Ahmed, A.R. Prasad, S.N. Khan, A.F.I. Abdelkader, M. Shahwan, Numerical Modeling of High Conversion Efficiency FTO/ZnO/CdS/CZTS/MO Thin Film-Based Solar Cells: Using SCAPS-1D Software. *Crystals*, 11, 1468 (2021).
- [12] F.A. Jhuma, M.Z. Shaily, M.J. Rashid, Towards high-efficiency CZTS solar cell through buffer layer optimization. *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 8, 6 (2019).
- [13] J. Dona, J. Herrero, Dependence of electro - optical properties on the deposition conditions of chemical bath deposited CdS thin films, *J. Electrochem. Soc.* 144 4091–4098 (1997).
- [14] S. Soumyadeep, K.N. Dip, K. Soo-Hyun, H. Jaeyeong Atomic-layer-deposited buffer layers for thin film solar cells using earth abundant absorber materials: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 176 49–68 (2018).
- [15] C. Lee, S. Kim, Y-M. Shin, B.G. Park, B.T. Ahn, H.S. Kwon, Performance improvement in Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by modifying the electronic structure of the ZnMgO buffer layer. *RSC Adv.* 69, 36784–36790 (2014).
- [16] N. Drissi, A. Gueddim, N. Bouarissa, First-principles study of rocksalt Mg_xZn_{1-x}O: band structure and optical spectra. *Philos. Mag.* (2020).
- [17] H. Algarni, A. Gueddim, N. Bouarissa, M.A. Khan, H. Ziani, Crystal structure and electronic properties of wurtzite Mg_xZn_{1-x}O: Ab initio study. *Results in Physics* 15, 102694 (2019).
- [18] T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, ZnMgO epilayers and ZnO-ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region. *Appl. Phys. Lett.* 84, 5359–5361 (2004).
- [19] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, Mg_xZn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.* 72, 2466–2468 (1998).

Chapitre 1
GENERALITES SUR
L'ENERGIE
PHOTOVOLTAÏQUE

Chapitre 1

GENERALITES SUR L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE

I.1. Introduction

L'énergie solaire est disponible partout à la surface du globe, en quantité égale dans l'année, et a un rendement qui s'améliore grâce à la technologie actuelle. Elle est de plus en plus facile à être exploitée. Elle semble être la source la plus prometteuse pour l'avenir énergétique mondial. Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur la conversion photovoltaïque, et les bases de la théorie des cellules solaires à partir de la caractéristique $J-V$ de la jonction $p-n$. Ensuite, nous présentons une description détaillée des différents paramètres de performance du dispositif, et enfin nous citons les différents facteurs de pertes (optiques et électriques) influents sur le rendement de conversion

I.2. Physique du photovoltaïque

I.2.1. L'effet photovoltaïque

L'origine du mot « photovoltaïque » vient du mot grec *photos* (lumière) et *voltaïque* (électrique) du nom du physicien italien Alessandro Volta. La base physique du photovoltaïque est « l'effet photovoltaïque ». Une définition appropriée de l'effet photovoltaïque est la conversion directe de la lumière en électricité.

Le terme « cellule solaire » est employé pour décrire un dispositif capable de convertir l'énergie du soleil (lumière) en énergie électrique.

La première observation de l'effet photovoltaïque (1839) est attribuée au physicien français Edmond Becquerel. Il a découvert qu'en exposant à la lumière deux électrodes métalliques immergées dans une solution conductrice de l'électricité, il est possible de produire un flux continu de courant [1].

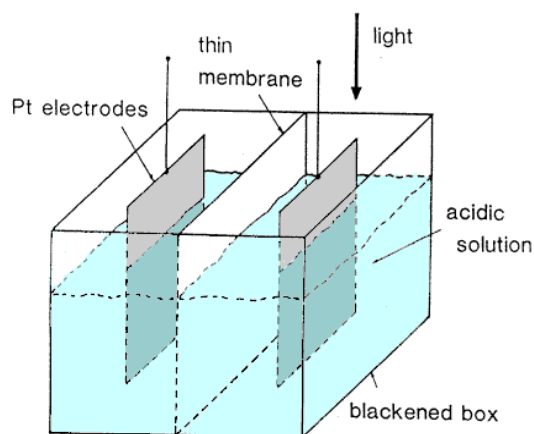


Figure 1.1. Schéma du dispositif décrit par Becquerel [2].

Après cela, un ingénieur américain appelé Charles Fritts a produit la première cellule solaire à base de sélénium (1883). Cependant, l'efficacité de la cellule de Fritts était inférieure à 1 %, ce qui n'était pas suffisant pour la justifier en tant que source d'alimentation pratique en raison du coût des contacts en or [3].

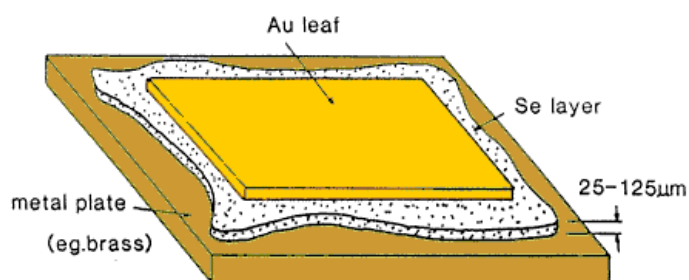


Figure 1.2. Le premier prototype proposé par Fritts [2].

1954 a été le début de la technologie du silicium pour le photovoltaïque. Il a été découvert aux "Bell Labs" qu'une jonction $p-n$ en silicium pouvait convertir 6% de la lumière solaire entrante en énergie électrique. En 1958, des panneaux solaires en silicium ont été inclus sur le vaisseau spatial "Vanguard" ont augmenté l'efficacité à 14% et bientôt une niche de marché pour les cellules solaires en silicium a été découverte (1960). Au cours des 50 années suivantes, la production mondiale de PV a atteint plus de 140 MW. Le 21^{ème} siècle voit surtout la maturité du film mince, synthétisé par colorant (dye-synthesized), et la technologie solaire multijonction [1].

I.2.2. Statut mondial du photovoltaïque solaire

La mise en œuvre de sources renouvelables pour répondre aux besoins énergétiques mondiaux diminue le rejet de polluants toxiques et de gaz à effet de serre. Par conséquent, l'exigence de sources d'énergie alternatives est inévitable pour la survie des humains afin de réduire la dépendance aux sources d'énergie conventionnelles. La source d'énergie intermittente, le soleil, contribue de manière significative aux besoins énergétiques futurs. Au

cours des dernières décennies, les panneaux solaires photovoltaïques sont devenus une technologie pionnière en matière d'énergie renouvelable. L'énergie solaire respectueuse de l'environnement réduit l'impact négatif sur l'atmosphère et convertit l'énergie solaire en chaleur ou en électricité à l'aide de systèmes thermiques ou photovoltaïques. Les systèmes PV autonomes génèrent une puissance de mégawatt et agissent comme une source de production d'énergie pour diverses applications.

Au début des années 1990, certains pays ont commencé à déployer des centrales photovoltaïques à grande échelle. La croissance des installations photovoltaïques dans des pays tels que le Japon, les États-Unis d'Amérique (USA), la Chine, l'Allemagne et l'Espagne a augmenté de façon exponentielle au début des années 2000.

Depuis le début du 21^{ème} siècle, l'Europe était à la tête de la fabrication mondiale de modules et de la recherche et du développement photovoltaïques. Cependant, en 2007, la Chine a commencé à déployer des unités de production PV après avoir réalisé l'impact stratégique et politique que le secteur pourrait avoir sur le marché mondial [4]. Peu de temps après, l'Europe a perdu son statut de pionnier lorsque la Chine a pris le contrôle du vaste marché de la production photovoltaïque.

La base PV mondiale en 2022 atteignant 1185 GW ($\approx 1,2$ TW) de capacité cumulée selon les données préliminaires du marché, malgré les hausses de prix post-covid et les conflits géopolitiques européens. Avec 240 GW de nouveaux systèmes installés et mis en service (Figure 1.3), et près d'une douzaine de pays avec des taux de pénétration supérieurs à 10 %, le PV a démontré qu'il est un contributeur sérieux, majeur et à long terme à la production d'électricité à des coûts compétitifs et à la réduction des émissions du secteur de l'énergie [5].

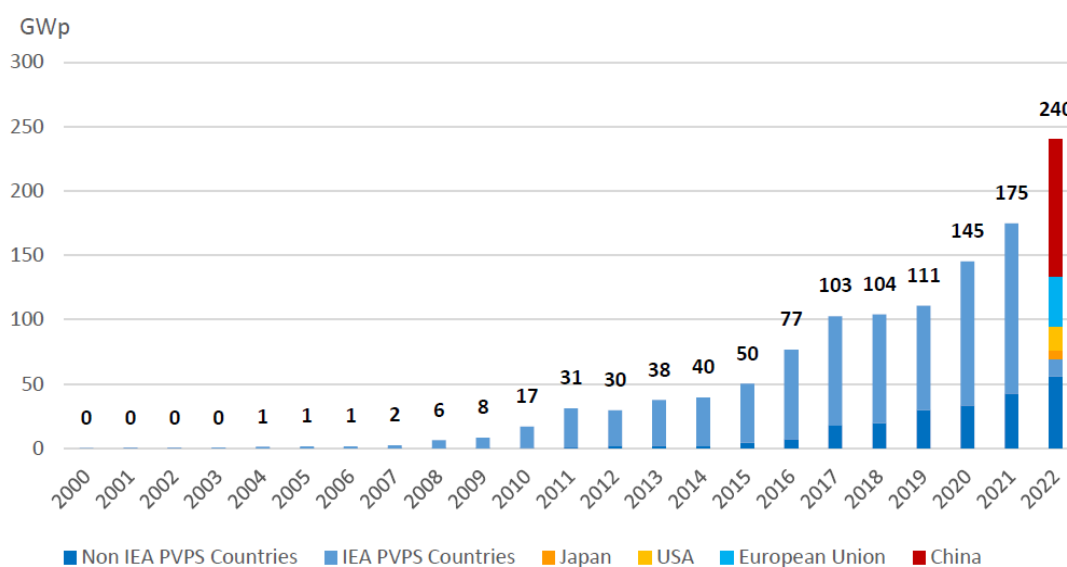


Figure 1.3. Évolution des installations PV annuelles [5].

Les tendances principales incluent le marché chinois qui continue de dominer à la fois la capacité nouvelle et cumulée et a ajouté 106 GW ou 44% de la nouvelle capacité pour atteindre 414.5 GW de capacité cumulée, soit plus du double qu'en Europe (Figure 1.4), l'Europe affiche une forte croissance continue avec 39 GW installés (Figure 1.4), menée par l'Espagne (8.1 GW) et l'Allemagne (7.5 GW) [5]. Le marché américain s'est contracté à 19 GW (Figure 1.4) sous l'influence combinée des problèmes commerciaux et des arriérés de connexion au réseau, tandis que le Brésil a installé un niveau élevé de 9.9 GW, doublant presque la nouvelle capacité de l'année précédente. L'Inde affiche à nouveau une forte croissance avec 18 GW, principalement dans les systèmes centralisés, et une pénétration du PV de près de 10 %. De forts volumes en provenance d'Australie (3.9 GW malgré des problèmes de chaîne d'approvisionnement). Le Japon est resté stable à 6.5 GW, comme en 2021 [5].

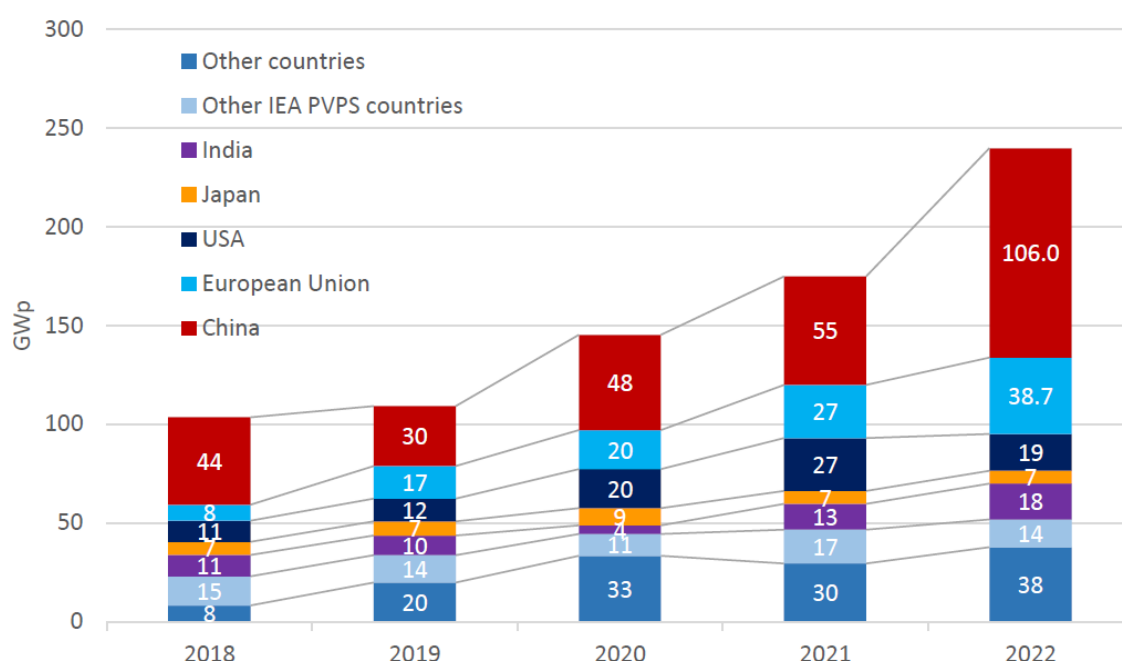


Figure 1.4. Croissance 2018-2022 par région [5].

L'Afrique possède l'un des plus grands potentiels de production d'énergie solaire au monde. Le continent reçoit une irradiation solaire moyenne annuelle de 2119 kWh/m², la plupart des pays d'Afrique du Nord, de l'Ouest et du Sud recevant en moyenne plus de 2100 kWh/m² par an. L'IRENA estime le potentiel technique solaire du continent à 7900 GW, indiquant un vaste potentiel pour la production d'énergie solaire. Mais malgré ce potentiel, l'énergie solaire à grande échelle n'a été systématiquement déployée que dans quelques pays. L'Afrique du Sud et l'Égypte sont les deux plus grands producteurs solaires d'Afrique, représentant plus des trois quarts de la capacité solaire installée en 2020 (Figure 1.5).

L'énergie solaire est désormais la source d'énergie renouvelable qui connaît la croissance la plus rapide en Afrique. Entre 2011 et 2020, la capacité solaire en Afrique a augmenté à un taux de croissance annuel composé moyen de 54 %. Les ajouts solaires totaux au cours de la dernière décennie se sont élevés à 10.4 GW [6].

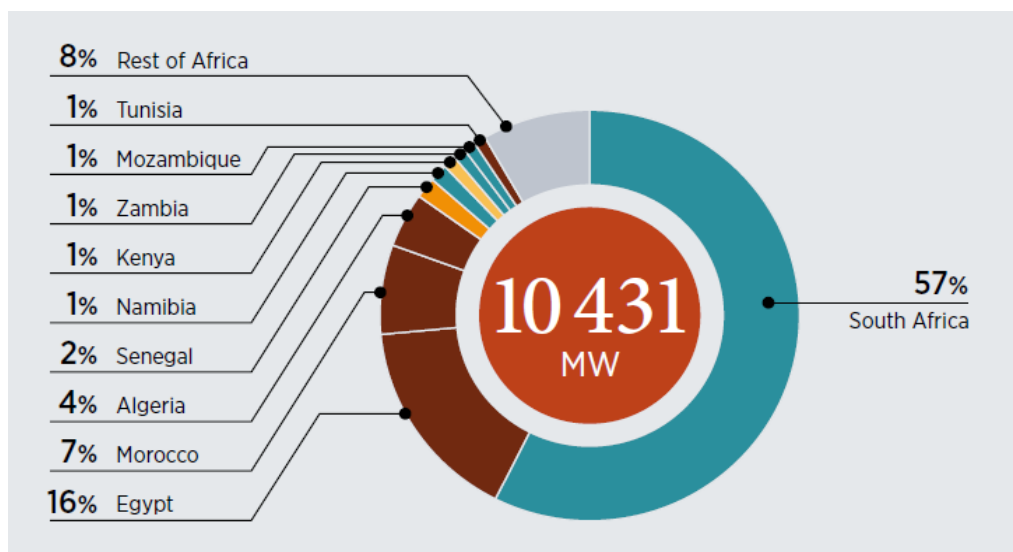


Figure 1.5. Capacité de production solaire installée en Afrique, 2020 [7].

Concernant la tendance du marché des énergies renouvelables en Algérie, les besoins énergétiques de l'Algérie dépendent fortement du gaz naturel, qui représente plus de 90 % de la production d'électricité du pays. Cependant, le pays dispose d'un énorme potentiel d'énergie solaire. Le pays détient 65% de la part de l'énergie solaire dans la capacité renouvelable totale en 2021.

Selon l'IRENA, la capacité totale installée pour le solaire photovoltaïque en 2021 était de 423 MW représentant 4 % du capacité solaire totale en Afrique (Figure 1.5). Pour exploiter le potentiel solaire du pays, le gouvernement a pris des initiatives, telles que le programme d'énergies renouvelables et d'efficacité énergétique (lancé en 2011), dans le cadre duquel le pays vise à atteindre une capacité photovoltaïque totale de 13575 MW d'ici 2030 [8].

Le PV a joué un rôle important dans la réduction des émissions de CO₂ de l'électricité en 2022, avec les deux tiers de toutes les nouvelles technologies d'électricité renouvelable installée en 2022, grâce à ses coûts constants, ses performances techniques et son accessibilité. Le PV générant plus de 50 % de la production à partir de la nouvelle capacité renouvelable (Figure 1.6) et évitant environ 1399 Mt d'émissions annuelles de CO₂, en hausse de 30 % par rapport à 2021. Ceci représente environ 10 % des émissions totales du secteur de l'électricité et de la chaleur et 4 % de toutes les émissions énergétiques. Cela a continué à positionner le PV comme l'une des principales solutions existantes et en développement pour lutter contre le changement climatique [5].

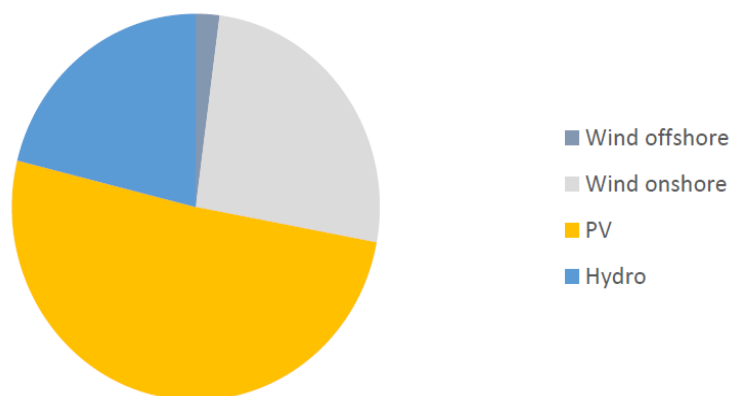


Figure 1.6. Production d'électricité de la capacité d'énergie renouvelable installée en 2022 [5].

I.2.3. Avantages de l'utilisation des cellules photovoltaïques

Les avantages qui font des cellules photovoltaïques une source d'énergie renouvelable efficace :

- i. La conversion de l'électricité à partir de la lumière du soleil est directe. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'installer un générateur encombrant.
- ii. La production d'énergie électrique solaire est respectueuse de l'environnement. Un panneau photovoltaïque fournit une énergie propre et verte. Il n'y a pas d'émission de gaz lors de la production d'électricité.
- iii. Libre de l'utilisation de carburants et d'eau.
- iv. L'énergie solaire est générée par la nature, elle est gratuite et simple.
- v. Là où la lumière du soleil est disponible, l'énergie solaire peut être générée facilement.
- vi. L'énergie photovoltaïque convient aux réseaux d'énergie intelligents avec production d'électricité distribuée.
- vii. Les cellules photovoltaïques n'ont pas de pièce mécaniquement mobile comme dans les éoliennes, elles ont donc moins de casse et nécessitent également peu d'entretien que les autres sources d'énergie renouvelables.
- viii. Les panneaux photovoltaïques sont complètement silencieux et ne produisent pas de bruit.
- ix. Elles peuvent être utilisées dans des zones éloignées, où l'installation d'un réseau électrique est trop coûteuse.
- x. Les panneaux photovoltaïques sont facilement installables au sol ou sur les toits chez les résidents sans l'interférence du mode de vie résidentiel [9].
- xi. Ils ont une longue durée de vie, jusqu'à 30 ans.

I.2.4. Irradiation solaire

Le rayonnement solaire est comparable à celui d'un corps noir à 5800 K [10]. La lumière du soleil traverse l'atmosphère, mais les processus de diffusion et d'absorption l'atténuent. Le spectre d'irradiance solaire se produit sur une large gamme d'énergies (ou longueurs d'onde).

L'air mass (AM) est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans l'atmosphère et est utile pour quantifier la réduction de la puissance de la lumière lorsqu'elle est absorbée par l'atmosphère. L'air masse est définie comme :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.1)$$

où θ est l'angle par rapport à la verticale (angle zénithal). Lorsque le soleil est directement perpendiculaire à la surface de la Terre, AM vaut 1.

Le spectre standard à la surface de la Terre est appelé $AM1.5G$, (le G signifie global) : le spectre $AM1.5G$ ($\theta = 48.2^\circ$) a été normalisé pour donner 1 kW/m^2 . Ce spectre est le flux normalisé utilisé pour mesurer les performances des cellules dans les laboratoires. Le spectre standard en dehors de l'atmosphère terrestre est appelé $AM0$, car la lumière ne franchit pas la barrière atmosphérique.

Ce spectre est généralement utilisé pour prédire les performances attendues des cellules dans l'espace. Les spectres $AM0$ et $AM1.5G$ sont comparés à la Figure 1.7.

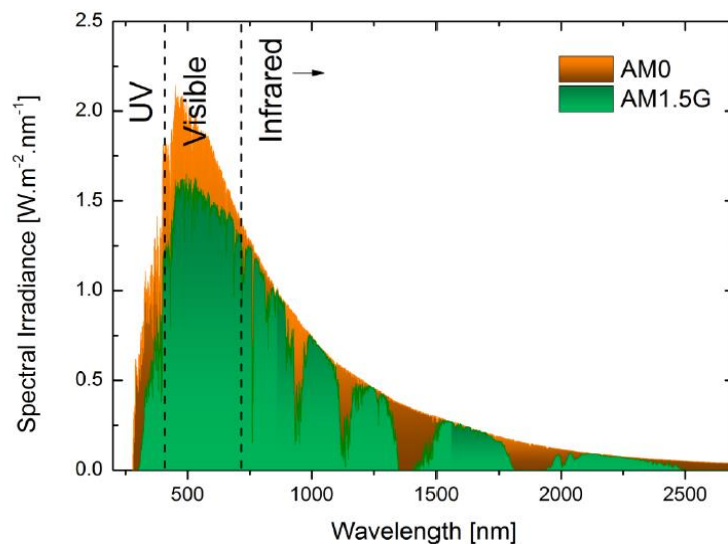


Figure 1.7. Spectre d'irradiation solaire au-dessus de l'atmosphère et à la surface de la terre [11].

I.2.5. Principe

Le photovoltaïque permet de générer une puissance électrique en convertissant le rayonnement solaire. La physique du photovoltaïque est basée sur les propriétés optiques et électriques des semiconducteurs. Lorsqu'un photon ($h\nu$) avec de l'énergie supérieure à la

bande interdite du semiconducteur est absorbé, une paire électron-trou est créée. Cela signifie qu'un électron est promu de la bande de valence (E_V) à la bande de conduction (E_C) laissant un trou derrière. Cette paire doit être séparée par champ électrique afin d'éviter la recombinaison : ce champ est fourni par une jonction $p-n$ qui est le cœur d'un dispositif photovoltaïque. Un photon frappant la surface d'un semiconducteur pourrait être réfléchi de la surface, absorbé dans le matériau ou transmis dans tout le matériau lui-même. Dans le cas des dispositifs PV, les photons qui ne sont pas absorbés (ainsi réfléchis ou transmis) sont généralement considérés comme une perte car ils ne génèrent pas de puissance. Compte tenu de l'énergie du photon et de la bande interdite du semiconducteur, il est possible d'établir si un photon est absorbé ou transmis :

- $E_{ph} < E_G$: les photons d'énergie E_{ph} inférieure à la bande interdite E_G sont transmis.
- $E_{ph} = E_G$: les photons d'énergie E_{ph} égale à la bande interdite sont absorbés et peuvent créer une paire électron-trou.
- $E_{ph} > E_G$: les photons d'énergie supérieure à la bande interdite sont également absorbés. Cependant, pour les applications PV, une partie de l'énergie de ces photons est libérée car les électrons se thermalisent rapidement jusqu'aux états d'énergie inférieurs de E_C .

1.2.6. Physique de la jonction $p-n$

Dans un semiconducteur dopé, les porteurs les plus nombreux sont appelés « porteurs majoritaires », tandis-que les porteurs les moins abondants sont appelés « porteurs minoritaires ». Les porteurs majoritaires sont des électrons (trous) dans des semiconducteurs de type n (type p). Les porteurs minoritaires sont des électrons (trous) dans les semiconducteurs de type p (type n). A l'équilibre, le produit de la concentration des porteurs majoritaires et minoritaires est une constante :

$$n_i^2 = n_0 \cdot p_0 \quad (1.2)$$

où n_i est la concentration de porteurs intrinsèque, n_0 et p_0 sont les concentrations de porteurs à l'équilibre des électrons et des trous, respectivement.

Lorsqu'un semiconducteur de type n et un semiconducteur de type p sont mis en contact, une jonction $p-n$ se forme entre les deux matériaux. Cet événement est le même dans le cas d'homojonction ou d'hétérojonction. Une fois que les deux semiconducteurs sont en contact, les électrons de la région n près de l'interface de jonction diffusent dans la région p , laissant les atomes donneurs électriquement non protégés (unshielded) par les porteurs majoritaires. De la même manière, les trous de la région p près de l'interface diffusent dans la région n , laissant derrière eux les accepteurs non protégés. Ce phénomène est appelé « diffusion ». La

région proche de l'interface $p-n$, commune aux deux semiconducteurs, qui a perdu sa neutralité et se charge activement, est appelée « Zone de Charge d'Espace ZCE ». Le reste des deux semiconducteurs qui n'est pas influencé par la jonction métallurgique est appelé « Zone quasi-neutre ZQN ». La conséquence de la formation du ZCE est un champ électrique $\vec{E}$ qui combat la diffusion des électrons et des trous. $\vec{E}$ va se superposer au mouvement aléatoire des porteurs accélérant les trous dans le même sens du champ et l'électron dans le sens opposé. Ce phénomène est appelé "dérive". Lorsque la condition d'équilibre est atteinte, une différence de potentiel V_d se forme à travers la jonction $p-n$. Un schéma de la jonction $p-n$ est illustré à la Figure 1.8.

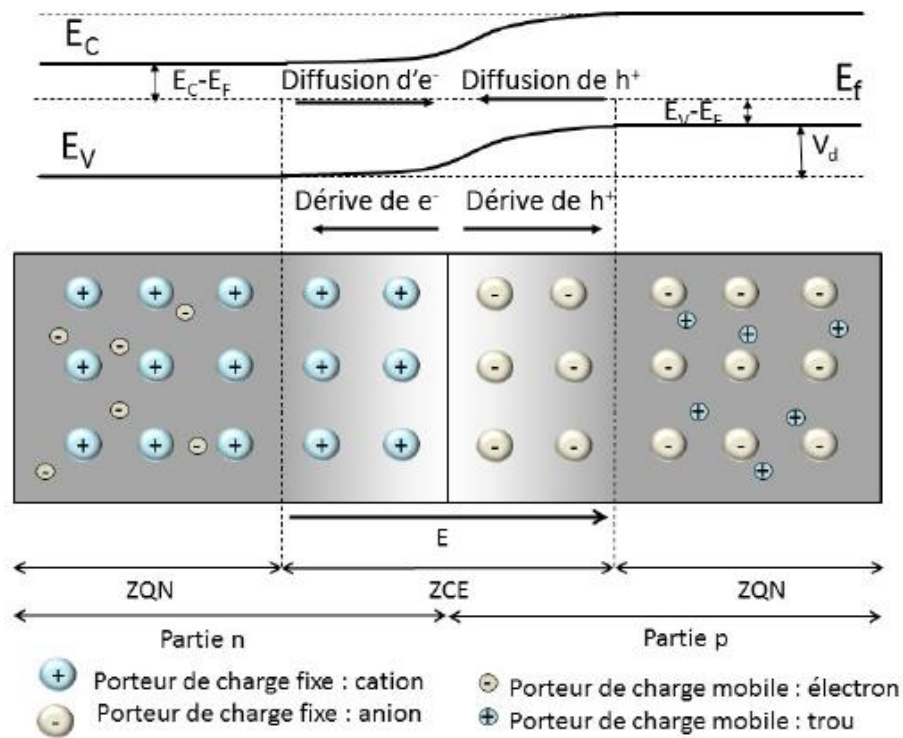


Figure 1.8. Schéma d'une jonction $p-n$.

I.2.7. Caractéristique courant-tension I - V d'une diode

La jonction métallurgique introduite dans le paragraphe précédent est le point de départ pour construire une diode. En fait, la diode est une jonction $p-n$ connectée à deux contacts. Il est possible de décrire la caractéristique courant-tension I - V de la diode (Figure 1.9), par l'équation suivante [12] :

$$I(V) = I_s \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (1.3)$$

où I est le courant net traversant la diode, I_s est le courant de saturation sombre, V est la tension appliquée aux bornes de la diode, q est la charge élémentaire, n est le facteur d'idéalité de la diode, k est la constante de Boltzmann et T est la température.

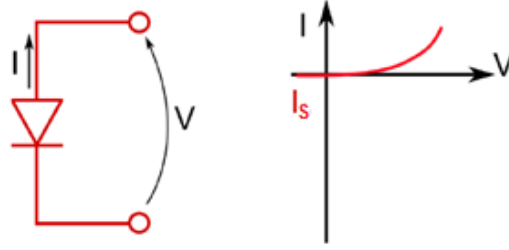


Figure 1.9. Caractéristique I - V statique d'une diode.

I_s est défini comme [12] :

$$I_s = I_0 \left(e^{\frac{-E_A}{nkT}} - 1 \right) \quad (1.4)$$

I_s est le courant de saturation de la diode qui est activé par l'énergie d'activation E_A et est le courant de fuite de la diode en l'absence de lumière. E_A est l'énergie du mécanisme de recombinaison dominant. I_0 est appelé "courant de référence" qui ne dépend que faiblement de la température. Le n modère la dépendance en tension de la densité du courant [12].

1.2.8 Facteur d'idéalité n

Le facteur d'idéalité (n) est généralement mesuré à partir de la pente de la caractéristique I - V en obscurité. Dans une cellule solaire idéale, le facteur d'idéalité est autant que possible proche de : un. Différentes amplitudes de n indiquent qu'un mécanisme de recombinaison spécifique est dominant. Ainsi la variation du facteur d'idéalité permet d'évaluer le type de recombinaison dans les cellules solaires.

1.2.9 Caractéristique I - V sous éclaircissement

Lorsqu'une cellule solaire est éclairée sous le spectre solaire, des paires électron-trou supplémentaires sont créées, donnant naissance au courant dit photogénéré (I_{ph}) qui pourrait être modélisé comme un générateur de courant en parallèle à la diode (Figure 1.10). I_{ph} qui est donné par le produit de la fonction de génération de porteuse $G(z)$ et de la probabilité de collecte $\eta_c(z, V)$ [12] :

$$I_{ph}(V) = -qA \int G(z) \eta_c(z, V) dz \quad (1.5)$$

où q est la charge élémentaire et A est la surface de la cellule solaire. La "probabilité de collecte" (η_c) est définie comme la probabilité qu'un porteur généré par l'absorption d'un photon dans une certaine région de la jonction p - n soit collecté. La probabilité de collecte est maximale dans le ZCE car le champ électrique sépare efficacement les paires électron-trou. Dans ZQN, la diffusion est le mécanisme dominant. Dans ces zones, seuls les porteurs générés à une distance du ZCE inférieure à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ($L_{n,p}$) peuvent être collectés. $L_{n,p}$ est la distance moyenne qu'un porteur peut parcourir depuis le point où il est créé jusqu'à ce qu'il se recombine.

Généralement, l'un des deux composants de la jonction (n ou p) est utilisé comme matériau absorbant la lumière dans une cellule solaire unique. Pour cette raison les cellules photovoltaïques sont conçues avec une couche absorbante beaucoup plus épaisse que l'autre couche formant la jonction [12].

I_{ph} a pour effet de déplacer vers le bas la caractéristique I - V dans le quatrième quadrant (Figure 1.10). Lorsqu'une cellule est irradiée par la lumière, l'équation (1.3) (loi des diodes) doit être modifiée en ajoutant le courant photogénéré, de sorte que le courant de sortie devient [12] :

$$I(V) = I_s \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - I_{ph}(V) \quad (1.6)$$

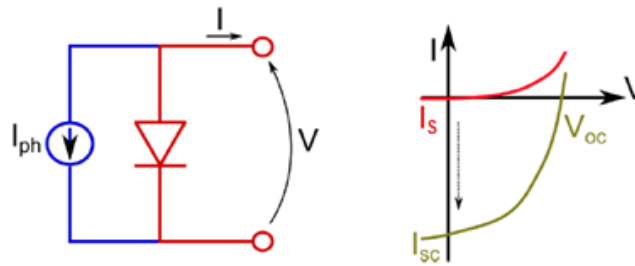


Figure 1.10. Modèle et courbe I - V d'une cellule solaire sous éclairage.

1.2.9.1. Courant de court-circuit I_{sc}

Le terme I_{sc} sur la Figure 1.10 est nommé "courant de court-circuit" défini comme le courant traversant la cellule solaire lorsque les bornes sont en court-circuit (la tension aux bornes de la cellule solaire est nulle). C'est l'une des figures de mérite d'une cellule solaire. Par définition, I_{sc} est identique à $I_{ph}(0)$. Les facteurs typiques influençant I_{sc} sont l'intensité lumineuse, les propriétés optiques de la cellule, l'épaisseur de la jonction p - n et la probabilité de collection [12].

1.2.9.2. Tension en circuit ouvert V_{oc}

Une autre figure de mérite de la cellule solaire est V_{oc} la « tension en circuit ouvert » : qui est la tension à la sortie de la cellule lorsqu'aucune charge n'est connectée. Dans ce cas, le courant de sortie est nul ($I = 0$), donc le V_{oc} peut être calculé à partir de l'équation (1.6) comme suit [12] :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}(V_{oc})}{I_0} + 1 \right) \quad (1.7)$$

À partir de l'équation (1.4), V_{oc} peut être reformulé comme suit :

$$V_{oc} = \frac{E_A}{q} - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_0}{I_{ph}(V_{oc})} \right) \quad (1.8)$$

L'équation (1.8) montre que V_{OC} dépend à la fois de I_0 et de I_{ph} . Les variations de I_0 dépendent de la recombinaison à l'intérieur de la cellule solaire, donc les variations de V_{OC} dépendent également de la quantité de recombinaison dans la cellule solaire.

1.2.9.3. Facteur de forme FF

Le facteur de forme (FF) est le troisième facteur de mérite introduit dans ce chapitre. Il est défini comme le rapport entre le carré tracé par les valeurs du courant maximum (I_{MP}) et de la tension maximum (V_{MP}) de la cellule aboutissant à son point de puissance maximal ($P_{MP}=V_{MP} \times I_{MP}$), et le carré donné par le produit $V_{OC} \times I_{SC}$ (Figure 1.11) :

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (1.9)$$

Une cellule solaire idéale a un FF aussi proche que possible de 1. En effet FF augmente avec V_{MP} et I_{MP} se rapprochant respectivement de V_{OC} et I_{SC} . Pour ce faire, il est obligatoire de diminuer les pertes dues aux résistances parasites à l'intérieur de la cellule solaire (la résistance parasite sera détaillée plus tard). En utilisant ce concept, il est possible d'exposer le FF comme une mesure des pertes d'une cellule solaire.

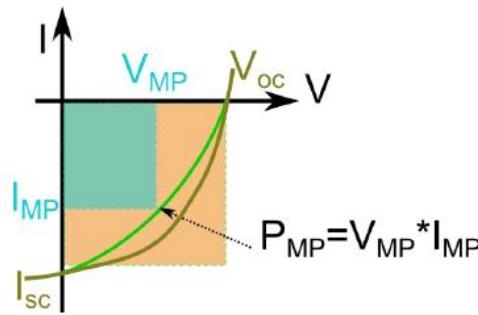


Figure 1.11. Graphique du FF de la cellule solaire : le carré vert est dérivé du point de puissance maximal (V_{MP} , I_{MP}), le carré jaune est identifié par (V_{OC} , I_{SC}).

1.2.9.4. Rendement de conversion η

Le rendement de conversion η est le facteur de mérite le plus important, ce qui permet de comparer les cellules solaires entre elles. Il est défini comme le rapport entre la puissance électrique générée (P_{MP}) et l'énergie solaire (P_{IN}) à laquelle la cellule est exposée :

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{IN}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{IN}} \quad (1.10)$$

Le η dépend de différents paramètres tels que l'intensité de la lumière solaire incidente, le type de spectre solaire, la température de fonctionnement de la cellule solaire. Pour ces raisons, il est important, afin de comparer la caractéristique I - V de deux appareils ou plus, de contrôler soigneusement les conditions dans lesquelles le rendement est mesuré. La configuration de

mesure typique pour les cellules solaires terrestres est avec un spectre AM1.5G à une température de 25°C.

1.2.9.5. Rendement quantique QE

Le rendement quantique (QE) est le rapport des porteurs de charge libres extraits par la cellule solaire au nombre de photons incidents. En d'autres termes, QE se rapporte à la réponse d'une cellule solaire à différentes longueurs d'onde. Il peut être donné en fonction de l'énergie ou de la longueur d'onde. Il est défini par :

$$QE = \frac{I_L}{q N} \quad (1.11)$$

où I_L est le courant généré par la lumière en fonction de la longueur d'onde, N est le nombre de photons incidents sur la cellule et q est la charge d'un électron

Le rendement quantique dépend de plusieurs propriétés du matériau : coefficient d'absorption, profondeur de jonction, l'épaisseur de la zone de charge de déplétion, la durée de vie des porteurs et leur mobilité, la recombinaison en surface ...etc. [13].

Il permet aussi la quantification des pertes dans la cellule solaire (réflexion à la surface, pertes des photons de faible et forte énergie), ce qui nous aide à interpréter nos résultats et introduire des améliorations sur la cellule [14].

1.2.10. Pertes dans les cellules solaires

Dans une cellule solaire, de nombreuses raisons peuvent entraîner une perte de performances, telles que des pertes optiques ou électriques, comme décrit ci-dessous :

1.2.10.1. Pertes optiques

Les pertes optiques sont dues à la non-absorption, la thermalisation, la réflexion et la transmission.

- a) **La non-absorption** : se produit lorsque l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie de gap du matériau absorbant.
- b) **Thermalisation** : lorsque l'énergie des photons à venir est supérieure à l'énergie de gap de l'absorbeur, l'excès d'énergie est dissipé sous forme de chaleur, cette chaleur augmente la température de la cellule solaire, ce qui augmente le courant de saturation inverse en raison de l'augmentation de la concentration des porteurs et longueur de diffusion des porteurs minoritaires qui a provoqué une diminution de la valeur de la tension en circuit ouvert V_{oc} [15].
- c) **Pertes de réflexion** : La réflexion est due au blocage de la lumière par le contact supérieur, à la réflexion de la surface supérieure et à la réflexion du contact arrière sans absorption appropriée [16].

d) Pertes de transmission : Ceci est dû à la faible épaisseur de la cellule et au faible coefficient d'absorption de la couche absorbante.

e) Pertes de surface : Cette perte est due à la conception de la grille métallique ou à la couverture des électrodes métalliques [17]. Ces types de pertes optiques peuvent être réduits en utilisant un revêtement antireflet (ARC) d'un quart de longueur d'onde d'épaisseur sur la surface supérieure.

1.2.10.2. Pertes électriques

a) Pertes de collection : Ces pertes sont dues à la recombinaison de surface et de volume au contact du métal ou du semiconducteur et à la recombinaison dans la région de déplétion. Ces pertes de recombinaison affectent principalement la tension en circuit ouvert. Les impuretés, les défauts cristallins et la liaison chimique incomplète sur le semiconducteur agissent comme des pièges pour les porteurs photoexcités, et la recombinaison sur ces pièges provoquent la réduction du photocourant. La réduction de la concentration des impuretés et des défauts peut augmenter la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et cela peut diminuer les pertes de recombinaison dans une cellule solaire [18].

b) Pertes de recombinaison : peuvent être réduites en créant une région métallique fortement dopée qui agit comme contact arrière, par traitement chimique des matériaux ou en utilisant une couche mince d'oxyde passivant.

c) Résistance série R_s

La variation de R_s est principalement affectée par les résistances des contacts avant et arrière, les résistances de volume des semiconducteurs et la résistance à l'interface des différentes couches [12]. Des valeurs élevées de R_s peuvent réduire I_{sc} , contrairement à V_{oc} où il n'a aucun effet (Figure 1.12).

Pour obtenir un rendement de record élevé, les résistances séries doivent être aussi faibles que possible en raison de leur effet négatif sur le courant photogénéré.

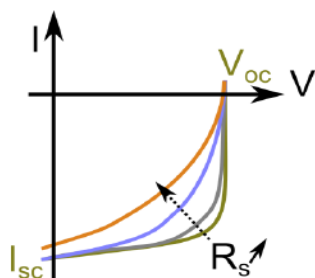


Figure 1.12. Influence de R_s sur les caractéristiques photovoltaïques sous éclairement.

d) Résistance shunt R_{sh}

R_{sh} est un modèle de chemins alternatifs (en particulier les courts-circuits) pour le courant. Ses variations pourraient être dues à une interface non parfaite (présence des défauts) entre

les régions dopées et les contacts métalliques, et à la recombinaison dans les défauts Shockley-Read-Hall (SRH) dans la ZQN.

La résistance shunt réduit la tension en circuit ouvert (V_{OC}) (Figure 1.13). Elle doit être le plus élevée possible afin d'éviter les pertes [19] qui sont reconnues en parallèle avec la diode et le courant généré.

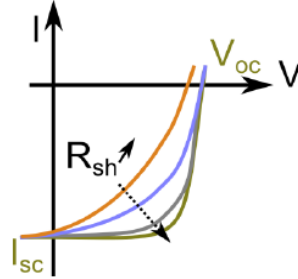


Figure 1.13. Influence de R_{sh} sur les caractéristiques photovoltaïques sous éclairage.

1.2.11. Circuit électrique équivalent

L'équation 1.6 est considérée pour une cellule solaire idéale car elle ne prend pas en compte les résistances série (R_s) et shunt (R_{sh}) présentes dans les cellules solaires réelles. En incorporant ces résistances dans le modèle de la Figure 1.10, on obtient l'équation 1.11 (Figure 1.14) [19] :

$$I(V) = I_s \left(e^{\frac{q(V - IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - I_{ph}(V) - \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (I.11)$$

Les effets de ces résistances parasites sont, a priori, de diminuer le FF des cellules.

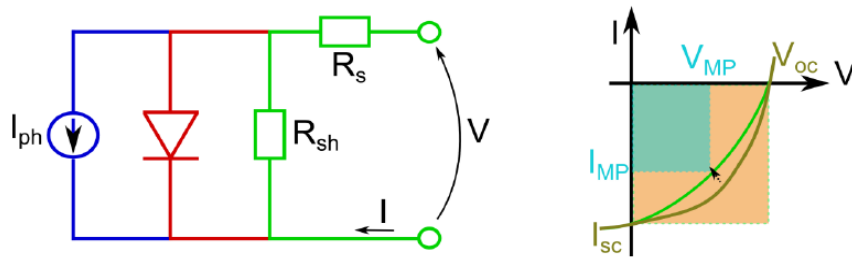


Figure 1.14. Modèle et courbe I - V de cellule solaire incluant les résistances R_s et R_{sh} .

1.3. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord mentionné des notions importantes sur l'énergie photovoltaïque, puis un aperçu sur le statut mondial du photovoltaïque solaire et ses avantages d'utilisation, ensuite nous avons présenté le principe de base de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et l'exploitation de la caractéristique courant-tension pour calculer ses différents paramètres photovoltaïques qui déterminent ses performances. Enfin, nous avons résumé les différents types de pertes pouvant exister dans une cellule solaire.

RÉFÉRENCES

- [1] Alessandro Romeo " Growth and characterization of high efficiency CdTe/CdS solar cells" Doctor of natural science thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, (2002).
- [2] First photovoltaic Devices | PVEducation.
- [3] Jenny Nelson, "The physics of solar cells", Imperial college press, (2005).
- [4] S. Zhang, Y. He, "Analysis on the development and policy of solar PV power in China," *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 393–401 (2013).
- [5] IEA PVPS, International Energy Agency Photovoltaic Power Systems Programme. Task 1 Strategic PV Analysis and Outreach. Report IEA-PVPS T1-44:2023 (April 2023).
- [6] IRENA and AfDB, Renewable Energy Market Analysis: Africa and Its Regions, International Renewable Energy Agency and African Development Bank, Abu Dhabi and Abidjan (2022).
- [7] IRENA, Renewable Capacity Statistics 2021 (International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2021).
- [8] Algeria Renewable Energy Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2023 - 2028). Industry Research Report, <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/algeria-renewable-energy-market>. (Consulté le 19/02/2023).
- [9] T.N.S. news Page, National Aeronautics and Space Administration, <http://Science.Nasa.Gov/Science-News/Science-at-Nasa/2002/Solarcells/>. (Consulté le 19/02/2023).
- [10] NASA Solar System Exploration – Sun: Facts & Figures retrieved 27 April 2011
- [11] C.J. Cleveland, C. Morris, Handbook of Energy, Volume I: Diagrams, Charts, and Tables. Elsevier, 2013,
- [12] A. Luque, S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (2011)
- [13] P. Würfel, "Physics of solar cells, from principles to new concepts", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim. pp. 198 (2005).

- [14] S. Hegedus, W.N. Shafarman, "Thin-Film Solar cells: device analysis and measurements", Progress in Photovoltaics: Research and Application Vol. 12, pp. 155-176 (2004).
- [15] M.A. Green, Solar cell: operating principle, technology and system application. Englewood Cliffs, NJ, USA: Prentice-HallInc; 1982.
- [16] A. Luque, S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering. 2nd ed. New York, USA: John Wiley and Sons Ltd.; 2011.
- [17] A. Cuevas, R.A. Sinton, N.E. Midkiff, R.M. Swanson. 26-percent efficient point contact junction concentrator solar cell with a front metal grid. IEEE Electron Device Letters, vol. 11, no. 1, pp. 6-8, (1990).
- [18] C.S. Solanki, Solar photovoltaics: fundamentals technologies and applications. India: PHI Learning Pvt. Ltd. p. 540, 2009.
- [19] G. Altamura. Development of CZTSSe thin films based solar cells. Material chemistry. Ph.D Thesis Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2014.

Chapitre 2
LES CELLULES
SOLAIRES CZTS

Chapitre 2

LES CELLULES SOLAIRES CZTS

II.1. Introduction

La cellule solaire est l'un des meilleurs moyens possibles pour convertir directement la lumière du soleil en énergie utilisable sans produire de sous-produits nocifs. Les cellules solaires à couches minces sont souhaitables en raison de l'utilisation minimale des matériaux, des processus de synthèse rentables et d'une tendance prometteuse en matière d'augmentation de l'efficacité. Parmi tous les types de cellules solaires, les cellules à couches minces de deuxième génération sont favorables en raison de leurs matériaux constitutifs bon marché sans nécessiter une pureté plus élevée et de leur faible coût d'utilisation et de la tendance prometteuse en matière d'augmentation de l'efficacité, par rapport aux cellules solaires au silicium (Si) de première génération à cause de diverses limitations de cette cellule telles que le poids, la rigidité, le coût de la plaquette de Si et les technologies de traitement coûteuses.

Dans ce chapitre, nous donnons une brève définition des différents types de cellules solaires. Une discussion détaillée sur le matériau CZTS est présentée y compris les propriétés structurales, optiques et électriques, qui seront suivie d'une description des techniques de dépôt des couches minces de CZTS.

II.2. Cellule solaire

Une cellule solaire est un dispositif optoélectronique qui, par effet photoélectrique, convertit directement la lumière du soleil en électricité. Son but est de produire de l'énergie électrique. Le cœur d'une cellule solaire est la jonction semi-conductrice $p-n$ (Figure 2.1) : une fois la lumière du soleil absorbée, une paire électron-trou est créée et séparée par la jonction produisant un flux de courant et une tension aux bornes des contacts. Les contacts métalliques sur les bords de la jonction $p-n$ permettent la dissipation de puissance lorsqu'une charge est directement connectée.

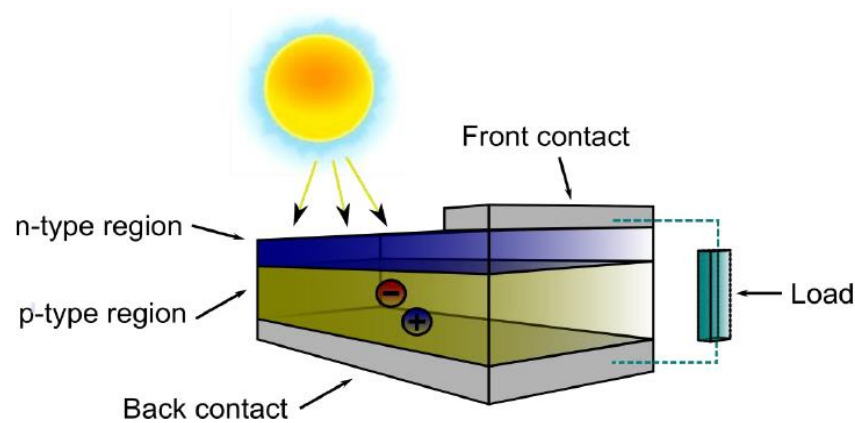


Figure 2.1. Exemple de cellule solaire [1].

II.2.1. Cellules solaires à couches minces

II.2.1.1. Structure de la cellule

Deux types de configurations appelées « substrat » et « superstrat » sont possibles pour la technologie des cellules solaires à couche mince (Figure 2.2). L'avantage d'utiliser la première configuration est que tout type de substrat, transparent ou opaque, peut être utilisé puisque la lumière traverse la cellule avant de frapper le substrat. À cet égard, le fait que le choix de n'importe quel substrat permet d'utiliser des feuilles flexibles (par exemple, des polymères, de l'acier inoxydable) pour la fabrication rôle à rôle. Dans le cas d'une configuration superstrat, la lumière frappe le substrat avant d'être absorbée par la cellule solaire. Le choix du substrat est imposé par la technologie : il doit être transparent (verre par exemple) afin de permettre à la lumière d'être absorbée dans la jonction de la cellule solaire. Le choix d'une configuration plutôt qu'une autre dépend du type de technologie utilisée pour construire la cellule solaire [1].

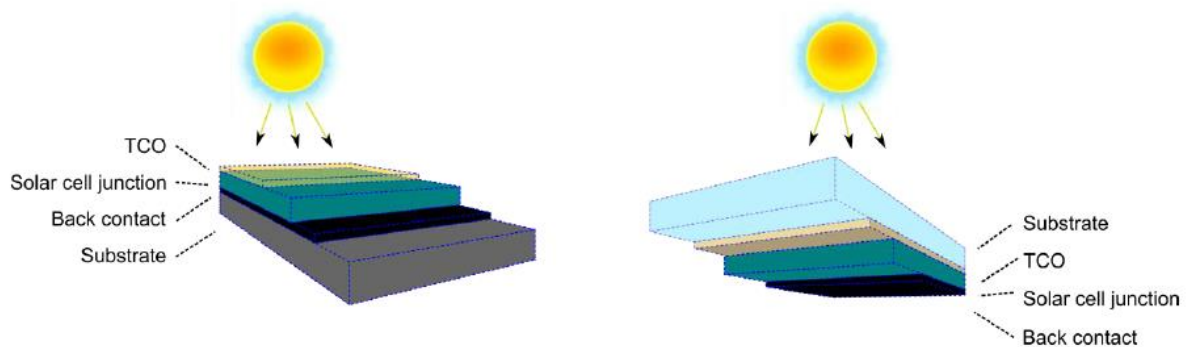


Figure 2.2. Deux configurations possibles pour les cellules solaires à couches minces : substrat (côté gauche) et superstrat (côté droit) [1].

II.2.1.2. Matériaux possibles

d) Silicium amorphe (a-Si)

Le matériau a-Si est devenu intéressant pour les applications de cellules solaires lorsque la possibilité de réduire ses défauts par hydrogénation a été découverte (a-Si:H) [2]. L'avantage de a-Si:H est le procédé à basse température et à faible coût du silicium utilisé. La configuration *p-i-n* typique du superstrat est utilisée [2], bien que la configuration du substrat soit également utilisée [3]. Dans la structure *p-i-n*, la couche intrinsèque est de bonne qualité et joue le rôle d'absorbeur de photons. Une efficacité record de 10.1 % obtenue chez Oerlikon Solar Lab [4] avec une jonction simple, alors que 13.4 % est atteint avec une triple jonction a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ [5].

e) Tellurure de cadmium (CdTe)

Comme a-Si:H, des cellules solaires CdTe typiques sont développées dans la configuration superstrat : à partir d'un verre transparent et suivi du dépôt successif de TCO, de tampon CdS (couche de type n), d'absorbeur CdTe (type p), contact arrière [2]. CdTe présente un certain nombre d'avantages comme sa bande interdite de 1.45 eV et son coefficient d'absorption élevé donnant un record de 20.4 % d'efficacité de conversion de puissance établi par Premier Solaire (First Solar) [6].

f) Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)

Le CIGS est la technologie des couches minces qui offre aujourd'hui la plus grande efficacité au niveau du laboratoire [6]. Le CIGS présente certains avantages comme sa bande interdite accordable allant du CIS pur (1.0 eV) au CGS pur (1.7 eV), un coefficient d'absorption α élevé (10^5 cm^{-1}) [7], et une technologie mature depuis plus de 20 ans. Le meilleur résultat (20.8 % par Zentrum fuer Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung en Allemagne) a été obtenu avec un absorbeur CIGS co-évaporé sur du verre revêtu de Mo, incorporé en outre dans une hétérojonction avec du CdS et complété par une couche fenêtre en ZnO [7].

II.3. Cellules solaires Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)

II.3.1. Introduction

Le CZTS (sulfure de cuivre, de zinc et d'étain) est un matériau important car il est peu coûteux et contient des éléments abondants par rapport à d'autres matériaux minces, aussi il a une bande interdite directe de 1.5 eV avec un coefficient d'absorption élevé de 10^4 cm^{-1} . C'est un matériau non toxique et composé d'éléments abondants dans la croûte terrestre [8]. De plus, le cuivre, le zinc, l'étain et le soufre sont des matériaux moins coûteux que l'indium et d'autres matériaux PV courants et il est similaire au CIGS, bien qu'il remplace Ga et In [9]. La limite théorique du rendement de conversion est de 32.2 %, selon la limite de Shockley et Queisser (SQ) [10]. Les limites SQ pour V_{oc} , J_{sc} et FF sont respectivement de 1.3 V, 32 mA.cm^{-2} et 87 % [10].

II.3.2. Développement des cellules solaires CZTS

Les progrès remarquables dans le développement des cellules solaires CZTS sont :

- 1967 Le premier matériau CZTS a été développé en 1967 par Nitsche et al. [11] utilisant la méthode de transport chimique de vapeur et son effet photovoltaïque a été observé par Ito et al. [12].
- 1988 La première cellule solaire à couches minces CZTS avec une efficacité de 0,66 % a été rapportée par Katagiri et al. [13,14]
- 1997 La première amélioration notable de l'efficacité d'environ 2.3 % a été obtenue par le centre de recherche sur l'énergie solaire et l'hydrogène ZSW (Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung) [15] de la cellule solaire CZTS en développant un film mince de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ avec une couche de fenêtre CdS/ZnO standard par évaporation thermique des éléments ou des binaires de chalcogénure sous vide poussé.
- 2007 Un appareil à vide de type en ligne a été introduit pour la première fois par Nagaoka National College of Technology [16], où la cellule solaire CZTS a été fabriquée par trois sources RF co-pulvérisation poursuivie avec la méthode de sulfuration en phase vapeur, la qualité obtenue et de 5.7 %.
- 2009 L'efficacité du CZTS a encore été notablement augmentée jusqu'à 6.7 % par le même groupe de recherche Nagaoka National College of Technology [17]. Ici, la couche absorbante de CZTS a été développée à l'aide de trois sources de radiofréquence co-pulvérisation suivie d'un recuit en atmosphère sulfurée.
- 2010 IBM a appliqué une nouvelle technique, la cellule solaire CZTS a été préparée en utilisant une approche de dépôt liquide composite qui fusionne les concepts de solution et de revêtement à base de particules pour les matériaux chalcogénures (9.6 %) [18].
- 2012 La cellule solaire kesterite CZTS à haut rendement a été développée par le groupe précédent IBM [19], avec un procédé à l'hydrazine, ce qui a amélioré la tension en circuit ouvert, le courant de court-circuit, le facteur de forme, etc., ce qui a finalement augmenté les performances de l'appareil jusqu'à 11.1 %.
- 2013 La cellule solaire CZTS à la pointe de la technologie a été développée avec une solution d'hydrazine pure ainsi que des conditions ciblées pauvres en Cu et riches en Zn qui ont amélioré la qualité de l'absorbeur CZTSSe, ce qui donnent le meilleur rendement 12.6%. IBM [20].
- 2018 Des cellules solaires en CZTS à efficaces de 11 % est obtenue avec l'utilisation de processus de traitement thermique à hétérojonction pour réduire la recombinaison non radiative, cette approche permet l'interdiffusion élémentaire [21].

II.3.3. Propriétés du matériau

II.3.3.1. Structure et aspects cristallographiques

Le schéma de l'évolution des matériaux photovoltaïques, du mono matériau vers les alliages quaternaire est présenté en Figure 2.3. La structure cristalline du silicium de type diamant représente le point de départ de la famille des alliages photovoltaïques.

Les composés binaires dérivés de cette structure, ont une formule générale : AIIIXV ou AIIIXVI, où A correspond aux cations et X aux anions et II, III, V, VI représentent les colonnes du Tableau périodique des éléments chimiques. En photovoltaïque, les alliages binaires les plus connus sont le GaAs et le CdTe. Ces derniers cristallisent selon la structure de type sphalérite (généralement appelée structure de type zinc blende), qui fait partie du système cristallin cubique.

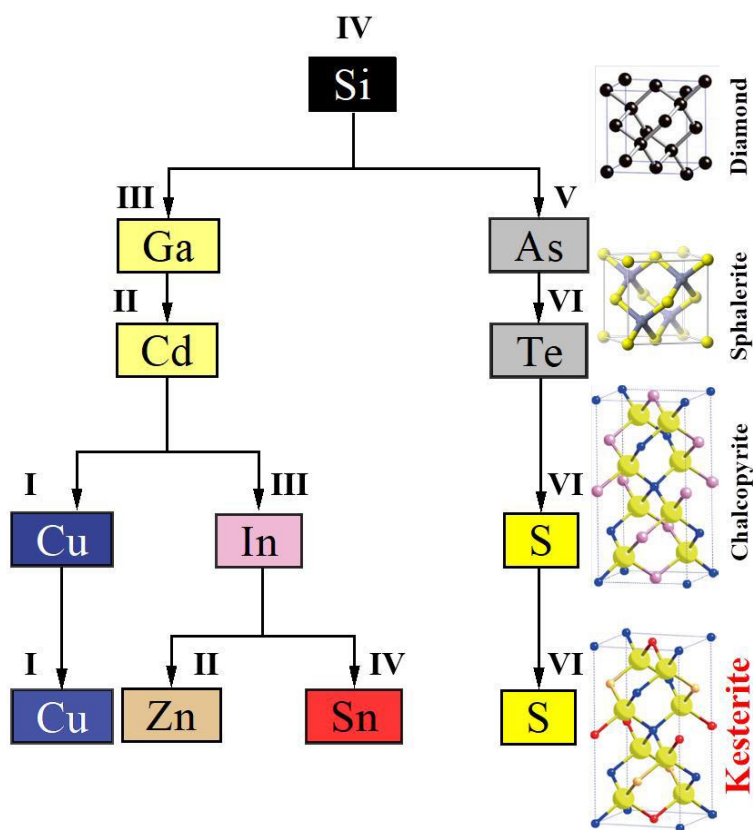


Figure 2.3. Schéma de l'évolution des alliages de type kesterite : à partir du mono (Si) au binaires (GaAs, CdTe), ternaire (CIGS) et quaternaire (CZTS) [22].

Les alliages ternaires sont dérivés de la structure de la sphalérite. Leur structure est formée comme suit : une paire de cations au degré d'oxydation (2+) a été remplacée par un cation au degré d'oxydation (1+) et un autre cation au degré d'oxydation (3+). Dans les alliages ternaires, il y a deux espèces des cations différentes (A et B), ce qui donne une formule générale : ABX_2 . En photovoltaïque, les alliages ternaires les plus connus sont le $CuInS_2$ (CIS) et le $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ (CIGS). Ces derniers cristallisent selon la structure de type

chalcopryrite, qui fait partie du système cristallin tétragonal. Ainsi, les cellules solaires basées sur ces alliages portent le label "cellules solaires chalcopryrite". Il est intéressant de remarquer que le Gallium (Ga) dans CIGS ne représente pas un troisième cation, mais plutôt une substitution partielle de l'Indium (In). Donc, le CIGS appartient aux alliages ternaires.

Les alliages quaternaires sont dérivés de la structure chalcopryrite. Leur structure est formée comme suit : une paire de cations au degré d'oxydation (3+) a été remplacée par un cation au degré d'oxydation (2+) et un autre cation au degré d'oxydation (4+). Les alliages quaternaires, sont composés de trois cations différents (A, B et C), ce qui donne une formule générale : A_2BCX_4 . En photovoltaïque, l'alliage quaternaire le plus connu est le Cu_2ZnSnS_4 (CZTS). La structure cristalline de cet alliage est la kesterite qui fait partie du système cristallin tétragonal [23]. Les cellules solaires basées sur CZTS portent le nom de "cellules solaires kesterite".

La Figure 2.4 montre la structure de type kesterite avec les positions des cations et anions. Cette structure est caractérisée par une superposition de cations de plans de Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Sn et Cu-Zn aux niveaux $Z=0, 1/4, 1/2$ et $3/4$. Les degrés d'oxydation de chaque cation et anion sont indiqués sur la Figure 2.4.

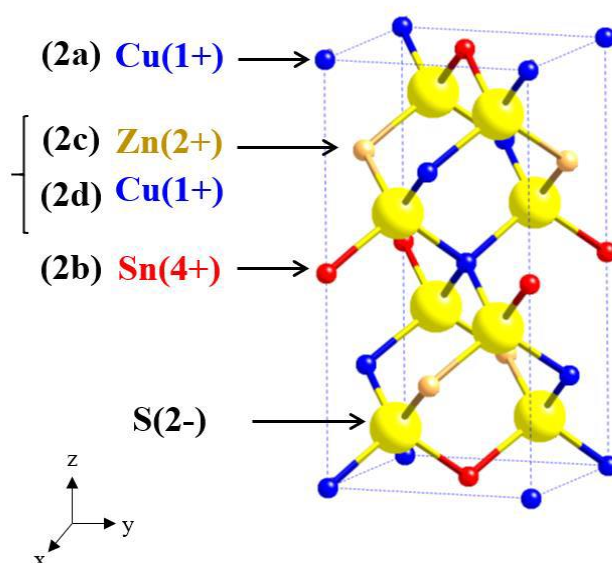


Figure 2.4. Structure cristalline de type kesterite (CZTS) [22].

II.3.3.2. Propriétés électriques et défauts

Les propriétés électriques tels que le type, la densité et la mobilité des porteurs sont des paramètres clés qui jouent un rôle important dans les propriétés de transport des porteurs dans tous les dispositifs optoélectroniques [24]. Dans les cellules solaires, le type de porteur (p ou n), déterminera l'architecture du dispositif. La densité de porteurs majoritaires affecte la durée de vie de la recombinaison et la largeur de déplétion. La mobilité des porteurs, en particulier

des porteurs minoritaires, affecte la longueur de diffusion, ce qui a un impact significatif sur la collecte du courant [24].

Dans les absorbeurs CZTS, le type de porteurs majoritaires est le type p avec une concentration de porteurs comprise entre 10^{16} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3} . Pour la mobilité, il existe plusieurs rapports sur la mobilité des absorbeurs CZTS, Shin et al. [25] ont pu déterminer la mobilité des trous μ_h de 6 - 30 cm^2/Vs .

K. Ito a constaté que la mobilité des électrons μ_e de CZTS sera de 1.1 à 3.9 fois supérieure à la mobilité des trous μ_h [26], en basant sur les calculs de premier principe (first-principle) effectués par Persson [27] sur la structure électronique de CZTS.

Les défauts de réseau sont des propriétés importantes des matériaux et sont indispensables à leurs applications dans les cellules solaires. Ces défauts agissent directement sur la génération, la séparation et la recombinaison des paires électron-trou.

Contrairement au silicium, où les atomes de phosphore ou les atomes de bore sont intentionnellement introduits pour produire des semiconducteurs de type n et de type p , respectivement, le CZTS est autodopé par la formation de défauts intrinsèques comprenant : des lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} et V_{S}), les défauts anti-site (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} et Sn_{Zn}) et les défauts interstitiels (Cu_i , Zn_i et Sn_i). Ces défauts peuvent se former lors de la croissance du film mince CZTS [28,29] simultanément ou séparément en introduisant des niveaux d'énergies permis superficiels (proche d'un extremum de l'une des bandes) ou profonds au sein de la bande interdite. Les énergies de formation de ces défauts dépendent du niveau de Fermi ainsi que du potentiel chimique des éléments constitutifs. Les valeurs des énergies de formation prédites par Chen et al. [28] sont représentées sur la Figure 2.5. Chen et al. ont systématiquement étudié les propriétés de défaut du CZTS en utilisant des calculs de premier principe (first-principle) [29].

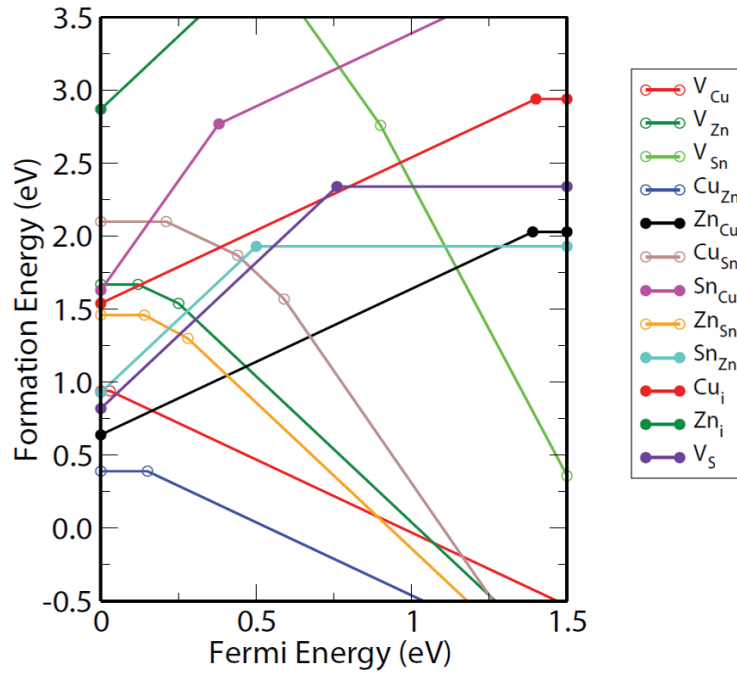


Figure 2.5. Le changement de l'énergie de formation des défauts dans CZTS en fonction de l'énergie de Fermi [28].

D'après ces travaux, certains défauts permettent le dopage de type p de CZTS comme : V_{Cu} , V_{Zn} , Cu_{Zn} , tandis que d'autres conduisent à un dopage de type n comme Zn_{Cu} , Sn_{Zn} , Cu_i . D'après la Figure 2.5, l'énergie de formation des défauts de type p est inférieure à celle des défauts de type n . Par conséquent, les absorbeurs CZTS présentent toujours une conductivité de type p plutôt que de type n [28,29]. On peut remarquer aussi sur cette figure que l'énergie de formation du Cu_{Zn} est inférieure à celle de tous les autres défauts y compris V_{Cu} .

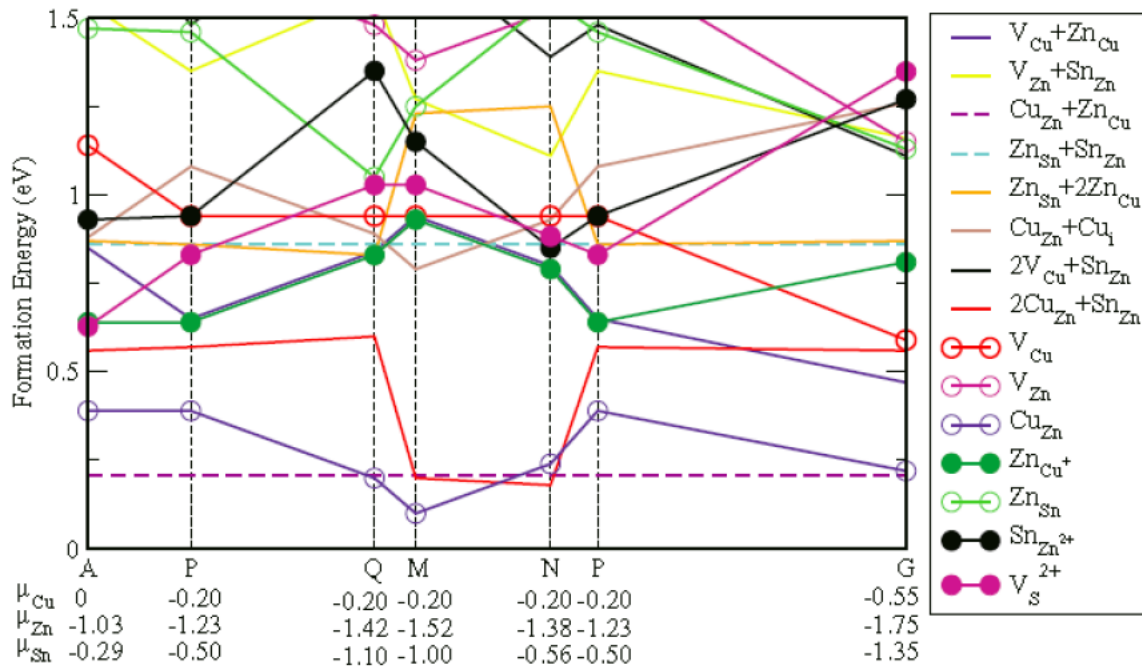


Figure 2.6. Energie de formation des défauts complexes dans le Cu_2ZnSnS_4 [28].

L'énergie de formation dépend également du potentiel chimique. La Figure 2.6 montre la variation de l'énergie de formation des défauts en fonction du potentiel chimique. Ce résultat qui montre que Cu_{Zn} possède l'énergie de formation la plus faible, confirme bien que ce défaut reste dominant dans le CZTS. La conductivité naturelle de type p de CZTS serait due en grande partie aux anti-sites Cu_{Zn} [29-31].

En dehors des défauts d'anti sites, d'interstitiels et des sites vacants, il existe, comme on peut le remarquer sur la Figure 2.6, d'autres types de défauts appelés complexes. Parmi ces complexes de défauts, le $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ est celui qui possède l'énergie de formation la plus faible. Des calculs théoriques effectués par Chen et al. [28,32] et basés sur le premier principe, prédisent que les défauts ou complexes de défauts que sont Cu_{Sn} , $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ et $2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ sont à l'origine des niveaux accepteurs et donneurs profonds dans la bande interdite. Le défaut Cu_{Sn} est considéré en particulier comme le centre de recombinaison le plus actif dans le CZTS [31]. Ces défauts préjudiciables pour les performances des cellules PV à base de CZTS, existent même à la composition stœchiométrique ($\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Sn} \approx 1$ et $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1$) [32]. Des couches riches Zn et déficitaires en Cu et Sn sont nécessaires pour réduire ou supprimer ces défauts qui limitent les performances des cellules PV à base de CZTS. Ceci pourrait partiellement expliquer pourquoi expérimentalement, les cellules à base de couches de CZTS ayant une composition riche en zinc et pauvre en cuivre et étain présentent les meilleurs rendements. Actuellement, les cellules à base de CZTS ayant des rendements supérieurs à 8%, ont une composition similaire avec $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Sn} \approx 0.8$ et $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1.2$ [33-35].

La résistivité rapportée des films minces CZTS était significativement différente [36-38]. La valeur la plus appropriée pour CZTS devrait être comprise entre 10^{-3} et $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ selon les données publiées pour les cellules solaires CZTS [39]. La concentration des trous a été rapportée comme variant de 10^{16} à 10^{18} cm^{-3} [39,40]. Les résultats de la mesure de l'effet Hall ont montré que la mobilité des trous du CZTS est passée de moins de 0.1 à $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, tandis que la plupart des valeurs publiées se situaient entre 1 et $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [38, 42-44]. La mobilité plus faible indique que l'épaisseur optimisée de la couche absorbante dans les couches minces CZTS ne peut pas être aussi grande que celle des couches minces CIGS.

II.3.3.3. Propriétés optiques

Le coefficient d'absorption et le band gap optique d'un semiconducteur sont des propriétés fondamentales, en particulier pour son utilisation comme absorbeur dans les cellules solaires. La bande interdite de l'absorbeur détermine le rendement maximal possible d'une cellule solaire. Ce rendement est défini par la limite Shockley-Queisser, lorsque cet

absorbeur est utilisé dans une cellule solaire à simple jonction [10]. La Figure 2.7 montre le modèle Shockley-Queisser qui est un point de repère dans l'analyse des dispositifs photovoltaïques. Il permet de définir le cas idéal qui sert de référence pour une cellule solaire réelle [45]. Le domaine du gap optique pour les alliages de kesterites (CZTSe, CZTSSe et CZTS) est représenté sur la Figure 2.7.

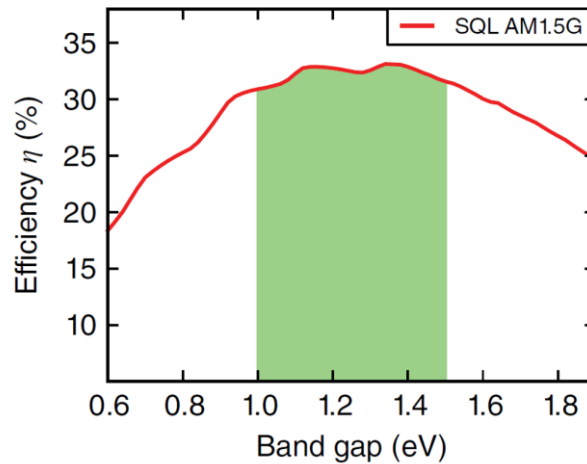


Figure 2.7. Efficacité des cellules solaires (CZTSe, CZTSSe et CZTS) en fonction du gap de l'absorbeur E_g déduit du modèle de Shockley-Queisser avec un spectre solaire AM1.5G [46].

Le coefficient d'absorption des alliages de sulfure pur CZTS est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} et le gap est d'environ 1.5 eV (Figure 2.8). Le coefficient d'absorption élevé dans CZTS semble idéal pour leur utilisation comme absorbeur dans les cellules solaires à couches minces. Basé sur le modèle de Shockley-Queisser avec un spectre solaire AM1.5G, le rendement d'une cellule solaire idéale à base de CZTS ayant un gap de 1.5 eV peut atteindre 33.2 %.

Pareillement, Les résultats expérimentaux ont démontré que la bande interdite du film mince CZTS déposé en utilisant différentes méthodes variait de 1.4 eV à 1.5 eV et que le coefficient d'absorption est aussi élevé que 10^4 cm^{-1} [47-50].

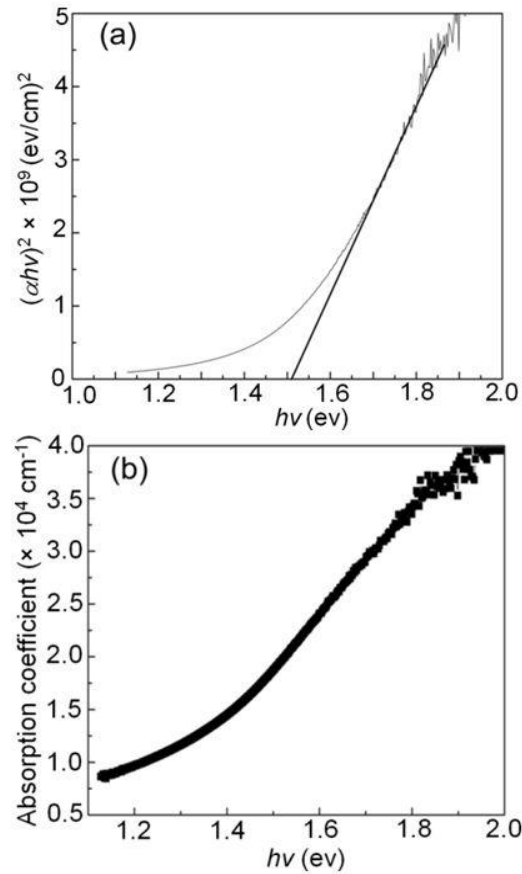


Figure 2.8. a) Bande interdite typique et (b) coefficients d'absorption de CZTS en couche mince [50].

Il convient également de mentionner que l'existence de complexes de défauts agit sur le gap optique des composés CZTS. Des calculs théoriques [31,51] ont montré que la largeur de la bande interdite peut notablement être affectée par l'existence de complexes de défauts. La présence de ces défauts dans le composé CZTS peut comme on le constate sur la Figure 2.9, induire un décalage du minimum de la bande de conduction et/ou du maximum de la bande de valence du matériau.

D'autres travaux dans la littérature, ont également mis en évidence les variations de la valeur de la largeur de la bande interdite des composés CZTS avec la présence de ces différents complexes de défauts. Des calculs ont montré en particulier que les défauts $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$ [27,51], à l'origine du désordre dans le plan cuivre zinc, réduisent le gap d'environ 0.15 eV. Quant aux défauts $[\text{Zn}_{\text{Sn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$, ils conduisent à une diminution du gap de l'ordre de 0.3 eV [52].

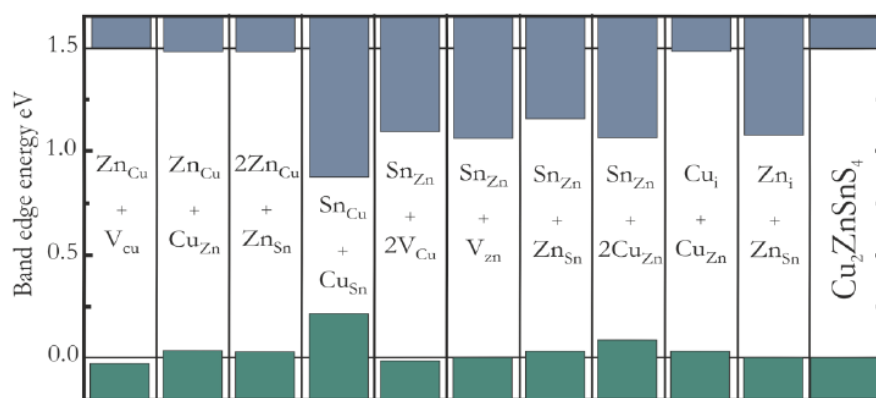


Figure 2.9. Variation de la bande interdite en fonction des défauts complexes dans CZTS [27].

II.3.3.4. Phases secondaires dans les couches minces CZTS

En raison de la constitution du matériau CZTS avec la combinaison de quatre éléments, la probabilité de formation de phases secondaires est plus élevée que dans d'autres matériaux. Expérimentalement, il est difficile de cultiver une phase pure et unique de kasterite CZTS, lors de la synthèse du film CZTS, il faut tenir compte de la composition pour éviter la formation de diverses phases binaires et ternaires, notamment Zn_xS , Cu_xS , Sn_xS et Cu_xSnS qui peuvent se former facilement lors de la croissance des couches minces de CZTS qui peut se référer à la complexité de ce composé quaternaire comme le montre la Figure 2.10. Ces phases affectent fortement les propriétés des couches minces CZTS et les performances des dispositifs associés. Généralement, la phase Cu_xS a été détectée dans les alliages CIS également, en raison de la condition riche en Cu dans la préparation du CZTS. En outre, une tendance opposée au CIS a également été signalée par le groupe Katagiri [53] pour le CZTS cultivé via des précurseurs co-pulvérisés dans lesquels une amélioration de la morphologie du CZTS a été observée avec la diminution de la teneur en cuivre. Cependant, les deux phases secondaires Cu-S et Cu-Sn-S sont hautement conductrices [54] et peuvent créer un chemin de dérivation dans la cellule finale et réduire l'énergie de la bande interdite des couches minces CZTS.

Alors que les phases secondaires de ZnS ont une forte probabilité de formation dans des conditions pauvres en Cu et riches en Zn, cela a été observé dans plusieurs travaux [55,56]. Cette phase secondaire a été observée même dans les meilleures cellules solaires de la littérature [56]. Ainsi, l'effet de cette phase peut ne pas être préjudiciable aux performances de la cellule. L'autre phase secondaire est la phase SnS de sulfure d'étain qui a été détectée et rapportée par certains auteurs [57], aucun effet négatif sur les performances de la cellule n'a été rapporté. Pour atteindre une performance élevée des dispositifs CZTS, le contrôle de ces phases secondaires est nécessaire, le diagramme de phase du système a montré qu'un matériau

CZTS monophasé ne peut être formé que dans une très petite région, comme le montre la Figure 2.10.

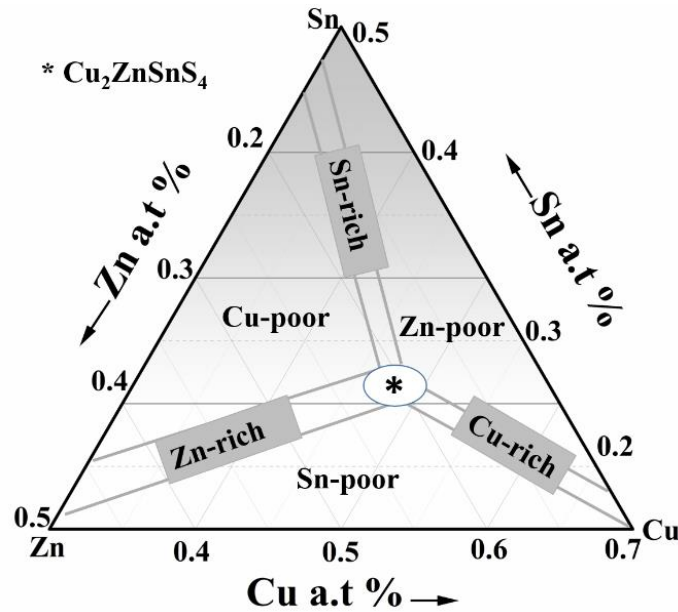


Figure 2.10. Diagramme de phase ternaire de CZTS [58].

Enfin, il a été démontré dans plusieurs études [33, 59-66], regroupées sur la Figure 2.11, que les meilleurs rendements de cellules solaires en CZTS correspondent à une composition sous-stoechiométrique en Cu et sur-stoechiométrique en Zn. En effet, comme montré sur la Figure 2.10, la majorité des cellules solaires respectent les rapports atomiques optimaux suivants [67]: $0.75 < [\text{Cu}]/([\text{Zn}] + [\text{Sn}]) < 0.87$ et $1.14 < ([\text{Zn}]/[\text{Sn}]) < 1.25$

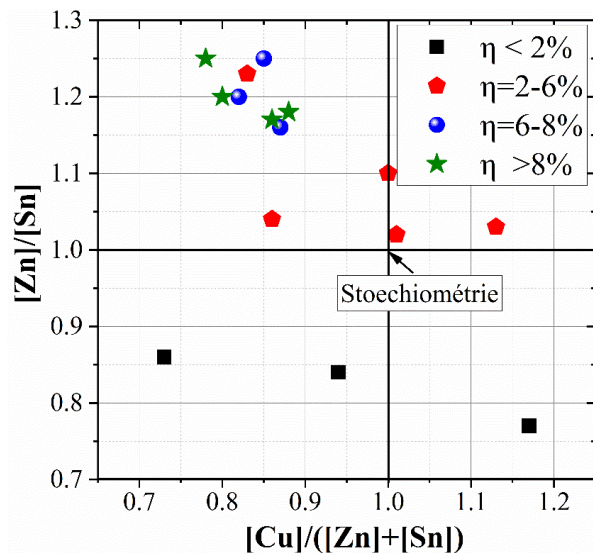


Figure 2.11. Les meilleurs rendements des cellules solaires à base de CZTS en fonction de leurs rapports cationiques ($[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$) et $[\text{Cu}]/([\text{Zn}] + [\text{Sn}])$ [67].

Les phases secondaires peuvent être présentes soit au niveau de la surface de CZTS, soit en volume ou bien à l'interface Mo/CZTS. Elles peuvent perturber potentiellement les propriétés du CZTS. Le tableau 2.1 adapté de [68,69] résume les caractéristiques de ces phases ainsi que leurs effets néfastes sur les performances photovoltaïques des dispositifs de CZTS.

Tableau 2.1. Propriétés des phases secondaires et leurs impacts sur les performances photovoltaïques des cellules solaires à base de CZTS.

Composé	Bande interdite (eV)	Propriétés électriques	Effet sur les performances PVs
Cu _x S	1.2 – 2.2	Type <i>p</i> , Sc dégénéré (caractère métallique)	Provoque des courts-circuits à cause de la diffusion du cuivre.
Cu ₂ SnS ₃	0.9 - 1.3	Type <i>p</i>	Limite <i>V</i> _{OC}
ZnS	3.6	Type <i>n</i> et très résistif	Augmente la résistance série de la cellule et affecte <i>FF</i> et <i>J</i> _{SC}
SnS ₂	2.2	Type <i>n</i>	Peut former une diode avec CZTS ainsi qu'une barrière pour la collection des charges, ce qui affecte <i>V</i> _{CO} et la résistance shunt.

L'apparition des phases secondaires semble inévitable lors de la croissance de films de CZTS. Pour cela, divers décapages chimiques (etching) ont été développés pour éliminer leur présence surfacique. Cela consiste à immerger l'échantillon dans une solution chimique sous des conditions de température et de concentration bien définies. En effet, ce procédé permet d'enlever de manière sélective les phases secondaires, et améliore ainsi la qualité de la surface sur laquelle le semiconducteur *n* sera déposé.

Par ailleurs, les différentes études menées sur l'effet de décapage chimique sur la qualité de la surface de CZTS ont révélé une amélioration significative des performances photovoltaïques des cellules solaires. A titre d'exemple, Andrew et al [70] ont montré, à travers les mesures Raman ($\lambda=325\text{ nm}$) effectuées sur des films de CZTS contenant du ZnS, que le décapage à HCl (5% v/v) pendant 300 secondes et à 75 °C, conduit à une disparition quasi-totale du ZnS. De plus, l'efficacité photovoltaïque a augmenté de 2,7 à 5,2 %. Dans le cas de la présence du Cu₂S, un décapage chimique par KCN s'est avéré très efficace et a permis de booster les performances photovoltaïques [71,72].

II.3.4. Techniques de dépôt des couches minces de CZTS

Le CZTS peut être déposé en couche mince par deux grandes catégories de procédé de synthèse : Les méthodes physiques (sous vide) et les méthodes chimiques (en solution), l'objectif principal de l'utilisation de différentes méthodes de dépôt est de trouver une voie économique et appropriée pour le dépôt d'une bonne qualité de la couche active. Dans cette section, nous allons décrire de manière non exhaustive quelques-unes de ces différentes techniques.

II.3.4.1. Méthodes physiques

La technique de dépôt physique nécessite du vide et présente les meilleures propriétés, notamment : pulvérisation cathodique (Sputtering), l'évaporation thermique et le dépôt par ablation laser pulsée (ALP),

d) Dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering)

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couches minces affiliée à la famille des dépôts sous vide dits PVD (Physical Vapor Deposition), et donne une haute qualité de couche mince absorbant. Elle repose sur la création d'un plasma localisé autour d'une « cible » du matériau à déposer (la cathode), à l'aide d'un gaz porteur neutre (généralement l'argon) qui subit une décharge de courant direct (DC dans le cas des cibles métalliques) ou en radiofréquence (RF dans le cas des diélectriques) dans une enceinte à basse pression. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes du gaz porteur qui se trouvent ainsi attirés par la cathode et viennent donc la bombarder en y arrachant ses atomes. Le flux atomique créé se condense sur un substrat électriquement connecté comme anode. Dans certains cas, la pulvérisation cathodique permet aussi le dépôt de multicouches par l'utilisation simultanée de deux ou plusieurs cibles. À titre d'exemple, la Figure 2.12 représente le principe de dépôt de matériau CZTS par cette technique.

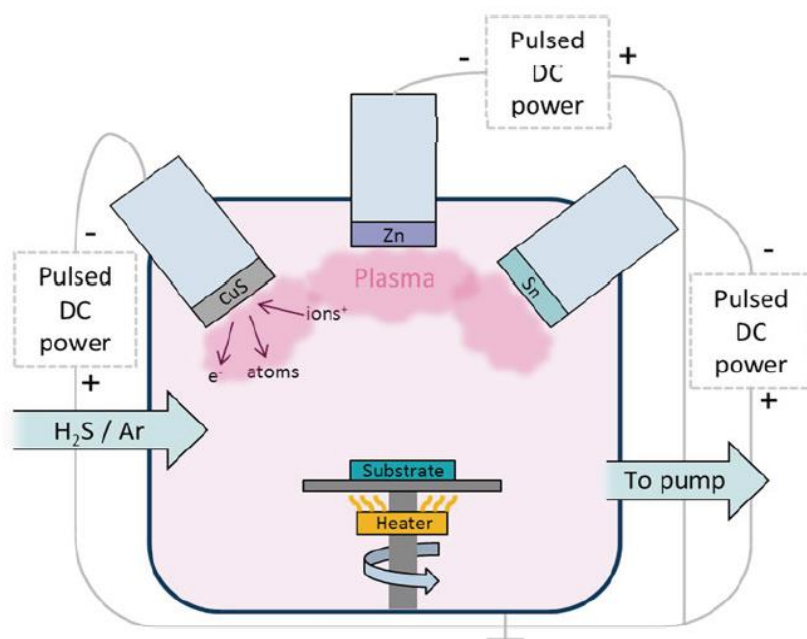


Figure 2.12. Schéma de principe du dépôt de CZTS par pulvérisation cathodique (Sputtering) [73].

De plus, cette technique offre la possibilité de déposer une variété de couches minces en introduisant dans l'enceinte sous vide, en plus du gaz porteur, des gaz réactifs : soit de l'azote (N₂) pour former des nitrures (HfN, AlN, TiN, etc) [74,75] ou bien de l'oxygène (O₂) pour les oxydes (TiO₂, ZrO₂, HfO₂) [76]. Les gaz injectés vont alors réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés des cibles pour former le matériau souhaité au niveau du substrat. Dans ce cas, la pulvérisation est appelée pulvérisation cathodique réactive.

Il existe plusieurs paramètres qui gouvernent la qualité des couches minces élaborées par la pulvérisation cathodique : la puissance appliquée sur la cible [77], la pression partielle des divers gaz [78] et la température du substrat [79].

Le premier rapport sur la pulvérisation cathodique de cellules solaires CZTS a été réalisé par Ito et Nakazawa [80] en 1988. En 2003 Seol et al. [81] ont préparé le CZTS par pulvérisation réactive avec l'utilisation de poudres Cu₂S, ZnS et SnS₂ comme cibles, alors que la pulvérisation cathodique hybride a été employée par Tanaka et al. [42]

e) Dépôt par évaporation thermique

L'évaporation thermique sous vide (10^{-5} à 10^{-7} Torr) est une méthode de fabrication de couches minces par effet joule. Le matériau à déposer est placé dans un creuset enroulé d'un élément chauffant ou directement sur un élément chauffant dédié à cet effet. Le matériau contenu dans le creuset s'évapore progressivement et les espèces sublimées sont déposés par condensation sur un substrat, la Figure 2.13 représente le schéma du procédé d'évaporation thermique.

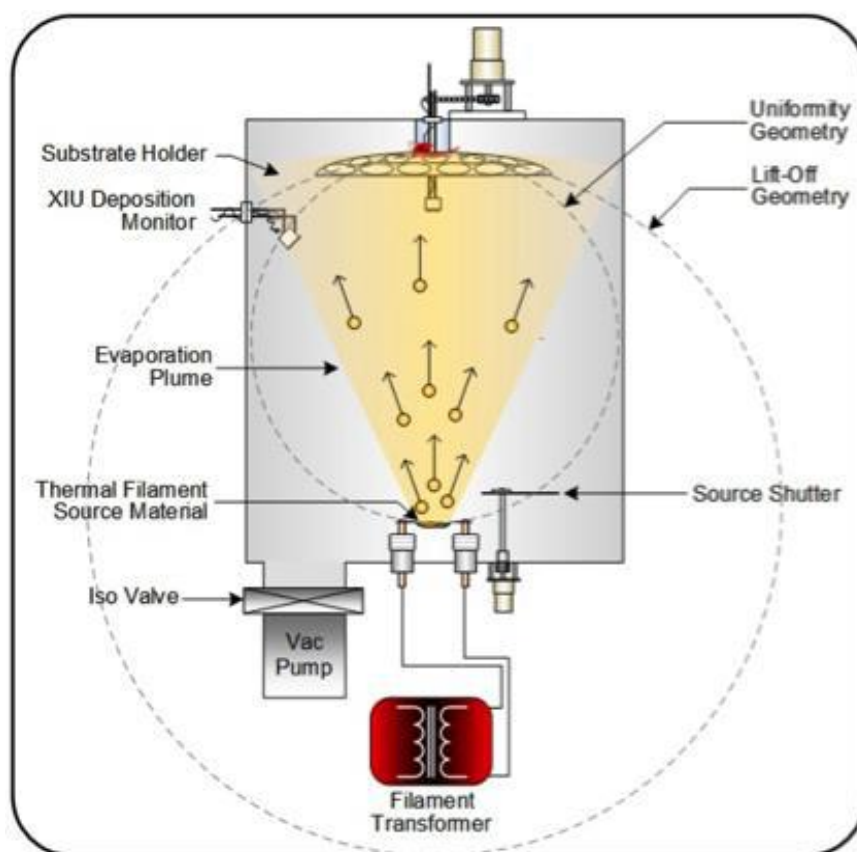


Figure 2.13. Technique d'évaporation thermique [82].

Cette technique permet aussi de déposer des matériaux binaire, ternaire et quaternaire en utilisant plusieurs creusets. Shin et al [33] ont déposé de films de CZTS sur des substrats de Mo par évaporation sous vide. En effet, du Cu, Zn, Sn et S ont été placés dans des creusets de tungstène. Le substrat a été maintenu à une température de 150 °C permettant le contrôle de la croissance cristalline du CZTS au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs réactives. Les films ainsi élaborés ont été intégrés dans des dispositifs photovoltaïques, Shin et al. ont rapporté un record élevé d'efficacité d'environ 8.4 % de CZTS et de 12.6 % pour les cellules solaires CZTSSe [83].

f) Dépôt par ablation laser pulsée (ALP)

L'ablation laser pulsée (Pulsed Laser Deposition) est une technique d'élaboration de dépôt plus récente que la pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique, elle donne également des couches minces cristallines de haute qualité sous vide avec une grande reproductibilité [84]. En effet, ce dépôt est réalisé en irradiant par un faisceau laser pulsé une cible placée dans une enceinte sous vide ($\sim 10^{-6}$ Torr). Ce qui permet d'arracher une quantité significative de la matière sous forme de plasma. Les espèces éjectées perpendiculairement à la cible viennent se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis, les poudres Cu_2S , ZnS et SnS_2 sont utilisées comme cible pour déposer le composé CZTS. Le principe de base de l'ALP est schématisé sur la Figure 2.14.

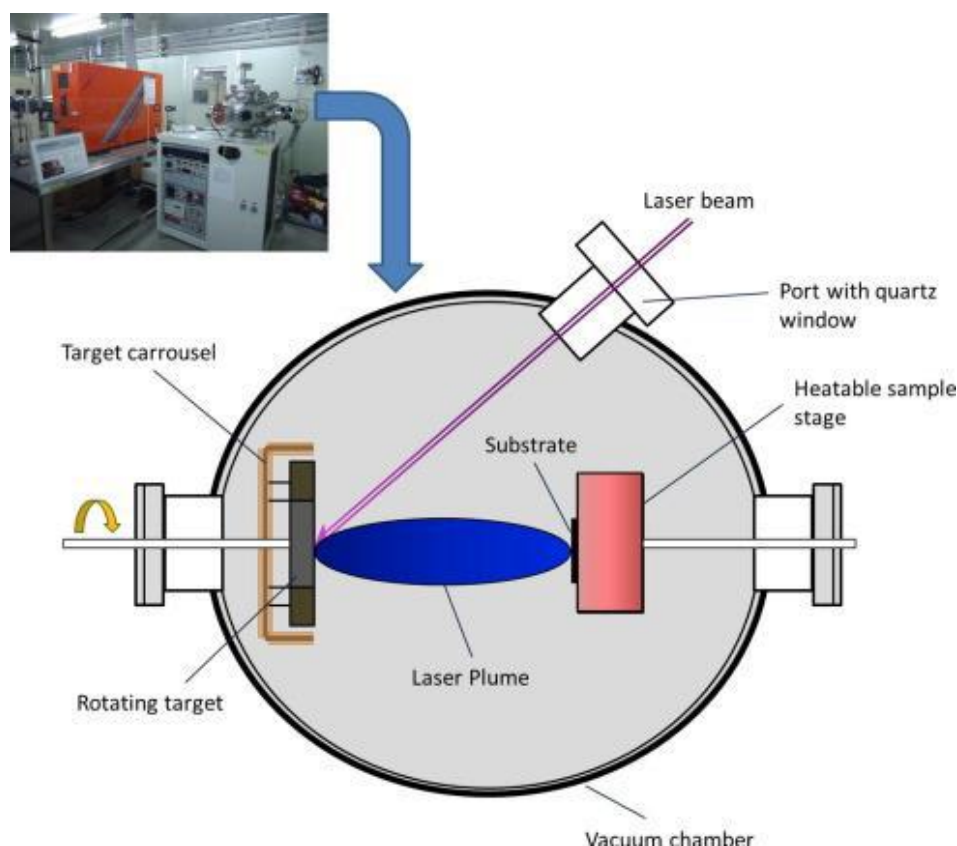


Figure 2.14. Schéma d'illustration du système de dépôt par laser pulsé [84].

L'ALP est une méthode de dépôt versatile et qui est bien connue pour sa capacité à assurer un transfert fidèle de la composition de la cible au film. Par conséquent, elle est considérée comme la technique de dépôt la plus appropriée pour surmonter les problèmes liés à la déviation stœchiométrique des couches minces de CZTS. En outre, le dépôt de films CZTS peut être effectué à basse température, contrairement aux autres techniques concurrentes, puisque l'énergie cinétique des espèces éjectées est suffisamment élevée pour assurer la mobilité requise des atomes vers le substrat [85,86].

Il existe peu de rapports concernant le dépôt de cellules solaires à couche mince CZTS utilisant cette technique en raison de la petite surface de film déposée qui n'est pas suffisante pour la fabrication commerciale qui nécessite une grande surface de cellules. Les premières cellules solaires utilisant cette technique remontent à 2007 par Moriya et al. [87].

II.3.4.2. Méthodes chimiques

Différent de la technique physique, ce type de méthodes n'est pas coûteux et ne nécessite pas de vide, il convient à la technique de fabrication d'un système photovoltaïque avec un faible coût de module photovoltaïque qui est au cœur de toute technologie. Également, Les méthodes chimiques sont les plus communément utilisées pour élaborer les couches minces de CZTS à cause de leur facilité de mise en œuvre et faibles coûts d'investissement [88].

La synthèse chimique se fait principalement en deux étapes : préparation d'un film à base de précurseurs suivie d'une sulfuration (sulfurization). On peut distinguer les méthodes chimiques suivantes :

d) Dépôt par Sol-Gel

La technologie sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») a connu un grand essor dans l'élaboration des matériaux sous diverses formes. Elle présente l'avantage majeur d'être réalisée à basse température. Elle fait partie de ce qu'on appelle communément «la chimie douce » et permet de préparer une large variété de matériaux (couche mince, poudre, fibres). Ce procédé se fait en deux grandes étapes : la synthèse du «sol» puis la formation du «gel». La préparation de la solution se fait par la dissolution des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) dans un solvant (alcool et/ou eau) et un stabilisateur. Ensuite, la solution évolue chimiquement par le biais des réactions de condensation et passe de l'état liquide à un état colloïdal pour former le gel. La solution colloïdale ainsi formée peut-être déposée sur différents substrats pour obtenir des couches minces d'une centaine de *nm* à quelques μm d'épaisseur [89]. Les techniques de dépôts les plus fréquemment utilisées sont : l'enduction centrifuge (spin-coating), ou le trempage-retrait (dip-coating).

i. Le dépôt par l'enduction centrifuge (Spin-coating)

Cette technique consiste à déposer une faible quantité d'une solution visqueuse contenant les précurseurs métalliques sur un substrat installé sur un appareil muni d'un disque en rotation avec une vitesse parfaitement contrôlée et appelé spin-coater. Ainsi, le gel est étalé par centrifugation sur le substrat tournant à la vitesse choisie (généralement de plusieurs milliers de tours par minute). Les forces de centrifugation permettent d'éjecter le surplus du substrat et d'augmenter la vitesse d'évaporation des solvants les plus volatils (Figure 2.15.a). Un traitement thermique adéquat, généralement à l'air libre, est indispensable pour évaporer le solvant restant et donner naissance à la couche du matériau. L'épaisseur des films dépend principalement du nombre de dépôts effectués. Plusieurs paramètres influent sur les propriétés de la couche de CZTS. Il y a ceux liés à la solution gélifiée et qui sont principalement la viscosité et la concentration [90], ainsi que ceux liés au solvant utilisé [91]. Enfin, on a les paramètres liés à l'appareil et qui sont la vitesse et la durée de rotation du substrat [92].

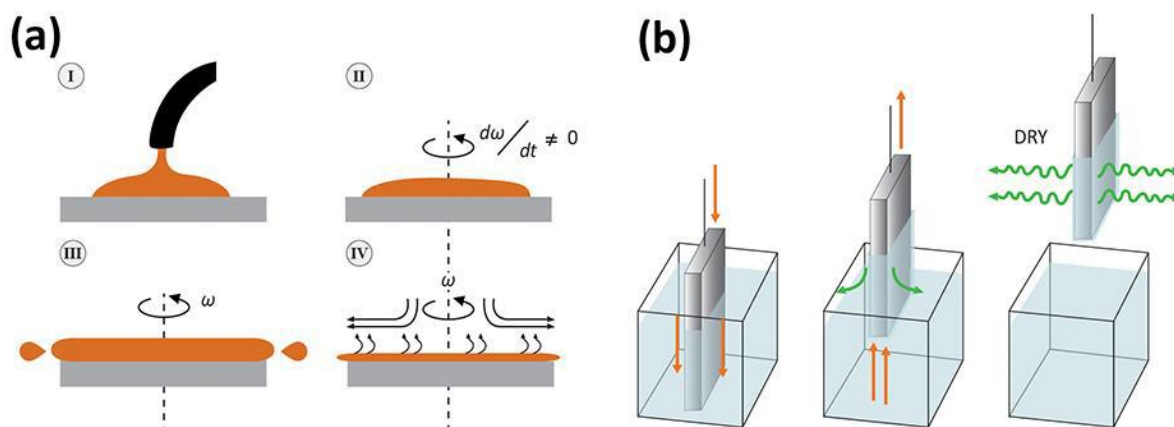


Figure 2.15. Deux processus de dépôt de couche mince :

(a) Spin-coating et (b) dip-coating [93].

ii. Le dépôt par trempage-retrait (dip-coating) :

Elle consiste à tremper, pendant un temps bien défini, le substrat dans une solution contenant les précurseurs à déposer, puis à le retirer soigneusement afin d'obtenir un film d'épaisseur homogène. Là aussi, un traitement thermique adéquat est requis. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat (Figure 2.15.b). À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme. L'épaisseur du dépôt dépend principalement de la viscosité, de la concentration totale en ions métalliques [94], de la vitesse à laquelle le substrat est retiré ainsi que du nombre de trempages.

e) Dépôt par la pulvérisation chimique réactive (Spray)

La pulvérisation chimique réactive dite spray, est une technique de dépôt largement utilisée pour déposer différents types de matériaux en couches minces. Elle repose sur le principe de décomposition thermique d'un aérosol. En effet, elle consiste à répandre, à l'aide d'un atomiseur spécifique, une solution aqueuse en fine gouttelettes contenant des précurseurs du matériau à déposer (généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool) sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface et provoque ainsi l'évaporation complète des solvants lors de la formation du matériau désiré. Les propriétés de la couche de CZTS, telles que la microstructure et l'épaisseur de la couche, dépendent de la concentration et du volume de la solution [95,96], de la température de substrat [97-99] et du temps de dépôt [100].

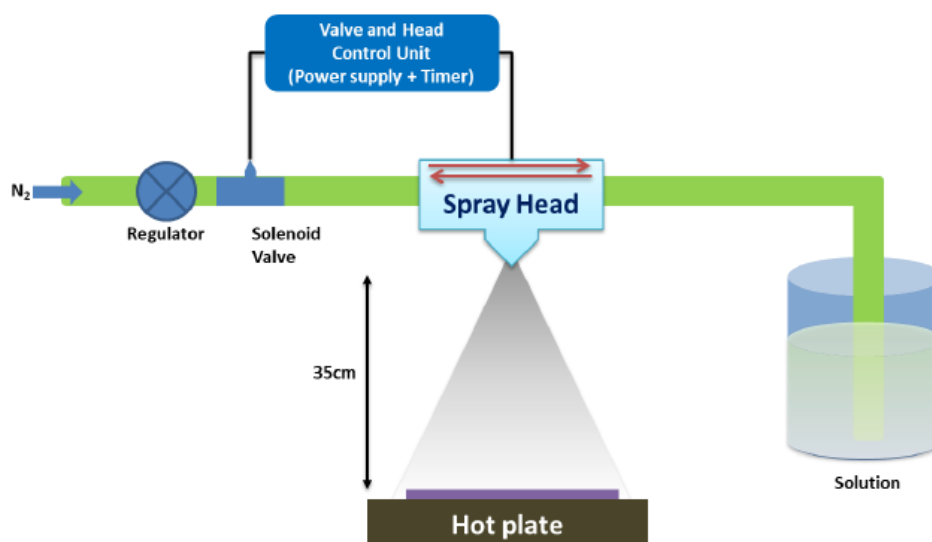


Figure 2.16. Schéma de principe du système de pulvérisation chimique réactive (Spray) [101].

f) Dépôt par électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de revêtement électrochimique en phase liquide. Elle consiste à déposer un film mince sur un substrat conducteur relié par une électrode et immergé dans un bain électrolytique. La solution électrolytique est obtenue par dissolution de sels métalliques (en général des chlorures ou des sulfates) dans de l'eau dé-ionisée, en présence d'un agent complexant et d'un agent stabilisateur de *PH*. Une différence de potentiel est appliquée à travers l'électrolyte entre l'électrode et le substrat (électrode de travail), ce qui provoque le transfert des cations présents dans l'électrolyte vers la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques *nm* à plusieurs centaines de μm . Le contrôle de la qualité des couches minces produites par cette technique passe par l'optimisation de plusieurs paramètres, tels que la tension appliquée [102], le *PH* de la solution [103-105], la concentration des précurseurs et le temps du dépôt [106].

Scragg et al. [107] ont été les premiers à réaliser des cellules solaires CZTS par la technique d'électrodéposition, ils ont utilisé du cuivre, de l'étain et du chlorure de zinc comme précurseurs dissous séparément dans une solution de mélange de chlorures ($SnCl_2$, $ZnCl_2$, KCl) et des sels, le dépôt s'est fait à température ambiante sur un substrat conducteur avec la commande des métaux Cu, Sn, Zn en utilisant 3 électrodes avec une contre-électrode en platine et Ag/AgCl comme électrode de référence comme le montre la Figure 2.17. Les films en croissance ont été sulfurés à 550 °C ; la cellule solaire réalisée présente un rendement égal à 0,8 %. En 2009, l'augmentation de l'efficacité à 3,4% par Ennaoui et al. [108] et 7,3 % en 2012 par Ahmed et al. [109] en utilisant la méthode en 3 étapes : premièrement, des

empilements métalliques de Cu/Zn/Sn ou Cu/Sn/Zn ont été électrodéposés, puis ils ont fait un recuit à 210-350 °C sous gaz N₂ et enfin les alliages CuZn et CuSn ont été recuits à 550-590 °C dans de la vapeur de soufre pendant 5 à 15 min et un film unique et hautement cristallin a été obtenu.

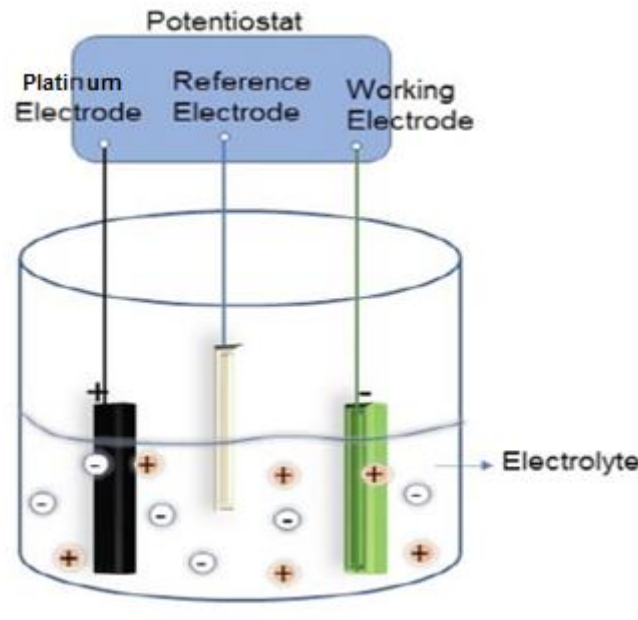


Figure.2.17. Schéma d'illustration du système d'électrodéposition à trois électrodes [107].

II.4. Rôle des différentes couches dans les cellules solaires en couches minces

II.4.1. Rôle du contact arrière

Le rôle du contact arrière est de fournir le contact électrique de la cellule solaire afin de recueillir les trous. Cette couche doit avoir une forte conductivité et doit établir un bon contact électrique avec la couche absorbante.

II.4.2. Rôle de la couche absorbante

La couche absorbante sert principalement à absorber les photons et à générer des paires électron-trou. Elle doit avoir un coefficient d'absorption très élevé au-dessus de la bande interdite, une grande mobilité, de faibles défauts et une forte tension en circuit ouvert.

II.4.3. Rôle de la couche tampon

Les couches tampons sont essentiellement des matériaux de type *n* avec une bande interdite plus grande (faible absorption optique) que les matériaux absorbants, sa large bande interdite contribue à augmenter la quantité de lumière atteignant la couche absorbante. En plus d'un débit optique élevé, la couche doit être mince pour maintenir une résistance série minimale. Électriquement, la couche tampon devrait améliorer l'alignement de la bande avec l'absorbeur et la jonction d'oxyde conducteur transparent (TCO) de type *n* qui augmente la couche d'appauvrissement, entraînant une augmentation de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) dans le dispositif. Cependant, la concentration en porteurs (ou la conductivité) d'un

semiconducteur de type n à large bande interdite ne doit pas dépasser une valeur où il pourrait être considéré comme un conducteur transparent au lieu d'une couche tampon. En plus de la compatibilité optique et électrique et de la limitation d'une couche tampon, un décalage de bande de conduction (CBO) approprié à l'interface couche tampon/absorbeur est également l'un des facteurs les plus cruciaux pour obtenir des performances élevées du dispositif [110].

La densité de dopage dans la couche tampon doit être suffisamment élevée par rapport au matériau absorbant pour un meilleur confinement de la zone de charge d'espace au niveau de l'absorbeur, où le champ électrique aide à séparer les porteurs de charge [111]. Une forte densité de dopage dans la couche tampon est également nécessaire pour supprimer la génération de porteurs minoritaires afin de réduire la densité du courant de compensation et afin de maintenir la position du niveau de Fermi près de la bande de conduction de la couche absorbante (interface peu profonde de type donneur) à l'interface tampon/absorbeur pour inhiber la recombinaison de l'interface.

Une couche tampon augmente également la durabilité de la cellule en protégeant la couche absorbante, qui est généralement sensible à l'atmosphère, pendant l'exposition à l'air. De plus, il protège la couche absorbante des dommages lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche d'oxyde intrinsèque et du TCO et contribue à passiver les états de surface de la couche absorbante.

Le matériau de couche tampon le plus largement étudié est le CdS ; il montre une performance supérieure de l'appareil pour plusieurs cellules solaires en couches minces. Cependant, l'utilisation de CdS pose certains problèmes en raison de sa nature toxique. En outre, le CdS peut également contenir des impuretés, notamment O, C et N, provenant de la réaction entre les précurseurs et les produits chimiques nécessaires au processus CBD (Chemical bath deposition) et la surface des matériaux absorbants. Outre ses effets environnementaux, le CdS a une bande interdite de 2.4 à 2.5 eV [112] qui induit une absorption parasite par la couche tampon et limite l'efficacité du dispositif.

Par conséquent, au cours des dernières décennies, des efforts sérieux ont été entrepris pour remplacer les couches tampons de CdS par d'autres matériaux de couche tampon de type n à large bande interdite alternatifs sans Cd. Le développement de la couche tampon sans Cd a commencé en 1992 et une étude intensive se poursuit jusqu'à ce jour [113].

II.4.4. Rôle de la couche fenêtre

Le rôle de la couche fenêtre est de permettre à la plus grande partie de la lumière incidente d'atteindre la jonction p-n. Elle doit avoir une conductivité électrique suffisante afin de permettre la collection des porteurs photogénérés.

II.4.5. Rôle du contact avant

Le contact avant d'une cellule solaire joue un rôle essentiel. Il sert d'interface entre le matériau semiconducteur et l'environnement extérieur, permettant le passage du courant électrique et facilitant le mouvement des porteurs de charge. Également le contact avant est crucial pour la sélectivité et la passivation de la cellule solaire.

Le choix du matériau du contact avant et sa conception peuvent affecter considérablement les performances de la cellule solaire.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés générales du matériau CZTS. La structure cristalline, les propriétés électriques et optiques. Les défauts, ainsi que les phases secondaires possibles sont passées en revue. A travers cette étude, nous avons montré l'existence de corrélations entre les défauts et les propriétés matériau et du dispositif. Une description des différentes techniques couramment utilisées pour le dépôt des couches minces CZTS a été présentée. Enfin, les différentes couches qui constituent les cellules solaires sont énumérées.

RÉFÉRENCES

- [1] G. Altamura. Development of CZTSSe thin films based solar cells. Material chemistry. Ph.D Thesis Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2014.
- [2] A.G. Aberle, Thin-film solar cells, *Thin Solid Films* 517, pp. 4706–4710 (2009).
- [3] K. H. Kim, S. Kasouti, E. V. Johnson, P. R. i Cabarrocas, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119, pp. 124-128 (2013).
- [4] S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hoetzel, J. Bailat, J. Steinhäuser, M. Marmelo, G. Monteduro, L. Castens. High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZnO TCO prepared in industrial KaiTM-M R&D reactor. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, (2009).
- [5] S. Kim, J-W. Chung, H. Lee, J. Park, Y. Heo, H-M. Lee, Remarkable progress in thin-film silicon solar cells using high-efficiency triple-junction technology, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 119, 26-35 (2013).
- [6] https://www.pv-tech.org/first_solar_surpasses_ges_cdte_cell_efficiency_record/. (Consulté le 19/02/2023).
- [7] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, *Progress In Photovoltaics: Research and Applications* 19, pp. 894–897 (2011).
- [8] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S-H Wei, Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters*, 94, 041903 (2009).
- [9] V. Fthenakis, Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13(9): p. 2746-2750 (2009).
- [10] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) (1961).
- [11] R. Nitsche, D. Sargent, P. Wild, "Crystal growth of quaternary 1₂246₄ chalcogenides by iodine vapor transport," *Journal of Crystal Growth*, vol. 1, pp. 52-53 (1967).
- [12] K. Ito, T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, p. 2094, (1988).
- [13] H. Katagiri, M. Nishimura, T. Onozawa, S. Maruyama, M. Fujita, T. Segal, T. Watanabe, "Rare-metal free thin film solar cell," in *Power Conversion Conference-Nagaoka. Proceedings of the*, pp. 1003-1006 (1997).

- [14] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, "Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E B evaporated precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 49, pp. 407-414, (1997).
- [15] T.M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H. Schock, "Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films," in *Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition*, (1997).
- [16] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials," *Thin solid films*, vol. 515, pp. 5997-5999 (2007).
- [17] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, "Development of CZTS based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2455-2460 (2009).
- [18] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, "Highefficiency solar cell with earth-abundant liquid processed absorber", *Advanced materials*, Vol. 22, pp. E156-E159, (2010).
- [19] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, "Beyond 11 % efficiency: characteristics of state- of- the- art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells", *Advanced Energy Materials*, Vol. 3, pp. 34-38 (2013).
- [20] 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," *Advanced Energy Materials*, Vol. 4, p. 1301465, (2014).
- [21] C. Yan, J.Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J.M. Cairney, N.J. Ekins-Daukes, Z. Hameiri, J.A. Stride, Shiyu Chen, M.A. Green, X. Hao. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10 % power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment. *Nat Energy* 3, 764–772 (2018).
- [22] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95 1482–1488 (2011).
- [23] S. Schorr, Crystallographic Aspects of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), in: K. Ito (Ed.), *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, pp. 53–74 (2015).
- [24] M. Grossberg, J. Krustok, C.J. Hages, D.M. Bishop, O. Gunawan, R. Scheer, S.M. Lyam, H. Hempel, S. Levchenko, T. Unold, The electrical and optical properties of kesterites, *J. Phys. Energy*. 1 044002 (2019).

- [25] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, A. Nestor, S. Bojarczuk, J. Chey, S. Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2011).
- [26] K. Ito. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells, 1st Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2015.
- [27] C. Persson, Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Journal of Applied Physics*, 107, 053710, 2010.
- [28] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, and S.-H. Wei, “Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 11, pp. 1522–1539 (2013).
- [29] S. Chen, J-H. Yang, X.G. Gong, A. Walsh, S-H. Wei, “Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor. *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 24, p. 245204 (2010).
- [30] A. Walsh, S. Chen; X.G. Gong, S. Wei; Crystal structure and defect reactions in the kesterite solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS): Theoretical insights. *AIP Conf. Proc.* 1399, 63 (2011).
- [31] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, “Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 2, pp. 021902–021902 (2010).
- [32] S. Chen, L.W. Wang, A. Walsh, X.G. Gong, S-H. Wei, “Abundance of $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ and $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ defect clusters in kesterite solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 22, p. 223901 (2012).
- [33] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, “Thin film solar cell with 8.4 % power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 21, no. 1, pp. 72–76 (2013).
- [34] D.A.R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, “Device characteristics of a 10.1 % hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ solar cell”, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 1, pp. 6–11 (2012).
- [35] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, “High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. E156–E159 (2010).
- [36] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Annealed in H_2S Atmosphere for Solar Cell Absorber Prepared by Pulsed Laser Deposition. *H. Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 602-604 (2008).

- [37] J. Zhang, L.X. Shao, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 52 : 269–272 (2009).
- [38] K. Ito, T. Nakazawa, Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 2094-2097 (1988).
- [39] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Sol. Energy. Mater Sol. Cells*, 65, 141-148 (2001).
- [40] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes, New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as an alternative absorber material. *Phys. Stat. Sol. B*. 245, 1772-1778 (2008).
- [41] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, , B. Schubert, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells prepared with sulphurized dc-sputtered stacked metallic precursors. *Thin Solid Films*, 519, 7382-7385 (2011).
- [42] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, H.J. Ogawa, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering. *Phys. Chem. Solids*. 66, 1978-1981 (2005).
- [43] V.G. Rajeshmon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, T. Abe, Y. Kashiwaba, Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Sol. Energy*. 85, 249-255 (2011).
- [44] C.P. Chan, H. Lam, C. Surya, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids. *Sol., Energy. Mater Sol. Cells*. 94, 207-211 (2010).
- [45] J-F. Guillemoles, T. Kirchartz, D. Cahen, U. Rau, Guide for the perplexed to the Shockley–Queisser model for solar cells, *Nat. Photonics*. 13 501–505 (2019).
- [46] A. Redinger, S. Siebentritt, Loss Mechanisms in Kesterite Solar Cells, in: K. Ito (Ed.), *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, pp. 363–386 (2015).
- [47] A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron, B.P. Tran, K. Pangan-Okimoto, S.F. Bent, Aqueous bath process for deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic absorbers. *Thin Solid Films*, 519, 2488-2492 (2011).
- [48] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors. *Phys. Status. Solidi*, 6, 1266-1268 (2009).
- [49] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Sol. Energy. Mater Sol. Cells*, 65, 141-148 (2001).

- [50] M. Jiang, Y. Li, R. Dhakal, P. Thapaliya, M. Mastro, J.D. Caldwell, F. Kub, X.J. Yan, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polycrystalline thin films with large densely packed grains prepared by sol-gel method, *Photon Energy*, 1, 019501 (2011).
- [51] D. Huang, C. Persson, “Band gap change induced by defect complexes in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,” *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 265–269 (2013).
- [52] L-J. Chen, Y-J. Chuang, “Quaternary semiconductor derived and formation mechanism by non-vacuum route from solvothermal nanostructures for high-performance application,” *Mater. Lett.*, vol. 91, pp. 372–375 (2013).
- [53] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, S.M. Win, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials. *Thin Solid Films*, 515(15), 5997–5999 (2007).
- [54] R. Wagner, H.D. Wiemhöfer. Hall effect and conductivity in thin films of low temperature chalcocite Cu_2S at 20°C as a function of stoichiometry. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 44, 801–805 (1983).
- [55] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ screen printed layers for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 2042–2045 (2010).
- [56] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, H. Sugimoto. Characterization of front and back interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells. In *Proc. of the 27th EUPVSEC*, (2012).
- [57] A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr, H-W. Schock. In-situ XRD on formation reactions of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Physica Status Solidi C*, 6(5), 1245– 1248 (2009).
- [58] J.J. Scragg, Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors, Ph.D Thesis. University of Bath. 262 (2010).
- [59] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique, *Appl. Phys. Express.* 1 0412011–0412012 (2008).
- [60] S.C. Riha, B.A. Parkinson, A.L. Prieto, Solution-based synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 12054–12055 (2009).
- [61] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Fukui, H. Uchiki, Influence of H_2S concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells prepared by sol-gel sulfurization, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 2855–2860 (2011).
- [62] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ screen printed layers for solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 2042–2045 (2010).

- [63] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, *Phys. Status Solidi*. 6 1266–1268 (2009).
- [64] K. Sun, C. Yan, J. Huang, F. Liu, J. Li, H. Sun, Y. Zhang, X. Cui, A. Wang, Z. Fang, J. Cong, Y. Lai, M.A. Green, X. Hao, Beyond 10 % efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells enabled by modifying the heterojunction interface chemistry, *J. Mater. Chem. A*. 7 27289–27296 (2019).
- [65] T. Gershon, B. Shin, T. Gokmen, S. Lu, N. Bojarczuk, S. Guha, Relationship between $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ quasi donor-acceptor pair density and solar cell efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 103 193903 (2013).
- [66] B.A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr, H.W. Schock, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by fast coevaporation, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 19 93–96 (2011).
- [67] Z. Oulad Elhmaidi. Élaboration de couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par ablation laser pulsée et leur intégration en cellules solaires à haut rendement de photoconversion. Thèse Ph. Doctor. Université du Québec. (2020)
- [68] W. Wang, G. Chen, H. Cai, B. Chen, L. Yao, M. Yang, S. Chen, Z. Huang, The effects of SnS_2 secondary phases on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells: A promising mechanical exfoliation method for its removal, *J. Mater. Chem. A*. 6 2995–3004 (2018).
- [69] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, Q. Qiao, Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells, *Energy Environ. Sci.* 8 3134–3159 (2015).
- [70] A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Development of a selective chemical Etch to improve the conversion efficiency of Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 134 8018–8021 (2012).
- [71] M. Bär, B.A. Schubert, B. Marsen, S. Krause, S. Pookpanratana, T. Unold, L. Weinhardt, C. Heske, H.W. Schock, Impact of KCN etching on the chemical and electronic surface structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell absorbers, *Appl. Phys. Lett.* 99 152111 (2011).
- [72] M. Kauk-Kuusik, K. Timmo, M. Danilson, M. Altosaar, M. Grossberg, K. Ernits, P-n junction improvements of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ monograin layer solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 357 795–798 (2015).
- [73] Tove ericson. Sputtering of Precursors for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells and Application of Cadmium Free Buffer Layers. Ph.D Thesis Uppsala University. Sweden. (2018).

- [74] Y.S. Fang, K.A. Chiu, H. Do, L. Chang, Reactive sputtering for highly oriented HfN film growth on Si (100) substrate, *Surf. Coatings Technol.* 377 124877 (2019).
- [75] R.P.B. Viloan, D. Lundin, J. Keraudy, U. Helmersson, Tuning the stress in TiN films by regulating the doubly charged ion fraction in a reactive HiPIMS discharge, *J. Appl. Phys.* 127 103302 (2020).
- [76] E. Kusano, Homologous substrate-temperature dependence of structure and properties of TiO₂, ZrO₂, and HfO₂ thin films deposited by reactive sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 37 051508 (2019).
- [77] D.K. Kaushik, T.N. Rao, A. Subrahmanyam, Studies on the disorder in DC magnetron sputtered Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films grown in sulfide plasma, *Surf. Coatings Technol.* 314 85–91 (2017).
- [78] M.T. Ferdaous, P. Chelvanathan, S.A. Shahahmadi, M.M.I. Sapeli, K. Sopian, N. Amin, Compositional disparity in Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film deposited by RF-sputtering from a single quaternary compound target, *Mater. Lett.* 221 201–205 (2018).
- [79] B.T. Jheng, K.M. Huang, S.F. Chen, M.C. Wu, Effects of substrate temperature on the Cu₂ZnSnS₄ films deposited by radio-frequency sputtering with single target, *Thin Solid Films.* 564 345–350 (2014).
- [80] K. Ito, T. Nakazawa. Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 2094 (1988).
- [81] J.S. Seol, S.Y. Lee, J.C. Lee, H.D. Nam, K.H. Kim, Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75, 155–162 (2003).
- [82] <https://www.semicore.com/news/71-thin-film-deposition-thermal-evaporation>. (Consulté le 19/02/2023).
- [83] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi. Device characteristics of CZTSe thin-film solar cells with 12.6 % efficiency. *Advanced Energy Materials*, (2013).
- [84] D.B. Chrisey, G.K. Hubler, Pulsed laser deposition of thin films, vol. 14. Wiley, New York (1994).
- [85] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama, M. Okuda, Pulsed laser deposition of transparent conducting indium tin oxide films in magnetic field perpendicular to plume, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 40 L401-L403 (2001).

- [86] M.G. Norton, C.B. Carter, On the optimization of the laser ablation process for the deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 172 47–56 (1990).
- [87] Moriya, K., Tanaka, K., Uchiki, H.: Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, 5780–5781 (2007)
- [88] S.E. Habas, H.A.S. Platt, M.F.A.M. van Hest, D.S. Ginley, Low-Cost Inorganic Solar Cells: From Ink To Printed Device. *Chem. Rev.* 110, 6571–6594 (2010).
- [89] S. Alberti, J. Jágerská, Sol-Gel Thin Film Processing for Integrated Waveguide Sensors. *Front. Mater.* 8:629822 (2021)
- [90] M-Y. Yeh, P-H. Lei, S-H. Lin, C-D. Yang, Copper-Zinc-Tin-Sulfur Thin Film Using Spin-Coating Technology, *Materials.* 9 526 (2016).
- [91] J.V Gohel, Effect of Type of Solvent on the Sol-Gel Spin Coated CZTS Thin Films, *Phys. Astron. Int. J.* 1 (2017).
- [92] Q. Chen, S. Cheng, S. Zhuang, X. Dou, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell prepared entirely by non-vacuum processes, *Thin Solid Films.* 520 6256–6261 (2012).
- [93] <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>. (Consulté le 19/02/2023).
- [94] A. Ziti, B. Hartiti, H. Labrim, S. Fadili, H.J. Tchognia Nkuiissi, A. Ridah, M. Tahri, P. Thevenin, Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 125 1–9 (2019).
- [95] R.J. Deokate, R.S. Kate, S.C. Bulakhe, Physical and optical properties of sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film: effect of Cu concentration, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 3530–3538 (2019).
- [96] S.M. Bhosale, M.P. Suryawanshi, J.H. Kim, A.V. Moholkar, Influence of copper concentration on sprayed CZTS thin films deposited at high temperature, *Ceram. Int.* 41 8299–8304 (2015).
- [97] K.V. Gunavathy, K. Tamilarasan, C. Rangasami, V. Parthibaraj, Influence of substrate temperature on the properties of nebulizer sprayed CZTS absorber thin film for photovoltaic applications, in: *AIP Conf. Proc.*, 2115 030563 (2019).
- [98] Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, Preparation and characterization of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 1230–1237 (2009).
- [99] S. Thiruvankadam, D. Jovina, A. Leo Rajesh, The influence of deposition temperature in the photovoltaic properties of spray deposited CZTS thin films, *Sol. Energy.* 106 166–170 (2014).

- [100] S. Mahjoubi, N. Bitri, H. Bouzouita, M. Abaab, I. Ly, Effect of the annealing and the spraying time on the properties of CZTS thin films prepared by the “Spray sandwich” technique, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 123 1–7 (2017).
- [101] L. Dongho; Y. JungYup, Superstrate Structured FTO/TiO₂/In₂S₃/Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells Fabricated by a Spray Method with Aqueous Solutions. *Coatings*, 10(6), 548 (2020).
- [102] J. Tao, J. He, K. Zhang, J. Liu, Y. Dong, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Effect of deposition potential on the properties of Cu₂ZnSnS₄ films for solar cell applications, *Mater. Lett.* 135 8–10 (2014).
- [103] A. Agasti, S. Mallick, P. Bhargava, Electrolyte pH dependent controlled growth of co-electrodeposited CZT films for application in CZTS based thin film solar cells, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 4065–4074 (2018).
- [104] B.S. Pawar, S.M. Pawar, S.W. Shin, D.S. Choi, C.J. Park, S.S. Kolekar, J.H. Kim, Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257 1786–1791 (2010).
- [105] A. Paraye, R. Sani, M. Ramachandran, N.V. Selvam, Effect of pH and sulfur precursor concentration on electrochemically deposited CZTS thin films using glycine as the complexing agent, *Appl. Surf. Sci.* 435 1249–1256 (2018).
- [106] J. Tao, K. Zhang, C. Zhang, L. Chen, H. Cao, J. Liu, J. Jiang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, A sputtered CdS buffer layer for co-electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ solar cells with 6.6 % efficiency, *Chem. Commun.* 51 10337–10340 (2015).
- [107] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, Synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ absorber layers by an electrodeposition-annealing route. *Thin Solid Films*, 517(7), 2481–2484 (2009).
- [108] A. Ennaoui, M.L. Steiner, A. Weber, D.A. Ras, I. Kotschau, H.W. Schock, R. Schurr, A. Holzinger, S. Jost, R. Hock, T. Vob, J. Schulze, A. Kirbs, Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells from electroplated precursors: novel low-cost perspective. *Thin Solid Films* 517, 2511–2514 (2009).
- [109] S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, H. Deligianni, “A High Efficiency Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 253–259 (2012).
- [110] D.A.R. Barkhouse, R. Haight, N. Sakai, H. Hiroi, H. Sugimoto, D.B. Mitzi, Cd-free buffer layer materials on Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄: band alignments with ZnO, ZnS, and In₂S₃, *Appl. Phys. Lett.* 100 193904 (2012).

- [111] R. Klenk, Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells, Thin Solid Films 387 135–140 (2001).
- [112] J. Dona, J. Herrero, Dependence of electro - optical properties on the deposition conditions of chemical bath deposited CdS thin films, J. Electrochem. Soc. 144 4091–4098 (1997).
- [113] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules, Thin Solid Films, 480– 481) 99–109 (2005).

Chapitre 3
RESULTATS
ET
DISCUSSION

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1.Introduction

Dans le but d'optimiser la conception spécifique d'une structure d'hétérojonction à base de CZTS, nous devons analyser et interpréter les résultats pour déterminer l'influence des paramètres physiques et technologiques sur les performances du dispositif, tels que l'épaisseur, le dopage, la densité des défauts et la densité des défauts d'interface ainsi que l'énergie de la bande interdite de CZTS et les résistances série R_s et shunt R_{sh} .

Dans le travail qui suit nous allons étudier l'effet de l'épaisseur de chaque couche constituant nos cellules solaires ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS et ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS sur la tension de circuit ouvert V_{CO} , la densité du courant de court-circuit J_{SC} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion photovoltaïque η , l'efficacité quantique QE et la caractéristique $J-V$ sur les caractéristiques photovoltaïques, en utilisant le simulateur de capacitance de cellule solaire à 1 dimension (SCAPS-1D) [1] « Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension ».

III.2. Structure et paramètres de la cellule étudiée

III.2.1. Présentation des cellules étudiées

La structure de nos cellules solaires en couche mince à base de CZTS est schématisée sur la Figure 3.1.

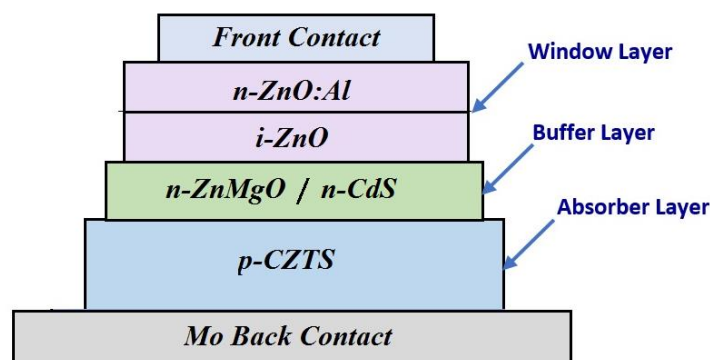


Figure 3.1. Structure de la cellule solaire en couche mince à base de CZTS étudiée.

III.2.2. Paramètres du dispositif étudié

Dans le tableau 3.1 sont regroupés les différents paramètres physiques, rassemblés de la littérature, relatifs aux différentes couches constituant les cellules solaires en couches minces étudiées ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS et ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS

Tableau 3.1. Paramètres des différentes couches utilisées dans la simulation des cellules solaires en couche mince à base de CZTS.

<i>Paramètres</i>	<i>Couche</i>				
	ZnO:Al [2,3]	i-ZnO [2,3]	CdS [4-7]	ZnMgO [4,8,9]	CZTS [10,11]
Epaisseur (μm)	0.200	0.100	0.100	0.100	2
E_g (eV)	3.3	3.3	2.45	3.57	1.5
χ_e (eV)	4.5	4.5	4.45	4.2	4.5
ϵ_r	9	9	10	9	10
N_C (cm^{-3})	3×10^{18}	3×10^{18}	2.2×10^{18}	3×10^{18}	2.2×10^{18}
N_V (cm^{-3})	1.7×10^{19}	1.7×10^{19}	1.8×10^{19}	1.7×10^{19}	1.8×10^{19}
v_{th} (électron cm/s)	2.4×10^7	2.4×10^7	10^7	2.4×10^7	10^7
v_{th} (trous cm/s)	1.3×10^7	1.3×10^7	10^7	1.3×10^7	10^7
μ_e ($cm^2/V.s$)	100	100	100	3	100
μ_h ($cm^2/V.s$)	31	31	25	0.9	25
Dopage (cm^{-3})	10^{20} (D)	10^{18} (D)	10^{17} (D)	10^{16} (D)	10^{15} (A)
Propriétés des défauts					
N (cm^{-3})	10^{17} (A)	10^{17} (A)	10^{16} (A)	10^{13} (A)	10^{13} (D)
Distribution	Gaussienne	Gaussienne	Gaussienne	Gaussienne	Gaussienne
σ_n (cm^2)	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	10^{-18}	10^{-13}
σ_h (cm^2)	10^{-13}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-15}
			CdS/CZTS	ZnMgO/CZTS	
Densité des défauts d'interface (cm^{-2})			10^{11} (D)	10^{12} (D)	
σ_n (cm^2)			10^{-15}	10^{-13}	
σ_h (cm^2)			10^{-15}	10^{-15}	

D : Donneur, A : Accepteur

III.3. Cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS

III.3.1. Effet de l'épaisseur

III.3.1.1. Effet de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO:Al/i-ZnO

La couche fenêtre doit être à la fois transparente, afin de laisser suffisamment de lumière à la région de jonction et la couche absorbante du dispositif, et conductrice pour permettre le transport du photo-courant généré au circuit extérieur sans trop de pertes. Cette couche fenêtre est constituée d'une bicouche ZnO où la première couche est une couche mince de ZnO intrinsèque (i-ZnO) qui joue le rôle d'une couche fenêtre classique, la seconde couche est ZnO dopé à l'Aluminium (ZnO:Al) agissant comme un oxyde conducteur transparent, TCO [12], l'épaisseur et le dopage de cette couche sont ajustés de façon à combiner transparence et conductivité [13].

La bande interdite de la couche fenêtre doit être élevée et aussi mince que possible afin de maintenir une faible résistance série.

L'effet de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al sur la densité du courant de court-circuit J_{SC} et la tension en circuit ouvert V_{OC} a été étudiée. Les résultats sont affichés à la Figure 3.2. On peut observer que J_{SC} diminue de façon monotone lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO:Al augmente de 0.02 à 0.325 μm . De même, la tension en circuit ouvert V_{OC} diminue mais très légèrement de telle sorte qu'on peut la considérer comme pratiquement constante. Cela peut être dû à la résistance de la couche oxyde conducteur transparent TCO qui augmente à mesure que l'épaisseur du TCO augmente [14].

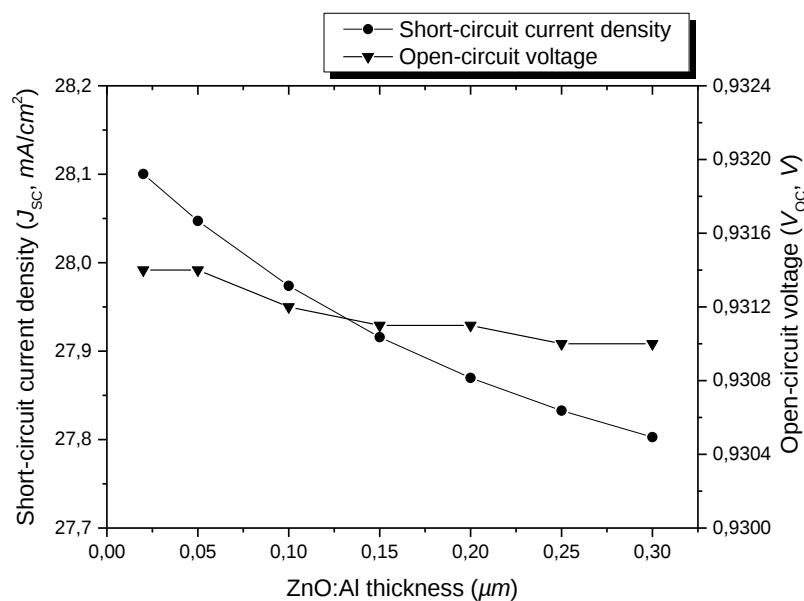


Figure 3.2. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO:Al.

La Figure 3.3 décrit comment le rendement de conversion η est affecté en faisant varier l'épaisseur de ZnO:Al. On note clairement que le rendement se dégrade de façon monotone lorsque l'épaisseur considérée passe de 0.02 à 0.325 μm . Il s'agit d'une conséquence directe du comportement de J_{SC} et de V_{OC} qui diminuent lorsque l'épaisseur de ZnO:Al augmente. On remarque que la meilleure valeur pour l'efficacité de conversion est 15.89 % et correspond à une épaisseur de 0.02 μm pour la couche de ZnO:Al.

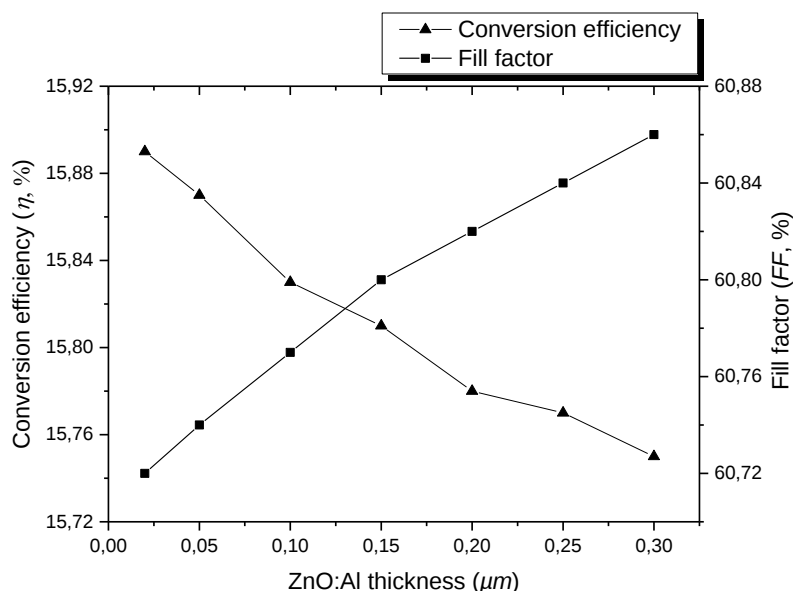


Figure 3.3. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO:Al.

Quant à la couche fenêtre i-ZnO, nous avons également étudié l'effet de son épaisseur sur les différents paramètres photovoltaïques de la cellule solaire considérée.

La Figure 3.4 montre la dépendance de la densité du courant de court-circuit J_{SC} de l'épaisseur de la couche ZnO. On voit clairement que lorsque l'épaisseur augmente, J_{SC} diminue de façon monotone. Cela peut s'expliquer par le fait qu'au fur et à mesure que l'épaisseur de la fenêtre augmente, la distance que les porteurs doivent parcourir jusqu'à la jonction est augmentée et la probabilité qu'ils se recombinent avant d'atteindre la région où ils seront séparés par le champ électrique de la jonction est augmentée aussi. Ce type de pertes survenant dans les cellules solaires est bien connu. Notez que J_{SC} diminue de 0.15 de sa valeur maximale lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente de 0.02 à 0.2 μm .

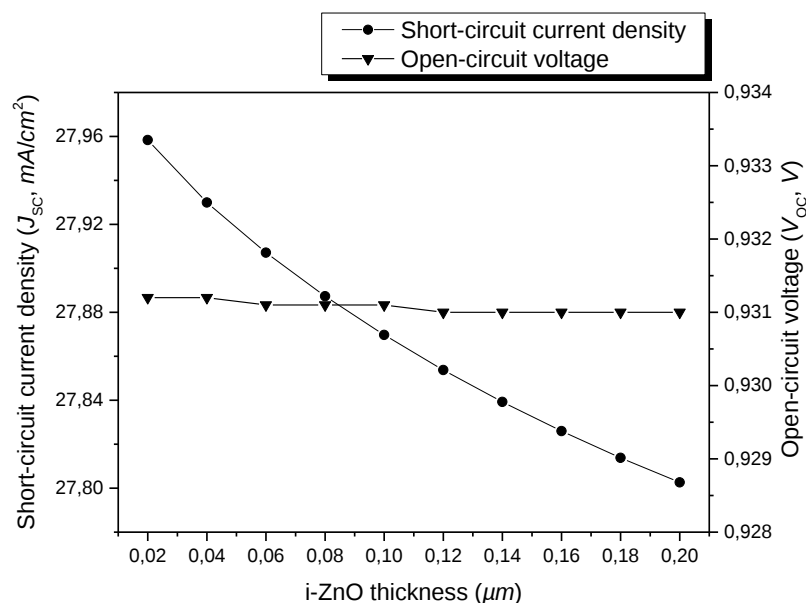


Figure 3.4. Densité du courant de court-circuit J_{sc} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'épaisseur de la couche i-ZnO.

En ce qui concerne la V_{oc} , cette quantité est pratiquement inchangée car l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO varie relativement de 0.02 %. Le même comportement est observé pour le facteur de forme FF qui s'avère rester quasiment constant quelle que soit l'épaisseur de la couche fenêtre dans la plage de 0.02 à 0.2 μm alors que l'efficacité de conversion η diminue de 15.84 % à 15.75 % lorsque l'épaisseur de ZnO augmente comme le montre la Figure 3.5. L'épaisseur optimale de cette couche de ZnO est donc de 0.02 μm .

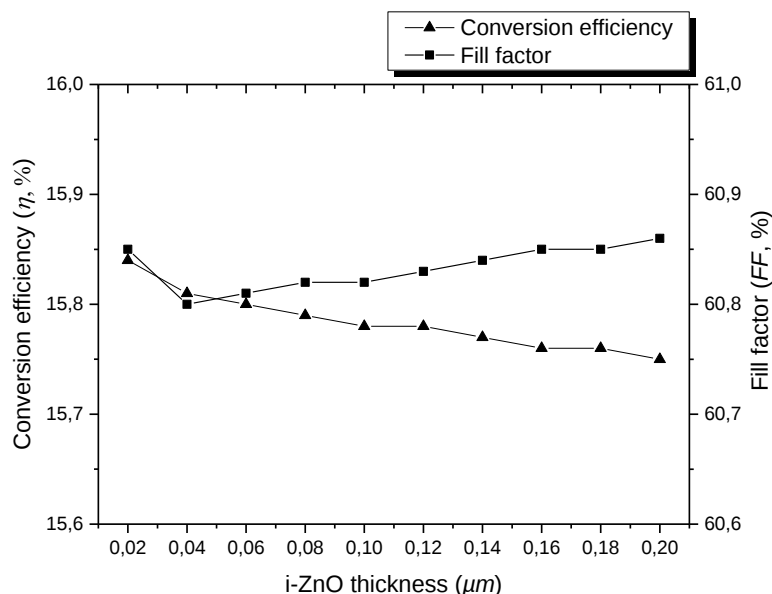


Figure 3.5. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche i-ZnO.

III.3.1.2. Effet de l'épaisseur de la couche tampon ZnMgO

Le rôle principal de la couche tampon est d'agir en tant que couche de type n avec la couche d'absorption de type p pour former l'hétérojonction et fournir le potentiel intégré nécessaire à la séparation des charges. Plusieurs matériaux ont été essayés en tant que couche tampon pour les cellules solaires CZTS, Parmi ceux-ci, le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ qu'est un matériau prometteur pour remplacer la couche toxique CdS et dont la bande interdite peut être contrôlée en modifiant la concentration en Mg de 3.2 à 3.9 eV [15], la meilleure efficacité est signalée lorsque la teneur en Mg est de 20 % [16]. Par conséquent, plus de photons de longueur d'onde plus courte peuvent traverser la couche tampon de ZnMgO par rapport au CdS.

Nous remarquons que la caractéristique J - V s'améliorée pour les petites épaisseurs de ZnMgO (Figure 3.6). En plus, l'énergie de gap de ZnMgO est plus importante que l'énergie de gap de CZTS, alors plus l'épaisseur de ZnMgO augmente plus des photons seront absorbé dans cette couche. Par conséquent, la plupart des photons ne peuvent pas atteindre la couche absorbante, ce qui entraîne une diminution du rendement et de l'efficacité quantique QE (Figure 3.7).

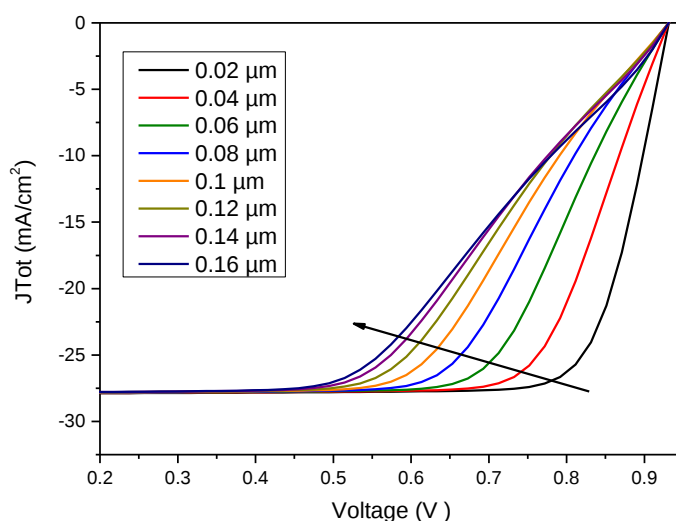


Figure 3.6. Caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche tampon ZnMgO.

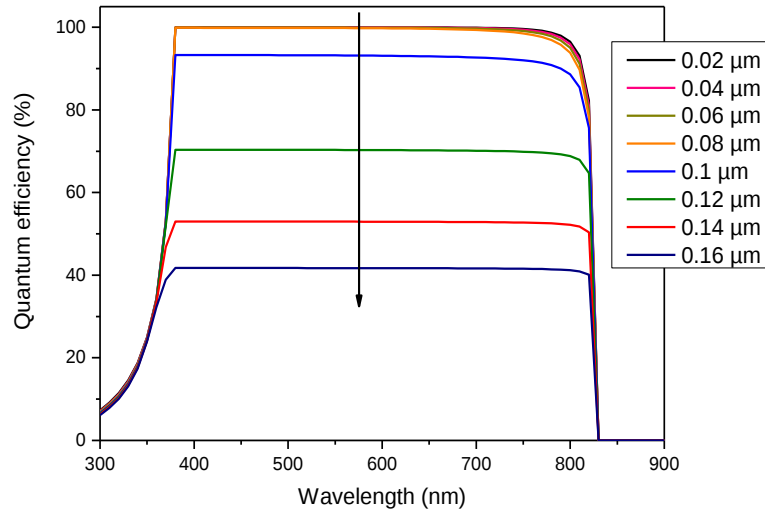


Figure 3.7. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche tampon ZnMgO.

En ce qui concerne la densité du courant de court-circuit J_{SC} , elle diminue de manière quasi-linéaire à mesure que l'épaisseur de la couche tampon augmente de 0.02 à 0.16 μm , comme le montre la Figure 3.8. Cela peut être considéré comme résultant de la perte des paires 'électron-trou' générées par les photons incidents. En effet, étant donné que l'épaisseur de la couche tampon augmente, la distance que les porteurs doivent parcourir jusqu'à la jonction est augmentée et la probabilité qu'ils se recombinent avant d'atteindre la zone où ils seront séparés par le champ électrique au niveau de la jonction est également augmentée. Par conséquent, J_{SC} est réduite à mesure que cette distance augmente.

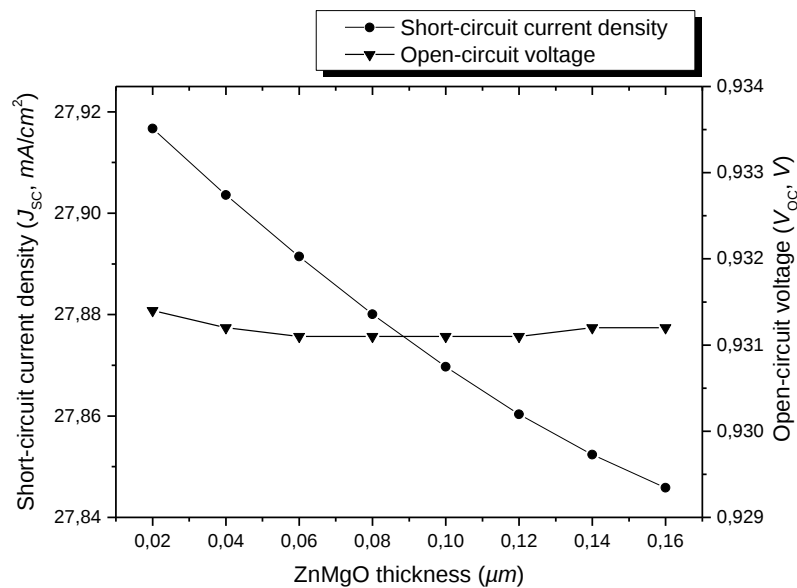


Figure 3.8. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche tampon ZnMgO.

La tension en circuit ouvert V_{OC} n'est pratiquement pas modifiée lorsque l'épaisseur de la couche tampon augmente de 0.02 à 0.16 μm . Cela nous permet de prédire le comportement de l'efficacité de conversion η qui est proportionnelle à J_{SC} . Cela peut être vu sur la Figure 3.9.

En conséquence, η diminue de 21.1 % correspondant à une épaisseur de la couche tampon de 0.02 μm à 14.01 % pour une épaisseur de 0.16 μm . On peut conclure que l'utilisation de l'épaisseur de 0.02 μm pour la couche tampon ZnMgO conduit au rendement de conversion le plus élevé. A noter que Lee et al. ont rapporté que la couche tampon ZnMgO utilisée dans une cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CIGS a une épaisseur optimale de 0.4 μm [17]. Nous raisonnons que la différence entre notre épaisseur optimale et celle de Lee et al. est due au remplacement du CIGS par le CZTS dans la couche absorbante.

Ces résultats sont raisonnables parce que pour une cellule solaire idéale, l'épaisseur de la couche tampon doit être aussi petite que possible afin de réduire la résistance série.

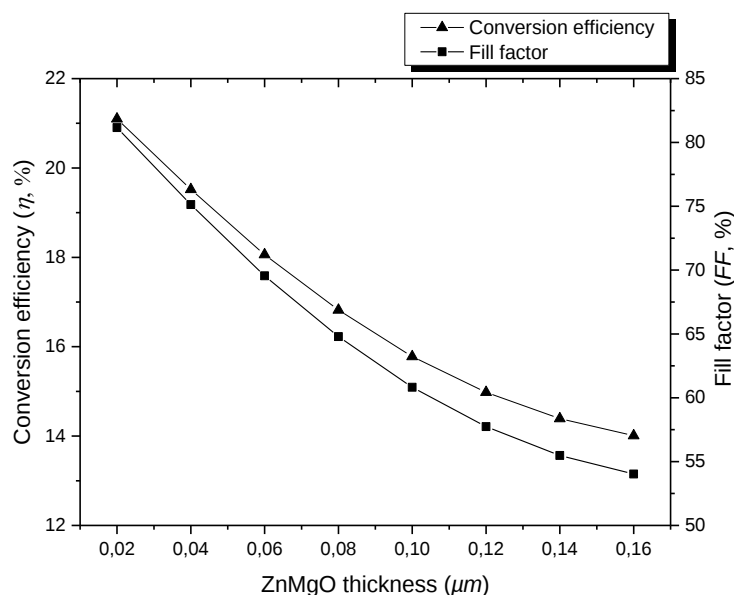


Figure 3.9. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche tampon ZnMgO.

III.3.1.3. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS

La couche la plus importante de cellules solaires à couche mince est la couche absorbante dans laquelle les porteurs de charge en excès sont générés en raison de l'absorption de photons incidents. Le CZTS a un coefficient d'absorption élevé ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) et il a été constaté qu'il présente une meilleure absorption dans la région bleue que les autres matériaux absorbants [18]. Nous avons également examiné l'influence de son épaisseur sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires étudiées ici.

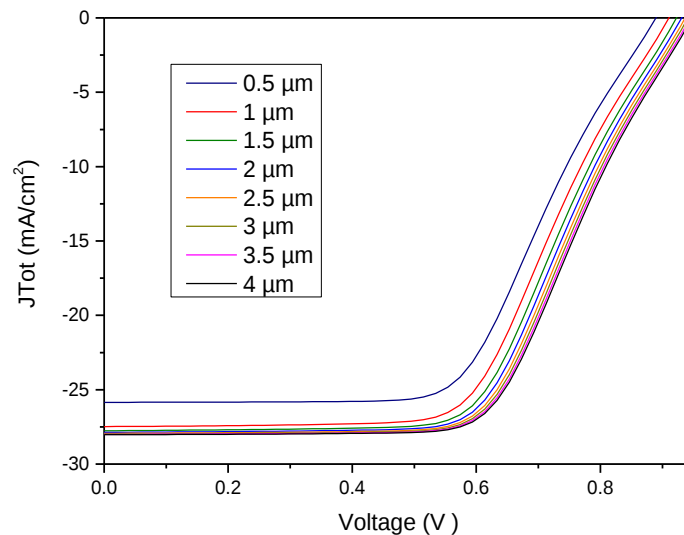


Figure 3.10. Caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS.

La Figure 3.10 représente la caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS, on voit que le courant et la tension augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à une valeur égale $2 \mu\text{m}$, puis cette variation devient plus en plus faible.

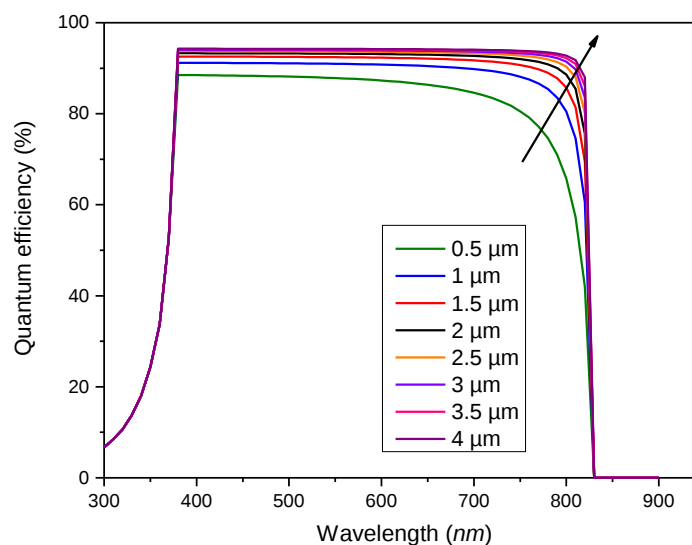


Figure 3.11. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS.

La réponse spectrale de la cellule solaire avec différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS est représentée sur la Figure 3.11. Il est noté qu'en augmentant l'épaisseur de la couche CZTS, l'efficacité quantique QE de la cellule solaire est augmentée particulièrement dans la région des longueurs d'onde de 400 nm jusqu'à 830 nm . En fait, lorsque l'épaisseur de la couche absorbante est augmentée, plus de photons sont absorbés, en particulier ceux avec de grandes longueurs d'onde de l'illumination. Par conséquent, un grand nombre de paires

électron-trou seraient produites à partir des photons absorbés, entraînant ainsi l'augmentation de l'efficacité quantique. Cela signifie que la couche CZTS plus épaisse a des réponses spectrales plus élevées et un rendement de conversion plus élevée.

La Figure 3.12 montre que la densité du courant de court-circuit J_{SC} de notre cellule solaire augmente de manière non linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante de 0.5 à 4 μm . On remarque que J_{SC} est augmentée plus rapidement pour les épaisseurs d'absorbeur comprises entre 0.5 et 1 μm . Au-delà de cette dernière valeur, le taux d'augmentation de J_{SC} devient beaucoup plus lent. La tension en circuit ouvert V_{OC} présente un comportement qualitativement similaire, elle est augmentée en augmentant l'épaisseur de la couche absorbante de 0.5 à 4 μm . Cependant, cette augmentation de V_{OC} est très faible et se situe autour de 0.6 %.

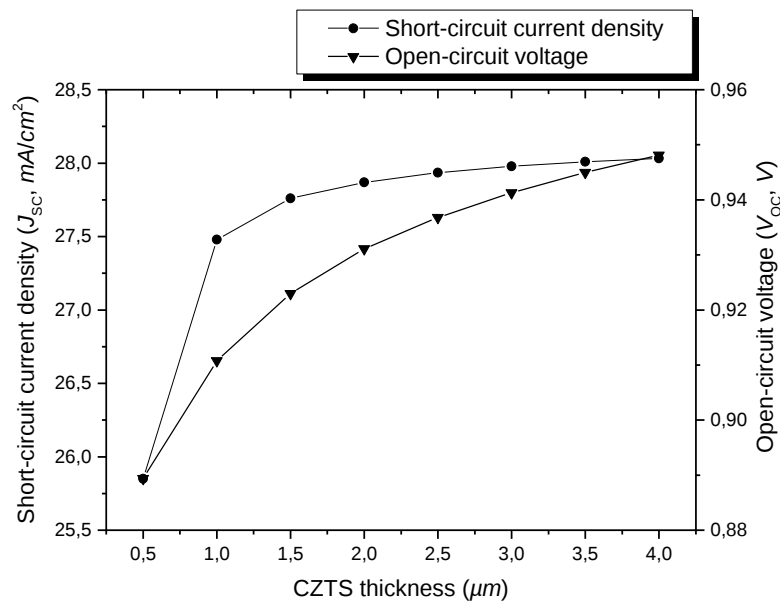


Figure 3.12. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.

Comme on est concerné par la dépendance de rendement de conversion η de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS, η est augmenté de 13.87 à 16.34 % lorsque l'épaisseur de la couche absorbante passe de 0.5 à 4 μm comme illustré dans la Figure 3.13. Cette augmentation est d'abord notable pour des épaisseurs comprises entre 0.5 et 2 μm , puis elle devient beaucoup plus lente au-delà de l'épaisseur de 2 μm . On peut retenir cette dernière valeur comme une épaisseur optimale pour la couche absorbante CZTS résultant en un rendement de conversion de 15.78 %.

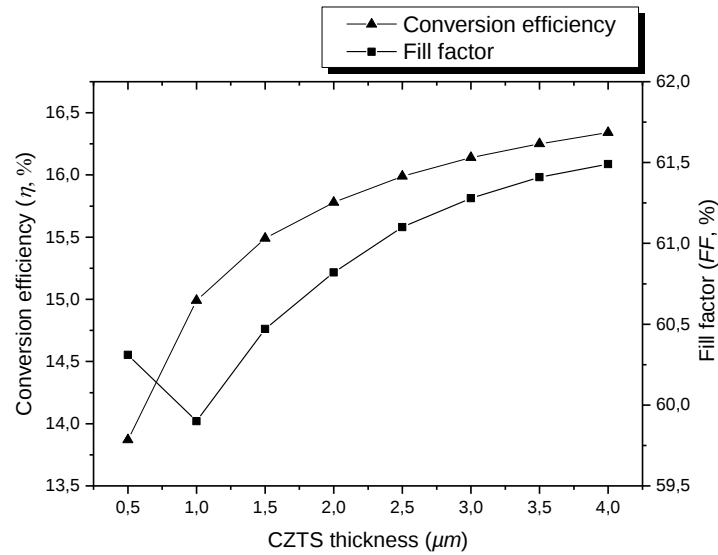


Figure 3.13. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.

Les valeurs optimales de ces épaisseurs correspondant au meilleur rendement de conversion ont été déterminées. Les résultats obtenus sont 0.02, 0.02, 0.02 et 2 μm pour ZnO:Al, i-ZnO, ZnMgO et CZTS respectivement.

III.3.2. Effet du dopage

Il est également intéressant d'étudier l'effet du dopage sur les couches tampon ZnMgO et absorbante CZTS dans laquelle la concentration de dopage influe sur le rendement de conversion.

III.3.2.1. Effet du dopage de ZnMgO

Les Figures 3.14 et 3.15 illustrent l'influence du dopage N_D de la couche tampon ZnMgO de type N sur les performances de la cellule,

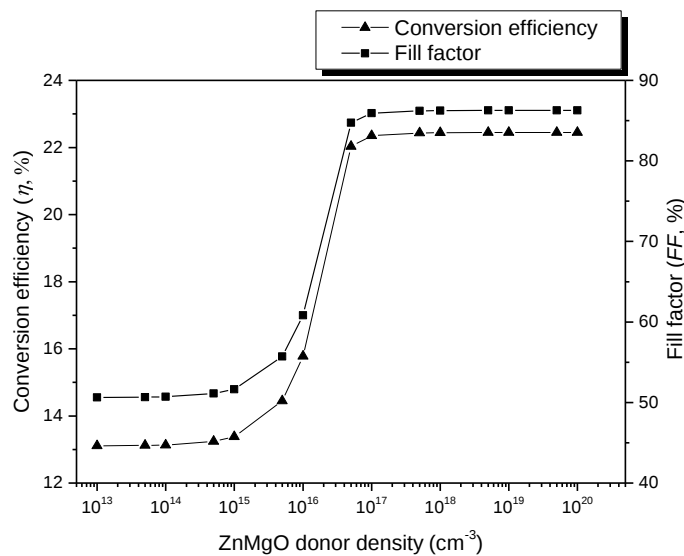


Figure 3.14. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des donneurs ZnMgO.

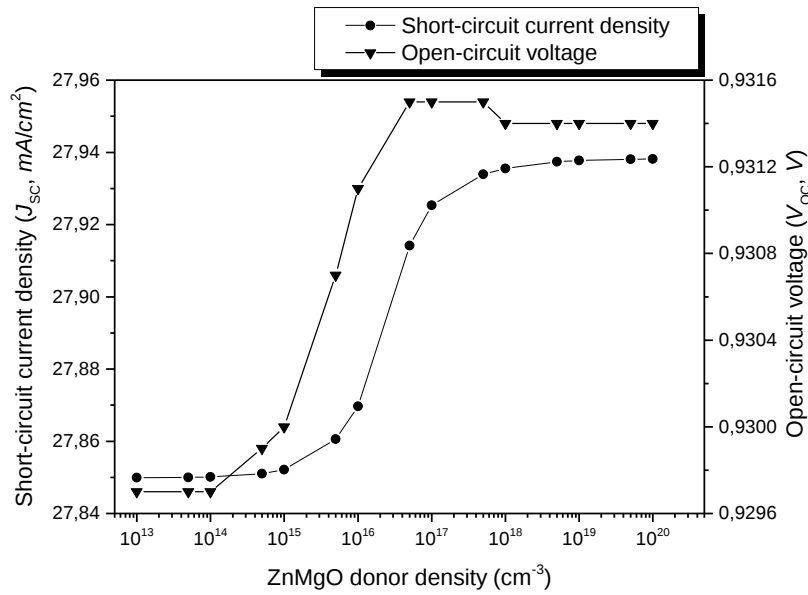


Figure 3.15. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des donneurs ZnMgO.

Nous remarquons que si le dopage augmente le rendement croît et devient constant. Cette augmentation du rendement est due à l'élargissement de la zone de charge d'espace entre la couche tampon et la couche absorbante avec l'augmentation du dopage. Ce qui permet d'augmenter la collection des porteurs générés et par la suite l'augmentation du courant. Par conséquent et d'après la courbe du rendement, la valeur optimale du N_D est égale à $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ qui correspondent au maximum de rendement.

III.3.2.2. Effet du dopage de CZTS

La concentration en trous N_A de la couche absorbante CZTS varie de 10^{12} à 10^{17} cm^{-3} . La Figure 3.16 montre la variation du rendement en fonction de la concentration en trous, qui sont les principaux porteurs de charge dans le CZTS. On observe que le rendement de conversion augmente rapidement de 4.28 à 15.78 % au voisinage de 10^{15} cm^{-3} de la concentration en trous puis il diminue rapidement. Le résultat indique que la concentration en trous de la couche absorbante influe fortement sur l'efficacité de la cellule solaire. En effet, en augmentant la densité de porteurs, la différence entre les quasi-niveaux de Fermi correspondant à un grand nombre de porteurs minoritaires augmente des deux côtés de la jonction. Par conséquent, V_{OC} est amélioré jusqu'à la concentration 10^{16} puis il diminue vers des valeurs très faibles, tandis que J_{SC} reste inchangée quand la concentration en trous N_A varie de 10^{12} à 10^{15} cm^{-3} , puis elle commence à diminuer (Figure 3.17). D'après les résultats ci-dessus, la densité d'accepteurs optimisée pour l'absorbeur CZTS est choisie comme étant égale à 10^{15} cm^{-3} , ce qui correspond à un facteur de forme de 60.82 % et à un rendement cellulaire de 15.78 %.

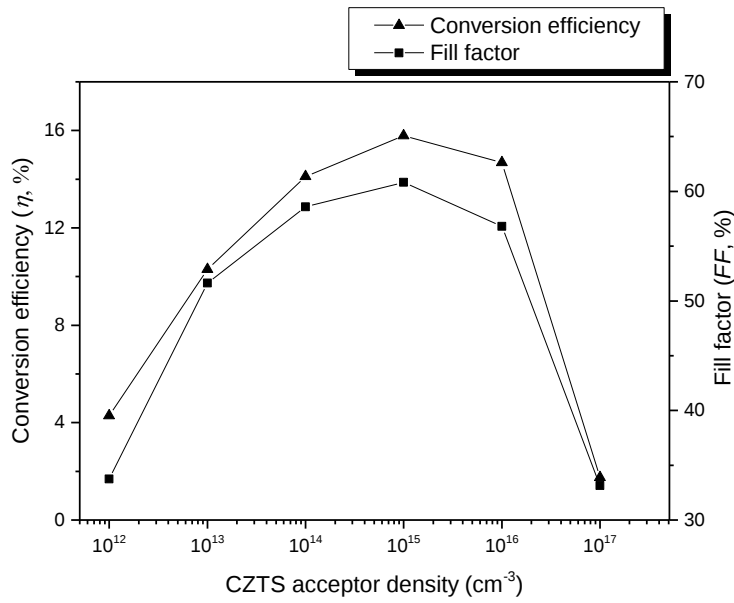


Figure 3.16. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité d'accepteurs CZTS.

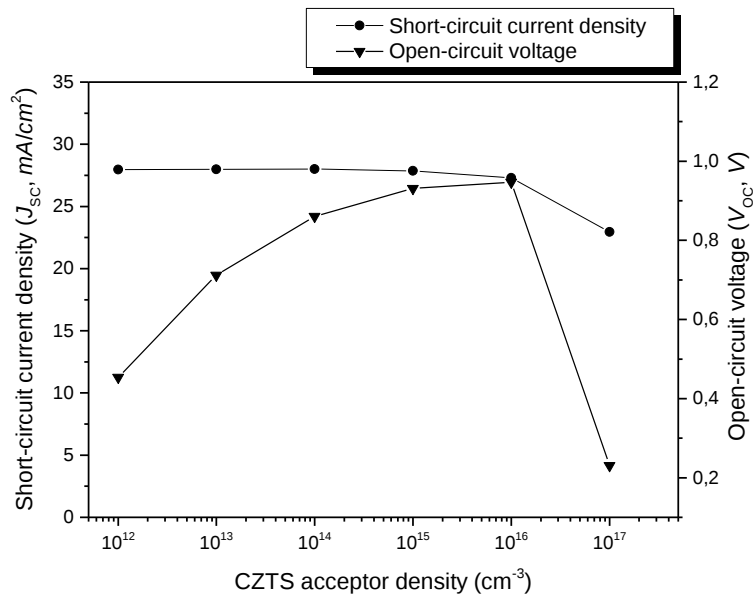


Figure 3.17. Densité du courant de court-circuit J_{sc} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la densité d'accepteurs CZTS.

III.3.3. Effet de la densité des défauts

III.3.3.1. Effet de la densité des défauts accepteurs dans ZnMgO

Dans cette étape, nous avons varié la densité des défauts accepteurs de la couche tampon ZnMgO de 10^5 à 10^{17} cm⁻³, tout en maintenant constants les défauts de la couche absorbante CZTS. Les Figures 3.18 et 3.19 montrent l'effet de la densité des défauts sur les performances de notre cellule solaire, nous pouvons remarquer que lorsque la densité des défauts est inférieure à 10^{14} cm⁻³, la densité du courant de court-circuit J_{sc} , la tension en

circuit ouvert V_{OC} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η restent constants. Cependant, après une valeur de 10^{15} cm^{-3} , tous les paramètres seront dégradés, D'après ces résultats, il ressort que les cellules solaires à base de ZnMgO ont de bonnes performances pour une densité des défauts inférieure ou égale à 10^{11} cm^{-3} , avec un rendement maximal d'environ 15.78 %.

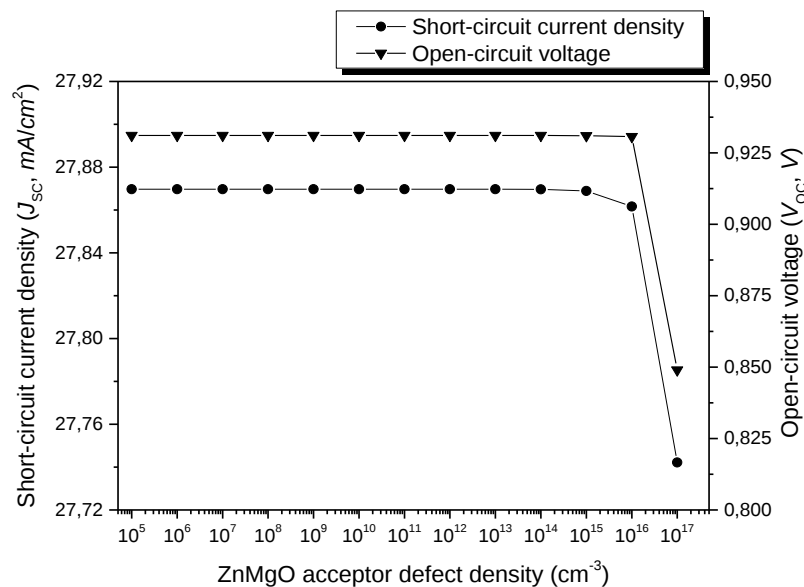


Figure 3.18. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts accepteurs dans ZnMgO.

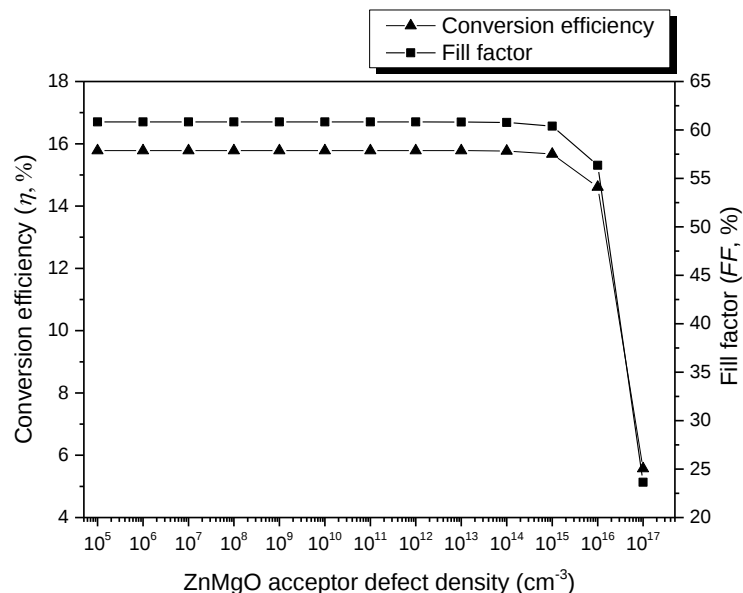


Figure 3.19. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts accepteurs dans ZnMgO.

III.3.3.2. Effet de la densité des défauts donneurs dans CZTS

Concernant la densité des défauts donneurs de la couche absorbante CZTS variant de 10^5 à 10^{15} cm^{-3} , les Figures 3.20 et 3.21 montrent un comportement similaire, les paramètres J_{SC} , V_{OC} , FF et η restent inchangée jusqu'à 10^{13} cm^{-3} , au-delà de cette valeur elles diminuent rapidement.

Cette diminution peut être expliquée par les états de défaut dans les cellules solaires CZTS qui peuvent introduire des centres de recombinaison de porteurs supplémentaires, en améliorant le processus de recombinaison des porteurs photo-générés, et entraînant ainsi l'augmentation de la densité du courant de saturation inverse, la réduction de la tension en circuit ouvert, l'efficacité de la cellule et courant de court-circuit [19].

La meilleure valeur pour le rendement η est 15.84 %, ce qui correspond à 10^{11} cm^{-3} de densité des défauts donneurs CZTS.

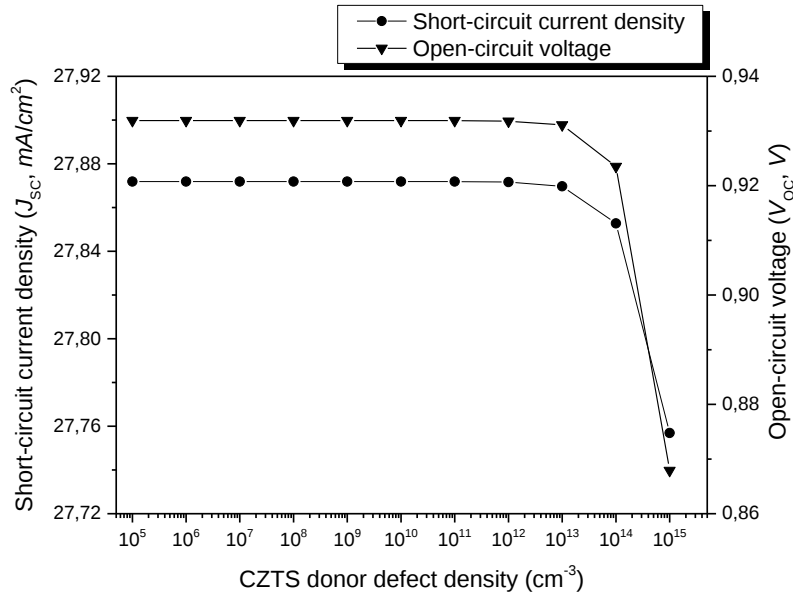


Figure 3.20. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts donneurs dans CZTS.

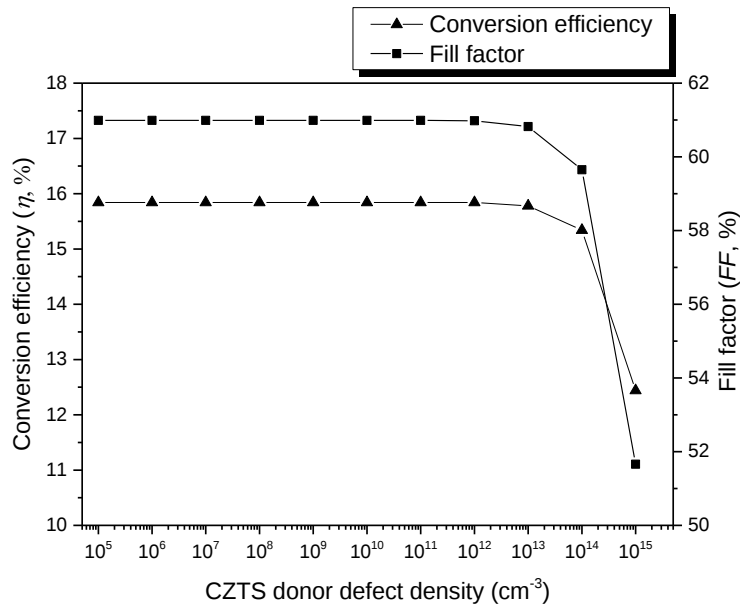


Figure 3.21. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts donneurs dans CZTS.

III.3.4. Effet de la densité des défauts d'interface ZnMgO/CZTS

Les défauts à l'interface ZnMgO/CZTS sont des centres primaires pour la recombinaison des porteurs. Ils sont principalement formés en raison de la désadaptation du réseau entre les deux couches et sont une source majeure de recombinaison dans une cellule solaire en couches minces [20,21]. D'après la Figure 3.23 la densité des défauts d'interface devraient être inférieure à 10^{11} cm^{-2} , au-delà de laquelle l'efficacité de notre cellule est fortement réduite et en particulier le rendement qui diminue énormément. Dans la présente étude, la densité des défauts d'interface 10^{11} cm^{-2} a été choisie comme valeur limite.

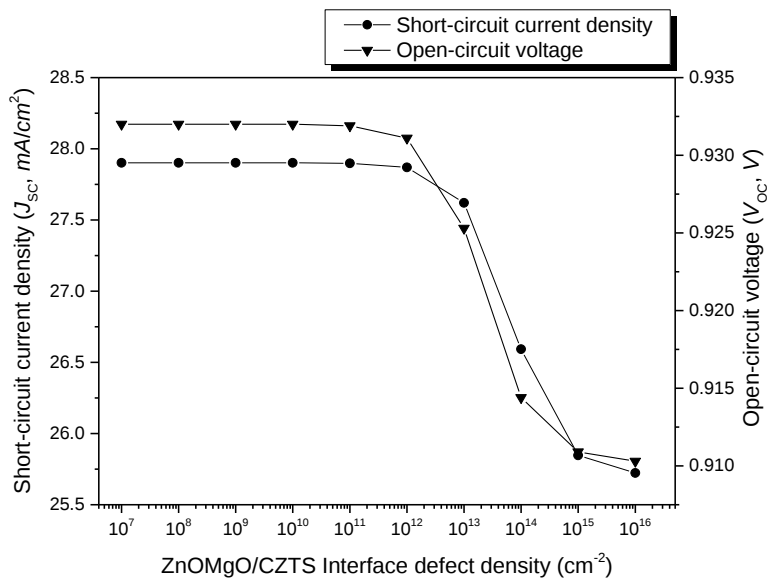


Figure 3.22. Densité du courant de court-circuit J_{sc} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la densité des défauts d'interface ZnMgO/CZTS.

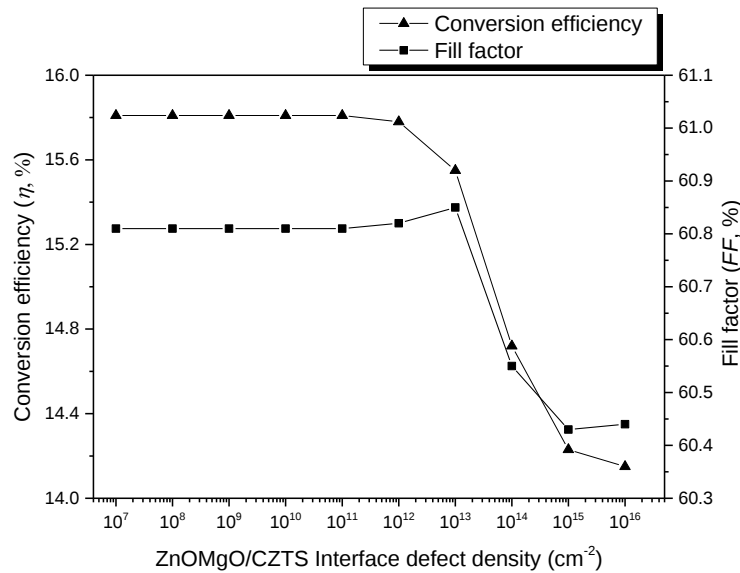


Figure 3.23. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts d'interface ZnMgO/CZTS.

III.3.5. Les valeurs optimales

Afin d'assurer les meilleures performances de la cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS, en particulier le rendement de conversion le plus élevé, les valeurs optimales ont été déterminées pour chaque couche :

- Couche absorbante CZTS : l'épaisseur est $2 \mu m$, concentration de dopage type P est $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et la densité des défauts donneurs égale à 10^{11} cm^{-3} .
- Couche tampon ZnMgO : l'épaisseur est $0.02 \mu m$, concentration de dopage type N est $N_D = 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et la densité des défauts accepteurs égale 10^{11} cm^{-3} .
- Couche fenêtre : l'épaisseur des deux couches i-ZnO et ZnO:Al est $0.02 \mu m$ chacune.
- Densité des défauts d'interface ZnMgO/CZTS est 10^{11} cm^{-2} .

En tenant compte de ces valeurs optimales, on a obtenu un rendement égal à 22.8 %.

III.3.6. Effet de l'énergie de la bande interdite de la couche absorbante CZTS

En outre, l'influence de l'énergie de bande interdite CZTS sur les caractéristiques photovoltaïques (Figures 3.24 et 3.25) a montré que la meilleure performance de notre cellule solaire peut être obtenue pour une énergie de bande interdite de CZTS au voisinage de 1.4 eV avec les valeurs optimales rapportées précédemment, le rendement de conversion η obtenue est de 23.05 %. L'amélioration de η peut s'expliquer par une meilleure collection de photons incidents avec des énergies plus élevées. Cela pourrait en principe améliorer le rendement de conversion η en ajustant l'énergie de la bande interdite CZTS.

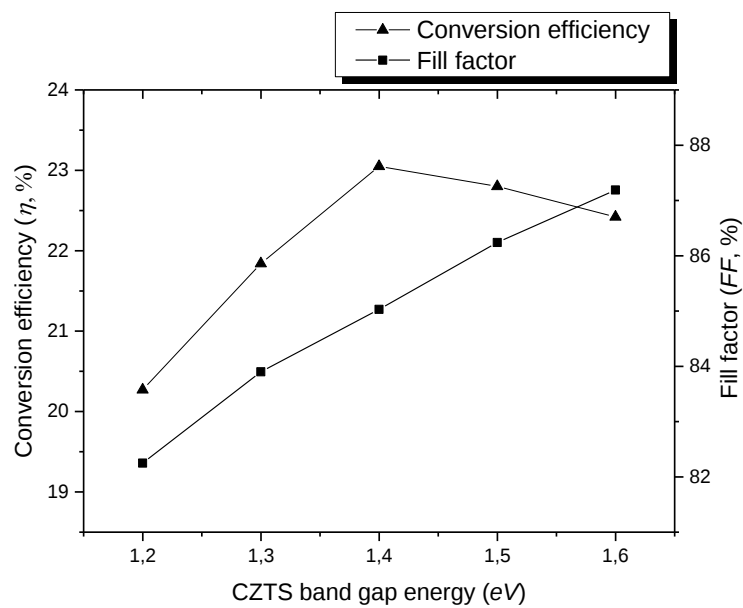


Figure 3.24. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en onction de l'énergie de la bande interdite du CZTS.

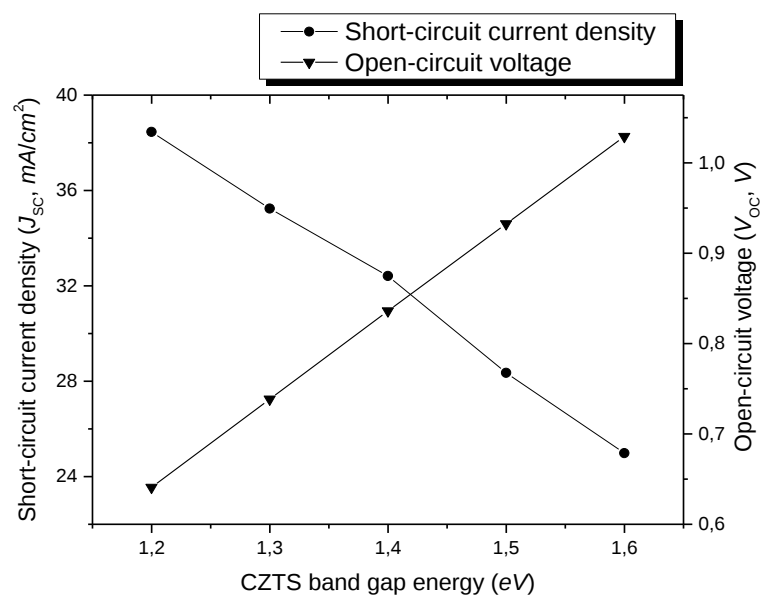


Figure 3.25. Densité du courant de court-circuit J_{sc} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'énergie de la bande interdite du CZTS.

III.3.7. Effet des résistances série et shunt

La performance d'une cellule solaire est limitée par l'influence de deux phénomènes physiques assimilables à deux résistances parasites : résistance série R_s et résistance shunt (parallèle) R_{sh} . Ces résistances ont des effets néfastes sur le rendement des cellules car elles consomment une partie du courant photo-généré.

III.3.7.1. Résistance série R_s

La résistance série est la résistance interne de la cellule. Elle dépend principalement de la résistivité du substrat, de la résistance de contact des grilles collectrices et de la résistivité de ces grilles. Cette résistance doit être la plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule [22,23].

On remarque que le courant de court-circuit J_{SC} reste pratiquement inchangée et la tension de circuit ouvert V_{OC} commence avec une faible augmentation puis devient constante (Figure 3.26), mais le rendement et le facteur de forme diminuent rapidement d'une manière linéaire sous l'effet de R_s (Figure 3.27). Cette influence se traduit par une diminution de la pente de la caractéristique J - V dans la zone où la cellule fonctionne comme une source de tension (zone des hautes tensions de la caractéristique J - V) lorsque R_s augmente (Figure 3.28). L'impact de la résistance série n'est vraisemblablement pas visible sur l'efficacité quantique QE (Figure 3.29).

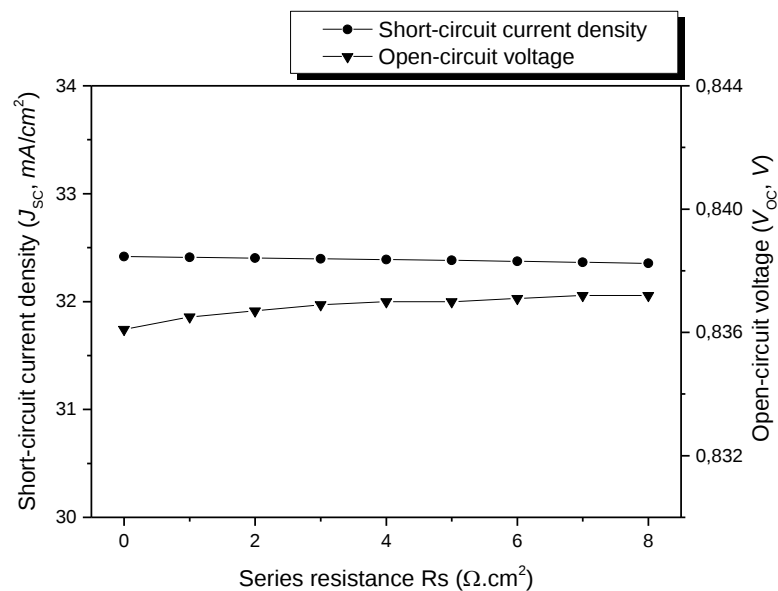


Figure 3.26. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la résistance série R_s .

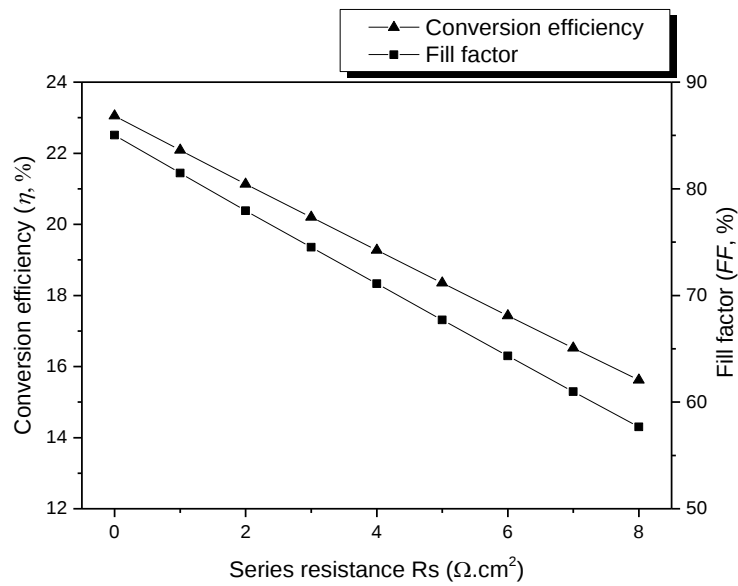


Figure 3.27. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la résistance série R_s .

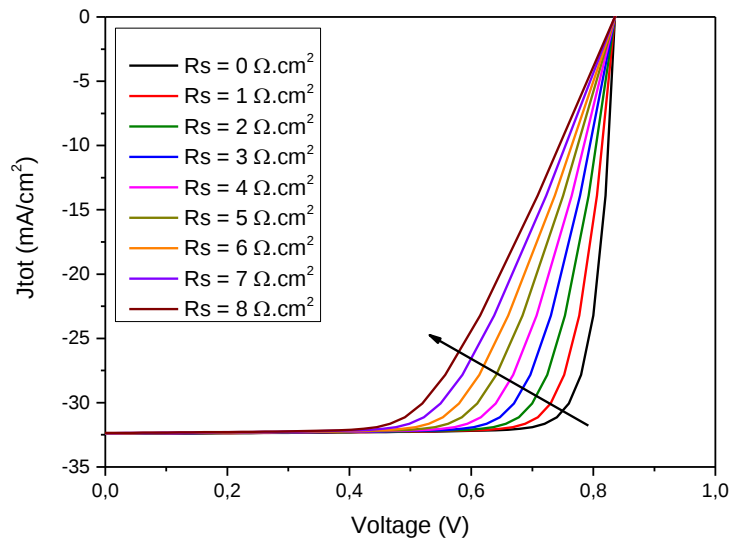


Figure 3.28. Caractéristique J - V pour différentes valeurs de la résistance série R_s .

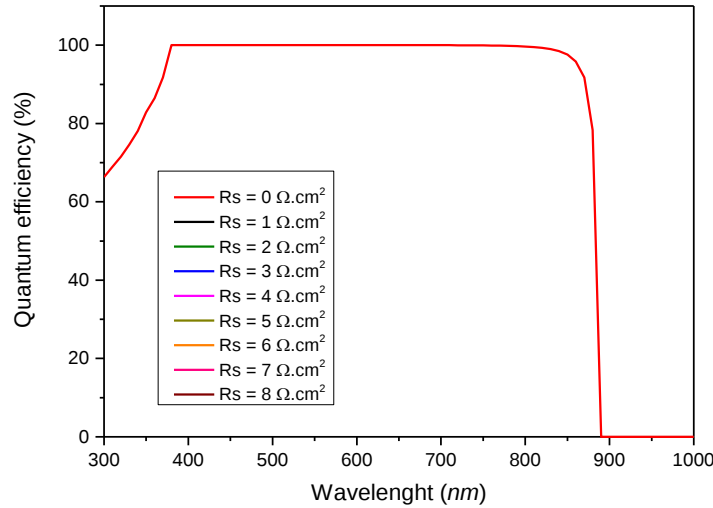


Figure 3.29. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes valeurs de la résistance série R_s .

III.3.7.2. Résistance shunt R_{sh}

La résistance shunt R_{sh} (parallèle R_p), caractérise les fuites de courant. Elle est provoquée par les défauts et les impuretés étrangères dans la région de la jonction $p-n$, il en résulte qu'une partie du courant sera dérivée par cette résistance et ne pourra être délivrée à la charge. Cette résistance devra être la plus élevée possible [22,23].

On constate que le courant du court-circuit J_{sc} reste inchangée (Figure 3.30), alors que la tension de circuit ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF et le rendement η ont le même comportement, ils croissent de 10^2 à $10^4 \Omega.cm^2$ puis se stabilisent après la valeur de $10^5 \Omega.cm^2$ de la résistance shunt R_{sh} (Figure 3.31), cette influence se traduit par une augmentation de la pente de la caractéristique $J-V$ de la cellule (Figure 3.32) dans la zone correspondant à un fonctionnement comme une source de courant (basse tension). L'efficacité quantique QE a le même comportement pour les différentes valeurs de la résistance shunt (Figure 3.33).

Afin d'obtenir des performances élevées, il est préférable de choisir les valeurs optimales de R_s et R_{sh} respectivement 1 et $10^5 \Omega.cm^2$ et le rendement ainsi obtenu égale à 22.08 %.

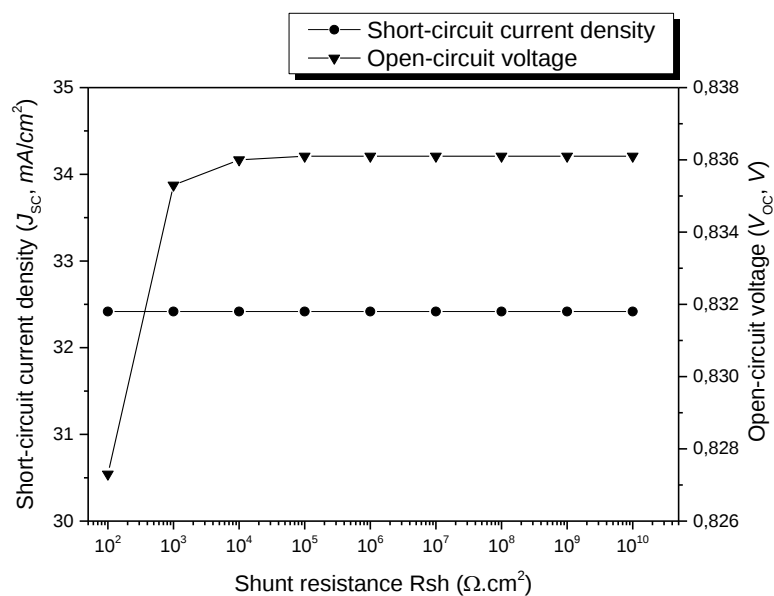


Figure 3.30. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la résistance shunt R_{Sh} .

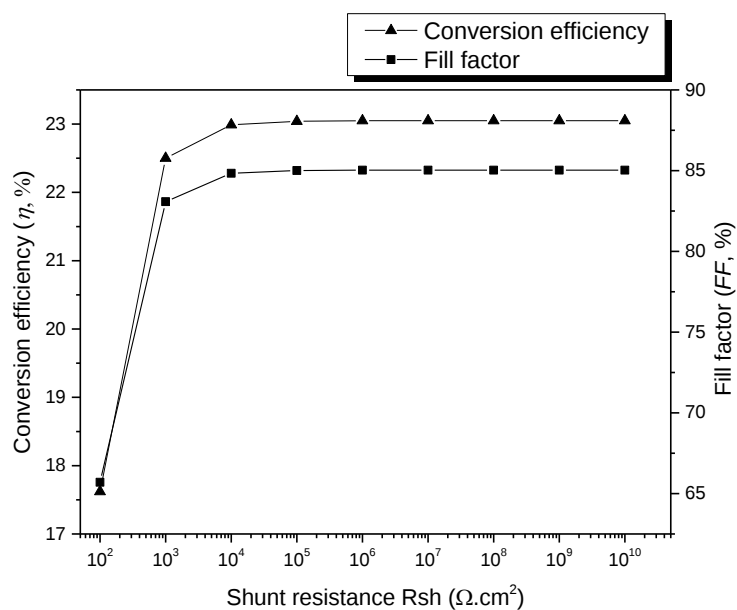


Figure 3.31. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la résistance shunt R_{Sh} .

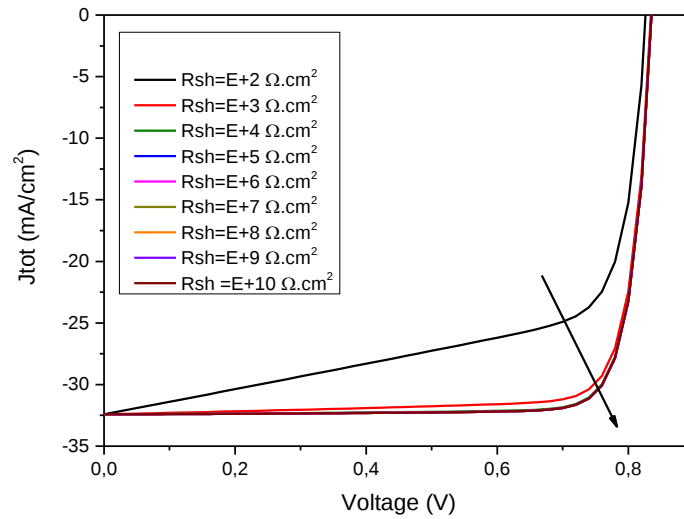


Figure 3.32. Caractéristique J - V pour différentes valeurs de la résistance shunt R_{Sh} .

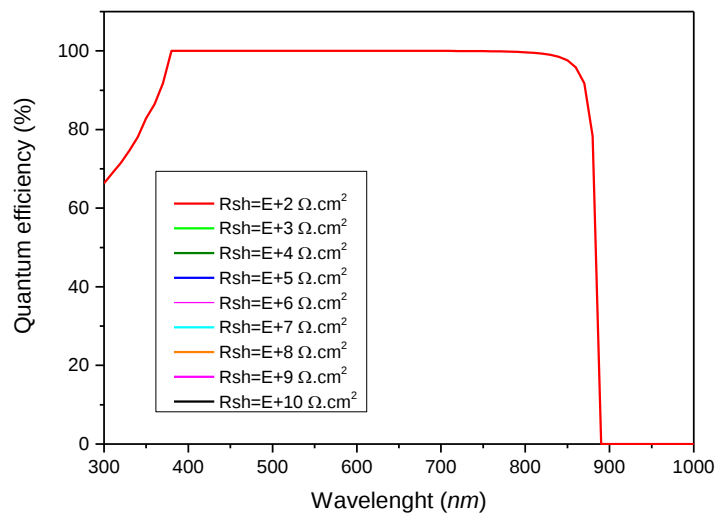


Figure 3.33. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes valeurs de la résistance shunt R_{Sh} .

Le tableau 3.2 rassemble les résultats obtenus en combinant les paramètres optimaux obtenus précédemment et l'énergie de gap de CZTS égale à 1.4 eV ainsi que les valeurs optimales de R_S et R_{Sh} relatifs à la cellule solaire en couches mince étudiée ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS.

Tableau 3.2. Paramètres photovoltaïques de la cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS.

Paramètres	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
	0,84	32,41	81.45	22.08

III.4. Cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS

III.4.1. Effet de l'épaisseur

III.4.1.1. Effet de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO:Al/i-ZnO

La réponse de J_{SC} et V_{OC} lorsque l'épaisseur de la couche de fenêtre ZnO:Al varie de 0.02 à 0.16 μm est affichée sur la Figure 3.34. Comme on peut l'observer, lorsque l'épaisseur de la couche de fenêtre augmente, J_{SC} diminue de manière non linéaire. Ceci est attribué au fait que lorsque l'épaisseur de la couche fenêtre devient plus grande, la distance parcourue par les électrons photo-générés pour atteindre la région active où ils deviennent utiles, devient également plus grande. Un certain nombre d'entre eux sont perdus par recombinaison et réduisant J_{SC} .

Quant à V_{OC} , elle reste la même pour toutes les épaisseurs de la couche fenêtre allant de 0.02 à 0.16 μm . La tendance est similaire à celle rapportée dans les réf. [4,5] pour les cellules solaires CZTS et CIGS.

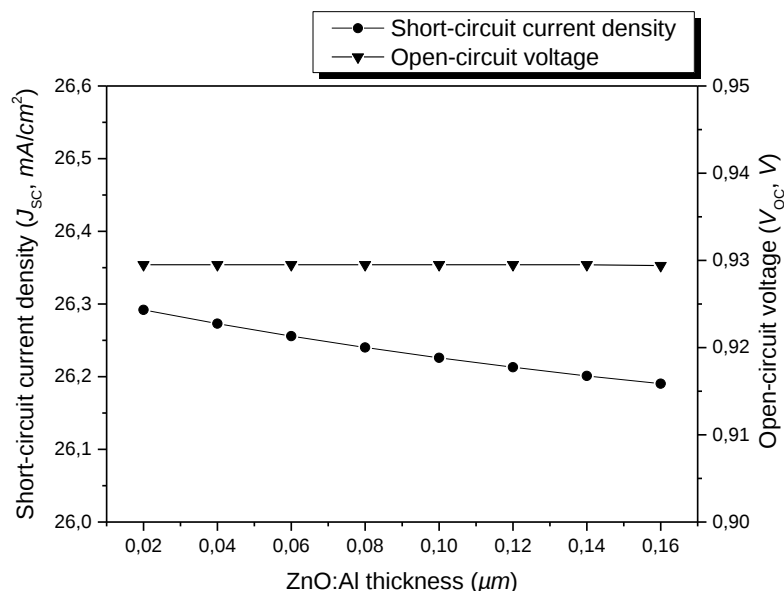


Figure 3.34. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO:Al.

La Figure 3.35 représente l'effet de l'épaisseur de la couche de fenêtre ZnO:Al sur le rendement de conversion η et le facteur de forme FF . Etant donné que η est directement proportionnel au J_{SC} dont il a été démontré qu'il diminue lorsque l'épaisseur de la couche fenêtre est augmentée, le rendement η se comporte qualitativement de manière similaire, tandis-que FF est pratiquement constant quelle que soit l'épaisseur de la fenêtre. Nos résultats ont donné une meilleure valeur pour η de 21.05 %, qui correspond à une épaisseur de 0.02 μm de la couche de fenêtre ZnO:Al.

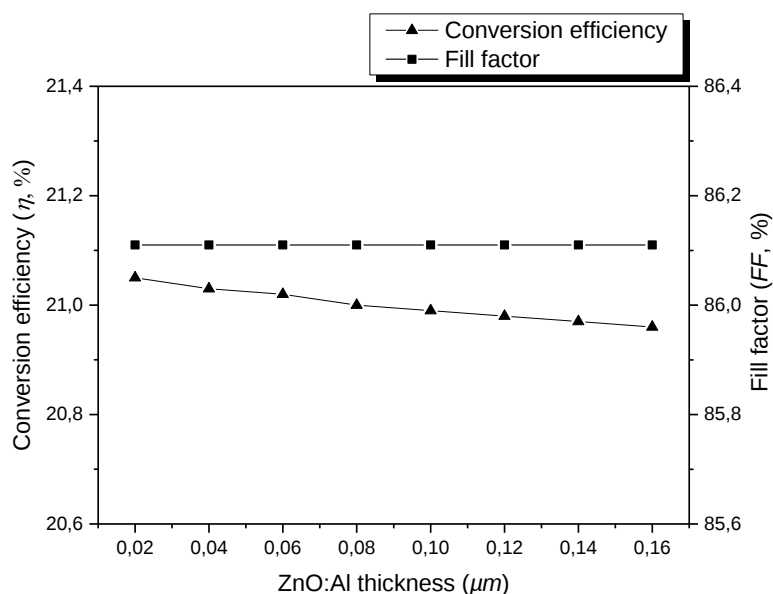


Figure 3.35. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO:Al.

Concernant la couche fenêtre i-ZnO, selon les Figures 3.36 et 3.37 quand l'épaisseur est augmentée la tension en circuit ouvert V_{OC} et le facteur de forme FF restent inchangés, alors que le rendement η et la densité du courant de court-circuit J_{SC} montrent le même comportement que celui de la couche ZnO:Al, ils subissent une légère diminution. Le rendement maximum retenu est 20.98 % pour une épaisseur de 0.02 μm de la couche i-ZnO.

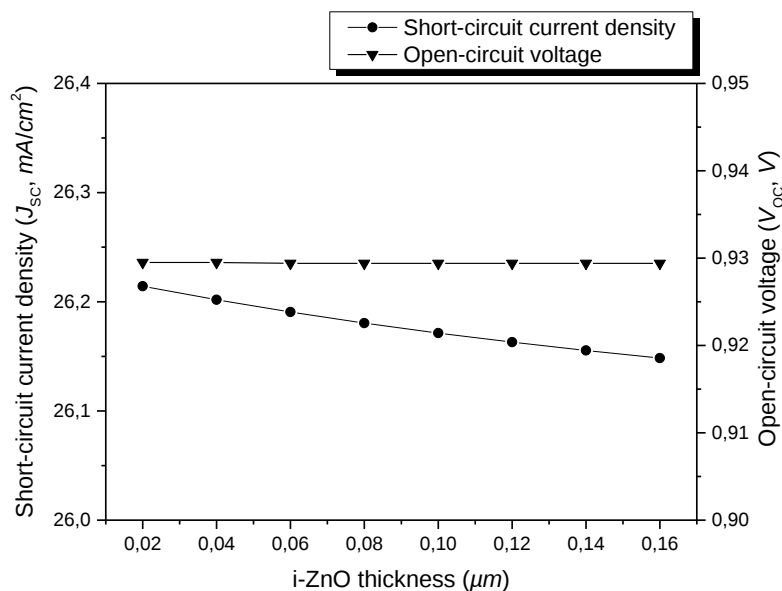


Figure 3.36. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche i-ZnO.

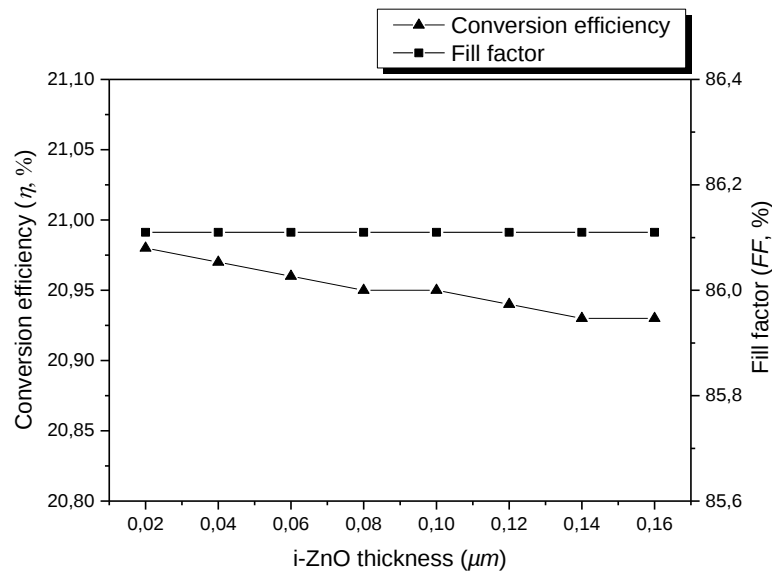


Figure 3.37. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche i-ZnO.

III.4.1.2. Effet de l'épaisseur de la couche tampon CdS

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche tampon sur les performances de la cellule, on a modifié l'épaisseur de la couche CdS de $0.02 \mu\text{m}$ à $0.16 \mu\text{m}$.

D'après la Figure 3.38, on observe clairement que la tension en circuit ouvert V_{OC} est constante avec l'augmentation de l'épaisseur de CdS, tandis-que la densité du courant de court-circuit J_{SC} diminue de manière quasi-linaire, nous soulignons que la même tendance a été signalée pour les cellules solaires ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS, ce comportement est confirmé par la caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche tampon CdS (Figure 3.40) où la tension en circuit ouvert reste inchangée, par contre le courant de court-circuit diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CdS. La diminution de J_{SC} et FF entraînent la diminution du rendement de conversion η de 22.39 % à 19.53 % (Figure 3.39),

Ceci est évidemment dû au fait qu'avec une couche de CdS plus fine, la plupart des porteurs photogénérés sont collectés. Lorsque l'épaisseur augmente, les photons de courtes longueurs d'onde sont absorbés à plus grande distance de la jonction CdS/CZTS. Bien que la couche CdS soit caractérisée par des états de défauts qui agissent comme des centres de recombinaison réduisent la durée de vie des porteurs minoritaires (trous) et par conséquent les porteurs photogénérés se recombinent avant d'atteindre la jonction. Par conséquent, il y a une baisse du courant de court-circuit et du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur du CdS. On note également une diminution notable de l'efficacité quantique QE dans l'intervalle de longueur d'onde $[300 - 500] \text{ nm}$ suivant la Figure 3.41. Comme mentionné précédemment, lorsque l'épaisseur augmente, davantage de photons avec une longueur d'onde plus courte

peuvent être perdus dans la couche CdS. Ceci s'explique par une importante absorption de photons dans cette couche. L'absorption dans la couche tampon réduit le nombre de photons incidents qui ont une énergie $h\nu > E_{g_{\text{tamp}}}$. Tous les photons ayant une longueur d'onde supérieure à celle associée à l'écart de la longueur d'onde du semi-conducteur ne peuvent pas générer de paire électron-trou et sont donc perdus sous forme de chaleur. Cela affecte la création de paires électron-trou contribuant au photocourant global d'où la diminution de l'efficacité [24]. Donc il est souhaitable que cette couche soit d'épaisseur minimale.

Ainsi, le rendement maximal retenu est 22.39 % pour une épaisseur de 0.02 μm de la couche tampon en CdS.

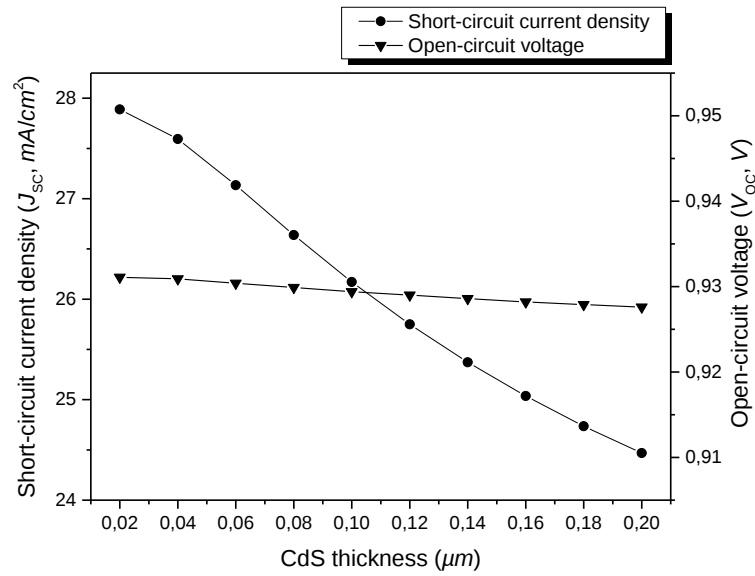


Figure 3.38. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.

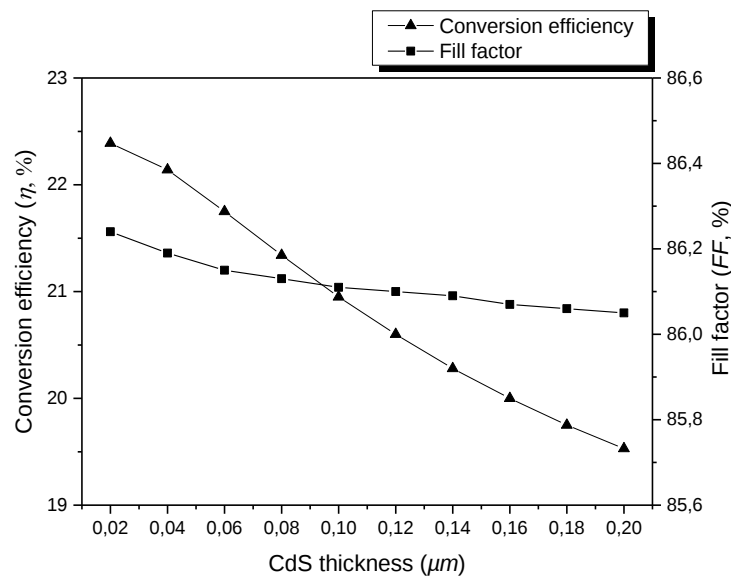


Figure 3.39. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.

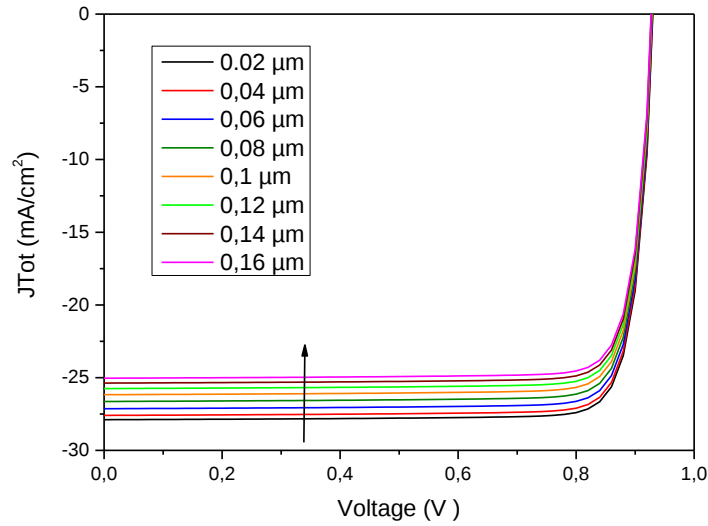


Figure 3.40. Caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche tampon CdS.

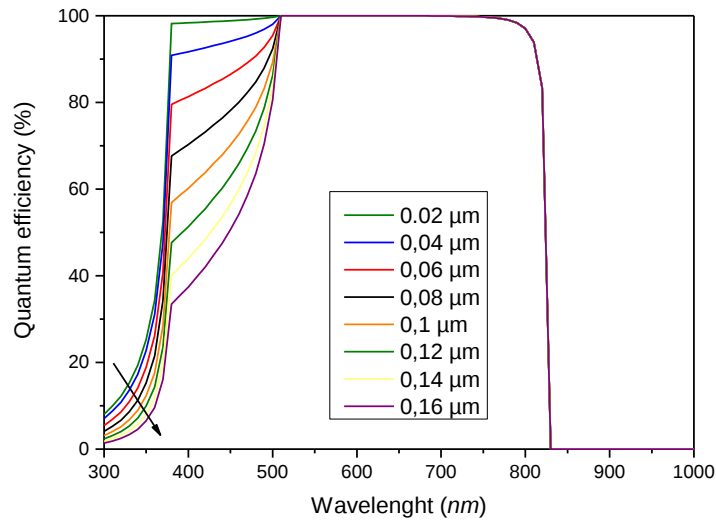


Figure 3.41. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche tampon CdS.

III.4.1.3. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS

Les paramètres photovoltaïques en termes de densité du courant de court-circuit J_{SC} , tension en circuit ouvert V_{OC} , facteur de forme FF et rendement de conversion η ont été simulés pour des épaisseurs de CZTS variant de 0,5 à 4 μm (Figures 3.42 et 3.43). On remarque que ces paramètres sont augmentés plus rapidement pour les épaisseurs d'absorbant comprises entre 0.5 et 2 μm . Au-delà d'une épaisseur de 2 μm , les variations sont beaucoup plus lente. L'augmentation du rendement de conversion s'explique par le fait que plus l'épaisseur augmente, plus de photons avec des longueurs d'onde plus longues peuvent être collectés dans la couche CZTS, ce qui contribuera à générer davantage de paires électron-trou,

et par conséquent, augmentera le courant de court-circuit, la tension en circuit ouvert et le rendement.

Une couche CZTS très fine signifie physiquement que le contact arrière et la zone de déplétion sont très proches. Cet effet favorise davantage la recombinaison électronique au niveau du contact arrière. Ce type de recombinaison est préjudiciable aux performances de la cellule car il affecte J_{sc} , V_{oc} et η . Ces observations sont en bon accord avec la caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante illustrée dans la Figure 3.44 où la densité du courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert accroissent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CZTS ce qui améliore l'efficacité de notre cellule.

L'efficacité quantique augmente également à mesure que l'épaisseur de la couche CZTS augmente (Figure 3.45) en particulier pour les longueurs d'onde supérieures à 600 nm. Comme mentionné précédemment, lorsque l'épaisseur augmente, plus de photons sont absorbés, en particulier les grandes longueurs d'onde de l'illumination. Ainsi, un plus grand nombre de paires électron-trou serait produit à partir des photons absorbés.

Au vu des résultats précédents, l'épaisseur optimisée pour la couche absorbante CZTS est choisie comme étant égale à 2 μm , ce qui correspond à un rendement de 20.95 %.

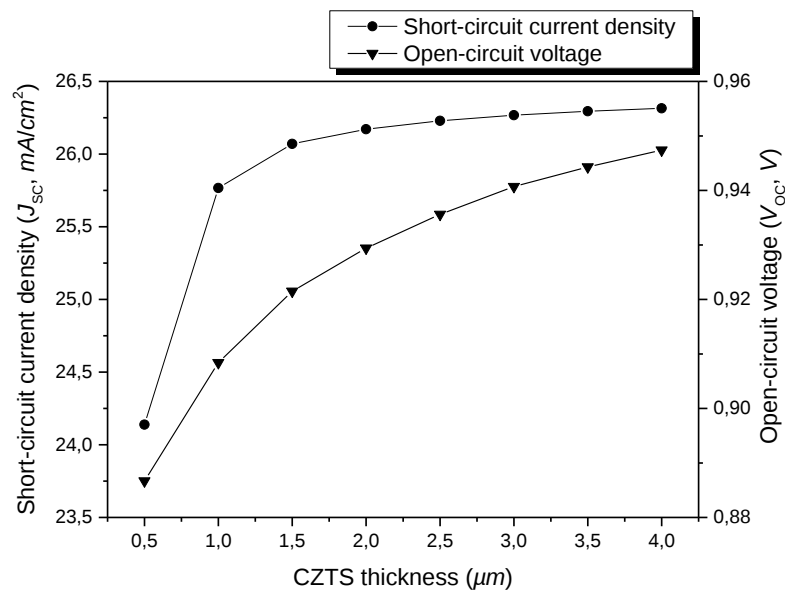


Figure 3.42. Densité du courant de court-circuit J_{sc} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.

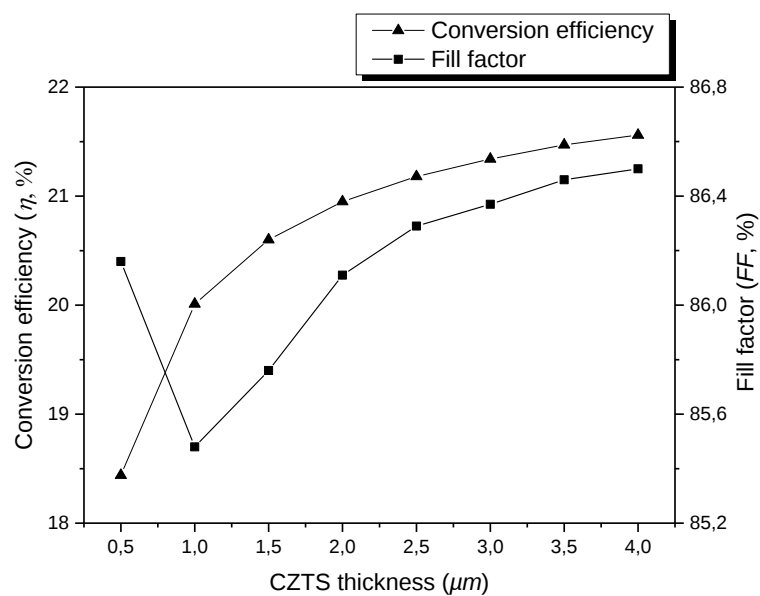


Figure 3.43. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.

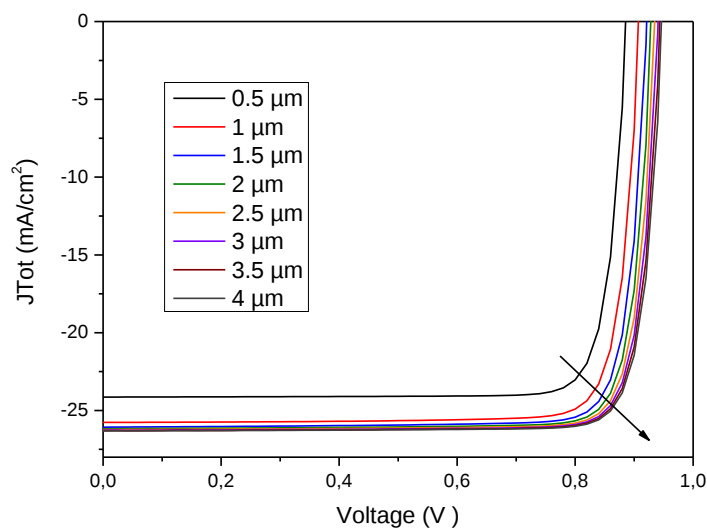


Figure 3.44. Caractéristique J - V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS.

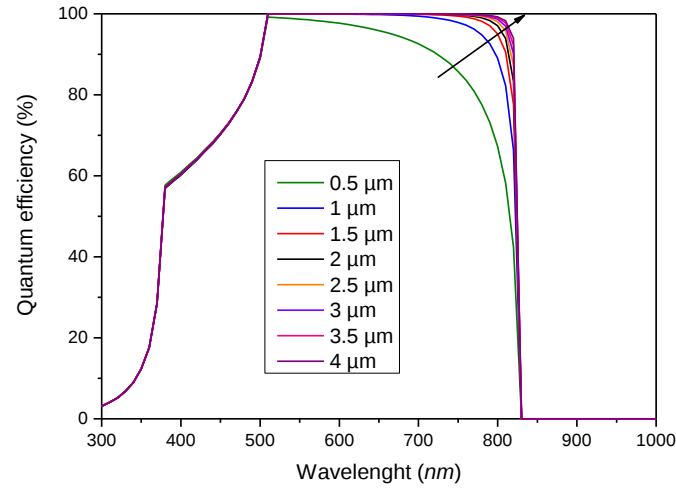


Figure 3.45. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS.

III.4.2. Effet du dopage

III.4.2.1. Effet du dopage du CdS

Les Figures 3.46 et 3.47 indiquent l'influence du dopage de la couche tampon en CdS de type N sur les performances de la cellule. Le facteur de forme augmente lorsque le dopage augmente. Le rendement augmente aussi mais légèrement lorsque le dopage augmente de 10^{12} à 10^{16} cm^{-3} , puis diminue lorsque $N_D \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette augmentation peut être expliquée par l'élargissement de la zone de charge d'espace avec l'augmentation du dopage, ce qui permet d'augmenter la collection des porteurs générés et par la suite l'augmentation du courant. Par conséquent et d'après la Figure 3.46 la valeur optimale de la densité des donneurs N_D est 10^{16} cm^{-3} et elle correspond à un rendement de 21.02 %.

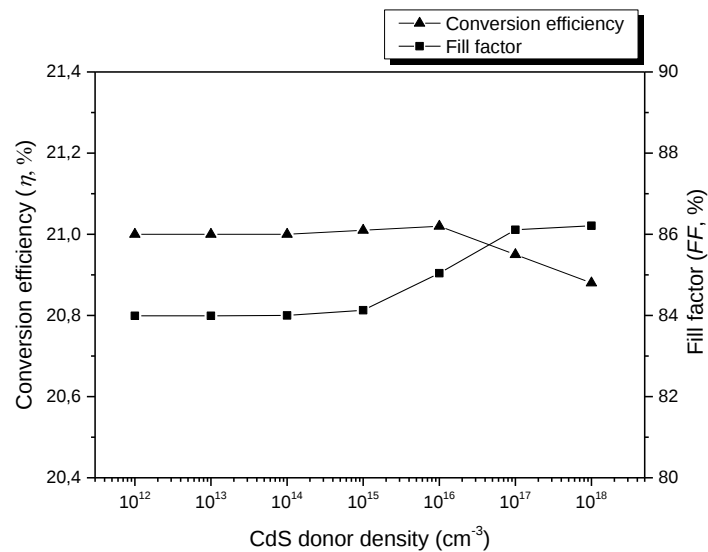


Figure 3.46. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des donneurs CdS.

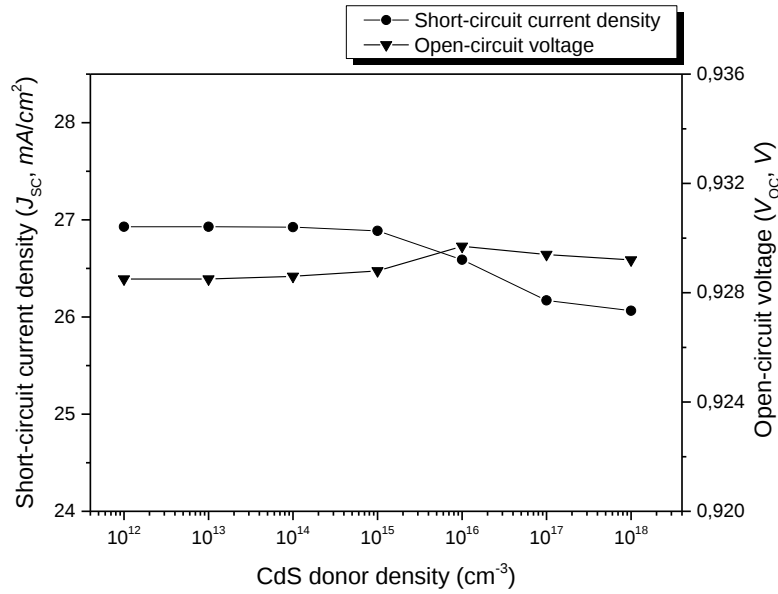


Figure 3.47. Densité du courant de court-circuit J_{sc} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la densité des donneurs CdS.

III.4.2.2. Effet du dopage de CZTS

L'effet du dopage de la couche CZTS sur les paramètres photovoltaïques de la cellule a été simulé pour des valeurs de la concentration de dopage d'accepteurs CZTS dans la gamme entre 10^{12} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3} . Les résultats sont illustrés sur les Figures 3.49 et 3.50.

Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration du dopage d'accepteurs, V_{oc} augmente et J_{sc} reste constante (Figure 3.48). Cette situation peut être expliquée par le fait que le courant de saturation est réduit si la densité d'accepteurs CZTS augmente. Par conséquent, V_{oc} va augmenter [25].

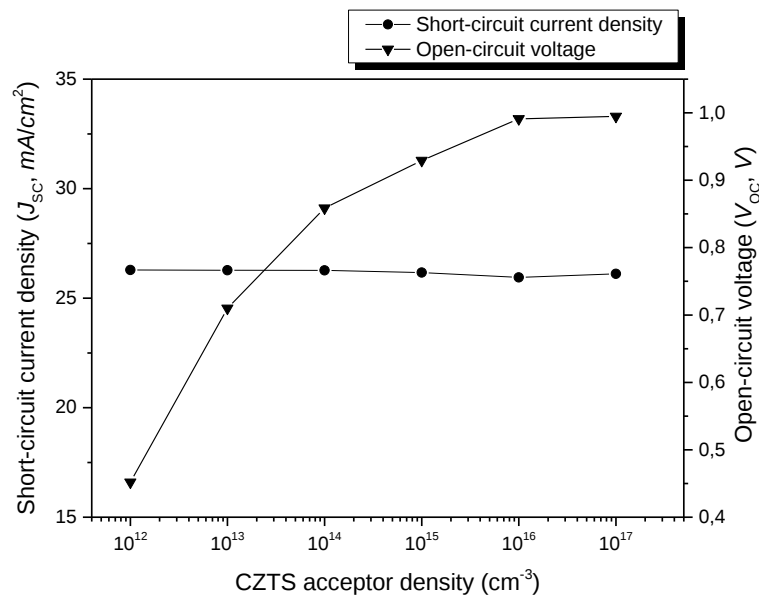


Figure 3.48. Densité du courant de court-circuit J_{sc} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la densité d'accepteurs CZTS.

D'après la Figure 3.49, nous remarquons que le rendement passe de 9.9 % à 22.01 % quand le dopage augmente de 10^{12} cm^{-3} à 10^{16} cm^{-3} . Pour des valeurs de dopages supérieures à 10^{16} cm^{-3} , le rendement diminue. Les caractéristiques des matériaux semiconducteurs sont fortement influencées par les impuretés. 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 [25]. Dans notre simulation, le meilleur dopage pour la couche absorbante est 10^{16} cm^{-3} .

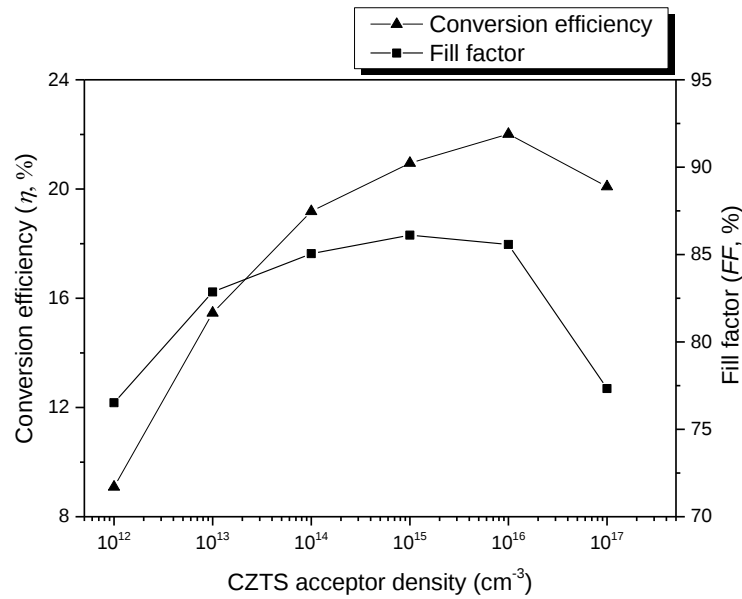


Figure 3.49. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité d'accepteurs CZTS.

III.4.3. Effet de la densité des défauts

III.4.3.1. Effet de la densité des défauts accepteurs dans CdS

L'effet de la densité des défauts de la couche tampon CdS a également été étudié en modifiant les valeurs de densité des défauts de 10^5 à 10^{17} cm^{-3} . Les Figures 3.50 et 3.51 montrent les variations des paramètres de cellule en fonction de la densité des défauts de la couche tampon CdS. D'une manière générale, tous les paramètres ont resté constants avec l'augmentation de la densité des défauts jusqu'à la valeur 10^{13} cm^{-3} , ensuite ils diminuent lentement lorsque la densité des défauts augmente de 10^{13} à 10^{14} cm^{-3} , puis leur diminution s'accélère progressivement jusqu'à 10^{17} cm^{-3} . Par conséquent, la densité des défauts accepteurs optimale de la couche CdS est choisie à 10^{13} cm^{-3} , correspondant à une efficacité de cellule de 22.45 %.

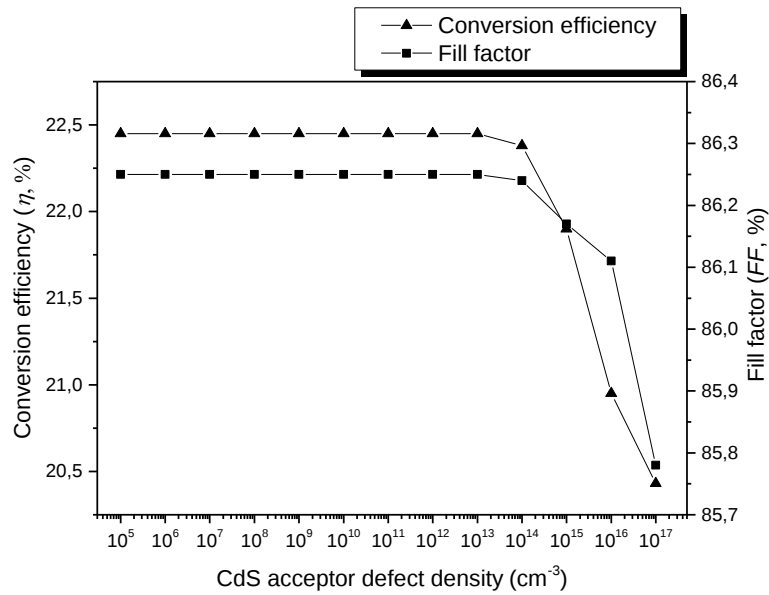


Figure 3.50. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts accepteurs dans CdS.

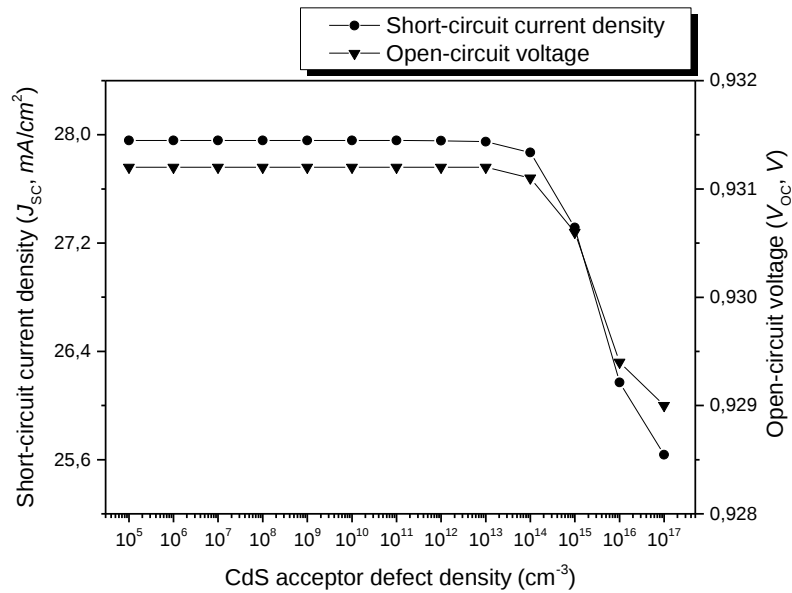


Figure 3.51. Densité du courant de court-circuit J_{sc} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la densité des défauts accepteurs dans CdS.

III.4.3.2. Effet de la densité des défauts donneurs dans CZTS

Pour analyser quantitativement l'influence des états des défauts sur les performances des cellules solaires, nous introduisons des états de défaut gaussiens dans la couche CZTS. Leur valeur varie de 10^5 cm^{-3} à 10^{15} cm^{-3} . Les Figures 3.52 et 3.53 illustrent la dépendance des propriétés photovoltaïques de la cellule des densités des défauts dans la couche CZTS. On peut constater que lorsque la densité des défauts CZTS est inférieure à 10^{12} cm^{-3} , les performances globales de la cellule restent pratiquement inchangées. Cependant, quand la densité des défauts dans la couche CZTS est supérieure à 10^{12} cm^{-3} , tous les paramètres de

sortie de la cellule sont fortement affectés, et ils diminuent considérablement avec l'augmentation de la densité des défauts. Cette diminution est due aux états des défauts dans les cellules solaires CZTS qui peuvent introduire des centres de recombinaison de porteurs supplémentaires, en améliorant ainsi le processus de recombinaison des porteurs photo-générés, et résultant une augmentation de la densité du courant de saturation inverse, une réduction de la tension en circuit ouvert V_{OC} , du courant de court-circuit J_{SC} et de l'efficacité de la cellule η [19]. On peut retenir que la meilleure densité des défauts est de 10^{12} cm^{-3} . Cela donne la valeur la plus élevée pour η qui est égale à 21.01 %.

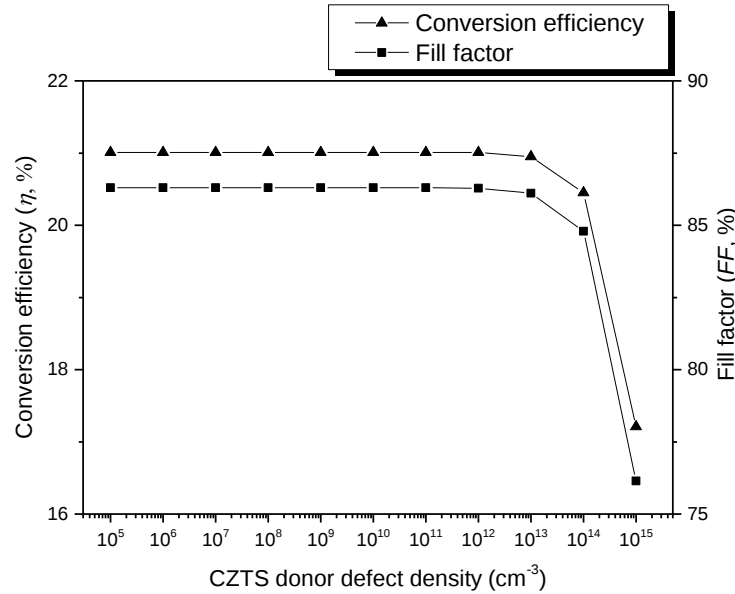


Figure 3.52. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts donneurs dans CZTS.

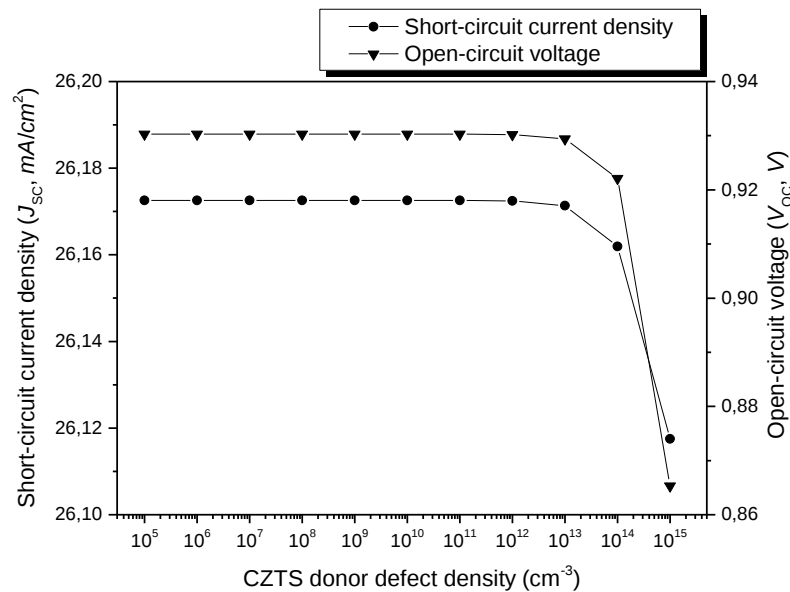


Figure 3.53. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts donneurs dans CZTS.

III.4.4. Effet de la densité des défauts d'interface CdS/CZTS

Les Figures 3.54 et 3.55 montrent l'effet de la densité des défauts d'interface CdS/CZTS sur les performances du dispositif. On remarque que les paramètres : densité du courant de court-circuit J_{SC} , tension en circuit ouvert V_{OC} , facteur de forme FF et rendement de conversion η restent pratiquement constants lorsque la densité des défauts d'interface CdS/CZTS augmente de 10^7 à 10^{11} cm^{-2} . Au-delà de la valeur 10^{12} cm^{-2} , ces paramètres se dégradent remarquablement. En particulier, le rendement η passe de 20.5 à 17.88 %. On retient la valeur 10^{11} cm^{-2} de la densité des défauts d'interface comme valeur limite.

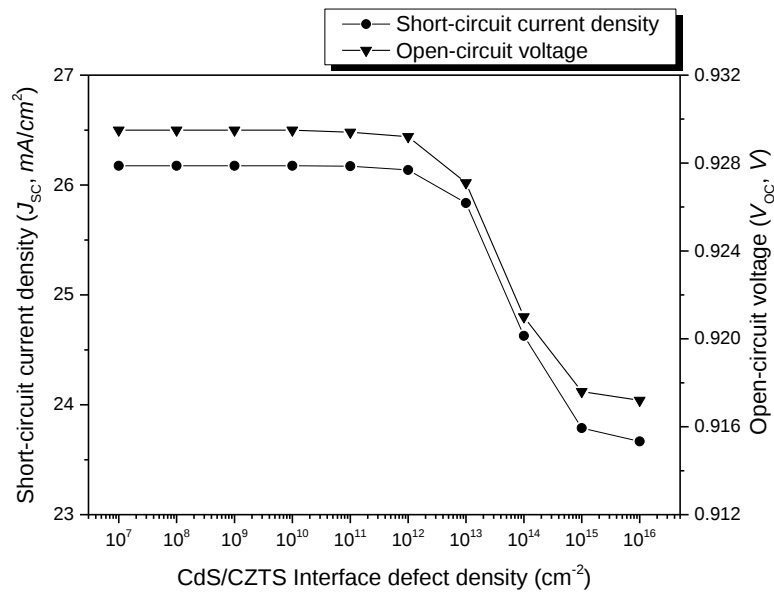


Figure 3.54. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de la densité des défauts d'interface CdS/CZTS.

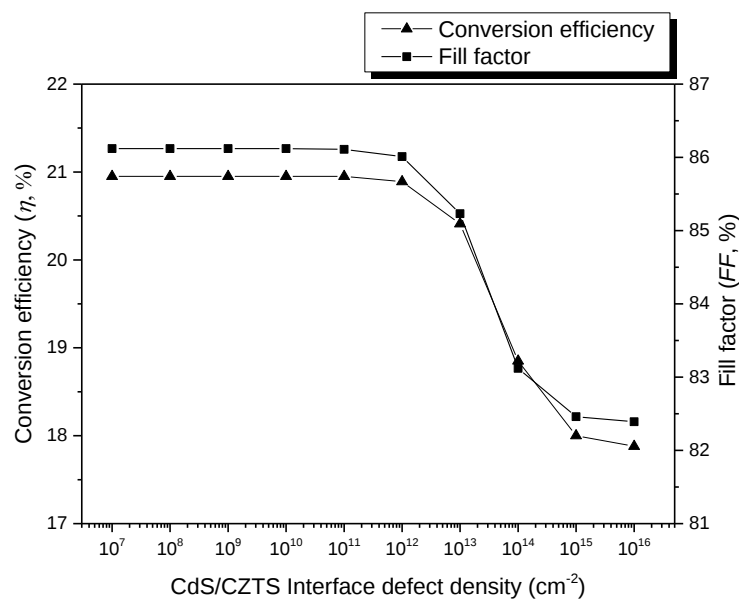


Figure 3.55. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la densité des défauts d'interface CdS/CZTS.

III.4.5. Les valeurs optimales

Concernant la cellule ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS, les valeurs optimales pour chaque couche sont:

- Couche absorbante CZTS : l'épaisseur est $2 \mu\text{m}$, concentration de dopage type P est $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et la densité des défauts donneurs égale à 10^{12} cm^{-3} .
- Couche tampon CdS : l'épaisseur est $0.02 \mu\text{m}$, concentration de dopage type N est $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et la densité des défauts accepteurs égale 10^{13} cm^{-3} .
- Couche fenêtre : l'épaisseur des deux couches i-ZnO et ZnO:Al est $0.02 \mu\text{m}$ chacune.
- Densité des défauts d'interface CdS/CZTS = 10^{11} cm^{-2} .

Ces valeurs optimales maintenues améliorent le rendement de conversion η qui atteint une valeur de 24.1 %.

III.4.6. Effet de l'énergie de la bande interdite de la couche absorbante CZTS

En utilisant les valeurs optimales déterminées auparavant pour notre cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS, nous avons étudié l'influence de l'énergie de la bande interdite (gap) de la couche absorbante CZTS sur les différents paramètres photovoltaïques (Figures 3.56 et 3.57).

On peut noter que le rendement de conversion η est améliorée lorsque l'énergie de la bande interdite CZTS est augmentée de 1.2 à 1.4 eV. Au-delà d'une valeur d'énergie de bande interdite de 1,4 eV, η diminue. La valeur optimale de l'énergie de bande interdite CZTS résultant est donc de 1.4 eV en un rendement de conversion plus élevée autour de 24.57 %.

Ce comportement est semblable à celui trouvé pour la cellule ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS

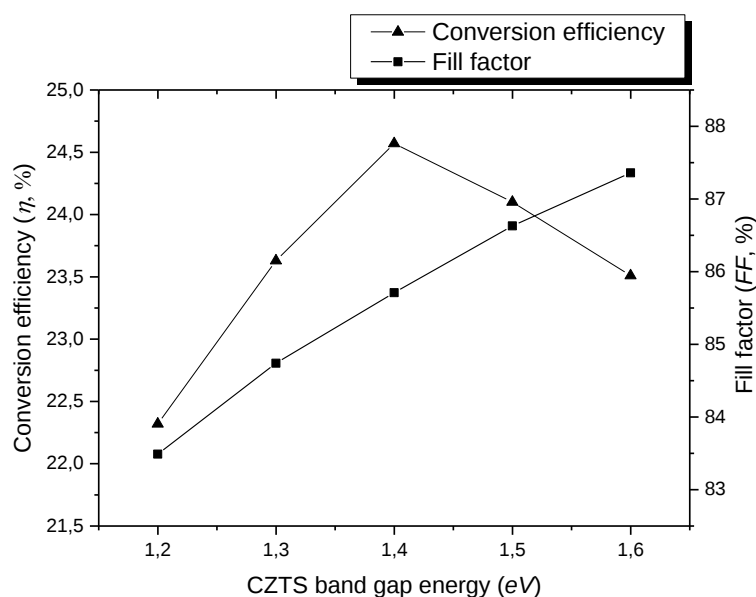


Figure 3.56. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de l'énergie de la bande interdite du CZTS.

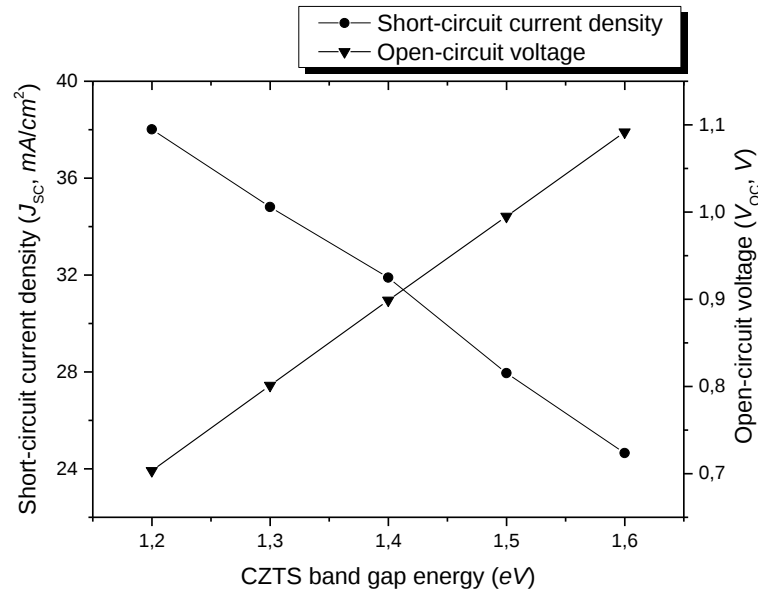


Figure 3.57. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{OC} en fonction de l'énergie de la bande interdite du CZTS.

III.4.7. Effet des résistances série et shunt

Dans ce paragraphe, les effets de la résistance série R_s et de la résistance shunt R_{sh} sur les paramètres photovoltaïques sont décrits.

III.4.7.1. Résistance série R_s

D'après les Figure 3.58 et 3.59, nous remarquons que l'augmentation de la résistance série provoque une diminution linéaire significative du facteur de forme et de rendement de conversion alors que la densité du courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert restent inchangées. Ce comportement est confirmé par la caractéristique J - V (Figure 3.60) qui montre une diminution de la pente lorsque la résistance série augmente tandis-que la densité du courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert sont constants. l'efficacité quantique ne montre aucune variation pour les différentes valeurs de la résistance série (Figure 3.61).

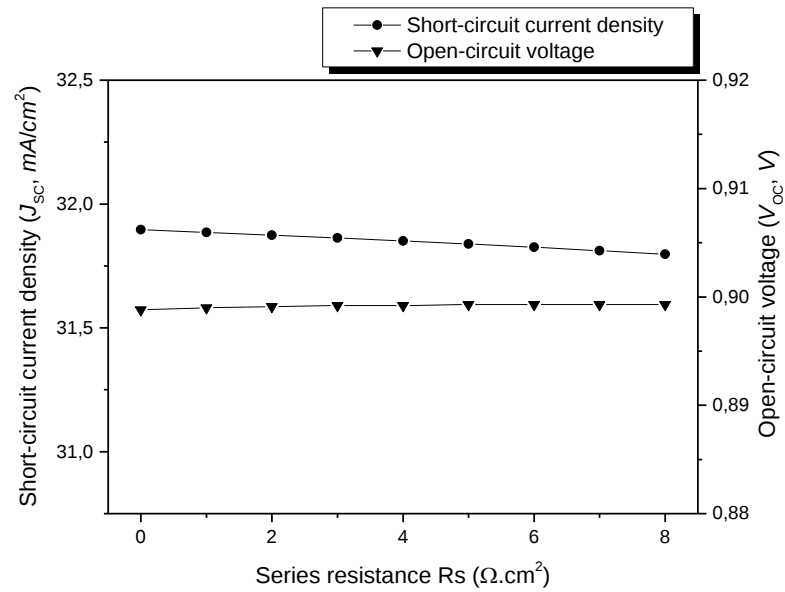


Figure 3.58. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la résistance série R_s .

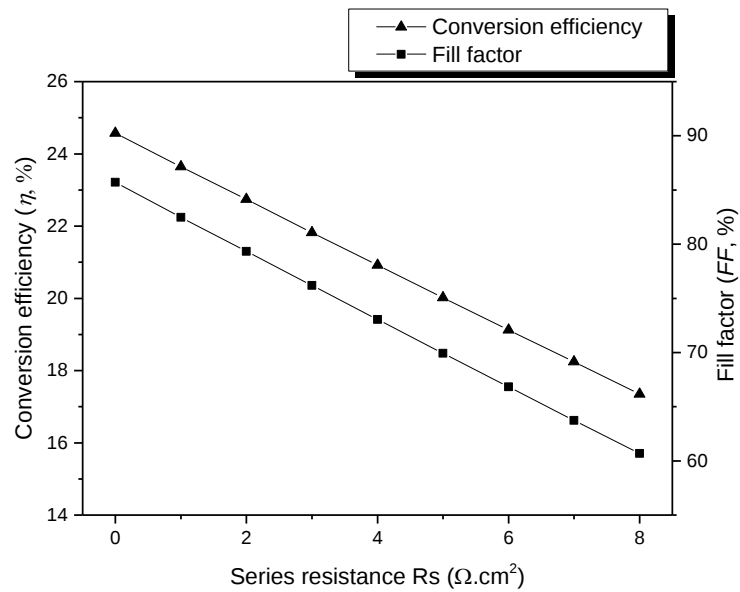


Figure 3.59. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la résistance série R_s .

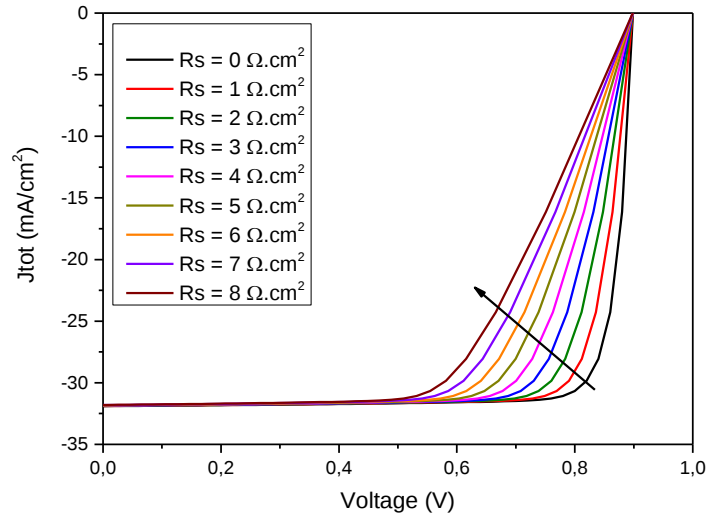


Figure 3.60. Caractéristique J - V pour différentes valeurs de la résistance série R_s .

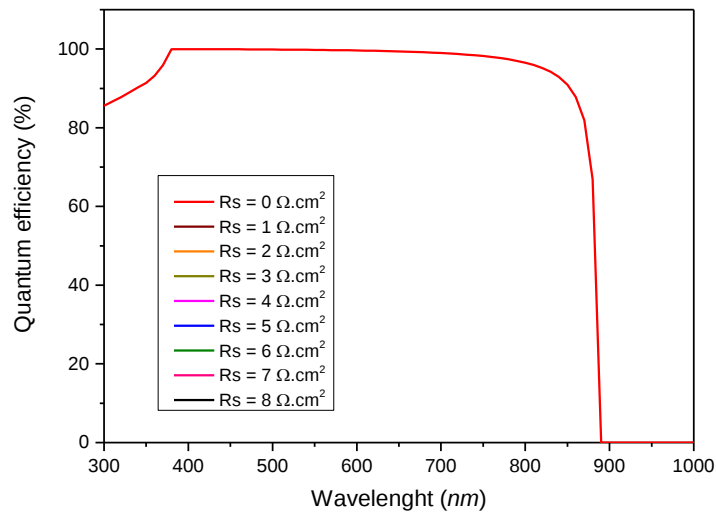


Figure 3.61. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes valeurs de la résistance série R_s .

III.4.7.2. Résistance shunt R_{sh}

L'effet de la résistance shunt sur les paramètres photovoltaïques est illustré aux Figures 3.62 et 3.63. On constate que l'augmentation de la résistance shunt de 10^2 à $10^5 \Omega.cm^2$ entraîne une augmentation de V_{OC} , η et FF , ensuite et après la valeur de $10^5 \Omega.cm^2$ ces paramètres se stabilise, mais J_{SC} ne montre aucune modification. Le rendement η subit une augmentation de 18.17 % à 24.57 % lorsque la valeur de la résistance shunt est augmentée de 10^2 à $10^5 \Omega.cm^2$.

Concernant la caractéristique J - V de la cellule et selon la Figure 3.64, au début elle augmente nettement avec l'augmentation de la résistance shunt puis se stabilise en une seule courbe, c'est-à-dire que les courbes coïncident entre elles, V_{OC} augmente puis devient constante et J_{SC} reste inchangée. Tandis-que l'efficacité quantique QE et d'après la Figure 3.65, elle n'est pas influencée par la résistance shunt R_{sh} . Des résultats similaires ont été obtenus pour la cellule ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS.

Ainsi, les valeurs optimales retenues de R_S et R_{Sh} sont respectivement 1 et $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, en combinant les deux nous obtenons un rendement autour de 23.64 %.

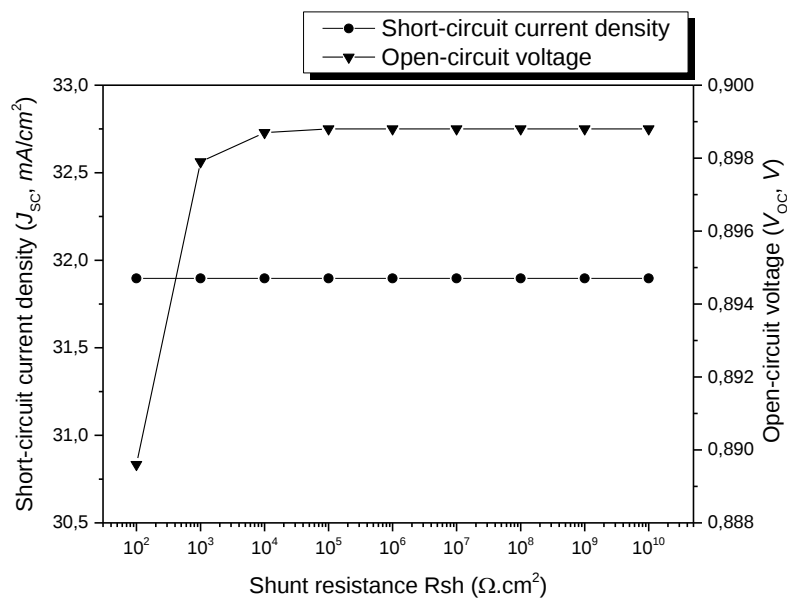


Figure 3.62. Densité du courant de court-circuit J_{SC} et tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la résistance shunt R_{Sh} .

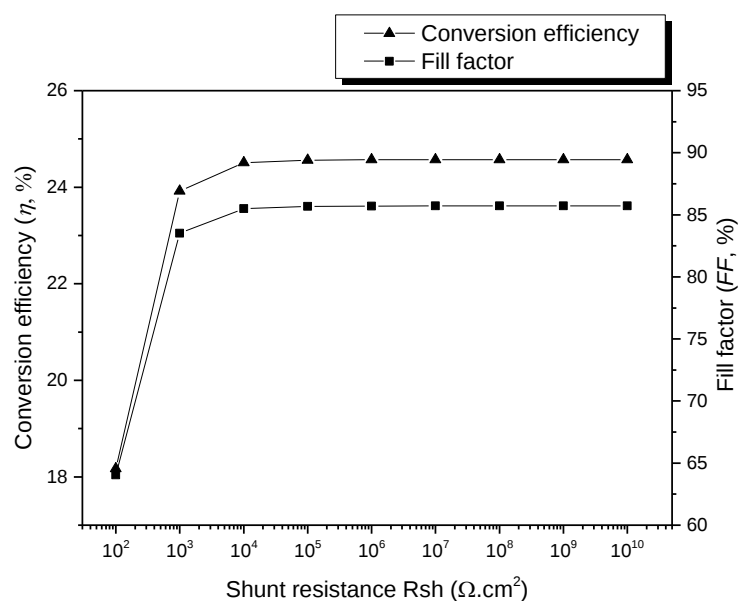


Figure 3.63. Rendement de conversion η et facteur de forme FF en fonction de la résistance shunt R_{Sh} .

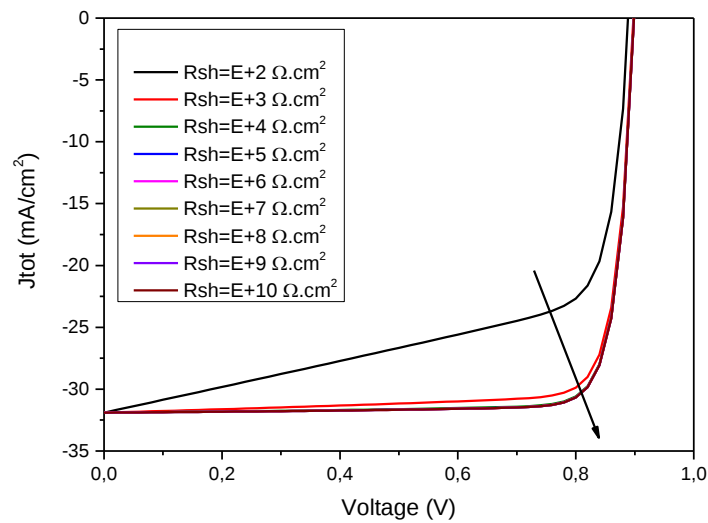


Figure 3.64. Caractéristique J - V pour différentes valeurs de la résistance shunt R_{Sh} .

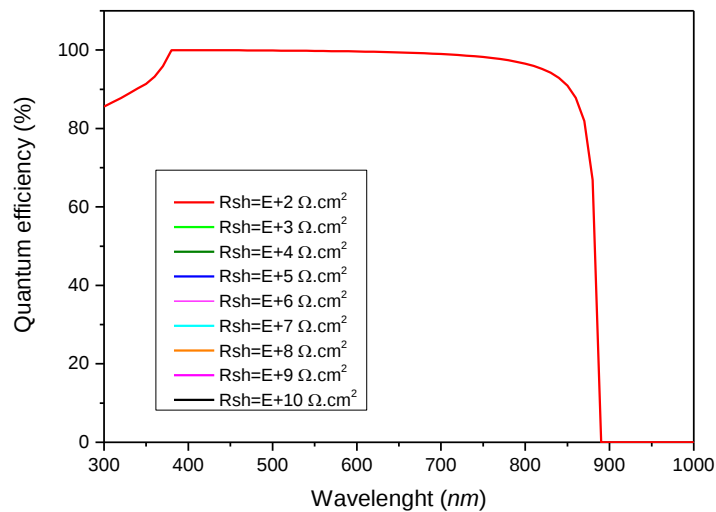


Figure 3.65. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour différentes valeurs de la résistance shunt R_{Sh} .

En tenant compte des valeurs optimales de l'épaisseur, concentration de dopage, densité des défauts, densité des défauts d'interface, énergie de gap et les résistances de notre cellule solaire en couches mince ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Paramètres photovoltaïques de la cellule solaire ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS.

Paramètres	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
	0.90	31.88	82.46	23.64

III.5. Comparaison entre les deux cellules ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS

Dans cette partie, les performances des deux cellules solaires CZTS sont évaluées à l'aide des paramètres optimaux cités précédemment. Les résultats obtenus montrent que la cellule ZnMgO/CZTS atteint un rendement 22.08 % proche de celui de la cellule CdS/CZTS, comme montré dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Paramètres photovoltaïques des deux cellules solaires ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS.

Paramètres	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ZnMgO/CZTS	0,84	32,41	81.45	22.08
CdS/CZTS	0.90	31.88	82.46	23.64

La Figure 3.66 représente la caractéristique J - V de deux cellules solaires CZTS avec des couches tampon ZnMgO et CdS. On remarque que la densité du courant de court-circuit J_{SC} de la cellule ZnMgO est contiguë à celle de la cellule CdS parce que l'absorption de la lumière pour les courtes longueurs d'ondes par le matériau CdS est supérieure à celle du matériau ZnMgO. Par contre la tension en circuit ouvert V_{OC} de la cellule ZnMgO est inférieure à celle de la cellule CdS (Tableau 3.4).

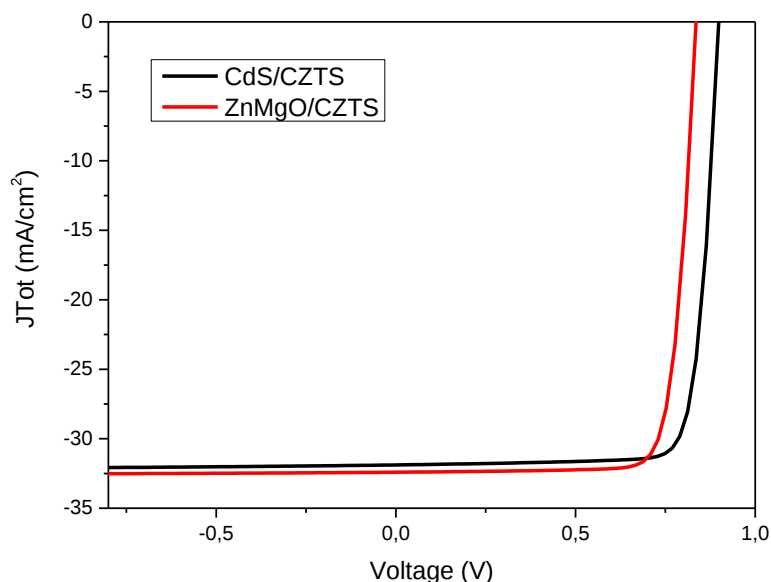


Figure 3.66. Caractéristique J - V pour les deux cellules ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS.

L'efficacité quantique QE en fonction de la longueur d'onde pour les deux cellules solaires en CZTS sont illustrées par la Figure 3.67. Les résultats obtenus indiquent des performances élevées obtenues pour la cellule solaire en ZnMgO/CZTS dans la région importante de la cellule solaire ceux créés par des grandes longueurs d'onde, par contre dans la région de courtes longueurs d'onde la cellule solaire CdS/CZTS montre de performances supérieures à celle de la cellule ZnMgO/CZTS.

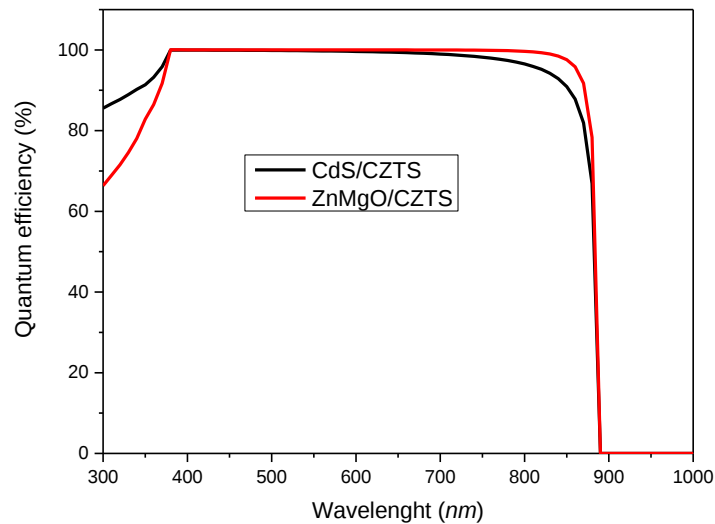


Figure 3.67. Efficacité quantique QE en fonction de longueur d'onde pour les deux cellules ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS.

Enfin, la comparaison entre les deux cellules solaires en CdS et en ZnMgO indique que la cellule solaire en ZnMgO a de bonne performance par rapport à celle en CdS. Le matériau ZnMgO présente une bonne aptitude pour remplacer le CdS toxique.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié, moyennant le simulateur SCAPS-1D, l'impact de différents paramètres photovoltaïques de chaque couche de nos cellules solaires ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS et ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS sur les paramètres photovoltaïques dans le but de concevoir une structure optimale qui donne la meilleure performance en particulier le rendement de conversion. Nous avons également comparé les résultats de la simulation de la cellule ZnMgO avec ceux de la cellule CdS, Les principaux résultats obtenus sont présentés dans la conclusion générale

RÉFÉRENCES

- [1] M. Burgelman, SCAPS user manual, vol. 10. Elis-University of Gent, (2007).
- [2] A. Sylla, S. Touré, J-P. Vilcot, Numerical Modeling and Simulation of CIGS-Based Solar Cells with ZnS Buffer Layer. *Open Journal of Modelling and Simulation*, 5, 218-231 (2017).
- [3] J. Pettersson, Modelling Band Gap Gradients and Cd-free Buffer Layers in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells, Ph.D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, 2012.
- [4] H. Heriche, Z. Rouabah, N. Bouarissa, High-efficiency CIGS solar cells with optimization of layers thickness and doping. *Optik*. 127, 11751 (2016)
- [5] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Naas, F. Daoudi, N. Messikine, Characteristics and optimization of ZnO/CdS/CZTS photovoltaic solar cell. *Appl. Phys. A* 124, 199 (2018).
- [6] M. Djinkwi Wanda, S. Oudraogo, F. Tchoffo, F. Zougmor, J.M.B. Ndjaka, Numerical Investigations and Analysis of Cu₂ZnSnS₄ Based Solar Cells by SCAPS-1D. *International Journal of Photoenergy*, 19 (2016).
- [7] M. Atowar Rahman. Performance analysis of WSe₂-based bifacial solar cells with different electron transport and hole transport materials by SCAPS-1D. *Heliyon* 8 e09800 (2022).
- [8] J. Pettersson, C. Platzer-Björkman, U. Zimmermann, M. Edoff, Baseline model of graded absorber Cu(In,Ga)Se₂ solar cells applied to cells with Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers, *Thin Solid Films*. 519 7476–7480 (2011).
- [9] J. Pettersson, M. Edoff, C. Platzer-Björkman, Electrical modeling of u(In,Ga)Se₂ cells with ALD- Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers, *Journal of Applied Physics*. 111 014509 (2012).
- [10] K.V. Gunavathy, V. Parthibaraj, C. Rangasami, K. Tamilarasan, *South Asian J. Eng. Technol.* 2(16), 88 (2016).
- [11] A. Crovetto, M. Palsgaard, T. Gunst, T. Markussen, K. Stokbro, M. Brandbyge, O. Hansen, Interface band gap narrowing behind open-circuit voltage losses in Cu₂ZnSnS₄ solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 110, 083903 (2017).

- [12] W-J. Chen, W-L. Liu, S-H. Hsieh, Y-G. Hsu, Synthesis of ZnO:Al transparent conductive thin films using Sol-gel method. *Procedia Eng.* 36, 5461 (2012).
- [13] Aurlien Duchatelet Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium. Thèse de doctorat, Université LILLE 1, 2012.
- [14] A. Gueddim, N. Bouarissa, Theoretical investigation of the conduction and valence band offsets of GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{1-y}N_y heterointerfaces. *Appl. Surf. Sci.* 253 (17), 7336–7341 (2007).
- [15] C.-S. Lee, S. Kim, E.A. Al-Ammar, H. Kwon, B.T. Ahn, Effects of Zn Diffusion from (Zn,Mg)O Buffer to CIGS Film on the Performance of Cd-Free Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 3 Q99–Q103 (2014).
- [16] A. Bahfir, M. Boumaour, M. Kechouane, Prospects of potential ZnMgO front layer in CZTS solar cells, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 169 196–202 (2018).
- [17] C. Lee, S. Kim, Y.M. Shin, B.G. Park, B.T. Ahn, H.S. Kwon, Performance improvement in Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by modifying the electronic structure of the ZnMgO buffer layer. *RSC Adv.* 69, 36784–36790 (2014).
- [18] K. Zhang, Z. Su, L. Zhao, C. Yan, F. Liu, H. Cui, X. Hao, Y. Liu, Improving the conversion efficiency of Cu₂ZnSnS₄ solar cell by low pressure sulfurization, *Appl. Phys. Lett.* 104, 141101 (2014).
- [19] P. Lin, L. Lin, J. Yu, S. Cheng, P. Lu and Q. Zheng. Numerical Simulation of Cu₂ZnSnS₄ Based Solar Cells with In₂S₃ Buffer Layers by SCAPS-1D. *Journal of Applied Science and Engineering*, Vol. 17, No. 4, pp. 383-390 (2014)
- [20] H. Ullah, B. Marí, L M. Sánchez Ruiz. Effect of defects on the performance of some photovoltaic solar cells: an introduction to research methods to engineering students. 44th SEFI Conference, Tampere, Finland, 12-15 (2016).
- [21] N. Touafek, and R. Mahamdi, Excess defects at the CdS/CIGS interface solar cells, *Chalcogenide Letters*. 11.11: 589-596 (2014).
- [22] B. Eguer, *Energie solaire photovoltaïque. Volume1 : physique et technologie de la conversion photovoltaïque*, 1^{ère} édition, ELLIPES, Paris, 1993.
- [23] H. Heriche, Z. Rouabah, N. Bouarissa, New ultra-thin CIGS structure solar cells using SCAPS simulation program. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9524-9532 (2017).

- [24] A. Chadel, B. Benyoucef, M. Chadel. A comparative study of CIGS solar cells based on Zn(O,S) buffer layers and CIGS solar cells based on CdS buffer layers, Optoelectron. Adv. Mat. 5(9): 653-656 (2015).
- [25] 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).

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, pour obtenir des meilleures performances de la cellule solaire à base de CZTS et l'utilisation du matériau ZnMgO comme remplacement potentiel du composé CdS toxique pour la couche tampon, des simulations numériques ont été effectuées à l'aide du simulateur SCAPS-1D en utilisant deux couches tampons différentes CdS et ZnMgO dans les structures des cellules solaires ZnO:Al/i-ZnO//ZnMgO/CZTS et ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS.

Les paramètres photovoltaïques : la caractéristique $J-V$, l'efficacité quantique QE , la densité du courant de court-circuit J_{SC} , la tension de circuit ouvert V_{OC} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η , ont été observés en faisant dans une première étape varier l'épaisseur des couches, la concentration de dopage, la densité des défauts et la densité des défauts d'interface, afin de déterminer les valeurs optimales correspondant au meilleur rendement de conversion. Les résultats obtenus sont : les épaisseurs 0.02, 0.02, 0.02, 0.02 et 2 μm pour ZnO:Al, i-ZnO, ZnMgO, CdS et CZTS, respectivement. Concentration de dopage type N : 5.10^{17} et 10^{16} cm^{-3} pour ZnMgO et CdS et type P : 10^{15} et 10^{16} cm^{-3} pour CZTS 1^{ère} et 2^{ème} cellule respectivement. Densité des défauts : accepteurs 10^{11} et 10^{13} cm^{-3} pour ZnMgO et CdS, et donneurs 10^{11} et 10^{12} cm^{-3} pour CZTS 1^{ère} et 2^{ème} cellule respectivement. Densité des défauts d'interface 10^{11} cm^{-2} pour ZnMgO/CZTS et 10^{11} cm^{-2} pour CdS/CZTS. Les rendements ainsi obtenus sont : 22.8 % pour la cellule ZnMgO/CZTS et 24.1 % à celle CdS/CZTS.

Dans une deuxième étape et en tenant compte des valeurs optimales rapportées précédemment, on a abordé l'influence de l'énergie de bande interdite CZTS sur les caractéristiques photovoltaïques. Les résultats ont indiqué que le meilleur rendement de nos cellules solaires étudiées est 23.05 % pour ZnMgO/CZTS et 24,57 % pour CdS/CZTS correspond à une énergie de bande interdite E_g au voisinage de 1.4 eV.

Ensuite on a étudié l'effet des résistances série R_s et shunt R_{sh} sur les caractéristiques de nos cellules. Les rendements de conversion obtenus sont de 22.08 %, pour la première cellule ZnMgO/CZTS et 23.64 % pour la deuxième cellule CdS/CZTS pour des valeurs limites de R_s et R_{sh} respectivement de 1 et $10^5 \Omega.cm^2$.

Enfin, on a comparé les résultats obtenus des paramètres photovoltaïques des deux cellules qui indiquent des valeurs proches notamment en ce qui concerne le rendement de conversion η qui correspond à 22.08 % pour la cellule ZnMgO/CZTS et 23.64 % pour la cellule CdS/CZTS. La caractéristique J - V est semblable pour les deux cellules, où J_{SC} de la cellule ZnMgO est contiguë à celle de la cellule CdS. Par contre V_{OC} de la cellule ZnMgO est inférieure à celle de la cellule CdS, tandis-que l'efficacité quantique QE indique des performances élevées dans la région des grandes longueurs d'onde pour la cellule ZnMgO/CZTS, et dans la région des courtes longueurs d'onde pour la cellule CdS/CZTS. Donc, on peut identifier le ZnMgO comme un très bon matériau, non toxique et disponible pour remplacer le CdS.

Les informations obtenues à l'issue de ce travail pourraient servir de bon guide pour la fabrication des cellules solaires CZTS à haut rendement et l'utilisation du système étudié dans les applications photovoltaïques.

ANNEXE

Annexe

Modèle mathématique de SCAPS-1D

SCAPS-1D « Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension » est un logiciel de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé à l'Université de Gent en Belgique par Marc Burgelman et al. Il est principalement utilisé pour modéliser les cellules solaires à couches minces à base de CdTe, CIS et CIGS. Cependant, plusieurs versions ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour des cellules solaires cristallines (Si et GaAs) et des cellules amorphes (a-Si et de Si micro-morphe).

Il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre de couches jusqu'à sept couches intermédiaires ainsi que les contacts avant et arrière, avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des niveaux donneurs ou accepteurs donnés, dans le volume et aux interfaces pour un spectre de lumière arbitraire. La majorité des paramètres peuvent être introduits avec variations graduées (en dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule). Par exemple, χ , ε , N_C , N_V , V_{thn} , V_{thp} , μ_n , μ_p , N_A , N_D , tous les pièges (défauts) N_t plus l'effet tunnel (Tunneling) inter-bandes (dans la bande de conduction ou dans la bande de valence).

1- Équations de base

SCAPS-1D résout les équations unidimensionnelles des semi-conducteurs les suivantes :

a. Équations de densité de courant

La conduction du courant se compose principalement de deux composantes, à savoir la composante de dérive, qui est causée par le champ électrique et la composante de diffusion, qui est causée par le gradient de concentration de porteur. Celles-ci sont également appelées équations constitutives. [1]

Les équations sont les suivantes :

$$J_n = q\mu_n n E + qD_n \frac{dn}{dx} = q\mu_n \left(n E + qD_n \frac{dn}{dx} \right) = \mu_n n \frac{dE_{Fn}}{dx} \quad (A.1)$$

$$J_p = q\mu_p p E + qD_p \frac{dp}{dx} = q\mu_p \left(p E + qD_p \frac{dp}{dx} \right) = \mu_p p \frac{dE_{Fp}}{dx} \quad (A.2)$$

où E champ électrique.

μ_n , μ_p Mobilité de l'électron et du trou respectivement.

J_n, J_p Densité du courant d'électrons et de trous respectivement.

D_n, D_p Coefficient de diffusion pour les électrons et les trous respectivement.

E_{Fn}, E_{Fp} Niveau quasi-Fermi pour l'électron et le trou respectivement.

b. Équations de continuité

Dans les semi-conducteurs, il existe différents mécanismes de transport de porteurs. Les équations de continuité incluent les phénomènes dépendant du temps tels que la génération, la recombinaison et l'injection de bas niveau. L'effet de dérive, de diffusion, de génération thermique directe ou indirecte ou de recombinaison donne lieu à la variation de la concentration en porteurs par rapport au temps. Le changement net de concentration de porteurs est la différence entre la génération et la recombinaison, plus le courant net entrant et sortant de la région spécifiée. Les équations de continuité sont données par :

$$-\frac{dJ_n}{dx} - U_n + G = \frac{dn}{dt} \quad (A.3)$$

$$-\frac{dJ_p}{dx} - U_p + G = \frac{dp}{dt} \quad (A.4)$$

où G taux de génération.

U_n, U_p Taux net de recombinaison/génération.

c. Équation de Poisson

L'équation de Poisson donne le point de départ dans l'obtention de la solution qualitative pour les variables électrostatiques dans un semi-conducteur. Il est donné par :

$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon_0 \epsilon \frac{d\psi}{dx} \right) = -q (p - n + N_D - N_A) \quad (A.5)$$

où $\rho = q(p - n + N_D - N_A)$ (densité de charge), considérant les dopants entièrement ionisés.

N_D, N_A Concentration d'impuretés des donneurs et d'accepteurs respectivement

Avec les conditions aux limites appropriées aux interfaces et aux contacts, qui se traduit par un système d'équations différentielles couplées dans (ψ, n, p) ou (ψ, E_{Fn}, E_{Fp}) . L'état stable et la solution de petit signal de ce système sont calculés numériquement par SCAPS-1D.

Au début, la solution *DC* est calculée par l'algorithme *DC*. Ensuite, l'algorithme *AC* calcule l'admission complexe à partir de la solution *DC*.

2- L'analyse DC

Le domaine de simulation est partitionné en nombre de sous-domaines. Les équations différentielles sont remplacées par des équations algébriques, dans chaque sous-domaine. Les fonctions inconnues sont des concentrations potentielles et porteuses. Ils sont remplacés par

leurs valeurs dans les nœuds. Ensuite, ces équations algébriques non linéaires sont résolues itérativement [2].

La méthode de discrétisation classique à trois points est utilisée dans cette analyse. En supposant que le champ électrique est constant dans chaque sous-domaine, l'équation discrète de Poisson est obtenue. La discrétisation des équations de continuité est obtenue en utilisant un schéma de différence finie ajusté exponentiellement.

Pour la solution *DC* du problème, le potentiel électrostatique normalisé qV/KT et les fonctions suivantes des énergies quasi-fermi sont utilisées comme ensemble de variables :

$$u = \exp\left(\frac{E_{Fn}}{kT}\right) - \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (\text{A.6})$$

$$v = \exp\left(\frac{E_{Fp}}{kT}\right) - 1 \quad (\text{A.7})$$

où, V est le biais appliqué.

E_{Fn} et E_{Fp} sont les énergies quasi-fermi des électrons et des trous respectivement.

Ici, le potentiel électrostatique est référencé à sa valeur au contact de l'absorbeur et l'énergie quasi-Fermi est référencée à l'énergie de Fermi d'équilibre E_F . Les équations de continuité discrètes sont linéaires en u et v , si les termes de recombinaison sont ignorés. Tous les coefficients sont mis à l'échelle pour les rendre sans dimension et afin d'obtenir les valeurs numériques mieux conditionnées des matrices de coefficients.

Un système non linéaire de $3N$ équations avec $3N$ variables est obtenu avec N nœuds :

$$F_{\psi}^{dc}(\vec{\psi}, \vec{u}, \vec{v}) = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$F_u^{dc}(\vec{\psi}, \vec{u}, \vec{v}) = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$F_v^{dc}(\vec{\psi}, \vec{u}, \vec{v}) = 0 \quad (\text{A.10})$$

où, F_{ψ}^{dc} désigne la fonction vectorielle N -dimensionnelle à composantes, l'équation de Poisson discrète à N nœuds et arguments, les variables $(\vec{\psi}_i, \vec{u}_i, \vec{v}_i)$, avec $i = 1, 2 \dots N$.

Le système total de $3N$ équations est séparé en trois sous-systèmes de N équations avec N variables. Ces sous-systèmes sont résolus par la méthode de Newton Raphson.

Le vecteur de correction est résolu en trois étapes. L'équation de Poisson est résolue pour le potentiel électrostatique et les valeurs de u et v sont prises de l'étape précédente afin de calculer les coefficients. De même, les équations de continuité sont utilisées pour le calcul de u et v . Ici, la première estimation du potentiel pour le calcul au biais appliqué (ΔV) est donnée

par : $\psi - \left(\frac{x_i}{L}\right) \Delta V$

où $i=1, 2, \dots, N$

L est la longueur du dispositif.

x_i est la distance entre le nœud I et le contact arrière.

ψ_i est le potentiel d'équilibre.

3- Analyse AC

Les équations du semi-conducteur dépendant du temps sont discrétisées et en considérant les variables (ψ, n, p) , les équations sont données par : [2]

$$F_{\psi}(\vec{\psi}, \vec{n}, \vec{p})=0 \quad (\text{A.11})$$

$$F_{ni}(\vec{\psi}, \vec{n}, \vec{p})=-\frac{dn_i}{dt} \quad (\text{A.12})$$

$$F_{pi}(\vec{\psi}, \vec{n}, \vec{p})=-\frac{dp_i}{dt} \quad (\text{A.13})$$

L'équation dans le domaine fréquentiel est obtenue en linéarisant les équations (A.11), (A.12) et (A.13) autour de la solution DC . Les dérivées par rapport au temps sont remplacées par $j\omega$ où ω est la fréquence angulaire de l'excitation alternative. Avec la solution DC , $F_{ni}(\vec{\psi}_0, \vec{n}_0, \vec{p}_0)=0$

Le développement de Taylor au premier ordre des équations de continuité discrètes pour les électrons au nœud i est donné par :

$$\sum_{k=1}^N \frac{dF_{ni}}{d\psi_k} \tilde{\psi}_k + \frac{dF_{ni}}{dn_k} \tilde{n}_k + \frac{dF_{ni}}{dp_k} \tilde{p}_k = -j\omega \tilde{n}_i \quad (\text{A.14})$$

où $(\tilde{\psi}_v, \tilde{n}_v, \tilde{p}_v)$ sont les petites amplitudes de signal du potentiel, les concentrations de porteurs au nœud i . Après linéarisation de l'équation de Poisson et des équations de continuité, un système linéaire d'équations $3N$ avec $3N$ variables est obtenu. Donc, la solution est obtenue en trouvant la décomposition inférieure-supérieure de la matrice $N \times N$ avec des matrices 3×3 comme éléments.

Pour le nœud i , la matrice A_{ik} (3×3) est donnée par :

$$A_{i,k} = \begin{pmatrix} \frac{dF_{\psi i}}{d\psi_k} + j\omega \delta_{ik} & \frac{dF_{\psi i}}{dn_k} & \frac{dF_{\psi i}}{dp_k} \\ \frac{dF_{ni}}{d\psi_k} & \frac{dF_{ni}}{dn_k} + j\omega \delta_{ik} & \frac{dF_{ni}}{dp_k} \\ \frac{dF_{pi}}{d\psi_k} & \frac{dF_{pi}}{dn_k} & \frac{dF_{pi}}{dp_k} + j\omega \delta_{ik} \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

$$\tilde{w}_l = \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_l \\ \tilde{n}_l \\ \tilde{p}_l \end{pmatrix} \quad (\text{A.16})$$

$$\tilde{z}_N = \begin{pmatrix} -\tilde{V} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.17})$$

$\tilde{z}_l = 0$ pour $i < N$ et $\tilde{V}$ est la petite amplitude de signal du biais appliqué. Le système AC devient donc :

$$A\tilde{w} = \tilde{z} \quad (\text{A.18})$$

Afin d'éviter le problème numérique, l'équation (A.18) est mise à l'échelle en utilisant la matrice de mise à l'échelle S ($n \times n$). Les éléments de la matrice d'échelle sont donnés par :

$$S_{i,k} = \delta_{ik} A_{i,i}^{-1} \quad (\text{A.19})$$

La petite amplitude du signal $\tilde{J}$ est calculée après avoir obtenu la solution pour les concentrations potentielles et porteuses. Ainsi, la capacité et la conductance peuvent être calculées en utilisant l'équation suivante :

$$G(\omega) = \text{Re} \left(\frac{\tilde{J}}{\tilde{V}} \right) \quad (\text{A.20})$$

$$C(\omega) = \frac{1}{\omega} \text{Im} \left(\frac{\tilde{J}}{\tilde{V}} \right) \quad (\text{A.21})$$

Références

- [1] S.M. Sze, Kwok K. Ng, "Physics of semiconductor devices". 3rd Ed. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, (2007).
- [2] M. Burgelman, S. Gillis, A. Niemegeers, "A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cell: SCAPS-1D", Proceedings of the 2nd world conference on photovoltaic solar energy conversion, JRC, European Commission, Juli, 672-675 (1998).

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié numériquement deux cellules solaires minces (voire ultraminces) à base du ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS. Nous nous sommes particulièrement concentrés sur le remplacement de la couche tampon classique au CdS par le matériau ZnMgO non toxique et abondant, en vue d'obtenir de meilleures performances.

L'influence de l'épaisseur, de la concentration de dopage et de la densité des défauts de différentes couches des deux cellules solaires ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS et ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS ainsi que de la densité des défauts d'interface ZnMgO/CZTS et CdS/CZTS sur les paramètres photovoltaïques des cellules étudiées a été examinée. En maintenant les valeurs optimales des différents paramètres physiques et géométriques conduisant au meilleur rendement, nous avons ensuite étudié l'influence de l'énergie du gap E_g de la couche absorbante CZTS et les résistances R_s et R_{sh} sur les différents paramètres photovoltaïques. Le rendement optimal correspondant à $E_g \cong 1.4$ eV est de 22.08 %, pour la cellule ZnMgO/CZTS et 23.64 % pour la cellule CdS/CZTS.

Finalement, une étude comparative entre nos deux cellules a été réalisée. Les résultats ont montré une grande similarité de la caractéristique $J-V$ et l'efficacité quantique QE . L'on note toutefois, de meilleures performances de la cellule en ZnMgO/CZTS dans la région des grandes longueurs d'onde région importante de la cellule solaire. Ainsi, l'on peut affirmer que le ZnMgO serait un très bon candidat pour le remplacement du CdS considéré jusqu'à présent comme le matériau le plus approprié.

Mots clés : CZTS; ZnMgO; CdS; Paramètres photovoltaïques; Paramètres physiques.

ABSTRACT

In this work, we have numerically studied two thin solar cells (even ultrathin) based on ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS. We particularly focused on replacing the classic buffer layer at the CdS with the non-toxic and abundant ZnMgO material, in view of getting better performance.

The influence of thickness, doping concentration and defect density of different layers of the two solar cells ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS and ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS, as well as the interface defects density of ZnMgO/CZTS and CdS/CZTS, on the photovoltaic parameters of the cells studied was examined. Maintaining the optimal values of the different physical and geometrical parameters leading to the best efficiency, then we studied the influence of the gap energy E_g of the CZTS absorber layer and the R_s and R_{sh} resistances on the different photovoltaic parameters. The optimal efficiency corresponding to $E_g \cong 1.4$ eV is 22.08 %, for the ZnMgO/CZTS cell and 23.64 % for the CdS/CZTS cell.

Finally, a comparative study between our two cells was realized. The results have shown a large similarity of J - V characteristic and QE quantum efficiency. However, we note, the better performance of the ZnMgO/CZTS cell in the long wavelength region, the important region of the solar cell. Thus, it can be affirmed that ZnMgO would be a very good candidate to replace CdS considered until now as the most suitable material.

Keywords: CZTS; ZnMgO; CdS; Photovoltaic parameters; Physical Parameters.

ملخص

في هذا العمل، درسنا رقمياً خليتين شمسيّتين رقيقّتين (حتى رقيقة جداً) تستند على (ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS). ركزنا بشكل خاص على استبدال الطبقة العازلة الكلاسيكية CdS بالطبقة ZnMgO غير السامة والوافرة، من أجل الحصول على أداء أفضل. تأثير السمك وتركيز التطعيم وكثافة العيوب لمختلف الطبقات للخليتين الشمسيّتين (ZnO:Al/i-ZnO/ZnMgO/CZTS) و (ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS) بالإضافة إلى كثافة عيوب السطح البيني (ZnMgO/CZTS) و (CdS/CZTS) على المعايير الكهروضوئية المدروسة تم فحصها. بالحفاظ على القيم المثلى للمعايير الفيزيائية والهندسية المختلفة التي تؤدي إلى كفاءة أعلى، ثم قمنا بدراسة تأثير طاقة العصابة الممنوعة E_g للطبقة الماصة CZTS والمقاومتين R_s و R_{sh} على مختلف المعايير الكهروضوئية. كفاءة التحويل الأمثل المقابل لـ $E_g \cong 1.4 \text{ eV}$ هي 22.08 % للخلية (ZnMgO/CZTS) و 23.64 % للخلية (CdS/CZTS). أخيراً، تم إجراء دراسة مقارنة بين خليتين. أظهرت النتائج تشابهاً كبيراً للخاصية $J-V$ وكفاءة الكم QE ، مع ذلك، نلاحظ، أداء أفضل للخلية (ZnMgO/CZTS) في منطقة الطول الموجي الطويل، المنطقة الهامة للخلية الشمسية. وبالتالي، يمكن التأكيد بأن ZnMgO سيكون مرشحاً جيداً جداً لاستبدال CdS الذي يعتبر حتى الآن أكثر المواد ملائمة.

الكلمات المفتاحية: CZTS؛ ZnMgO؛ CdS؛ المعايير الكهروضوئية؛ المعايير الفيزيائية.

