



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



## Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE: DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT : D'ELECTRONIQUE

### MEMOIRE DE MASTER

Réalisé par : Hamdi Yacin Mebarek

DOMAINE : Technologie

FILIERE : Electronique

OPTION : Instrumentation

### Thème

**Etude et optimisation des absorbeurs  
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  en couche mince pour des  
applications photovoltaïques**

#### Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr : A. BELAKHDAR	MCB	Président
Mm : W. CHATAA	MCB	Examineur
Mr : A. MOUHOUB	MCB	Encadreur
Mr : M Berrahal	MCB	Co-Encadreur

Promotion : 2020/2021

# *Remerciements*

*Je présente tous mes respects, mes profondes gratitude, mes profondes reconnaissances et mes sincère remerciement à mon encadreur **Dr. Mouhoub Abdelhafid** Maitre de conférences à l'université de Laghouat qui ma aider à traverser tous les obstacles que j'ai rencontré, qui ma soutenues et ma conseillé a terminé se travail, toujours-il été mon encadreur, mon ami, mon grand frère.*

*Je le remercie infiniment.*

*Je remercie tous mes professeurs et tous les membres de jury pour l'honneur qu'ils mon fait pour accepter d'évaluer mon travail.*

*Je remercie tous ceux qu'ils mon aider a terminé ce travail.*

# *Dédicaces*

*Je dédier le présent mémoire:*

*A ceux qui sont toujours à mes côtés qui mon donner tous le courage qui mon fait confiance et mon pousser à atteindre mon but*

*« Mes parent » que dieu les protège*

*A mes sœurs chaqu'une avec son nom, mon grand frère pour leur encouragement.*

*A tous mes amis.*

*A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin et que mon stylo a oublié mais jamais mon cœur.*

# SOMMAIRE

Liste des abréviations et des symboles	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	III
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : Généralités sur les cellules solaires photovoltaïques</b>	
I.1. Introduction .....	3
I.2 L'énergie solaire.....	3
I.2.1 La masse d'air .....	3
I.2.2 Rayonnement solaire.....	4
I.3 Cellule solaire photovoltaïque .....	6
I.3.1 L'effet photovoltaïque .....	7
I.3.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire PV .....	7
I.3.3 Cellule solaire idéale.....	10
I.3.4 Cellule solaire réelle .....	11
I.3.5 Différentes caractéristiques d'une cellule solaire .....	12
a) Courant de court circuit $I_{cc}$ .....	12
b) Tension de circuit ouvert $V_{co}$ .....	12
c) Réponse spectrale, SR ( $\lambda$ ) .....	12
d) Puissance maximale $P_m$ .....	12
e) Facteur de forme FF .....	13
f) Rendement de conversion $\eta$ .....	13
I.4 Les différentes technologies des cellules photovoltaïques .....	13
I.4.1 Première génération : Silicium cristallin (mono et poly).....	14
a) Silicium monocristallin .....	14
b) Silicium poly cristallin .....	15
I.4.2 Deuxième génération : CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin.....	15
a) La filière CdTe / CdS.....	16
b) La filière Cu(In)Se <sub>2</sub> /Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> .....	16
c) La filière CZTS.....	17

I.4.3 Troisième génération Technologies photo-électro-chimiques (Dye Sensitised Cell et Organic PV).....	18
I.5 Conclusion.....	18

## ***CHAPITRE II : Propriétés des matériaux CZTSSe***

II.1 Introduction .....	19
II.2 Les cellules solaire à base de CZTS .....	19
II.3 Structure cristalline des composés I <sub>2</sub> -II-IV-VI <sub>4</sub> .....	20
II.3.1 : Paramètres de la maille.....	23
II.3.2 Diagramme de phases .....	24
II.4 Propriétés électriques .....	25
II.5 Propriétés optiques .....	27
II.5.1 Influence de la température .....	29
II.5.2 Influence de la composition.....	29
II.5.3 Influence de l'épaisseur .....	30
II.6 Conclusion.....	30

## ***CHAPITRE III : Méthodes de préparations des couches mince de CZTS***

III.1 Introduction.....	31
III.2 Les couches minces.....	31
III.2.1 propriétés des couches minces .....	31
III.2.2 Applications des couches minces .....	32
III.2.3 Principe de dépôt de couches minces .....	32
III.3 Techniques de dépôt des couches minces .....	33
III.3.1 Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) .....	34
III.3.1.1 Spray pyrolyse .....	34
III.3.1.2 Voie sol-gel.....	34
III.3.2 Dépôt en phase vapeur physique (PVD) .....	35
III.3.2.1 L'évaporation thermique .....	35
III.3.2.2 Implantation d'ions.....	35
III.3.2.3 Ablation Laser .....	35
III.3.2.4 Epitaxie par jets moléculaires (MBE: Moléculaire Beam Epitaxy) .....	36
III.3.2.5 Pulvérisation cathodique (Sputtering) .....	36
III.4 Méthodes de préparation de couches minces de Cu <sub>2</sub> -II-IV-S <sub>4</sub> .....	37

III.4.1	Techniques d'évaporation sous vide .....	37
III.4.1.1	Pulvérisation cathodique (Sputtering) .....	37
III.4.1.2	Sélénsation ou sulfuration .....	38
III.4.1.3	Electrodéposition .....	38
III.4.1.4	Spray pyrolysis .....	38
III.5	Fabrication d'une cellule à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....	38
III.6	Conclusion .....	40

### ***CHAPITRE IV : Simulation numérique et interprétation des résultats***

IV.1	Introduction.....	41
IV.2	Présentation du simulateur SCAPS.....	41
IV.2.1	Définition .....	41
IV.2.2	Utilisation du logiciel SCAPS.....	42
IV.2.3	Menu principal (Action panel).....	42
IV.2.4	Choix de la cellule.....	43
IV.2.5	Les propriétés des couches.....	43
IV.2.6	Résultat de la simulation (Caractéristique I(V)) .....	44
IV.3	Structure de la cellule à simuler.....	44
IV.3.1	Paramètres utilisés dans le logiciel de simulation.....	45
IV.4	Résultats de la simulation et interprétations .....	46
IV.4.1	Effet de la composition de l'absorbeur $x = \frac{[\text{S}]}{([\text{S}]+[\text{Se}]})$ .....	46
IV.4.1.2	Caractéristique J(V).....	46
IV.4.1.3	Réponse spectrale .....	47
IV.4.1.4	Diagramme de bande.....	48
IV.4.1.5	Influence de la composition de l'absorbeur sur les paramètres photovoltaïques ....	49
IV.5	Concentration des défauts dans l'absorbeur (CZTSe) .....	51
IV.5.1	Influence de la concentration des défauts dans l'absorbeur sur les paramètres photovoltaïques .....	51
IV.6	Influence de la fonction de contact arrière (Métal).....	52
IV.7	Conclusion .....	54
	<b><i>CONCLUSION GENERALE</i></b> .....	55

## ***LISTE DES ABRÉVIATIONS***

a-Si	Silicium Amorphe
AM	Air Mass
CSVT	Close Spaced Vapor Transport
CIGS	Diséléniure De Cuivre, D'indium Et De Gallium $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$
CTS	$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZTS	Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Séléniure $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$
CZ	Czochralski
CdTe	Tellure De Cadmium
DC	Direct Current
DRX	Diffractions De Rayons X
FF	Facteur De Forme
HIT	Heterojunction With Intrinsic Thin Layer
ITO	Indium Tin Oxide
KS	Structure Kesterite
Mo	Molybdène
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OTC	Oxyde Transparent Conducteur
PDA	Paires Donneur Accepteur
PLD	Pulser Laser Deposition
PV	Photovoltaïque
PVD	Physical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
SC	Semi-Conducteur
SiC	Carbure De Silicium
ST	Structure Stannite
TCO	Transparent Conducting Oxide
UV	Ultraviolet
UHV	Ultra High Vacuum
ZCE	Zone De Charge D'espace
ZSW	Center For Solar Energy And Hydrogen Research Baden-Württemberg

# ***LISTE DES SYMBOLES***

<i><b>Symbole</b></i>	<b>Description</b>
$\alpha$ :	Coefficient d'absorption
$\theta$ :	Angle de diffraction
$\lambda$ :	Longueur d'onde de diffraction
$\nu$ :	Fréquence associée à la longueur d'onde du photon
$\rho$	Résistivité électrique
$\eta$	Rendement d'une cellule solaire
$\mu_e$ et $\mu_h$	Mobilité des électrons et des trous, respectivement
$\sigma_e$ et $\sigma_h$	Section efficace des électrons et des trous, respectivement
$W$	Fonction de travail du métal
$\Phi_b$	Hauteur de la barrière de potentiel
$C$	Vitesse de la lumière
$D$	Epaisseur d'une couche mince
$E$	Energie
$E_g$	Gap optique
$QE$	Rendement quantique (quantum efficiency)
$FF$	Facteur de forme
$h$	Constante de planck
$I$	Intensité de courant mesurée aux bornes de la cellule
$I_{cc}$	Courant de court circuit
$M$	Masse molaire d'un élément chimique
$AM\ 1.5$	Spectre de la lumière solaire
$N_c$ et $N_v$	Densité effective des états dans la bande de conduction et de valence, Respectivement
$N_D$ et $N_A$	Densité des accepteurs et des donneurs, respectivement
$P$	Puissance caractéristique d'une cellule
$P_i$	Puissance incidente des photons
$P_m$	Puissance maximale (crête)
$e$	Charge de l'électron
$R$	Coefficient de réflexion

# ***LISTE DES SYMBOLES***

$R_s$	Résistance série
$R_{sh}$	Résistance parallèle (shunt)
$RS(\lambda)$	Réponse spectrale
$t$	Temps de dépôt
$V$	Tension mesurée aux bornes de la cellule
$V_{co}$	Tension de circuit ouvert
$V_m$	Tension maximale
$\chi$	Affinité électronique de semi-conducteur
$s_0, s_r, \varepsilon$	Permittivité du vide, permittivité relative et permittivité totale, respectivement
$T$	Température de la cellule
$j_s$	Densité de courant de saturation inverse
$J_{ph}$	Densité de courant de photo génération
$N_t$	Concentration des défauts
$V_d$	Potentiel de diffusion

# *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure (I.1)</b>	L'air mass	4
<b>Figure (I.2)</b>	Analyse spectrale du rayonnement solaire	5
<b>Figure (I.3)</b>	Types de rayonnement solaire reçu au sol	6
<b>Figure (I.4)</b>	Structure simple d'une cellule solaire	6
<b>Figure (I.5)</b>	Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	7
<b>Figure (I.6)</b>	Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque	9
<b>Figure (I.7)</b>	Diagramme de bande d'une jonction P-N éclairée	9
<b>Figure (I.8)</b>	Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale	10
<b>Figure (I.9)</b>	Schéma équivalent d'une cellule solaire réelle	11
<b>Figure (I.10)</b>	Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire éclairée	12
<b>Figure (I.11)</b>	Caractéristique courant-tension	13
<b>Figure (I.12)</b>	Différentes technologies des cellules photovoltaïques	14
<b>Figure (I.13)</b>	Cellule au Silicium Monocristallin	15
<b>Figure (I.14)</b>	Cellule au Silicium Polycristallin	15
<b>Figure (II.1)</b>	Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre	19
<b>Figure (II.2)</b>	Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS	20
<b>Figure (II.3)</b>	Schéma représentatif d'une partie de la famille composée de diamant	21
<b>Figure (II.4)</b>	La structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en (a) KS, (b) ST et (c) structures PMCA	22
<b>Figure (II.5)</b>	Maille élémentaire de CZTS	23
<b>Figure (II.6)</b>	Diagramme de phases du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	24
<b>Figure (II.7)</b>	La variation de la résistivité en fonction du rapport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$	27
<b>Figure (II.8)</b>	Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS	28
<b>Figure (III.1)</b>	Techniques de dépôt des couches minces	33
<b>Figure (III.2)</b>	Structure d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	39
<b>Figure (IV.1)</b>	Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou	42

# *LISTE DES FIGURES*

	principal	
<b>Figure (IV.2)</b>	Définition de la structure d'une cellule solaire	43
<b>Figure (IV.3)</b>	Paramètres d'une couche (absorbeur CZTS) d'une cellule	43
<b>Figure (IV.4)</b>	Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et en éclairage	44
<b>Figure (IV.5)</b>	Structure de la cellule substrat à base de CZTSSe	45
<b>Figure (IV.6)</b>	Densité du courant en fonction de la tension pour différentes valeurs de x	47
<b>Figure (IV.7)</b>	Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour différentes compositions de la couche absorbante $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{s}_x\text{se}_{1-x})_4$	48
<b>Figure (IV.8)</b>	Diagramme de bande de l'hétérostructure $\text{zno:Al/zno/ In}_2\text{Se}_3 / \text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{s}_x\text{se}_{1-x})_4$ Simuler par SCAPS	49
<b>Figure (IV.9)</b>	Evolution du courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et du rendement de la cellule en fonction de la composition x dans $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{s}_x\text{se}_{1-x})_4$	50
<b>Figure (IV.10)</b>	Evolution du courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement de la cellule en fonction de $N_t$	52
<b>Figure (IV.11)</b>	Evolution du courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement de la cellule en fonction de W	53

# ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>Tableau (II.1)</b>	Les constantes de réseau et les lacunes de bande pour différentes structures	23
<b>Tableau (II.2)</b>	Propriétés des couches CZTS	24
<b>Tableau (II.3)</b>	Les propriétés électriques des composés CZTSSe	26
<b>Tableau (II.4)</b>	Les constantes de réseau et les lacunes de bande pour différentes structures	29
<b>Tableau (IV.1)</b>	Paramètres géométriques et électriques des différentes couches de la cellule	45
<b>Tableau (IV.2)</b>	Paramètres des variations de $E_g$ et $\chi$ en fonction de $x$	46
<b>Tableau (IV.3)</b>	Valeurs de la fonction de travail des métaux souvent utilisés comme contacts métalliques	54

# Introduction Générale

# *Introduction générale*

L'énergie solaire, une source disponible, propre et relativement efficace; est de plus en plus considérée comme source énergétique qui peut couvrir les besoins mondiaux en électricité. En effet, le rayonnement solaire peut être converti en électricité grâce à des générateurs photovoltaïques. Ainsi, les cellules photovoltaïques sont devenues une solution de choix pour produire de l'énergie propre et renouvelable. A l'heure actuelle, la production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire a atteint un stade industriel en utilisant les cellules à base de silicium cristallin. Cependant, une utilisation massive de l'énergie solaire nécessite une réduction supplémentaire des coûts de production de ce matériau qui produit un KWh très cher par rapport à celui donné par les sources classiques [1].

Pour pallier à cela, un grand nombre d'équipes de recherches explorent et élaborent d'autres matériaux en couches minces pour fabriquer des cellules solaires à moindre coût et plus performantes. Dans cette perspective, la filière basée sur les composés  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  et récemment le  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  (CZTS) est en émergence car il se présente comme une alternative intéressante. il est encore au stade d'expérimentation; il est inscrit comme un bon candidat comme couche absorbante, bon marché et qui respecte l'environnement [1].

Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS ont récemment atteint un rendement près de 20 % par les laboratoires (NREL et ZSW), alors que ceux en a-Si ont un rendement entre 10 et 13.6% cependant, l'utilisation des éléments relativement coûteux et rares tels que l'indium, le gallium et le sélénium ainsi que le tellure limite la production de la prochaine génération à l'échelle térawatt de ces cellules solaires. En outre, la toxicité du cadmium et le sélénium en raison de leurs impacts environnementaux entrave leur viabilité pour la production de masse [2].

Par conséquent, il est nécessaire d'explorer de nouveaux matériaux absorbeurs solaires constitués d'éléments respectueux de l'environnement, moins cher et abondants sur la croûte terrestre. Parmi ces matériaux, le Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Sélénure  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  (CZTSSe) a été largement utilisé comme couche absorbeur dans les cellules solaires en couches minces et il est considéré comme le remplaçant le plus approprié du CIGS.  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  est

un matériau semiconducteur composé quaternaire  $I_2-II-IV-VI_4$  de type p ayant une structure de cristal kesterite, similaire de la structure chalcopyrite de  $Cu(In,Ga)Se_2$ . Plus récemment, un rendement record mondial de 12,6% a été rapporté pour le sulfo-séléniure CZT mixte (S,Se) [2].

L'objectif principal de ce travail consiste à déterminer les conditions optimale des couches minces de CZTSSe, leurs propriétés physiques, optique et l'effet de la variation du rapport  $[S]/([S]+[Se])$  sur les performances des cellules solaires étudié. Cette étude est effectuée par simulations, en ayant pour objectif la détermination de la composition optimale de l'absorbeur. Dans cet objectif, ce travail est abordé selon les chapitres suivants :

- ✚ Le chapitre I a été consacré à l'étude des différents paramètres photovoltaïques d'importance dans la fabrication d'une cellule solaire. Ce chapitre expose d'une façon approfondie la méthode de calcul de l'efficacité de conversion d'une cellule solaire.
- ✚ Le chapitre II est destiné à l'étude de matériau absorbeur à base des composés CZTS.
- ✚ Le troisième chapitre expose d'une façon approfondie les différentes techniques de dépôt de couches mince à base des matériaux CZTSSe. Ce chapitre expose d'une façon approfondie les procédés des dépôts (chimique, physique) pour obtenir des films mince de qualité électronique.
- ✚ Dans le dernier chapitre, nous décrivons les différentes étapes du logiciel SCAPS-1D, utilisé en simulation numérique, et nous donnons quelques résultats de simulation. Les résultats obtenus ainsi sont commentés et interprétés grâce aux notions des caractéristiques densité de courant-tension ( $J-V$ ), les caractéristiques rendement quantique –longueur d'onde ( $QE-\lambda$ ) ainsi que la densité de courant de court circuit ( $J_{CC}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ), le facteur de remplissage ( $FF$ ), et le rendement de conversion photovoltaïque ( $\eta$ ).
- ✚ Finalement, nous terminons notre travail avec une conclusion générale.

## Chapitre I

# Généralités sur les cellules solaires photovoltaïques

**I.1 Introduction**

Dans ce chapitre on va citer quelques notions utiles dans le domaine photovoltaïque (PV), Pour cela, nous commencerons tout d'abord par quelques notions sur la source d'énergie photovoltaïque. Puis, nous donnons un aperçu sur les cellules solaires. Ensuite, nous détaillons le principe de fonctionnement de cette cellule et ses caractéristiques PV principales. Ainsi, nous donnons une description des différentes générations des cellules PV.

**I.2 L'énergie solaire**

La distance de la terre au soleil est d'environ 150 million de kilomètres et la vitesse de la lumière est d'un peu plus de 300000 km/s, les rayons du soleil mettent donc environ 8 minutes à nous parvenir. La constante solaire est la densité d'énergie solaire qui atteint la frontière externe de l'atmosphère faisant face au soleil. Sa valeur est communément prise égale à 1360W/m<sup>2</sup>. Au niveau du sol, la densité d'énergie solaire est réduite à 1000 W/ m<sup>2</sup> à cause de l'absorption dans l'atmosphère. Albert Einstein à découvert en travaillant sur l'effet Photoélectrique que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie est portée par des particules : les photons. L'énergie d'un photon étant donnée par la relation :

$$E = h / \lambda \quad (I.1)$$

$h$  : la constante de Planck,

$C$  : la vitesse de la lumière.

$\lambda$  : La longueur d'onde.

Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande [3].

Une façon commode d'exprimer cette énergie est:

$$E = 1.24 / \lambda [\mu\text{m}] \quad (I.2)$$

La partie de l'énergie reçue sur la surface de la terre dépend de l'épaisseur de l'atmosphère à traverser. Celle-ci est caractérisée par le nombre de masse d'air (AM) [4].

**I.2.1 La masse d'air**

Quand le soleil est directement vertical (position du zénith), la quantité d'énergie reçue à midi est maximale car l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons solaires est minimum au niveau de la mer, c'est repéré comme : Air Mass 1 (AM1). L'énergie solaire atteignant la

surface terrestre dans cette condition n'est plus que de  $1000 \text{ W/m}^2$ . N'importe quel changement de l'angle du soleil ( $AM > 1$ ) l'énergie arrivant à la surface de la terre diminue.

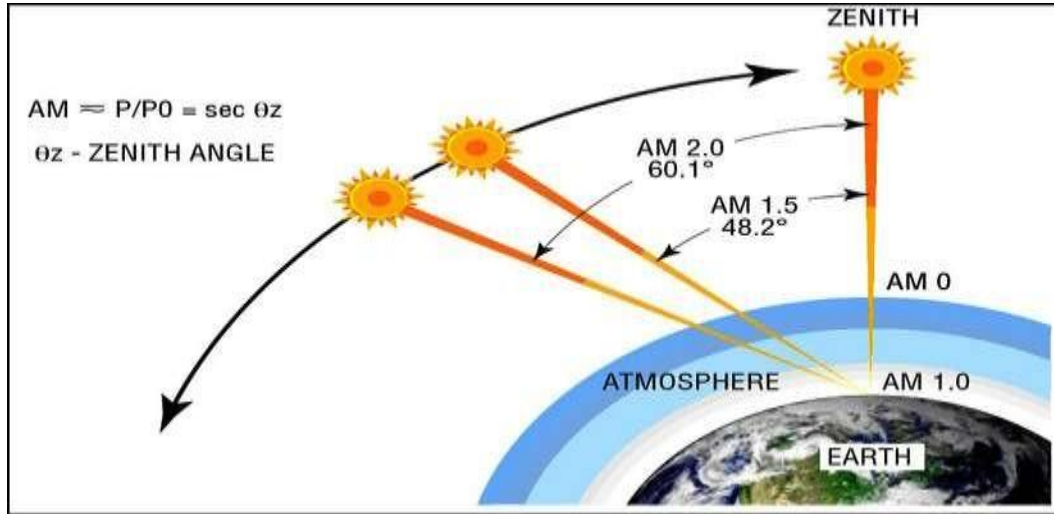


Figure (I.1) : L'Air Mass [4].

L'Air Mass est donnée par :

$$AM = 1/(\alpha) \tag{I.3}$$

- $\alpha$  : l'angle que fait la position du soleil avec la verticale.
- $AM1$  : correspond au soleil au zénith ( $\alpha = 0$ ).
- $AM2$  : correspond à l'horizon ( $\alpha = 60.1^\circ$ ).
- $AM1.5$  : correspond ( $\alpha = 48.2^\circ$ ).
- $AM0$  : est utilisé pour préciser les conditions en dehors de l'atmosphère AM [5].

### I.2.2 Rayonnement solaire

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variant de  $0,22 \mu\text{m}$  à  $10 \mu\text{m}$ . La figure I.2 représente la variation de la répartition spectrale énergétique.

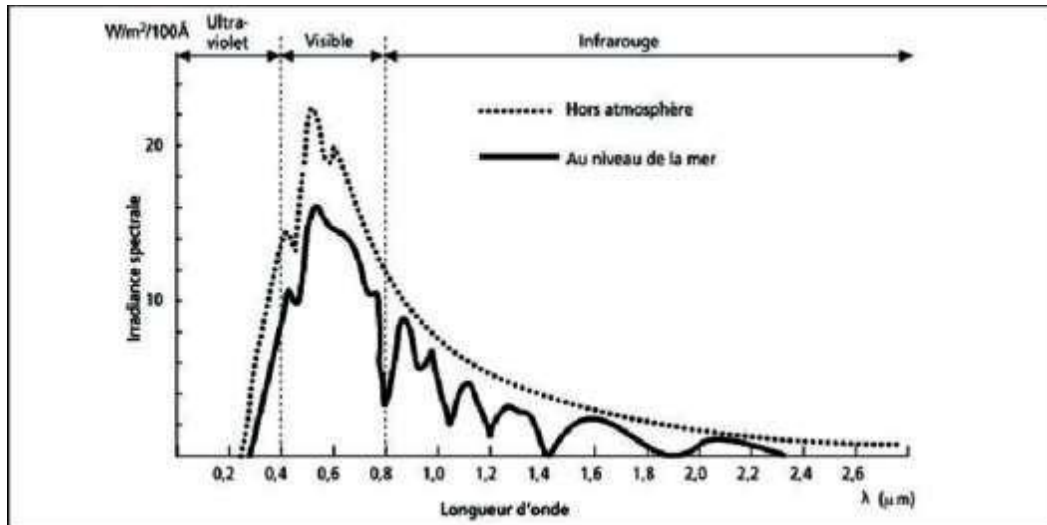


Figure (I.2) : Analyse spectrale du rayonnement solaire [4].

L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement à :

- 9% dans la bande des ultraviolets ( $<0,4 \mu\text{m}$ ),
- 47% dans la bande visible ( $0,4 \text{ à } 0,8 \mu\text{m}$ ),
- 44% dans la bande des infrarouges ( $>0,8 \mu\text{m}$ )

Il existe quatre types de rayonnement :

- Rayonnement direct : rayonnement reçu directement du soleil. Il peut être mesuré par un pyréliomètre [4].
- Rayonnement diffus : c'est dû à l'absorption et à la diffusion d'une partie du rayonnement solaire global par l'atmosphère et à sa réflexion par les nuages et les aérosols [6].
- Rayonnement solaire réfléchi ou l'albédo du sol : le rayonnement qui est réfléchi par le sol ou par des objets se trouvant à sa surface. Cet albédo peut être important lorsque le sol est particulièrement réfléchissant (eau, neige) .
- Rayonnement global : le rayonnement global est subdivisé en rayonnements direct, diffus et réfléchi par le sol). Sur la figure I.3 est schématisé l'ensemble des rayonnements solaires reçus sur une surface terrestre [5].

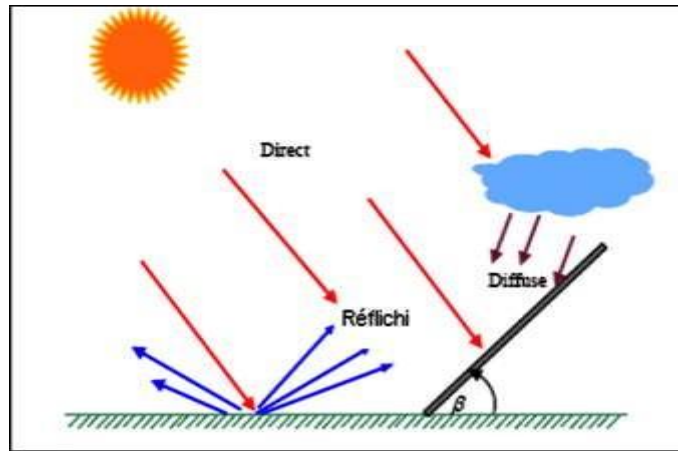


Figure (I.3) : Types de rayonnement solaire reçu au sol [5].

### I.3 Cellule solaire photovoltaïque

La cellule PV est composée de matériaux semi-conducteurs et transformant directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les cellules photovoltaïques sont constituées :

- d'une couche semi-conductrice.
- d'une couche antireflet permettant une pénétration maximale des rayons solaires,
- d'une grille conductrice sur le dessus (cathode) et d'un métal conducteur sur le dessous (anode).

Les deux régions principales de la jonction sont appelées respectivement émetteur et base. La figure I.4 représente une structure typique d'une cellule solaire [7].

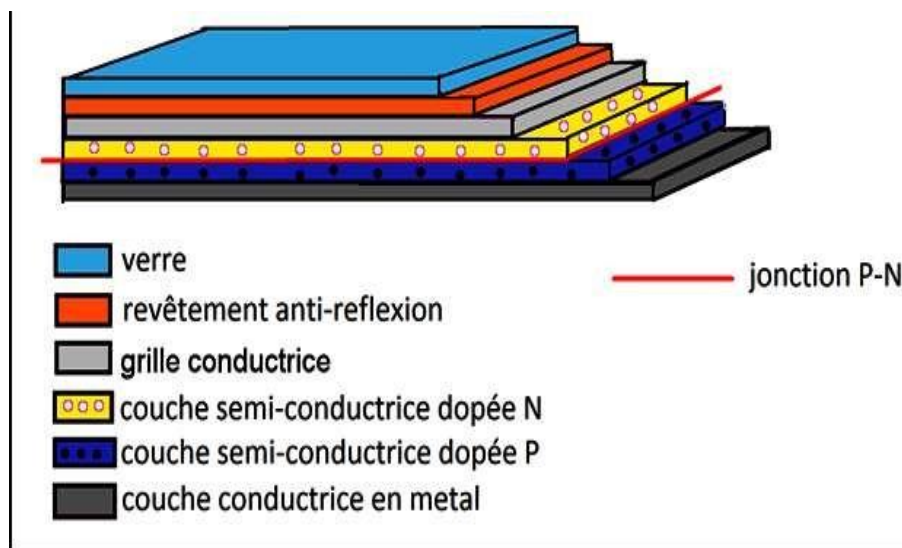


Figure (I.4) : Structure simple d'une cellule solaire [7].

### I.3.1 L'effet photovoltaïque

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

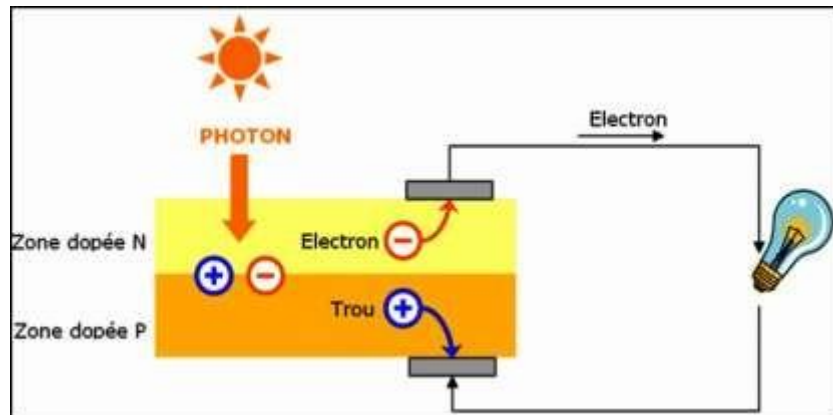


Figure (I.5) : Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [8].

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant :

- Les "grains de lumière"- les photons - heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposé en cellules ou en couche mince,
- Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière,
- Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectés les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante [9].

### I.3.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire PV

Pour réaliser une cellule solaire, il faut disposer d'un matériau photoconducteur, dont la conductivité électrique croît sous l'action d'un rayonnement électromagnétique.

Les semiconducteurs dont la concentration des charges libres est relativement faible par rapport aux métaux, sont des matériaux photoconducteurs. Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence ou niveaux donneurs) devienne libre dans un semi-conducteur et participe à la conduction du courant, il faut lui fournir une énergie minimale pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction ou niveaux accepteurs). C'est l'énergie du

gap,  $E_g$ . Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur. Elle est de 1,12 eV pour le silicium cristallin (c-Si) et entre 1eV et 1.7 eV pour le  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$  et entre 1 eV et 1.5 eV pour le  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se}_4)$ .

Le rayonnement arrivant sur la cellule solaire sera en partie réfléchi, une autre partie sera absorbée et le reste passera à travers l'épaisseur de la cellule.

Un photon absorbé dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap va libérer un électron, laissant un trou de charge positif derrière lui. Pour être utilisables, les paires électron-trous doivent être dissociées dans le volume du matériau et il faut une structure de collecte qui puisse drainer les électrons vers une face de la plaquette et les trous en sens inverse. Pour ce faire, on crée un champ électrique interne  $E$  en instituant une barrière de potentiel permanente dans le matériau. On peut réaliser cette modification de différentes manières [10]:

- ✓ Par variation abrupte du dopage du semiconducteur, ce qui conduit à l'homojonction p-n.
- ✓ Par variation de la composition du matériau abrupte ou continue, ce qui conduit aux structures composés à bande interdite variable.
- ✓ Par variation des deux, ce qui conduit aux hétérojonctions.

Les trous dans la région N et les électrons dans la région P, sont des porteurs minoritaires qui s'accélèrent, à la différence des porteurs majoritaires, par le champ électrique interne  $E$ . Une part de ces porteurs minoritaires, qui sont créés à une distance de la zone de charge d'espace inférieure à la longueur de diffusion et n'ont pas eu le temps de se recombiner, diffusent jusqu'à l'intérieur de la zone où ils sont balayés par le champ électrique  $E$  (figure I.6). Dès que les porteurs de charge se trouvent dans une zone de leur type, ils ne risquent plus de se recombiner autrement que par les défauts du réseau ou de la surface. Ils sont alors collectés par une grille métallique où ils peuvent circuler sans contrainte.

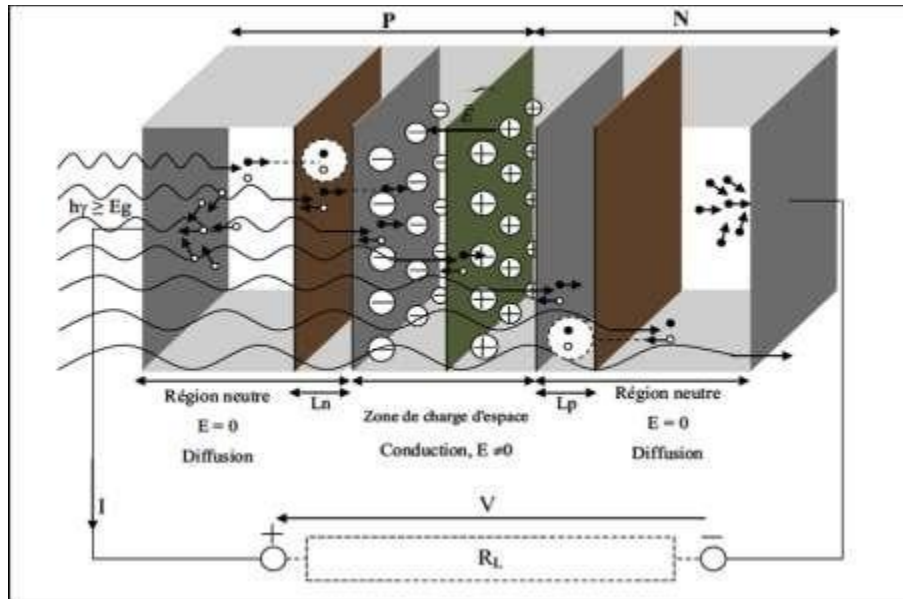


Figure (I.6) : Schéma explicatif du fonctionnement d’une cellule solaire photovoltaïque [10].

Il en résulte l’apparition d’une charge excédentaire négative dans la région N et positive dans la région P. Ceci est montré sur la Figure I.7-a. Les porteurs séparés créent un champ électrique  $E'$  qui est opposé au champ  $E$ . Le champ résultant est donc  $E - E'$ , ce qui veut dire que la différence de potentiel électrostatique entre le côté P et le côté N est réduite de  $V_d$  à  $V_d - V$  comme le montre la figure I.7-b [11].

Ceci va conduire à une autopolarisation dans le sens passante de la diode. La tension  $V$  est la même tension qu’il faudrait appliquer dans le sens passant de la diode non éclairée pour qu’elle laisse passer un courant  $I_d$ , égal au photocourant  $I_{ph}$  [10].

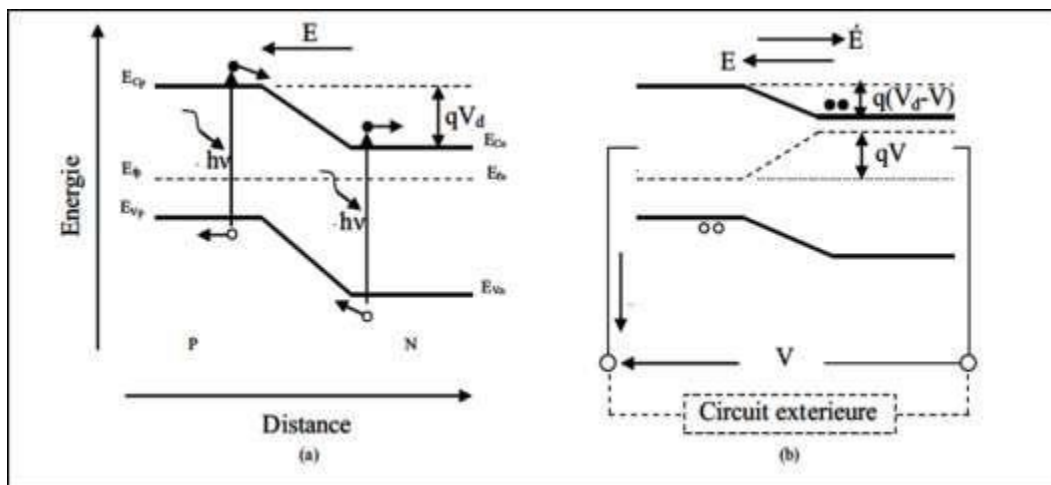


Figure (I.7) : Diagramme de bande d’une jonction P-N éclairée [10].

Le résultat global étant la création d'une différence de potentiel,  $V$ , aux bornes de la jonction. L'apparition de cette tension aux bornes d'une jonction illuminée porte le nom " Effet photovoltaïque ". La valeur maximale de  $V$  est  $V_d$ , elle-même inférieure à  $E_g/q$

$$V_d = \frac{E_g}{q} + \frac{KT}{q} \log \left( \frac{N_a N_d}{N_c N_v} \right) \quad (I.4)$$

Où :  $N_a$  et  $N_d$  sont les concentrations des atomes accepteurs et donneurs respectivement.  $N_c$  et  $N_v$  sont les densités des états effectives des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence respectivement [11].

### I.3.3 Cellule solaire idéale

Si la caractéristique de la jonction est de la forme :

$$I = (e^{K T \frac{qv}{}} - 1) \quad (I.5)$$

On peut admettre qu'en présence de lumière il y a apparition d'un photo-courant supplémentaire,  $I_{ph}$  dont le sens est opposé au courant direct.

En branchant un circuit extérieur sur la cellule claire, on recueille ce courant. Le courant sous lumière vaut [12] :

$$I = I_{ph} - (e^{K T \frac{qv}{}} - 1) \quad (I.6)$$

$I_s$  : le courant de saturation de la diode

Et la tension  $V$  est donnée par :

$$V = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph} + I_s}{I_s} - 1 \right) \quad (I.7)$$

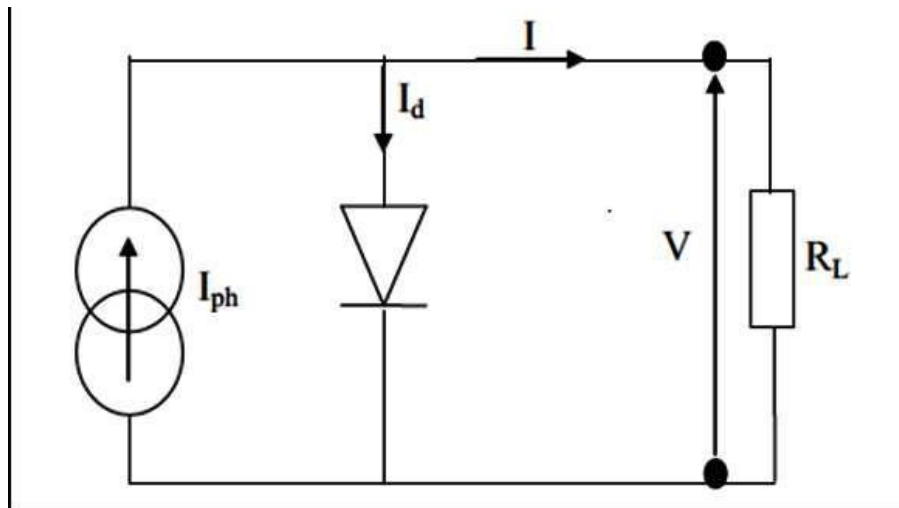


Figure (I.8) : Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale.

### I.3.4 Cellule solaire réelle

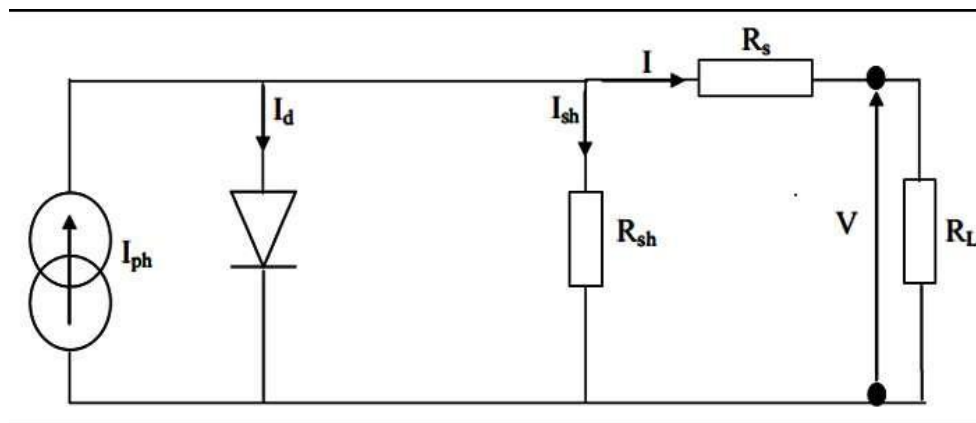
La figure I.9 présente le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle, où deux résistances parasites sont introduits dans ce schéma, elles vont influencer la caractéristique  $I(V)$  de la cellule. La première est la résistance série, cette résistance est liée de l'impédance des électrodes et de la base, il en résulte que la tension  $V$  aux bornes de la cellule est différente de la tension aux bornes de la jonction.

La deuxième est la résistance shunt  $R_{sh}$  qui correspondre aux pertes dans la surface et pertes dues aux défauts dans le matériau, il en résulte qu'une partie du courant  $I_{ph}$  sera drivée par cette résistance et il ne pourra être délivré à la charge.

L'équation de la caractéristique  $I-V$  de la cellule photovoltaïque compte tenu des résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  s'écrit donc [13] :

$$(V) = I_{ph} - I_d - I_{sh} \quad (I.8)$$

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left( e^{\frac{q(V+R_s I)}{KT}} - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (I.9)$$



**Figure (I.9) :** Schéma équivalent d'une cellule solaire réelle.

La caractéristique courant-tension d'une cellule solaire éclairée est montrée sur la figure I.10

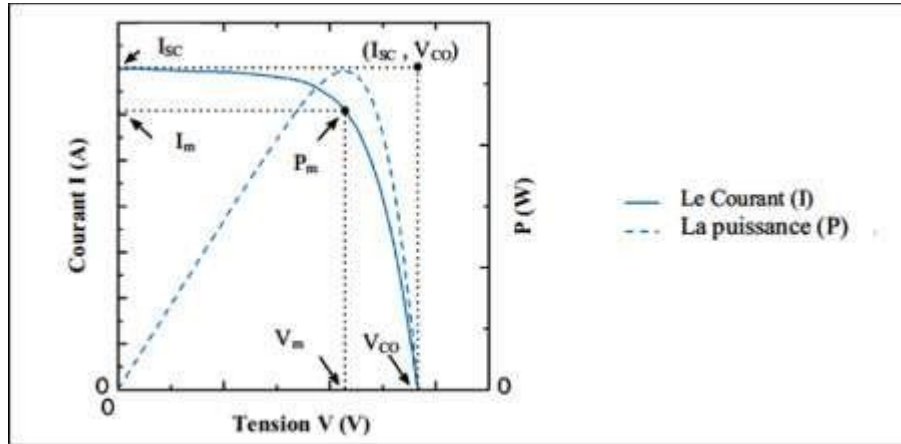


Figure (I.10) : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire éclairée [8].

### I.3.5 Différentes caractéristiques d'une cellule solaire

#### a) Courant de court circuit $I_{sc}$ :

Le courant de court circuit est le courant débité par la cellule sous éclairement en courtcircuitant la sortie. C'est-à-dire que :

$$I_{sc} = (V = 0) \quad (\text{I.10})$$

Pour une cellule solaire idéale le courant de court circuit est égal au courant photovoltaïque  $I_{ph}$

#### b) Tension de circuit ouvert $V_{co}$ :

Pour une cellule solaire idéale la tension de circuit ouvert est donnée:

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \approx V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (\text{I.11})$$

#### c) Réponse spectrale, $SR(\lambda)$ :

La réponse spectrale est donnée par :

$$SR(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{qF(\lambda)(1-R(\lambda))} \quad (\text{I.12})$$

#### d) Puissance maximale $P_m$ :

La puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit  $V.I$  est maximum. Si  $V_m$  et  $I_m$  sont la tension et le courant pour lesquels on a ce maximum, la

puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de coté  $V_m$  et  $I_m$  qu'on peut inscrire sous la courbe  $I(V)$  (figure I.11).

$$P_m = I_m V_m \quad (\text{I.13})$$

e) Facteur de forme  $FF$  :

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (\text{I.14})$$

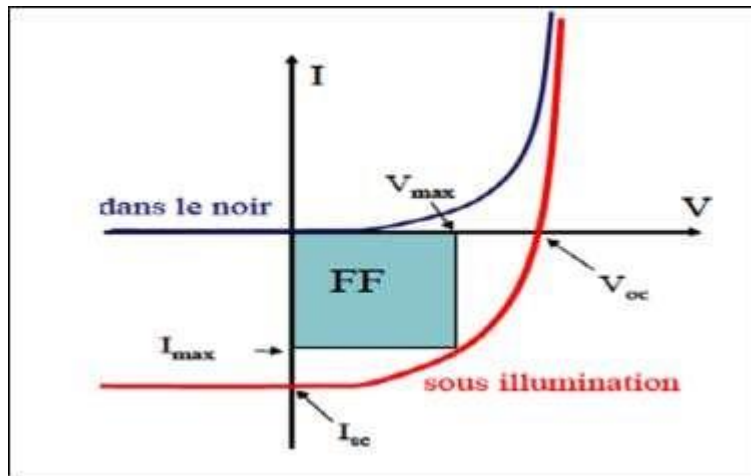


Figure (I.11) : Caractéristique courant-tension [8].

f) Rendement de conversion  $\eta$ :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} \quad (\text{I.15})$$

Où :  $P_i$  est la puissance incidente du rayonnement solaire au sol en Watt.

#### I.4 Les différentes technologies des cellules photovoltaïques

La technologie de cellules photovoltaïques est basée sur le choix du matériau absorbant. Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont : le silicium mono ou polycristallin (plus de 80% de la production mondiale) et le silicium en couche mince à base de silicium amorphe ou CIGS ou CdTe [14].

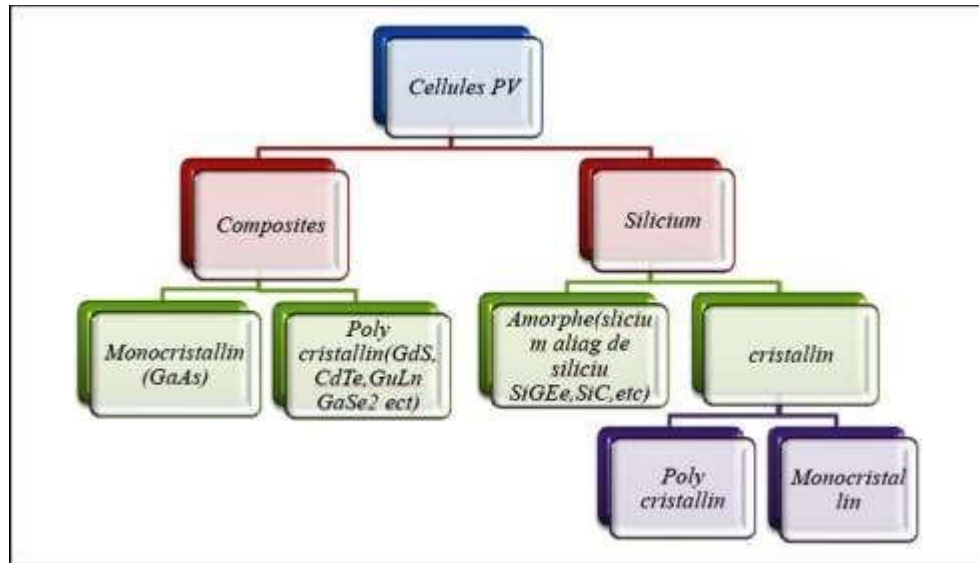


Figure (I.12) : Différentes technologie des cellules photovoltaïques.

#### I.4.1 Première génération : Silicium cristallin (mono et poly)

Cette génération de cellule repose sur les wafers (fine tranches) de silicium cristallin. Ces wafers sont sciés dans des lingots de silicium. Ces lingots sont le résultat d'un processus de purification de manière à obtenir un matériau contenant 99.99999% de Silicium [8].

Les cellules cristallines se subdivisent en deux catégories : mono- et poly- cristalline selon le type de structure. Ces deux types de cellules proviennent de procédé de purification et de solidification différents (processus Czochralski (Cz) et processus Siemens). Les procédés de purification Cz et Siemens ont des structures d'approvisionnement différentes et sont généralement réalisées par des industries différentes [14].

##### a) Silicium monocristallin

Le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque est le silane ( $\text{SiH}_4$ ). Son réalisation à partir des plaquettes de silicium qui sont produites à partir des lingots de silicium fabriqués selon le procédé de croissance Czochralski. Cette cellule a des avantages telque : Semiconducteur intrinsèque, La meilleure efficacité (14-16 eV), longue durée de vie des cellules, Rendement maximal de 24.7 et rendement des cellules commerciales de 17-20 %.

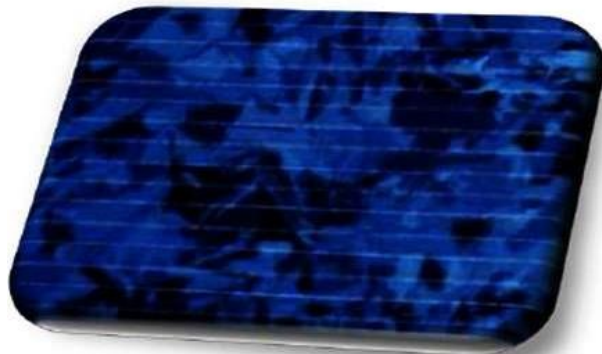
Les inconvénients : gap: 1.1 eV inférieur au gap idéal (1.5 eV), nécessité d'une grande pureté du silicium, (fabrication) [14].



**Figure (I.13) :** Cellule au Silicium Monocristallin.

### **b) Silicium poly cristallin**

Se présente comme une alternative au Si monocristallin. Il est généralement obtenu par refonte des chutes de silicium de l'industrie de la microélectronique. Le rendement de la cellule est de 20.3% au laboratoire et entre 10 à 12 % aux cellules commercialisé. par contre un inconvénients de gap: 1.1 eV inférieur au gap idéal (1.5 eV) [14].



**Figure (I.14) :** Cellule au Silicium Polycristallin.

### **I.4.2 Deuxième génération : CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin**

Cette génération de cellule repose sur la déposition de matériaux semiconducteurs en couches minces (thin film). Ces matériaux sont déposés par des procédés tels que PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) sur un substrat. L'épaisseur de la couche varie entre quelques nanomètres à des dizaines de micromètres. Ces technologies qui étaient initialement chères étaient réservées aux applications spatiales (en raison de leur poids par watt crête plus faible) et aux technologies de concentration. Avec l'augmentation des volumes de production, le prix de revient de ces technologies a baissé pour devenir compétitif avec les technologies cristallines de la première génération.

Parmi les technologies en couches minces qui sont exploitées industriellement (production de masse), on distingue : CdTe : Cadmium Tellurure (Tellurure de cadmium), CIS / CIGS : Copper Indium Gallium Selenide , Silicium en couche mince : silicium amorphe a-Si et microcristallin.

**a) La filière CdTe / CdS**

Une cellule CdTe est constituée d'une couche de conducteur transparent sur un substrat de verre sur laquelle on dépose une couche de CdS (sulfure de cadmium) de type n, puis une couche de CdTe dopé p.

Les avantages de cette cellule sont :

- ✓ un gap de 1.45 eV (idéal).
- ✓ un semi-conducteur à gap direct, le coefficient d'absorption est supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour la lumière visible (quelques  $\mu\text{m}$  suffisent à absorber plus de 90% des photons qui ont une énergie supérieure à 1.45 eV).
- ✓ La pureté et préparation facile.
- ✓ Une grande stabilité chimique et thermique.

Et ses inconvénients sont :

- ✓ Les films CdTe de type p ont une résistance électrique relativement élevée, ce qui nuit aux rendements.
- ✓ Sensibilité de la cellule à la vapeur d'eau.
- ✓ Cadmium est un métal lourd donc polluant.  $\Rightarrow$  protection des employés durant la fabrication des cellules
- ✓ La quantité existante de cadmium est limitée.

**b) La filière Cu(In)Se<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>**

Une cellule CIS (Di Séléniure de Cuivre Indium) est composée d'un monocristal CuInSe de conductivité de type p sur lequel une couche mince de CdS de 5-10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est déposée. Ces cellules CIS peuvent être améliorées par les cellules CIGS (Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>) [15].

Ce type a les avantages suivants :

- ✓ Ajustement du gap en adaptant le rapport Atomique In/Ga (optimisation de l'absorption des spectres lumineux).
- ✓ Le CIS a le meilleur coefficient d'absorption dans le domaine visible 99% des photons, incidents sont absorbés dans le premier micron du matériau d'où la faible épaisseur de la couche de CIS (1,5-2  $\mu\text{m}$ )
- ✓ Leur efficacité de conversion énergétique est la plus élevée à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces : 20.6% [14].

Ce type a les inconvénients suivants :

- ✓ Procédé de fabrication plus coûteux parmi les couches minces à cause de l'utilisation des métaux rares comme l'indium
- ✓ Le Sélénium est toxique.
- ✓ Nécessite le recyclage de ces matériaux [14].

### c) La filière CZTS

Le film mince à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) comme absorbeur est très prometteur. Ce film semiconducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans  $\text{CuInS}_2$  chalcopyrite par le zinc, et en remplaçant l'autre moitié avec de l'étain.

Avantages de CZTS :

- ✓ un gap de 1,5 eV.
- ✓ l'indice de réfraction est de 2,07.
- ✓ Le coefficient d'absorption et de la photoconductivité et de l'ordre de  $10^4(\text{cm})^{-1}$ .
- ✓ des éléments constitutifs de CIGS sont chers (In et Ga) et toxiques (Se). En revanche CZTS est un matériau semiconducteur comprenant à base d'éléments abondants et donc à faible coût et non-toxiques.
- ✓ une efficacité de conversion énergétique est de 12% [14].

**I.4.3 Troisième génération Technologies photo-électro-chimiques (Dye Sensitised Cell et Organic PV)**

Apparues dans les années 1990, ces technologies ont pour but de réduire le coût de production de l'électricité. Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient du faible coût des semiconducteurs organiques et des simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Elles offrent la perspective d'une production en continu (roll-to-roll) qui pourrait réduire drastiquement le prix de revient des panneaux solaires.

Les cellules photovoltaïques organiques sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Il en existe principalement deux types :

- ✓ Les cellules photovoltaïques organiques moléculaires.
- ✓ Les cellules photovoltaïques organiques en polymères.

Pratiquement, ces technologies ne sont utilisées commercialement aujourd'hui que dans le secteur de l'électronique de consommation (chargeur de GSM/ baladeur MP3). Encore au stade de recherche expérimentale, le record de rendement est compris entre 4 et 5% en laboratoire. Avant une possible commercialisation, des avancées concernant l'efficacité et l'encapsulation doivent encore être réalisés [8].

**I.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions théoriques sur le photovoltaïque et ses applications sur les cellules solaires. Ensuite, nous avons donné une description succincte du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et ses différentes caractéristiques. Enfin, nous avons cité les différentes technologies utilisées par l'industrie PV.

## Chapitre II

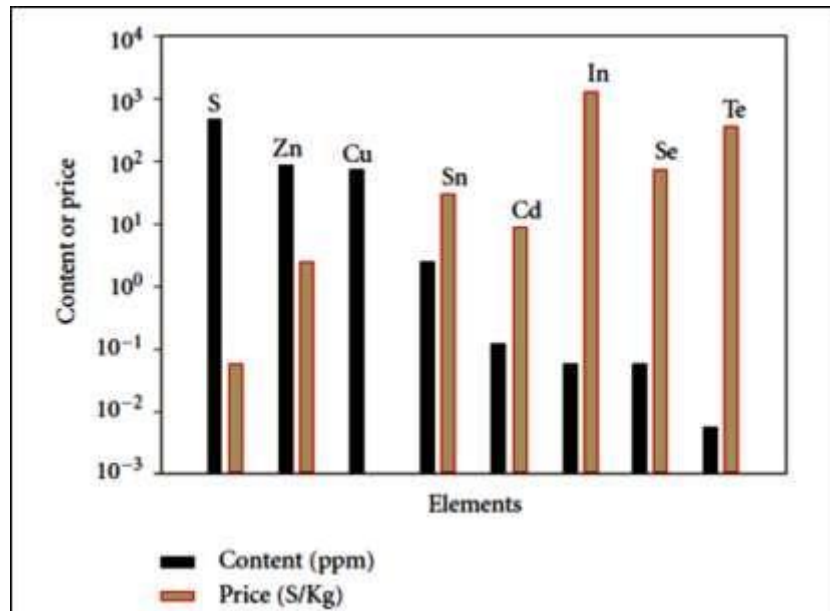
# Propriétés des matériaux CZTSSe

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés aux propriétés fondamentales des composés CZTSSe. A savoir les cellules solaires à base de ce composé, ainsi que la structure cristalline. Par ailleurs, nous avons défini le diagramme de phases, puis les propriétés électrique et optique de ces matériaux.

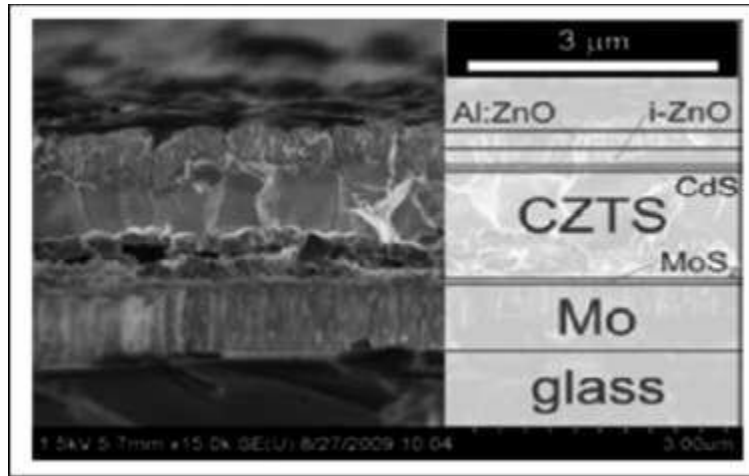
## II.2 Les cellules solaire à base de CZTS

Le CZTS est le semi-conducteur composé  $I_2-II-IV-VI_4$  quaternaire, qui se compose de matériaux abondants, est un nouveau type d'un absorbeur pour les cellules solaires en couches minces. Ce film semi-conducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans  $CuInS_2$  chalcopyrite par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain et la substitution du sélénium avec le soufre. La figure (II.1) montre l'importance de ces matériaux du point de vue abondance et coût sur la croûte terrestre.



**Figure (II.1) :** Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre [16].

La technologie à base de CZTS utilise des matériaux facilement disponibles à un coût moindre et le principal objectif est de créer la prochaine génération de la technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité, l'énergie solaire permettant de devenir une alternative aux sources d'énergie polluantes. La figure (II.2) représente un schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [16].



**Figure (II.2) :** Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [16].

### II.3 Structure cristalline des composés I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>

Les composés semi-conducteurs binaires ont la formule commune  $A^N B^{8-N}$  ( $N = 1, 2, 3$ ), les représentants connus sont les composés  $A^{II} B V^I$  ( $N = 2$ ;  $A = Zn, Cd, Hg$ ;  $B = S, Se, Te$ ) qui cristallisent dans la structure cubique de type sphalérite (blende) et dans le type hexagonale wurtzite. Pour les composés ternaires la formule est  $A^{N-1} B^{N+1} X_2^{8-N}$ . Dans les composés  $A^I B^{III} X_2^{VI}$  ( $N = 2$ ;  $A = Cu, Ag$ ,  $B = Al, Ga, In$ ,  $X = S, Se, Te$ ). Il existe deux structures fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet : la structure tétragonale ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) de type chalcopyrite (CH) et les structures (CA). La structure CH avec un gap de bande plus grande est toujours plus stable que la structure de CA. La substitution ordonnée du métal dans les composés II-VI par deux métaux (I et III) double la période de l'identité de la cellule élémentaire cubique initiale (par définition le long de la direction z) avec une distorsion tétragonale  $\eta = c / 2a \neq 1$  en raison de différentes interactions entre A-X et B-X qui permet d'avoir différentes longueurs de liaison ( $R_{A-X} \neq R_{B-X}$ ) et angles de liaison. Cela conduit à un déplacement des anions à partir du site idéal tétraédrique par une quantité  $|u - 1/4|$  (où u est l'anion coordonnée x). Les paramètres  $\eta$  et u sont appelés les degrés de liberté structurelle de la structure type chalcopyrite [16].

Le prototype de ce groupe est la chalcopyrite minérale ( $CuFeS_2$ ). L'abaissement de la symétrie est une suite d'étape qui mène à la structure stannite nommée d'après le stannite minérale  $Cu_2FeSnS_4$ . Une diminution de la symétrie n'est pas possible que par la substitution

ordonnée des métaux, mais aussi en changeant le métal de commande, c'est à dire l'agencement des cations sur les sites de structure de la cellule unit. Ce faisant, la structure de type kesterite peut être déduite de la structure type-stannite, qui est nommé d'après le kesterite minérale  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS). Le déplacement d'anions augmente avec la dégradation de la symétrie de la sphalérite (position idéale  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4},)) \rightarrow$  chalcopyrite  $(x, \frac{1}{4}, 1 / 8) \rightarrow$  Stannite  $(x, x, z) \rightarrow$  la structure kesterite  $(x, y, z)$ .

Dans cette séquence, la position anion est caractérisée par un nombre croissant de l'énergie atomique sans coordonnées. Notez que dans la structure type-chalcopyrite deux cations différents sont impliqués dans les tétraèdres des cations ( $A_2B_2X$ ) alors que dans la structure de type stannite et kesterite trois cations différents forment le tétraèdre ( $A_2BCX$ ). La (Figure II.3) représente une partie de la famille composée de diamant, Chiffres romains donnent l'état de valence des cations et anions respectivement, ce qui est doublé en somme des éléments à la fois le remplacement à chaque étape d'un type de structure à l'autre (indiqué par les lignes pleines).

Les modèles de structure à la gauche (de haut en bas) de la structure de type-sphalérite (deux cellules élémentaires sont indiquées pour une meilleure comparaison), la structure type chalcopyrite et la structure type-stannite. Dans le schéma, les cations sont de grandes sphères (A-noir, B-blanc, C-gris) et les anions sont représentés par des petites sphères .

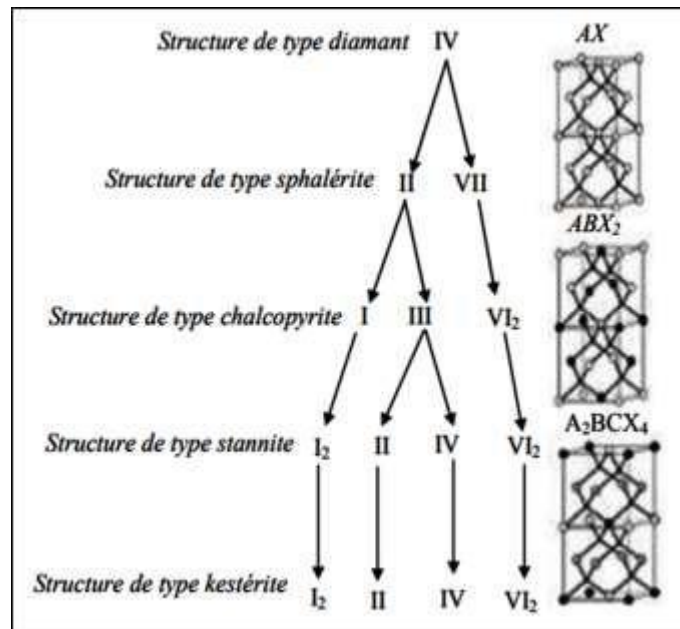
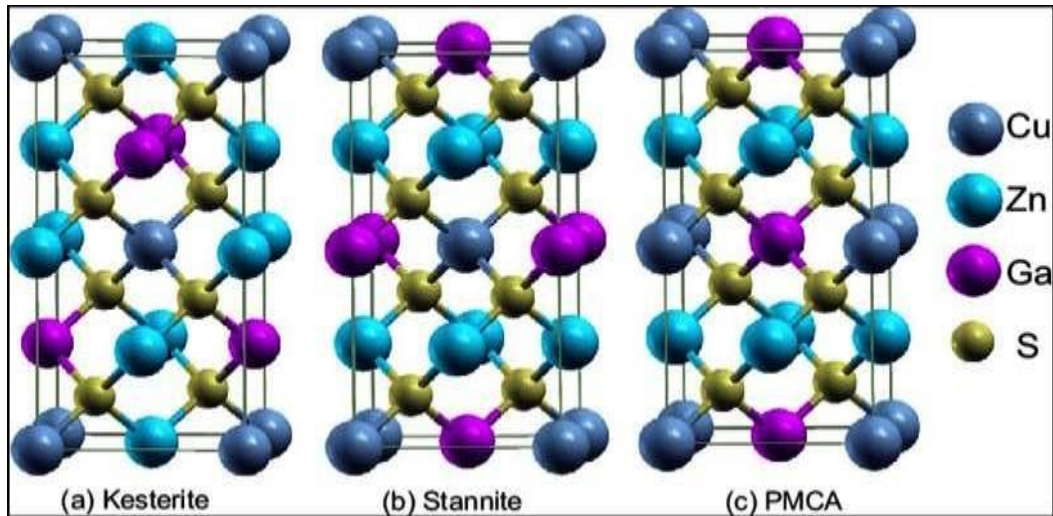


Figure (II.3) : Schéma représentatif d'une partie de la famille composé de diamant [16].

Donc on a trois structures cristallines fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet. La première est la structure kesterite (KS), figure II.4-a, qui est dérivée de la structure CH. Les deux autres sont la structure stannite (ST) figure II.4-b et le primitif structure mixte CA(PMCA), figure II.4-c. Nous constatons que KS est la structure de l'état fondamental pour les CZTS, alors que les ST et les structures PMCA ont des énergies plus élevées au total [16].



**Figure (II.4) :** La structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en (a) KS, (b) ST et (c) structures PMCA [18].

Les structures de type kesterite appartiennent à la famille composé  $\text{A}_2\text{BCX}$  ( $\text{A}=\text{Cu}$ ,  $\text{B}=\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{C}=\text{Sn}$  et  $\text{X}=\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ), sont composées d'un réseau cubique à face centré (cfc) des anions, avec des cations qui occupent la moitié des vides tétraédrique. Ainsi, les structures sont étroitement liées, mais affectées à des différents groupes en raison de différentes distributions des cations  $\text{A}^+$ ,  $\text{B}_2^+$  et  $\text{C}_4^+$  (Figure II.5).

La structure de type kesterite se caractérise par des couches alternées de cations  $\text{CuSn}$ ,  $\text{CuZn}$ ,  $\text{CuSn}$  et  $\text{CuZn}$  à  $z = 0, 1/4, 1/2$  et  $3/4$  respectivement. Ainsi, l'un de cuivre occupe les 2 positions b (0, 0,0) avec le zinc et le cuivre restant a ordonnées à  $2c$  (0,1/2,1/4) et  $2d$  (0,1/2,3/4) résultant de l'espace groupe. D'autre part, dans les couches type-stannite structure  $\text{ZnSn}$  s'alternent avec des couches  $\text{Cu}_2$  [1].

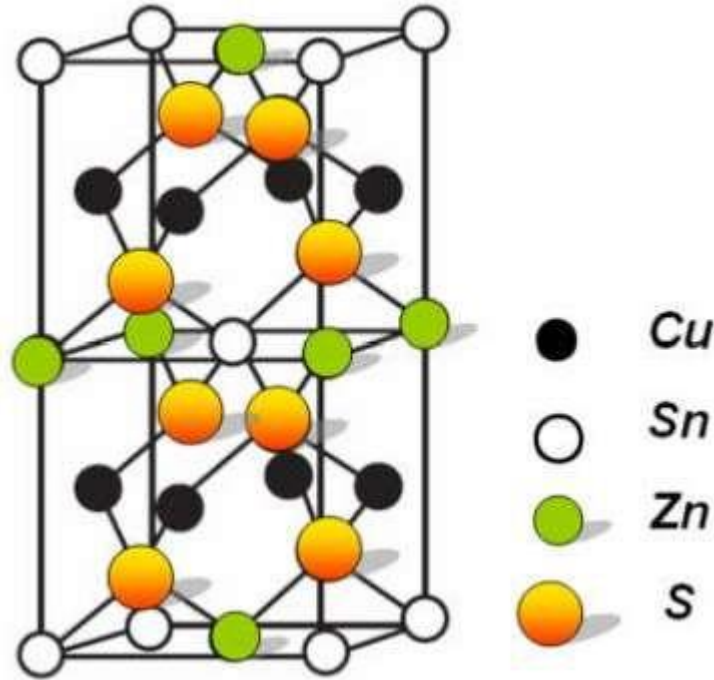


Figure (II.5) : Maille élémentaire de CZTS.

### II.3.1 : Paramètres de la maille

Les paramètres de la maille d'un semi-conducteur sont généralement mesurés par la diffraction des rayons X (DRX). Le tableau II.1 donne les valeurs des paramètres de maille comme il a été rapporté par plusieurs auteurs pour la structure kesterites et la structure stannites. Le tableau II.2 donne les propriétés des couches de CZTS .

Tableau (II.1) : Les constantes de réseau et les lacunes de bande pour différentes structures.

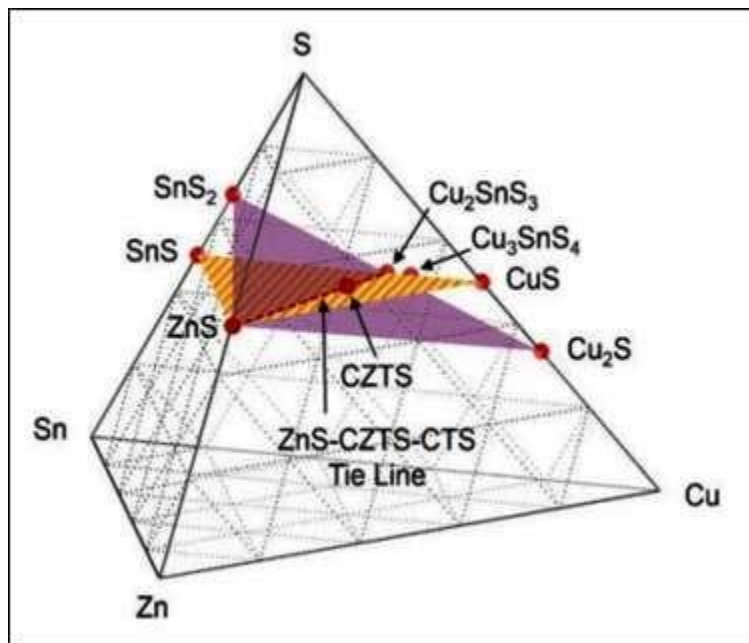
Compose	Structure	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	η
CZTS	KS	5.427	10.848	319.5	1.002
CZTS	KS	5.432	10.840	319.9	
CZTS		5.44	10.822	319.7	1.001
CZTS	ST	5.436	10.81	318.3	
CZTS	PD-KS	5.428			1.001
CZTSe	ST	5.606			0.995
CZTSe	ST	5.766			1.011
CZTSe	KS	5.684	11.353	366.8	1.00

Tableau (II.2) : Propriétés des couches CZTS.

Paramètres	Unité	CZTS
$E_g$	eV	1.4-1.5
Réseau	–	tétragonale
Structure	–	kesterite
a, c	Nm	0.5435 ; 1.0843
Densité	$g.cm^{-3}$	4.56
Apparence	–	opaque
$T_f$	$^{\circ}C$	990
$\Delta H_f$	Kj/mol	-336.9
densité de porteur	$cm^3$	$8.2 \cdot 10^{18}$
Mobilité	$cm^3/Vs$	6.3
Résistivité	$\Omega.cm$	0.2-2

### II.3.2 Diagramme de phases

Le contrôle de la stabilité de la phase est un point central pour le développement des couches absorbantes CZTS de haute qualité. Le CZTS peut être synthétisé par réaction chimique à l'état solide à partir des précurseurs binaires  $Cu_2S$ ,  $SnS_2$  et  $ZnS$  ou à partir d'éléments purs.

Figure (II.6) : Diagramme de phases du système  $Cu_2ZnSnS_4$  [17].

Dans le dernier cas de figure, la représentation du système quaternaire CuZn-Sn-S est très complexe puisque les composés quaternaires exigent un diagramme à quatre dimensions en plus de la température qui est introduite comme variable supplémentaire. Cependant, en tenant compte du fait qu'au cours de la synthèse, les composés binaires  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  et  $\text{ZnS}$  se forment avant la formation complète de la phase CZTS, on peut simplifier le problème en considérant un diagramme de phase pseudo ternaire dans lequel un équilibre parfait est supposé entre les métaux et le soufre. La figure II.6 présente les deux pseudo diagrammes ternaires possibles (en violet et en jaune) qu'on peut trouver dans le diagramme quaternaire Cu-Zn-Sn-S.

Le pseudo diagramme de phase  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  et  $\text{ZnS}$  (en violet) est généralement le plus utilisé lors des discussions sur les équilibres de phases dans le CZTS [17].

#### **II.4 Propriétés électriques**

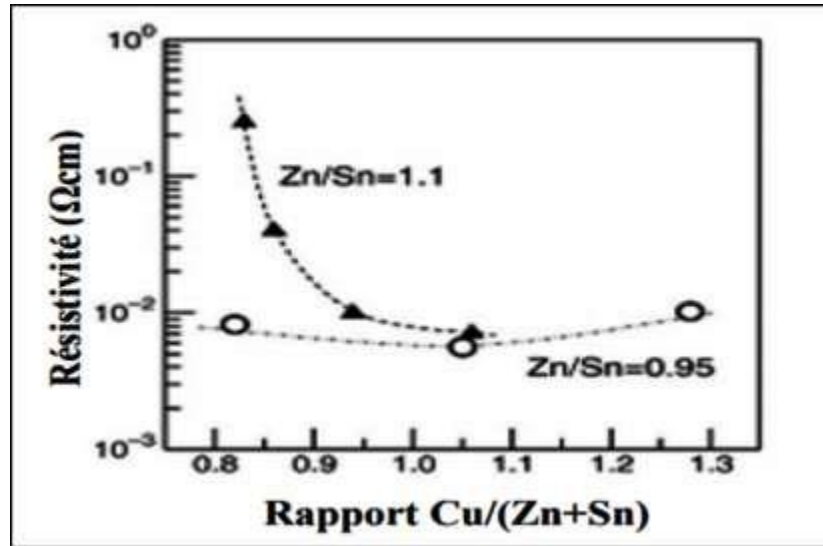
Les principales caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité, etc.). Néanmoins, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin. Le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcouru par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important spécifique de l'état structural du matériau. Le comportement électrique dans les couches minces polycristallines des semi-conducteurs dépend fortement des surfaces délimitant les grains constituant la couche, car, ces joints de grains sont des zones de grandes densités de défauts et d'impuretés. Ces zones forment des états énergétiques localisés, dans la bande interdite, capables de capturer et d'immobiliser les porteurs de charge. Ainsi que, l'accumulation de ces porteurs fait apparaître des barrières de potentiel au niveau des joints de grains. Cet effet devient important si la taille des grains est de moins d'un micron [1].

Le système CZTSSe a l'avantage de permettre le réglage de la bande interdite directe, en faisant varier le rapport S: Se, de près de 1 eV pour le composé sélénure pure à environ 1.5 eV pour le matériau sulfuré pur (gamme très utile pour l'énergie solaire terrestre). D'après les calculs de structure de bande, la bande supérieure de valence dans CZTSSe se compose des orbitales antiliantes Cu 3d et S (Se) 3p (4p), tandis que le bas de la bande de conduction se compose des orbitales antiliantes de Sn 5s et S (Se) 3p (4p). Dans ces calculs, l'atome de Zn n'affecte pas le

maximum de la bande de valence ou la bande de conduction minimum [18]. Cependant, les calculs récents prédisent que la substitution Sn sur le site Zn peut créer un niveau profond dû à une transition IV  $\rightarrow$  II (c.-à-d. multivalence) à l'intérieur de la bande interdite. Les propriétés électriques des composés CZTSSe sont présentées au tableau II.3 pour les films préparés à l'aide de diverses méthodes, telles que la pulvérisation cathodique, co-évaporation et dépôt par spray ultrasonique. En général, ces films sont préparés sur des substrats isolants pour empêcher la conduction parallèle dans les mesures de Hall. ont élaborés des couches minces à partir de poudre CZTS par la méthode d'évaporation, le type de la conductivité à été déterminé par la méthode de la pointe chaude. Ils ont trouvé que tous les films CZTS ont une conductivité de type p pour les rapports de Cu/(Zn+Sn) et Zn/Sn. De plus, ils ont montré que pour le rapport de Zn/Sn = 1.1 il y'a une diminution de la résistivité des films élaborés entre  $2.5 \times 10^{-1}$  et  $7.0 \times 10^{-3}$  ( $\Omega\text{cm}$ ) avec l'augmentation du rapport Cu/(Zn+Sn) (Figure II.7). Cependant, la résistivité pour les films Zn/Sn = 0.95 était presque indépendante avec le rapport Cu/(Zn+Sn), elle est approximativement de l'ordre de  $10^{-2}$  ( $\Omega\text{cm}$ ). Ce qui suggère que les films riches en Sn et Cu ont une faible résistivité, pour-cela ils ne sont pas convenables pour la fabrication des cellules solaires. Ce résultat a été confirmé par le fait que le plus haut rendement de cellule solaire a été obtenu dans des films CZTS ayant une composition pauvre Cu et riche Zn [19].

**Tableau (II.3) :** Les propriétés électriques des composés CZTSSe

Composé	Densité de porteur ( $\text{cm}^3$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Résistivité ( $\Omega \text{ cm}$ )
CZTS	$10^{18}$	6.3	0.16
CZTS	$8.0 \times 10^{18}$	6.0	0.13
CZTS	$>5 \times 10^{19}$	$< 0.1$	$> 1.3$
CZTS			0.02 – 2
CZTSe	$2.1 \times 10^{17}$	39.7	0.74
CZTSe			0.1 – 0.8



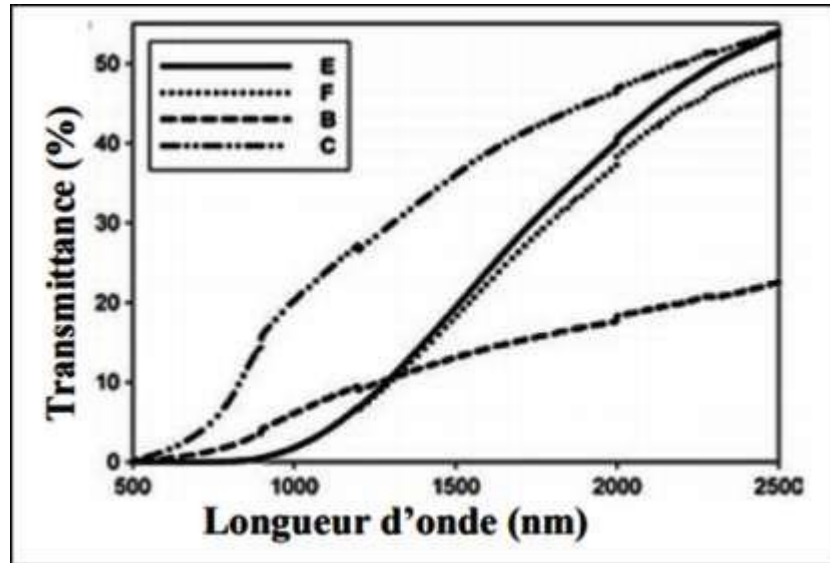
**Figure (II.7) :** La variation de la résistivité en fonction du rapport Cu/ (Zn+Sn) [1].

## II.5 Propriétés optiques

Le principe du processus d'absorption dans les semi-conducteurs dépend de l'énergie des photons incidents et de la structure de bande du composé. Un semi-conducteur pur ne peut absorber un photon d'énergie  $h\nu$  et exciter un électron d'énergie  $E_1$  de la bande de valence vers la bande de conduction que s'il existe un niveau d'énergie  $E_2$  tel que :  $E_2 - E_1 = h\nu$ . L'énergie minimale du photon apte à réaliser cette transition est le seuil d'absorption optique. Cependant, pour un semi-conducteur, on peut observer des transitions pour des énergies inférieures lorsqu'il existe des états localisés dans la bande interdite. Les électrons qui peuvent participer aux processus d'absorption sont :

- ✓ Les électrons fortement liés au réseau cristallin (électrons des couches profondes).
- ✓ Les électrons de valence.
- ✓ Les porteurs de charge libres (électrons ou trous).
- ✓ Les électrons liés à des impuretés ou à des défauts du cristal.

L'interaction avec les électrons des couches profondes correspond à des énergies élevées. Par contre, les trois autres mettent en jeu des valeurs plus faibles et concernent des longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Les films du CZTS ont une transparence optique faible (Figure II.8) [20].



**Figure (II.8) :** Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS [20].

Le spectre d'absorption permet de découvrir toutes les transitions et d'obtenir des informations sur la structure de bande du composé. Expérimentalement, l'allure du spectre d'absorption est une caractéristique optique d'un matériau et évolue avec la composition, les défauts et son état de cristallinité. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmission et de réflexion, l'électrorélectance et la photoluminescence. L'ensemble de ces techniques a montré que les transitions entre les bandes d'énergies peuvent être décrites par la relation suivante [21] :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.1})$$

Où  $h\nu$  est l'énergie du rayonnement incidente, A est une constante et  $n = 1/2, 3/2$  ou 2 selon la nature de transition optique : transition directe permise, transition directe interdite et transition indirecte permise respectivement. Le tableau II.4 montre que la plupart des phases kesterite liées présentent une bande interdite directe dans la plage optimale pour la conversion photovoltaïque de l'énergie.

**Tableau (II.4):** Les constantes de réseau et les lacunes de bande pour différentes structures.

Composé	Composé $E_g$ (eV)
CZTS	1.5
CZTS	1.49
CZTS	1.46-1.51
CZTSe	1.40-1.65

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

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

### II.5.1 Influence de la température

Plusieurs considérations expérimentales ont été reportées sur la variation de l'énergie de gap de CZTS avec la température. Les mesures faites dans différents domaines de température montrent que dans tous les cas le gap diminue linéairement avec l'augmentation de la température. Cette dépendance de l'énergie de gap des ternaires avec la température est la même que pour leurs analogues binaires :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{b+T} \quad (\text{II.2})$$

Où,  $E_g(0)$  est l'énergie du gap à 0 °K, T est la température de mesure et a, b sont des constantes dépendantes des caractéristiques du matériau et des phases, ont préparés les films de CZTS par la méthode d'électrodéposition et ont trouvé que le gap diminue avec la température du substrat et varie de 2.7 et 1.5eV [1].

### II.5.2 Influence de la composition

Pour toute application en optique, les couches minces doivent être les plus homogènes possibles surtout en composition car elle influe directement sur leurs propriétés optiques, révèlent que les échantillons pauvres en Cuivre ont des énergies de gap calculées de l'ordre de 1.62 eV pour Cu/(Zn+Sn) de 0.805 et Zn/Sn de 1.15. Dans la même référence, les auteurs ont constaté

aussi que l'augmentation de la concentration des défauts due à la variation de la composition chimique produit une diminution du gap optique, qui sont de 1.62 eV, 1.6 eV, 1.55 eV, 1.48 eV, 1.46 eV, 1.4 eV, et 1.37 eV pour des valeurs de rapport Cu/(Zn+Sn) de 0.83, 0.91, 0.94, 1.01, 1.06, 1.09 et 1.14 respectivement [16].

### **II.5.3 Influence de l'épaisseur**

D'après la littérature, quelques travaux font état d'une variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des couches minces de CZTS. Les mesures de l'énergie du gap de CZTS faites pour différentes épaisseurs montrent une diminution du gap lorsque l'épaisseur augmente [22]. A.V reportent des résultats qui montrent des valeurs élevées de l'énergie de gap pour des films très minces. Cette observation est probablement due à l'inhomogénéité et la déviation par rapport à la stœchiométrie durant la formation des couches. Quand l'épaisseur augmente, on observe des états de queue de bande, ce qui cause la diminution du gap.

### **II.6 Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude bibliographique sur les propriétés fondamentales du matériau CZTSSe. Dans un premier temps, nous avons fait un rappel sur les cellules solaire à base de CZTSSe, La structure cristalline. Puis le diagramme de phases. Ensuite nous avons terminé cette présentation par les propriétés électrique et optique.

## Chapitre III

### Méthodes de préparations des couches mince de

### **III.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous commencerons dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces, puis nous décrirons les techniques de dépôt des couches minces. Nous exposerons ensuite les méthodes de préparation de couches minces de CZTS et la fabrication d'une cellule à base de ce dernier.

### **III.2 Les couches minces**

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat". L'une des dimensions de cette couche est son épaisseur qui a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques " nm "a quelques " $\mu\text{m}$ " (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne est une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés d'un corps massif très différentes.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [23].

#### **III.2.1 propriétés des couches minces**

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible. Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques. L'aire totale des grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince.

En général, les couches minces utilisées dans les applications pratiques sont polycristallines leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins enrichis par des défauts

qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés. Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince [23].

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince. En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elle est formée. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente.

L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient continue, varie essentiellement suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface [23].

### **III.2.2 Applications des couches minces**

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réflectrices (miroirs) et antireflets, l'électricité avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis microélectroniques [24].

### **III.2.3 Principe de dépôt de couches minces**

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat). Les particules du matériau du revêtement doivent, dans certains processus, traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Alors que dans d'autres processus un milieu neutre est suffisant.

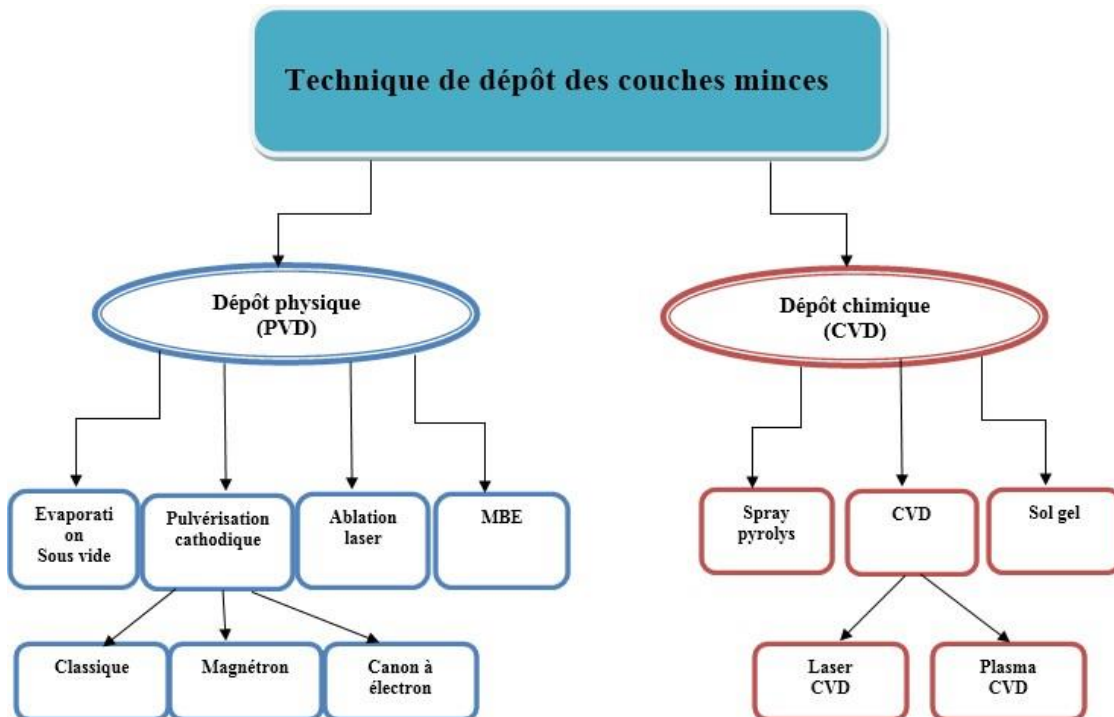
A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van Der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz ou le vide.

- a) **Solide** : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couches. Souvent il est très difficile d’obtenir des films minces par contact entre solide exemple : la diffusion de l’oxygène de la silice pour former une couche mince SiO<sub>2</sub> sur un substrat de silicium.
- b) **milieu liquide** : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, électrochimique et le sol gel).
- c) **gaz ou vide** : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules [1].

**III.3 Techniques de dépôt des couches minces**

Pratiquement, il y a deux grandes méthodes de dépôt de films minces: la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Déposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Déposition) . Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la Figure III.1.



**Figure (III.1) :** Techniques de dépôt des couches minces

**III.3.1 Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)**

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans l'enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle CVD plasma ou (PECVD Plasma Enhanced Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques.

Les avantages de ce procédé sont la facilité d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, et la bonne qualité des couches. Cependant, elles sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique. De plus, tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD [23].

**III.3.1.1 Spray pyrolyse**

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable. C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, et la production de poudres, même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique [25].

**III.3.1.2 Voie sol-gel**

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondent à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [23].

**III.1.1 Dépôt en phase vapeur physique (PVD)****III.3.2.1 L'évaporation thermique**

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfracteur par effet Joule, par induction, et à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique.

L'évaporation thermique est une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus que la pression pendant le dépôt est faible [1].

**III.3.2.1 Implantation d'ions**

C'est un procédé de haute énergie. Des espèces atomiques choisies sont ionisées puis accélérées dans un champ électrique à des énergies allant de 10 à 1000 keV. La pénétration des ions dans le matériau est de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Les principaux avantages de cette technique sont :

- ✓ Hautes températures non requises donc absence de distorsions thermiques ;
- ✓ Absence d'interface donc pas de problème de décohésion ;
- ✓ Espèces implantées finement dispersées ;
- ✓ Peut être suivi et contrôlé électriquement pendant tout le traitement.

**III.3.2.2 Ablation Laser**

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique.

Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, c'est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [1].

**III.3.2.3 Epitaxie par jets moléculaires (MBE: Moléculaire Beam Epitaxy)**

La technique permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si). Les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (quelques Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de la surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), plus précisément à  $10^{-10}$  torr. Le principe de dépôt est d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement (cellule Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons).

En outre, sous un UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important.

Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B. De plus, elle présente l'avantage d'utilisation des techniques d'analyses in situ afin d'obtenir des informations sur la structure, la topographie et la composition de la couche durant la croissance [1].

**III.3.2.4 Pulvérisation cathodique (Sputtering).**

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 mtorr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O<sub>2</sub> ou de l'azote N<sub>2</sub>) [23].

### **III.4 Méthodes de préparation de couches minces de $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$**

Les composés  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  en couches minces ont attiré l'attention des chercheurs, depuis qu'ils ont confirmé leurs potentialités dans les applications photovoltaïques. Ces films peuvent être élaborés par différentes méthodes. Néanmoins, la corrélation entre les paramètres de dépôt et les propriétés physiques des composés fait un obstacle devant le choix de la technique la plus prometteuse. Le principal facteur sur lequel se base ce choix est la possibilité d'obtenir des matériaux quaternaires en couches minces, de bonne qualité, à faible coût et réalisable sur une grande surface [1].

#### **III.4.1 Techniques d'évaporation sous vide**

L'évaporation sous vide est l'une des plus importantes techniques utilisées pour la préparation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ . Le processus de chauffage peut être mené de différentes façons (effet Joule, induction, faisceau d'électrons, ablation laser...). Le premier dispositif fonctionnel kesterite évaporé (0.66% l'efficacité de conversion de puissance), ils ont déposé des couches minces de CZTS par évaporation par laser sur des substrats en verre à différentes températures des substrats variant de 300 à 600 °C [26].

##### **III.4.1.1 Pulvérisation cathodique (Sputtering)**

La pulvérisation permet de contrôler la vitesse de croissance des dépôts et a permis d'obtenir des couches minces uniformes. Malgré sa faible vitesse de dépôt, c'est une technique prometteuse pour la production de couches minces de faibles surfaces et de bonne qualité.

Les couches de CZTS préparées par cette méthode ont présenté une résistivité qui varie avec les paramètres de dépôt tel que le potentiel appliqué au substrat, la vitesse de dépôt, la pression d'argon et la fréquence [27].

##### **III.4.1.2 Sélénsation ou sulfuration**

Ce processus passe par deux étapes de préparation : la première étape consiste à évaporer les précurseurs par les différentes méthodes, dans la deuxième étape le dépôt est suivi d'un traitement thermique sous une atmosphère de sélénium (soufre) [28].

**III.4.1.3 Electrodeposition**

L'électrodeposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse [29].

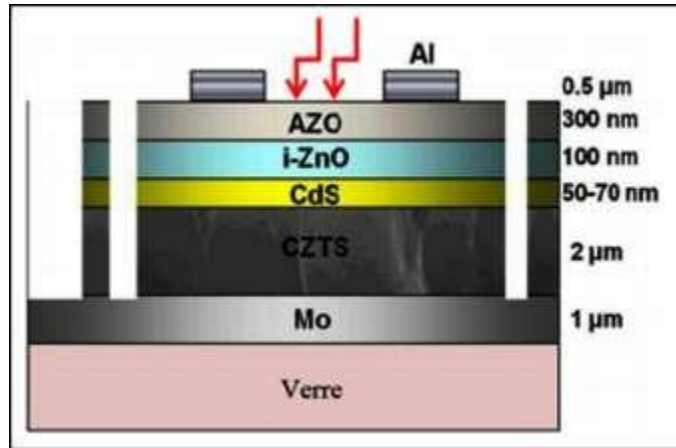
**III.4.1.4 Spray pyrolysis**

Les premières tentatives pour préparer CZTS emploie est la technique de spray pyrolysis. Ont exploré l'effet des taux de métal à l'aide des chlorures de métaux et de la thiourée en tant que sources de métaux et du soufre, respectivement. Les substrats ont été chauffés entre (280 et 360°C) pendant le dépôt. En utilisant l'eau comme solvant ; ils ont obtenu des couches très pauvres en soufre. Outre les méthodes de dépôt physique en phase vapeur pour le dépôt de films CZTS la méthode spray est une technique souple et à faible coût [30].

**III.5 Fabrication d'une cellule à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$** 

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semiconductrices avec une épaisseur totale d'environ 5  $\mu\text{m}$  (figure III.2). Le substrat de ce composant électronique est en verre ou en ITO. La première étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1 $\mu\text{m}$  d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique. Cette couche constitue le contact ohmique arrière de la cellule, elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat.

La couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque est la couche absorbante, en l'occurrence  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  dans notre cas, car elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous). Généralement il existe quatre couches principales dans une cellule solaire à couches minces figure III.2 en plus du substrat [14].



**Figure (III.2) :** Structure d'une cellule photovoltaïque à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

Une cellule photovoltaïque en couches minces à base des composés Cu–II–IV–VI, se compose de:

- **Un substrat :** Le plus utilisé est une couche de verre sodé, ainsi que des substrats flexibles ou métalliques sont utilisés, d'épaisseur allant de 1 à 3 mm.
- **Un contact ohmique arrière :** Constitué d'une fine couche de molybdène (Mo) d'environ 0.2-1  $\mu\text{m}$ .
- **Une couche absorbeur :** Elle est souvent composé d'un semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de 1 à 3  $\mu\text{m}$  et doit être caractérisée par :
  1. Un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible (CZTS –  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).
  2. Une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1-1.7 eV (CZTS-1.5 eV).
  3. Une conductivité de l'ordre de  $1-10^{-2} (\Omega \cdot \text{Cm}^{-1})$ .
- **Une couche tampon (buffer layer) :** Il est préférable d'introduire une fine couche (10-50 nm), dite couche tampon (ou fenêtre optique), entre les deux composés (une jonction semi-conducteur absorbant/oxyde) pour optimiser les performances de la cellule. Elle doit être caractérisée par :
  1. Un gap d'une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV permettant une transition souple entre la bande interdite de la couche absorbante et celle de la couche d'oxyde transparent conducteur.
  2. Une conductivité de type n de l'ordre de  $1-10^{-3} (\Omega \cdot \text{Cm}^{-1})$  plus faible que celle de la couche absorbante pour former la jonction avec la couche absorbante.

3. Une morphologie très homogène afin d'éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

Parmi les couches tampon qui répondent a ces critères nous citons : CdS , ZnS , ZnSe , InS, ZnO.

- **Une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) :** Cette couche est constituée d'un matériau transparent et conducteur avec une conductivité supérieure à  $10^3$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) de telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces formées de matériaux binaires de SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, connue sous le nom ITO plus de ZnO . La couche ITO qui est conductrice peut remplacer le contact ohmique supérieur.
- **Un contact ohmique avant (grille métallique) :** Généralement, c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3  $\mu\text{m}$  et parfois une couche antireflet (MgF<sub>2</sub>) est ajoutée [14].

### **III.6 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons fait un rappel sur les couches minces et les différentes techniques de dépôt et nous avons présenté les méthodes de préparation de couches minces de CZTS, ainsi que la fabrication d'une cellule à base de CZTS.

## Chapitre IV

# Simulation numérique et interprétation des résultats

## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre on va faire une étude par simulation d'une structure de la cellule solaire substrate de type: Al/ZnO/i-ZnO/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CZTSSe/Mo/Verre en couches minces. Pour cela nous avons utilisé un logiciel de simulation adapté pour ce type des structures: SCAPS-1D. Le but principal de ce travail consiste à déterminer les conditions optimales des couches minces de CZTSSe. Nous chercherons la composition optimal et les paramètres physiques, géométriques optimaux de la couche active (absorbante) qui assureront les meilleures caractéristiques de sortie de la cellule à savoir ; le rendement de conversion et le rendement quantique.

## IV.2 Présentation du simulateur SCAPS

### IV.2.1 Définition

SCAPS est un logiciel de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électronique et informatique (ELIS) de l'Université de Gent Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué à son développement: Marc Burgelman, KoenDecock, Johan Verschraegen, Alex Niemegeers, Stefaan Degrave. Le logiciel est disponible gratuitement pour la communauté de les recherche de photovoltaïques (établissements et Instituts de recherche). Il fonctionne sur PC sous Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7, et occupe environ 50 Mo d'espace disque [16].

SCAPS est développé à l'origine pour des structures des cellules de CuInSe<sub>2</sub> et de CdTe Cependant, Plusieurs version 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 micromorphe) [16].

Un aperçu de ses caractéristiques principales est donné ci-dessous:

- ✓ Jusqu'à 7 couches semi-conductrices.
- ✓ Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec variations graduées ( en dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule ): Par exemple:  $\chi$ ,  $\epsilon$ ,...
- ✓ Mécanismes de recombinaison : bande à bande (direct), SRH ou Auger.
- ✓ les niveaux de défauts: en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.
- ✓ Les niveaux des défauts, type de charge: pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent (défini par l'utilisateur).

- ✓ Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.
- ✓ Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connu par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).
- ✓ Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.
- ✓ Contacts: Travail de sortie du métal ou régime de bande plate; Propriété optique (Réflexion ou transmission) du filtre.

### IV.2.2 Utilisation du logiciel SCAPS

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

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

### IV.2.3 Menu principal (Action panel)

Après le lancement du logiciel et l'ouverture de la fenêtre d'exécution on modifie les paramètres : la température, la résistance série et parallèle et les paramètres d'illumination. On peut à n'importe quel moment accéder aux deux autres fenêtres, fenêtre de conception de dispositif et fenêtre des résultats comme le montre les figures ci-dessous.

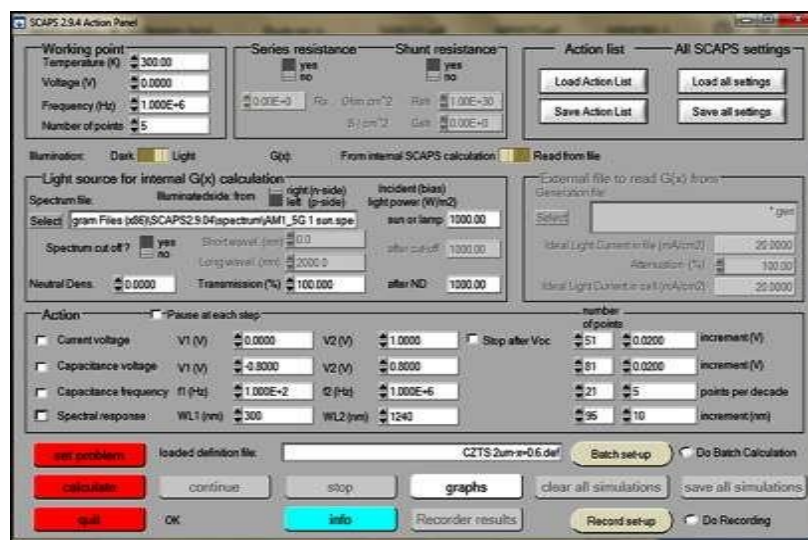


Figure (IV.1) : Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

IV.2.4 Choix de la cellule

Quand on clique sur le bouton " SET PROBLEME " sur le panneau d'action le panneau " SOLAIRE DEFFINITION " s'affichera. Ce dernier paramètre de créer ou modifier les structures des cellules solaire et de les enregistrer ou de les charger a partir d'autres fichiers (Figure IV.2).

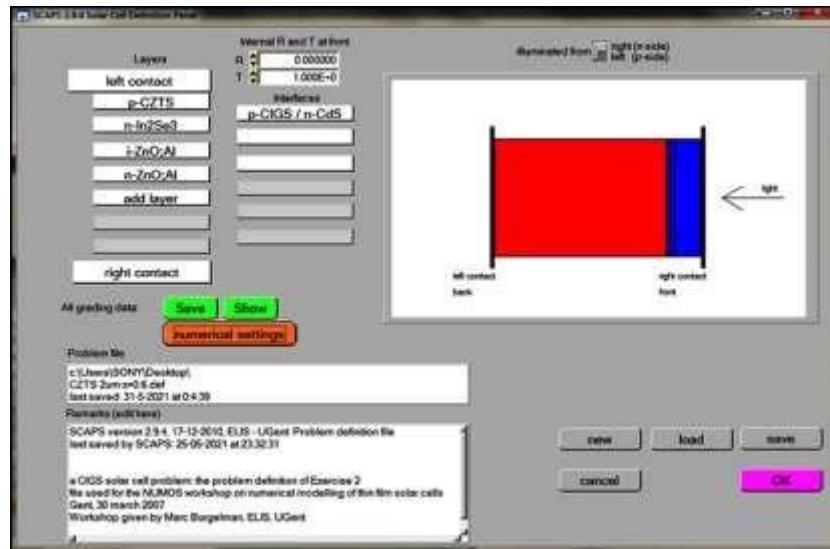


Figure (IV.2) : Définition de la structure d'une cellule solaire.

IV.2.5 Les propriétés des couches

La fenêtre représenté par la figure IV.3 contient plusieurs paramètres comme énergie de gap, permittivité électrique, l'affinité, dopage, type de dopage. Il faut noter que l'utilisateur peut utiliser directement des valeurs standards dans les fichiers data du logiciel.

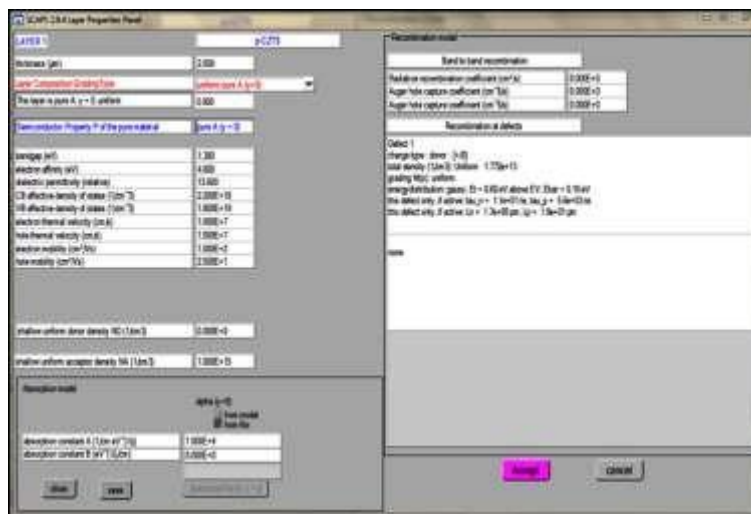


Figure (IV.3) : Paramètres d'une couche (absorbeur CZTS) d'une cellule.

### IV.2.6 Résultat de la simulation (Caractéristique I(V))

Exécuter la simulation « Calculate », noter les résultats de simulation ( $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) dans la fenêtre « I-V panel », la caractéristique I-V ;  $QE$ ...

On peut afficher et copier ces résultats sous forme de tableau en appuyant « show ».

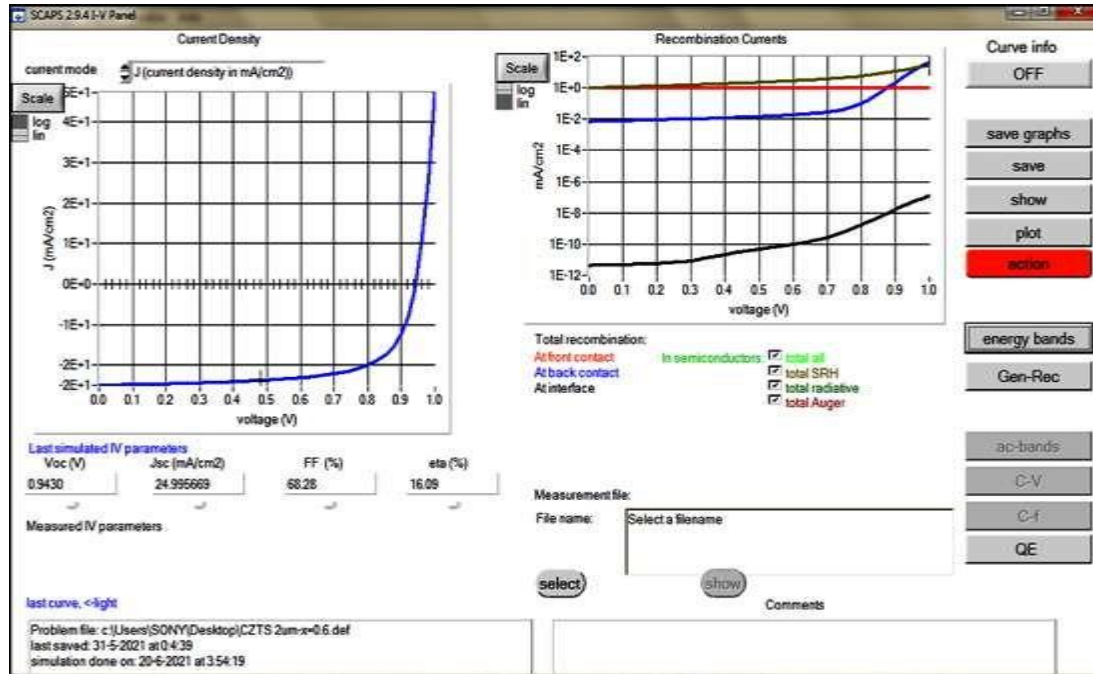


Figure (IV.4) : Panneau d’affichage des courbes I-V à l’obscurité et en éclaircissement.

### IV.3 Structure de la cellule à simuler

Le schéma de principe de la cellule solaire que nous avons étudiée est donné dans la figure (IV.5) est constituée de :

- Un contact arrière en couche mince de Mo déposé sur du verre sodé ;
- Une couche absorbante de  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  de 1 à 3  $\mu m$  d’épaisseur ;
- Une couche tampon à base de matériaux non polluants  $In_2Se_3$  d’épaisseur (50 nm) ;
- Une couche fenêtre en i-ZnO d’épaisseur (50 nm) ;
- Une couche fenêtre en ZnO:Al d’épaisseur (200 nm) ;

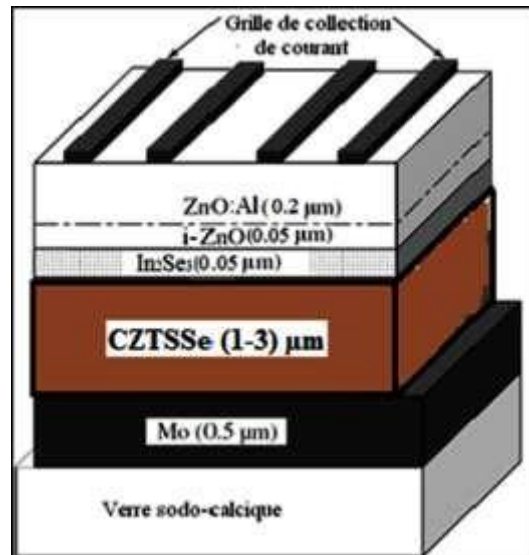


Figure (IV.5) : Structure de la cellule substrat à base de CZTSSe.

### IV.3.1 Paramètres utilisés dans le logiciel de simulation :

Les valeurs que nous avons utilisées pour le calcul avec logiciel SCAPS sont prises de la littérature [23,31]. Le rayonnement solaire AM 1.5G a été utilisé en tant que source d'éclairage avec une puissance de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . La réflexion aux niveaux des contacts avant a été fixée à 0,1 et 1, respectivement. Les autres paramètres de simulation sont donnés dans le tableau IV.1

Tableau (IV.1) : Paramètres géométriques et électriques des différentes couches de la cellule.

Couche		n-ZnO :Al	i-ZnO	n-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	p-CZTSSe
Propriété de couche	<i>Symbole</i>				
Epaisseur	$W (\mu\text{m})$	0.300	0.050	0.050	1 – 3
Permittivité	$\varepsilon/\varepsilon_0$	9	9	13.5	13.6
Mobilité des électrons	$\mu_e (\text{cm}^2/\text{Vs})$	100	100	400	100
Mobilité des trous	$\mu_h (\text{cm}^2/\text{Vs})$	25	25	25	25
Densité des électrons	$N_A (\text{cm}^{-3})$	-	-	-	$1 \times 10^{15}$
Densité des trous	$N_D (\text{cm}^{-3})$	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{16}$	-
Bande interdite	$E_g (\text{eV})$	3.3	3.3	2.4	Variable
Densité équivalente d'états dans la BdC	$N_c (\text{cm}^{-3})$	$2,2 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{18}$	$1,8 \times 10^{19}$	$2.2 \times 10^{18}$
Densité équivalente d'états dans la BdV	$N_v (\text{cm}^{-3})$	$1,8 \times 10^{19}$	$1,8 \times 10^{19}$	$1,8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
Affinité des électrons	$\chi (\text{eV})$	4	4	3.8	Variable
Coefficient d'absorption	$\alpha (\text{cm}^{-1})$	-		-	$1 \times 10^4 - 4 \times 10^4$

**IV.4 Résultats de la simulation et interprétations :**

La motivation de ce travail est d'étudier l'effet de la couche absorbante à base des composés CZTS sur les paramètres photovoltaïques.

**IV.4.1 Effet de la composition de l'absorbeur :  $x = [S]/([S]+[Se])$ .**

Les effets de la variation du rapport  $[S]/([S]+[Se])$  sur les performances des cellules solaires à base de  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  (CZTSSe) sont étudiés. Cette étude est effectuée par simulations des cellules solaires à base de CZTSSe, avec un ratio variable des éléments chalcogènes dans l'absorbeur, en ayant pour objectif la détermination de la composition optimale de l'absorbeur.

**IV.4.1.2 Caractéristique  $J(V)$**

Dans cette partie, on discutera de l'effet de la teneur en S  $x=[S]/([S]+[Se])$  dans la couche absorbante sur le rendement de la cellule et l'origine des différentes pertes. On présentera ensuite les résultats obtenus. Pour cela, on a besoin de connaître la variation de la largeur de bande interdite ( $E_g$ ) en fonction de la composition de l'alliage CZTSSe dans la structure de la cellule solaire. La dépendance de ces paramètres en fonction de  $x$  est donnée par l'équation suivante [32] :

$$\checkmark E_g(x) = 1.02 + 0.66x - bx(1-x), \text{ où } b = (0.11) \tag{IV.1}$$

$$\checkmark \chi(x) = 4.35 - 0.421x - 0.244x^2 \tag{IV.2}$$

Les valeurs sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau (IV.2) :** Paramètres des variations de  $E_g$  et  $\chi$  en fonction de  $x$

$X$	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
$E_g$ (eV)	1,02	1,13	1,26	1,32	1,38	1,53	1,68
$\chi$ (eV)	4,35	4,25	4,14	4,08	4,00	3,85	3,68

La figure IV.6 montre l'effet de la teneur en S sur la caractéristique  $J(V)$ . On remarque que, plus la concentration  $x$  augmente, plus les propriétés photovoltaïques sont affectées :

- Diminution du photocourant lorsque la teneur en S augmente.
- Augmentation de la tension de circuit ouvert avec l'augmentation de la teneur en S

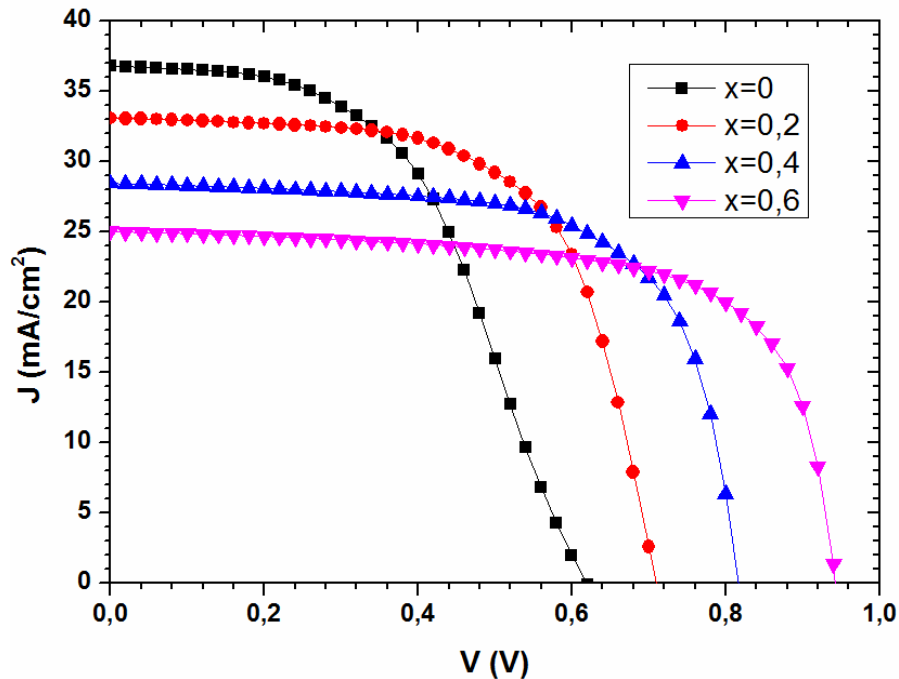
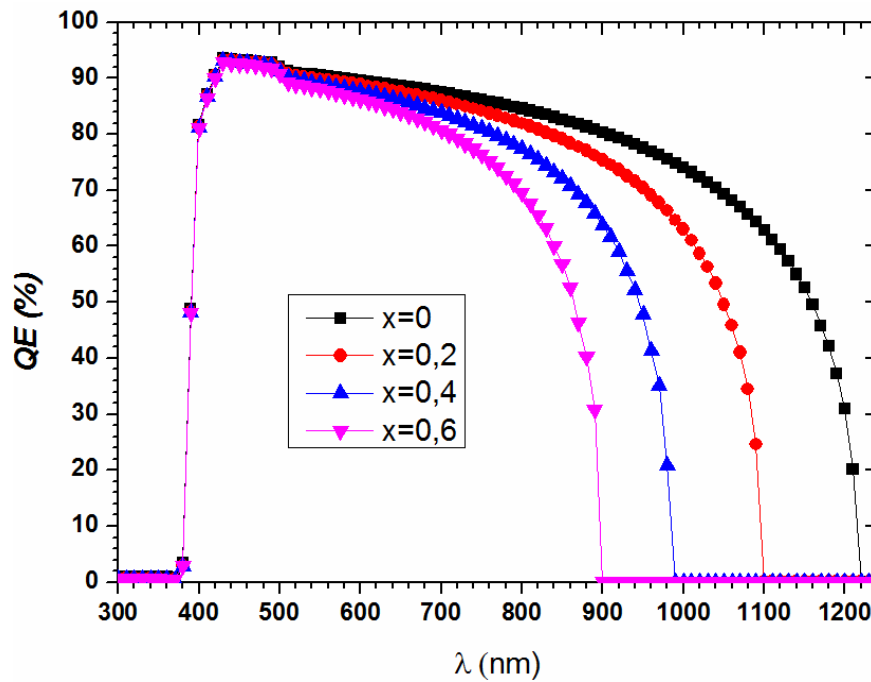


Figure (IV.6) : densité du courant en fonction de la tension pour différentes valeurs de  $x$ .

#### IV.4.1.3 Réponse spectrale

Le rendement quantique est illustré sur la figure IV.7. Montre que le rendement quantique externe est maximum pour des longueurs d'onde comprises entre 420 nm et 700 nm il est de l'ordre de 90%, QE diminue brusquement dans la gamme en dessous de 400 nm. Cela est dû à l'absorption et à la recombinaison qui se produit aux interfaces  $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ZnO}$  et  $\text{CSTZ}/\text{In}_2\text{Se}_3$  respectivement.

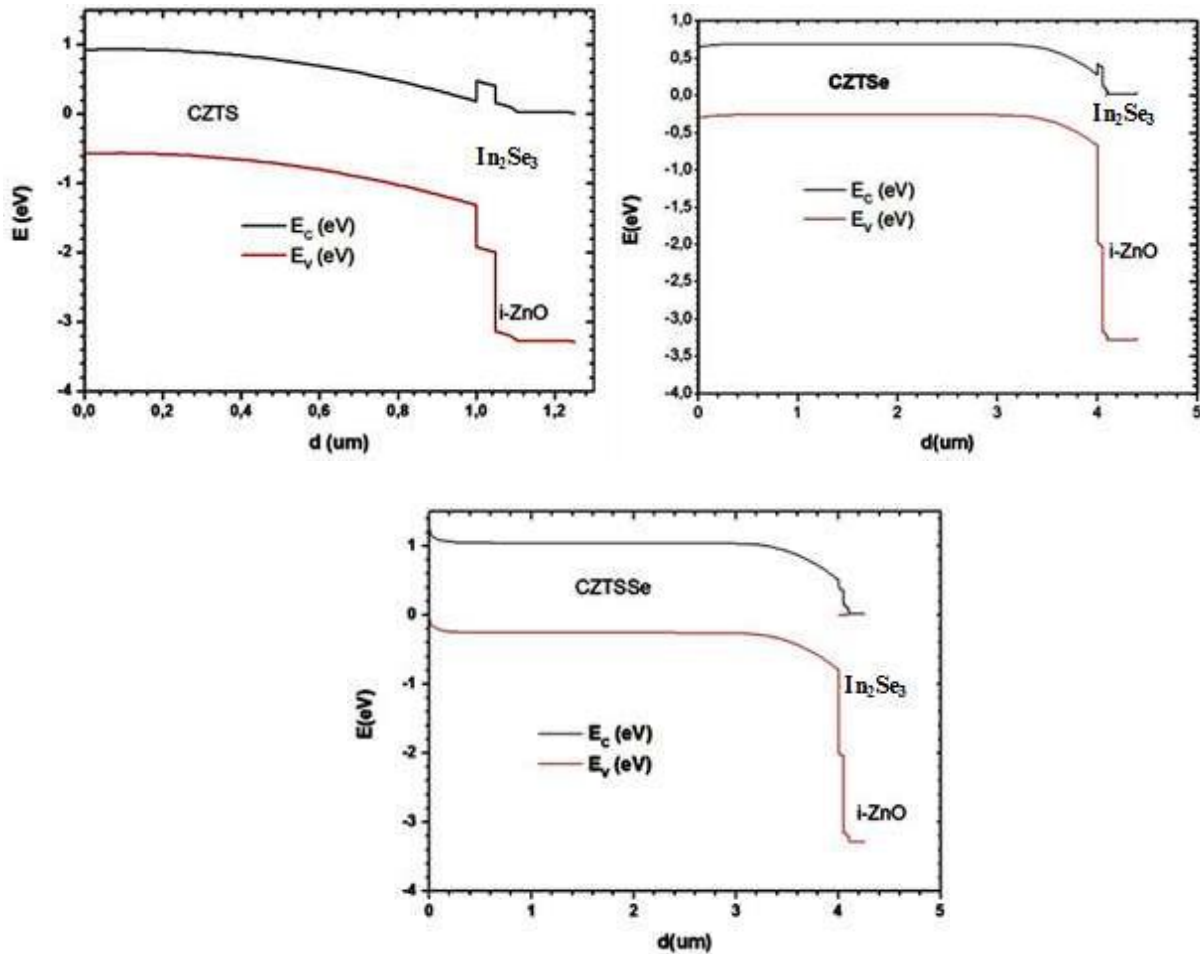


**Figure (IV.7):** Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour différentes compositions de la couche absorbante  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ .

#### IV.4.1.4 Diagramme de bande

La figure IV.8 représente le diagramme énergétique de l'hétérostructure  $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  pour  $x = 0$  (CZTSe),  $x = 0.4$  (CZTSSe),  $x = 0.5$  (CZTSSe) et  $x = 1$  (CZTS)

D'après la figure IV.8 le diagramme énergétique de l'hétérostructure simulé présente un dipôle en haut (CLIFF) à l'interface du  $\text{In}_2\text{Se}_3$ -  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , dans le cas du CZTS et ce résultat est généralisé pour le cas où le contenu du  $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$  est très élevé. Et par conséquent  $\Delta E_{c1} > 0$ .



**Figure IV.8 :** diagramme de bande de l'hétérostructure ZnO:Al/ZnO/ In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

/ Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> Simuler par SCAPS.

Les simulations ont permis de mettre en évidence la très grande sensibilité de la discontinuité au niveau de la bande de conduction. Néanmoins, cette discontinuité entraîne des problèmes de transport de charges à l'interface et elle est susceptible de dégrader les performances de la cellule.

#### IV.4.1.5 Influence de la composition de l'absorbeur sur les paramètres photovoltaïques

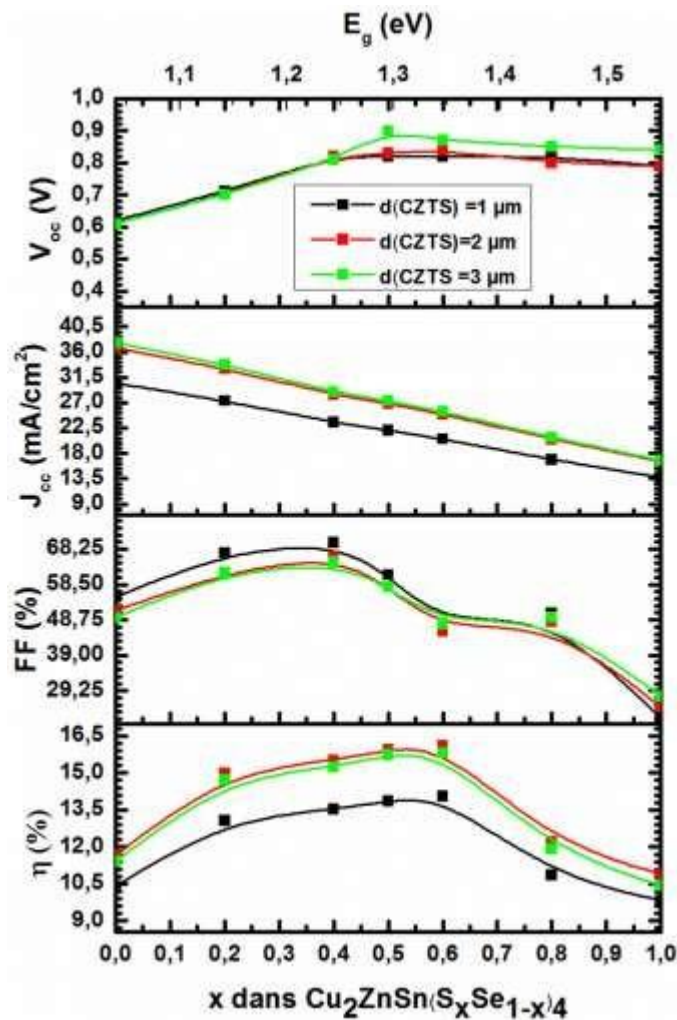
Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet du taux de soufre (x) dans le Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> sur les performances de la cellule. On varie le taux de soufre x de 0 à 1.

La figure IV.9 montre l'effet positif introduit par le soufre (S) dans le Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> se traduit par l'amélioration du photovoltage ( $V_{co}$ ) qui se traduit par une augmentation de la puissance fournie par la cellule à base de l'hétérostructure ZnO/ In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>. En raison de la mobilité importante du cuivre dans le CZTSSe qui provoque des défauts de

type vacance et interstitielle, le S occupe les sites vacants du Cu et réduit par conséquent le courant de recombinaison.

Les simulations conduisent à un rendement de 16.09% (avec une tension en circuit ouvert de 0.94 V, courant de court-circuit de 24,99 mA/cm<sup>2</sup> et un facteur de forme de 68.28%) pour x = 0.5. lorsque la teneur en soufre est croit linéairement à partir du contact arrière en direction de la couche tampon. Sur la base de ces résultats, nous proposons que l'ingénierie de bande interdite avec une variation du taux [S]/([S]+[Se]) dans l'absorbeur soit un moyen efficace qui permet d'augmenter les performances des cellules solaires à base CZTSSe sans nécessiter de changer la qualité même de l'absorbeur.

La figure IV.9 indiquent que l'apport du S améliore le rendement qui est maximale pour x compris entre 0.5 et 0.6 et les performances sont meilleures pour un gap optimal (pour E<sub>g</sub> varie entre 1.3 et 1.38 eV).



**Figure (IV.9) :** évolution du courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et du rendement de la cellule en fonction de la composition x dans  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ .

On remarque à partir de la figure IV.9, que l'épaisseur de CZTSSe comprise entre 2–3  $\mu\text{m}$  représente l'épaisseur optimale de cette couche absorbante, Elle fournit un  $FF$  de l'ordre de 68.28% et un rendement de 16.09%.

Pour des épaisseurs  $> 3 \mu\text{m}$  les performances de la cellule sont mauvaises. Du probablement aux imperfections du cristal épais (apparition d'un nombre important de défauts).

Pour la cellule solaire à base de CZTS et CZTSe l'évolution de l'épaisseur est similaire peut aller jusqu'à 3  $\mu\text{m}$ , vu que les performances de la cellule ont une légère variation dans le point optimal. L'effet de l'épaisseur de la couche absorbante affecte uniquement sur le  $FF$  et le rendement de façon remarquable par contre, les épaisseurs variant entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  représentent les épaisseurs optimales. Elle fournit un  $FF$  de l'ordre de 66.29 à 72.38%.

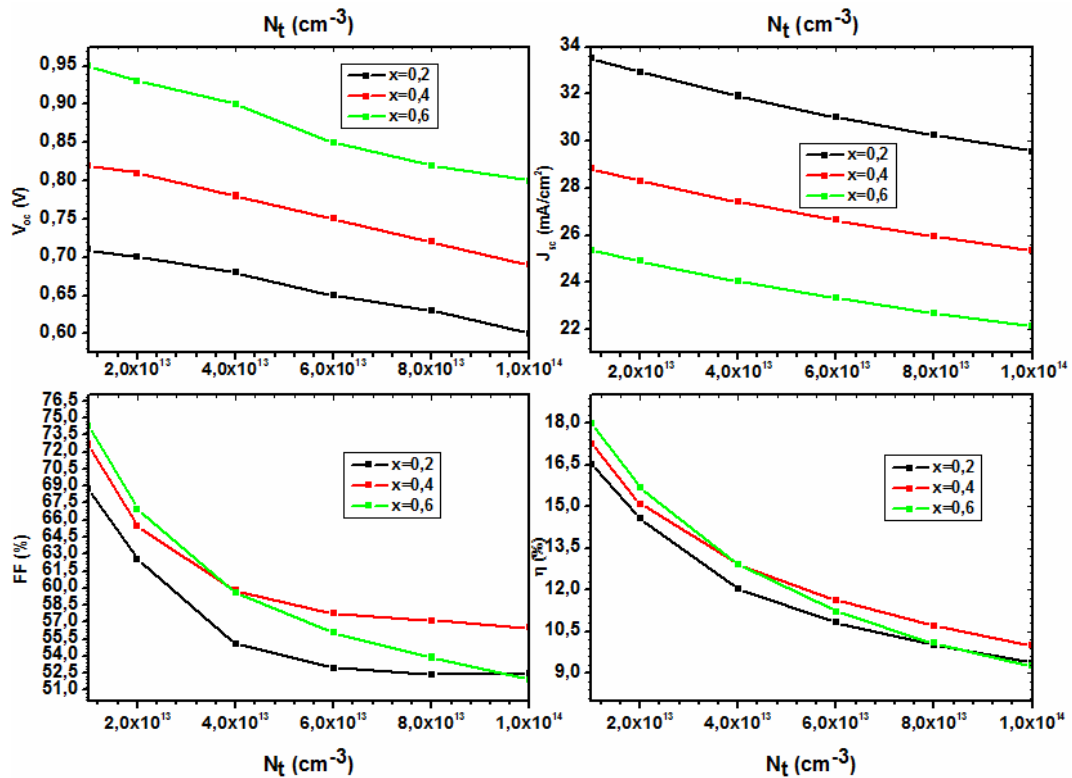
#### **IV.5 Concentration des défauts dans l'absorbeur (CZTSe)**

##### **IV.5.1 Influence de la concentration des défauts dans l'absorbeur sur les paramètres photovoltaïques**

Les figures IV.10 représentent l'effet de la concentration des défauts  $N_t$  de la couche CZTS sur les paramètres photovoltaïques ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  et  $\eta$ ).

Les performances de la cellule sont meilleures pour des concentrations des défauts ( $N_t$ ) de  $10^{13}$  à  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , car pour des couches CZTS est plus conductrices, les performances sont limitées.

Dans les figures IV.10, et pour  $N_t > 2.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , la variation de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  est très significative, et que la concentration de la couche CZTSe influe d'une manière considérable sur le rendement lorsque  $N_t$  varie. On remarque une diminution du rendement lorsque  $N_t$  augmente et il est plus important pour de faible valeur de  $N_t$ .



**Figure (IV.10) :** évolution du courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement de la cellule en fonction de  $N_t$ .

L'augmentation de la concentration des défauts  $N_t$  se traduit par une forte diminution du facteur de forme  $FF$  et du rendement, pour la valeur  $N_t$  comprise entre  $10^{12}$  à  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . De ce fait, la concentration des défauts doit être faible ce qui réduirait la résistance série et une forte résistance shunte, cela permettrait d'avoir de meilleures performances.

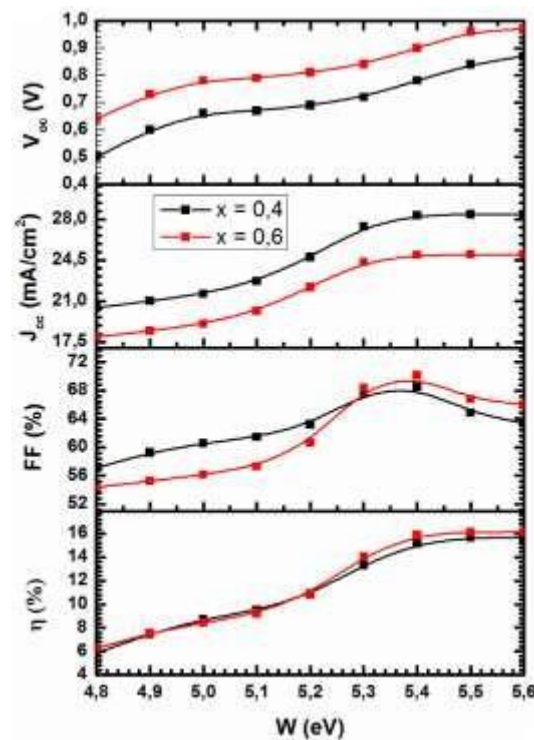
#### IV.6 Influence de la fonction de contact arrière (Métal)

Afin d'améliorer le collecte et pour que les porteurs photo-générés puissent être acheminé vers les électrodes collectrices, il est nécessaire de choisir un métal qui présente une fonction de travail ( $W$ ) importante pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la cellule solaire à l'interface CZTS/métal.

Le phénomène de transport des porteurs au niveau de l'interface CZTS/métal est presque identique à celui du contact avant. Il est basé sur le principe de la jonction de type Schottky. Ce modèle donne la hauteur de barrière  $\Phi_b$  telle :

$$\Phi_b = W - \chi \tag{IV.3}$$

Où  $W$  : représente la fonction de travail du métal et  $\chi$  : l'affinité électronique du semi-conducteur CZTS.



**Figure (IV.11) :** évolution du courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement de la cellule en fonction de  $W$ .

Dans les calculs de la caractéristique  $J$ - $V$ , quand on varie la hauteur de la barrière on retrouve une série des courbes présentées à la figure IV.11. Quand la hauteur de la barrière augmente, on arrive à l'état de saturation du courant à des valeurs minimales. Avec l'augmentation de la hauteur de la barrière, les performances de la cellule solaire sont affectées par la réduction du facteur de forme FF (augmentation de la résistance série) et donc une dégradation remarquable des performances (figure IV.11).

La figure IV.11 indique que l'apport la fonction de travail du métal du contact arrière nous permet de déterminer le facteur de forme et le rendement maximaux. Il ressort que les performances des cellules solaires sont optimales pour des valeurs de  $W$  (~ 5.3 à 5.6 eV).

On constate que le Au ( $W = 5.4$  eV) est le contact arrière le plus utilisé pour les cellules solaires à base de CZTSSe. Cependant, ainsi, divers métaux (Au, W, Pd, Pt et Ni) sont testés comme contacts arrières dans les cellules solaires à base de CZTSSe. Il est démontré qu'il est possible de synthétiser des couches minces de CZTSSe de qualité quand le tungstène, l'or et le platine sont employé comme contacts arrière. Il est observé que les contacts en W et Au permettent d'augmenter le courant photogénéré, mais aussi que le Mo reste le meilleur contact arrière du point de vue du rendement de conversion photovoltaïque.

Le tableau IV.2 récapitule les valeurs de la fonction de travail des métaux utilisés comme contacts arrière avec la couche absorbante CZTS [13].

**Tableau (IV.3) :** Valeurs de la fonction de travail des métaux souvent utilisés comme contacts métalliques

Les éléments du Contact arrière	Fonction de travail du métal : $W$ (eV)
Al	4.41
Ag	4.74
Os	4.84
Zn	4.90
Mo	5
Co	5
W	5.25
Ni	5.35
Au	5.47
Pd	5.6
Pt	5.7
Re	5.75
Ir	5.76

#### IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre des simulations numériques ont été réalisées par logiciel SCAPS pour modéliser le comportement des cellules solaires à base  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ . Une étude comparative entre CZTS, CZTSe, CZTSSe nous a montré que la couche absorbante à base de CZTSSe donne des meilleurs résultats.

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur, la largeur de la bande interdite et la concentration des défauts de la couche absorbante sur les paramètres photovoltaïques dans les hétérostructures de type n- $\text{In}_2\text{Se}_3$ /p-CZTSSe. Ainsi l'effet de la fonction de travail du métal du contact arrière. Les résultats obtenus montrent que l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement conduisant au rendement maximum. Cette étude nous a permis d'optimiser le rendement électrique de la structure  $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CZTSSe}$ . Nous pouvons dire que les paramètres de la couche absorbante joue un rôle crucial vis-à-vis des performances du dispositif étudié et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base CZTSSe, puisqu'ils affectent les propriétés électriques de la jonction.

# Conclusion Générale

## Conclusion générale

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire nous a permis d'étudier certains phénomènes qui régissent le fonctionnement des cellules solaires à base du nouveau matériau semi-conducteur quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$ , en couches minces. Ce dernier qui attire actuellement beaucoup d'attention en raison de son émergence en tant que matériau alternatif aux semi-conducteurs classiques.

La modélisation et la simulation ont été faites par un logiciel de simulation numérique SCAPS-1D. La cellule est soumise à l'éclairement AM1.5G et à la température de fonctionnement de 300°K. Les caractéristiques électriques courant-tension de la cellule solaire ont été calculées à chaque variation de paramètres des couches minces constituant la cellule. D'après ces caractéristiques électriques on peut tirer quatre paramètres photovoltaïques définissent la structure, telles que : la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ), la tension de circuit-ouvert ( $V_{co}$ ), le facteur de remplissage ( $FF$ ) et le rendement de conversion photovoltaïque ( $\eta$ ).

Ces caractéristiques sont étudiées et analysées sous la variation de plusieurs paramètres comme : Différentes valeurs de la composition stœchiométrique évoluant avec la valeur du rapport de concentrations  $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ , les défauts de surface et l'impact des variations de largeur de bande interdite sur les caractéristiques électriques, l'effet de l'épaisseur, ainsi que l'effet de la fonction de travail du métal du contact arrière.

Les résultats obtenus ont montré que :

- ◆ l'apport du Soufre (S) dans la couche absorbante  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  améliore le rendement qui est maximale pour  $x$  varie de 0.5 à 0.6. Cela est du à la substitution progressive des atomes de S à la place de ceux de Zn ( $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ ) et des vacances de cuivre  $V_{\text{Cu}}$ . Par contre, la chute des performances de la cellule pour  $x > 0.6$  est du essentiellement à la diminution de la résistance shunt  $R_{sh}$  constatée sur la caractéristique  $J$ - $V$ , et par conséquent une réduction de la puissance fournie par la cellule. et les performances sont meilleures pour un gap optimal (pour  $E_g$  compris entre 1.3et 1.38 eV).

- ◆ L'épaisseur de CZTSSe comprise entre 2–3  $\mu\text{m}$ , Elle fournit un FF de l'ordre de 68.28% et un rendement de 16.09% par contre. Pour des épaisseurs  $> 3 \mu\text{m}$  les performances de la cellule sont mauvaises, donc avoir une jonction proche de la surface.
- ◆ Les performances de la cellule sont meilleures pour des concentrations des défauts ( $N_t$ ) de  $10^{12}$  à  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Pour de grandes valeurs de la concentration des défauts de la couche absorbante (petite largeur de la zone de déplétion) et de grandes valeurs de la densité des états d'interface les performances des cellules solaires sont mauvaises, Afin de réduire l'effet des états d'interface et de surface, et d'améliorer par conséquent les performances des cellules solaires, il faut donner une grande importance au traitement chimique de l'absorbeur et de la couche tampon lors de la préparation de la jonction et d'éviter ainsi la formation des hétérostructures de type p-i-n.
- ◆ Les performances des cellules solaires sont optimales pour des valeurs de la fonction de travail du métal du contact arrière W (5.3 à 5.6 eV), afin d'améliorer le collecte des porteurs photo-générés.
- ◆ La couche absorbante à base de CZTSSe est montrée comme meilleurs résultats dans l'étude comparative entre CZTS, CZTSe, CZTSSe.

Plusieurs perspectives peuvent être avancées à l'issue de cette étude, telles que:

- La possibilité d'introduire une couche absorbante bifaciale a base des composés CZTSSe.
- Le remplacement de SCAPS par un autre outil qui rapide, afin de réduire le temps de calcul, pour répondre aux spécifications de rendement désirés.

Ceci constitue certainement une voie de recherche d'avenir

## **Bibliographie**

---

- [1] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Doctorat en Semi Conducteurs, Université Mentouri de Constantine 1, (2013).
- [2] A. Benmir, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en Couche mince à hétérojonction : CdS/CIGS et CdS/CZTS, Doctorat en Physique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).
- [3] O. Benseddik, F. Djaloud, Etude et optimisation du fonctionnement d'un système photovoltaïque, Master en automatique, Université de Ouargla, (2012).
- [4] A. Rahmani, K. Selmani, Etude des performances d'une cellule photovoltaïque à hétérojonctions, Master en Composants et systèmes de télécommunication, Université de Saida, (2017).
- [5] D. Boughanem, Influence des propriétés du silicium amorphe Hydrogéné sur la performance d'une cellule solaire HIT, Master en Physique du Matériaux Université Abdelhamid Ben Badis - Mostaganem, (2019).
- [6] F. Slama, Modélisation d'un système multi générateurs photovoltaïques interconnectés au réseau électrique, Magister en Electrotechnique, Université de Sétif, (2011).
- [7] Barnes, Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared, Phys. Rev. 38, 338; (1931).
- [8] G. Ben Abderrazak, Etude par simulation numérique de la cellule solaire à base de CZTS par Scaps, Master en Physique des photovoltaïques, Université Med Khider Biskra, (2014).
- [9] A. Luque, Practical handbook of photovoltaics Second Edition (2012).
- [10] A. Ricaud ; Photopiles solaires ; Presses polytechniques et Universitaires Ramandes, Lausanne, (1997).
- [11] B. Sapoval, C. Hermann, Physique Des semiconducteurs ; Edition Ellipses, (1991).
- [12] Sze S M, Physics of semiconductor devices, 2<sup>nd</sup> Ed, John Wiley & Sons Inc, (1981).
- [13] B. Equer ; Energie solaire photovoltaïque ; Physique et technologie de la conversion photovoltaïque, Volume 1 Ellipses editions Marketing, (1993).
- [14] A. Belalem, W. Sandali, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , Master en Matériaux electrotechnique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).

- [15] R. Fassi Ramzi, Elaboration et caractérisation de Couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine .(2012).
- [16] A. Nouri , Z. Bouallem, Etude de l'effet de la Couche Mince CdZnS dans la cellule solaire CZTS, Master en Micro Electronique ,Université Mohamed Boudiaf -M'sila, (2017).
- [17] S. Alphousseyni, Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport(CSVT), d'absorbeurs  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en couches minces polycristallines destinés à la réalisation de photopiles à faible coût, Doctorat en Sciences des Matériaux, Université Cheikh Anta Diop De Dakar, (2016).
- [18] T. Maeda, S. Nakamura And T. Wada, Phase stability and electronic structure of infree photovoltaic semiconductors,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  by first-principles calculation, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1165, 1165-M04-03, (2009).
- [19] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, Tatsuo Appl. Phys. Express 041,201,(2008).
- [20] T. Todorov , M. Kita, J. Carda, P. Escribano,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films deposited ba A soft-chemistry method, Thin Solid Films 517, 2541–2544,(2009).
- [21] S.M. Firoz, M.A. Subhan, Kh.M. Mannan, The optical and electrical properties of copper indium di-selenide thin films, Optical Materials 14, P. 329–336, (2000).
- [22] A.V. Moholkara, S.S. Shindea, A.R. Babara, K-U. Simb, H. K. Leeb, K.Y. Rajpurea, P.S. Patil, C.H. Bhosalea, J.H. Kimb, Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown by Pld Solar Cells, Journal of Alloys And Compounds 509 m 7439–7446, (2011).
- [23] M. Melouah, S. Bakhti, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , Master en Matériaux Electrotechnique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016).
- [24] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés De Films ZnO, Master en Semi-conducteurs , Université Mentouri Constantine, (2010).
- [25] J.E. Hill, R.R. Chamberlin, Us Patent 3,148,084 (1964).
- [26] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong And J.H. Yun, Determination of band gap energy of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films on the discrepancies of reported band gap values, Appl. Phys. Lett. 97 021905, (2010).

## **Bibliographie**

---

- [27] H. Yoo And J.H. Kim, Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using sulfurization of stacked metallic films, *Thin Solid Films* 518, pp. 6567–6572, (2010).
- [28] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi And A. Takeuchi, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by Sulfurizing electroplated precursors, *Sol. Energy Mater, Sol. Cells* 93, Pp. 996–999, (2009).
- [29] P. Boulanger, D. Desmettre, Les trois Voies de l'énergie Solaire, *L'énergie solaire, clefs Cea*, N°44, Pp.25-37, (2001).
- [30] N. Nakayama And K. Ito, Sprayed films of stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Appl. Surf. Sci.* 92, pp.171–175, (1996).
- [31] O.K. Simya, A. Mahaboobatcha, K. Balachander, A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS simulation program, *Superlattices and Microstructures* 82, 248–261 (2015).
- [32] G. Altamura. Développement des cellules solaires à base de Films minces CZTSSe. These de Doctorat, Université de Grenoble, French. 2014.

### Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié les caractéristiques électriques d'une cellule solaire à base de  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ . Pour optimiser la cellule solaire, nous avons procédé à la simulation de la structure de type: Al/ZnO/i-ZnO/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CZTSSe/Mo/Verre en couches minces à l'aide d'un logiciel SCAPS-1D, afin de déterminer les conditions optimale des couches minces de CZTSSe, leurs propriétés physiques, optique et l'effet de la variation du rapport  $[S]/([S]+[Se])$  sur les performances des cellules solaires étudié.

Les résultats de la simulation obtenus ont montré que :

Il n'est pas nécessaire d'utiliser une couche absorbante trop épaisse si on veut faire un compromis entre l'efficacité et le coût pour une production des cellules CZTSSe très efficace. Il est aussi important de contrôler et même de limiter la concentration des défauts dans la couche absorbante si on veut produire des cellules CZTSSe efficaces. l'apport du Soufre dans  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  améliore le rendement qui est maximale pour x varie de 0.5 à 0.6 et les performances sont meilleures ( $\eta=16.09\%$ ) pour un gap optimal (pour  $E_g$  compris entre 1.3 et 1.38 eV). Ainsi les performances des cellules solaires sont optimales pour des valeurs de la fonction de travail du métal du contact arrière W (5.3 à 5.6 eV), afin d'améliorer le collecte des porteurs photo-générés.

**Mots clés :** Simulation numérique, Cellule solaire,  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ , couche mince, rendement.

### Abstract:

In this work we studied the electrical characteristics of a solar cell based on  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ . To optimize the solar cell, we simulated the structure of the type: Al/ZnO /i-ZnO/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CZTSSe/Mo / Thin film glass using SCAPS-1D software, in order to determine the optimal conditions of CZTSSe thin films, their physical and optical properties and the effect of varying the ratio  $[S]/([S]+[Se])$  on the performance of solar cells studied.

The simulation results obtained showed that: that it is not necessary to use an absorbent layer that is too thick to compromise between efficiency and cost for highly efficient CZTSSe cell production. It is also important to control and even limit the concentration of defects in the absorbent layer if one wants to produce efficient CZTSSe cells. The contribution of Sulfur in  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  improves the efficiency( $\eta=16.09\%$ ) which is maximum for x varies from 0.5 to 0.6 and the performances are better for an optimal gap (for  $E_g$  between 1.3 and 1.38 eV). Thus the performance of solar cells is optimal for values of the metal working function of the rear contact W (5.3 to 5.6 eV), in order to improve the collection of photo-generated carriers.

**Keywords:** Numerical simulation, Solar cell,  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  , thin film, efficiency.

### ملخص :

في هذا العمل درسنا الخصائص الكهربائية للخلايا الشمسية على أساس  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ . لتحسين الخلية الشمسية ، قمنا بمحاكاة خلية من النوع: الزجاج/Al/ZnO/ i-ZnO/ In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CZTSSe/Mo باستخدام برنامج SCAPS-1D ، من أجل تحديد الظروف المثلى للأغشية الرقيقة CZTSSe ، الخواص الفيزيائية والبصرية وتأثير تباين النسبة  $[S]/([S] + [Se])$  على أداء الخلايا الشمسية المدروسة.

أظهرت نتائج المحاكاة التي تم الحصول عليها ما يلي: أنه ليس من الضروري استخدام طبقة ماصة سميكة للغاية للتنازل بين الكفاءة والتكلفة لإنتاج خلايا CZTSSe عالية الكفاءة. من المهم أيضًا التحكم في تركيز العيوب في الطبقة الماصة وحتى الحد منها إذا كان المرء يريد إنتاج خلايا CZTSSe فعالة. تعمل مساهمة الكبريت في  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  على تحسين المردود ( $\eta=16.09\%$ ) الذي يبلغ الحد الأقصى لـ x يختلف من 5.0 إلى 6.0 ويكون الأداء أفضل للفجوة المثلى (على سبيل المثال بين 3.1 و 38.1 إلكترون فولت). وبالتالي فإن أداء الخلايا الشمسية هو الأمثل لقيم وظيفة عمل المعادن للتلامس الخلفي W (3.5 إلى 6.5 إلكترون فولت) ، من أجل تحسين مجموعة الناقلين المولدة بالكهروضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** محاكاة عددية ، خلية شمسية ،  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  ، غشاء رقيق ، المردود.