

Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen



Faculté des Sciences
Département de Physique



Laboratoire de Recherche : URMER
Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables

Mémoire de Master

Option
Energétique et Matériaux

Présenté par :

BOUDJERAD Fatiha épouse MEGHNINE

Thème

Amélioration du Rendement Énergétique de Cellules Photovoltaïques en Couches Minces à base de CZTS

Soutenu Oralement le 03 juillet 2013 devant le Jury composé de :

Mr Nasr Eddine CHABANE SARI	<i>Professeur</i>	Université de Tlemcen	Président
M^{me} Nassera GHELLAI	<i>Professeur</i>	Université de Tlemcen	Examineur
M^r Nasr Eddine BENMOUSSA	<i>Maître de Conférences (A)</i>	Université de Tlemcen	Examineur
M^{me} RAHMOUN Khadidja	<i>Professeur</i>	Université de Tlemcen	Encadreur

DEDICACES

Je dédie ce travail en signe de respect

A mes très chers parents

pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute, et la bonne humeur

*A mon marié Ben MEGHNINE Fethi a été toujours le pour
me donner les conseils et pour m'encourager le long de ces*

années avec tout son amour

A mes gosses Mohammed-amine, Habibe Allah

A ma sœur Salima

A la famille BOUDJERAD et MEGHNINE

Aux membres de l'effectifs de l'établissement C.E.M

Staouti Ali surtout M. le directeur

*Aux membres du laboratoire URMER qui m'ont apportés leur
soutien et avec qui j'ai partagé des bons moments*

Fatiha.

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

*J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à **M^{me} RAHMOUN Khadîdja**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.*

*Que **M^r Nasr-Eddine CHABANE SARI**, Professeur à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression apporté à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens aussi à remercier chaleureusement **M^{me} Nacera GHELLAI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, et **M^r Nasr Eddine BENMOUSSA** Maître de Conférences (A) à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qui m'ont fait d'avoir accepter d'examiner ce modeste mémoire.*

Enfin, je remercie tous:

Mes collègues du laboratoire URMER pour leur soutien

Résumé :

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. A ce titre, le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) semble prometteur. En effet, le rendement de ces cellules a dépassé les 30% ces dernières années.

Dans ce travail de modélisation et de simulation, nous utilisons le logiciel SCAPS, pour étudier les performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Nous évaluons le rendement électrique η pour une structure typique de ZnO/CdS/CZTS. Par la suite nous nous intéressons au dopage et à l'épaisseur des trois couches (ZnO, CdS et CZTS) pour étudier l'influence de celles-ci sur le rendement électrique de la structure.

Mots Clés: Cellule solaire, photovoltaïque, couches minces, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, simulation, SCAPS.

Abstract:

In the global context of the diversification of the use of the natural resources, the recourse to renewable energies and in particular the solar photo voltaic one is done more and more loud. For this reason, the development of a new generation of photovoltaic cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) seems promising. Indeed, the efficiency of these cells has exceeded the 30% these last years.

In this work of modeling and simulation, we use the software SCAPS, to study the performances of the solar cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). We evaluate the electrical efficiency η for a typical structure of ZnO/CdS/CZTS. Thereafter we are interested by the doping and the thickness of the three layers (ZnO, CdS and CZTS) to investigate the influence of these -ones on the electric al efficiency of the structure.

Keys Words: Solar cells, photovoltaic, thin films, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), simulation, SCAPS.

ملخص :

في السياق العام للاستخدام المتنوع للموارد الطبيعية , الرجوع الي الطاقة المتجددة و بشكل خاص الطاقة الشمسية الكهروضوئية أصبح أقوى و لهذا تطوير جيل جديد من الخلايا الضوئية القائمة على اساس $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) تبدو واعدة في الواقع , فاق اداء هذه الخلايا 30 % في السنوات الأخيرة.

في هذه النمذجة و المحاكاة نستخدم برنامج SCAPS لدراسة أداء الخلايا الشمسية القائمة على $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) . نقيم

المردود الكهربائي η للهيكل النموذجي CZTS/CdS /ZnO نهتم بعد ذلك بسمك و شوائب الطبقات الثلاث ZnO,CdS,CZTS لدراسة تأثير هذه الأخيرة على المردود الكهربائي للخلية الضوئية.

كلمات مفتاحية : الخلايا الشمسية , الكهروضوئية , الافلام الرقيقة, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, المحاكاة , SCAPS.

Listes des tableau

Tableau II.1. Évolution d'une couche mince lors du dépôt.....	17
Tableau II.2. Caractéristiques de cellules PV à base de CZTS(Se) obtenues par différentes méthodes.....	21
Tableau III.1: Les différents paramètres de simulation de la cellule.....	36
Tableau III.2: Résultats de la simulation.....	38
Tableau III.3 : Influence de dopage du CZTS sur le rendement.....	38
Tableau III.4 : Influence de l'épaisseur de CZTS sur le rendement.....	40
Tableau III.5: Influence de dopage de la couche ZnO sur le rendement.....	43
Tableau III.6 : Influence de l'épaisseur de la couche ZnO sur le rendement.....	45
Tableau III.7: Influence de dopage du CdS sur le rendement.....	47
Tableau III.8: Influence d'épaisseur du CdS sur le rendement.....	50

Listes de figures

<i>Figure I.1</i> : schéma descriptif d'une jonction PN.....	3
<i>Figure I.2</i> : Schéma descriptif d'une jonction PN en équilibre thermodynamique.....	4
<i>Figure I.3</i> : Passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction sous l'effet de la lumière.....	4
<i>Figure I.4</i> : circulation d'un courant électrique dans la jonction sous l'effet de la lumière.....	5
<i>Figure I.5</i> : Structure simple d'une cellule solaire.....	6
<i>Figure I.6</i> : Schéma d'une jonction P-N.....	8
<i>Figure I.7</i> : Concept de base d'une cellule photovoltaïque.....	10
<i>Figure I.8</i> : Schéma électrique d'une photopile.....	12
<i>Figure I.9</i> : Caractéristique d'une cellule photovoltaïque.....	12
<i>Figure II.1</i> . Techniques de dépôt des couches minces.....	18
<i>Figure II.2</i> : Dépôt des différentes couches d'une cellule photovoltaïque à base de CZTS et Micrographie MEB des différentes couches.....	21
<i>Figure II.3</i> : Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre.....	22
<i>Figure II.4</i> : Schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS.....	23
<i>Figure II.5</i> : la maille élémentaire de CZTS.....	25
<i>Figure III.1</i> : fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.....	29
<i>Figure III.2</i> : Fenêtre d'exécution, de conception du dispositif et des résultats.....	31
<i>Figure III.3</i> : Structure de la cellule à base de CZTS.....	35
<i>Figure III.4</i> : Caractéristique I-V de la 1 ^{er} configuration de la cellule CZTS.....	37

Figure III.5 : Influence du dopage $N_{A/CZTS}$ sur la caractéristique I-V.....	39
Figure III.6: Influence de dopage du CZTS sur le rendement.....	39
Figure III.7 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTS (X_{CZTS}) sur la caractéristique I-V.....	41
Figure III.8: Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTS (X_{CZTS}) sur la caractéristique I-V.....	41
Figure III.9: Influence du dopage de la couche fenêtre N_D/ZnO sur la caractéristique I-V...	43
Figure III.10: Influence de la densité de dopage de la couche fenêtre N_D/ZnO sur le rendement.....	43
Figure III.11: Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur la caractéristique I-V.....	45
Figure III.12 : Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur le rendement électrique.....	47
Figure III.13: Influence du dopage de la couche tampon N_A/CdS sur la caractéristique I-V.....	47
Figure III.14: Influence du dopage de CdS sur le rendement de conversion.....	48
Figure III.15: Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur la caractéristique I - V.....	50
Figure III.16: La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.....	51

Sommaire :

Introduction Générale.....	1
<i>Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques.</i>	
I.1. L'effet photovoltaïque.....	3
I-2. La Cellule photovoltaïque	5
I.3. Les différents types de cellules solaires	6
I.3.1. Cellules photovoltaïques inorganiques.....	6
a) Les cellules à base de silicium.....	6
b) Les cellules à base d'arséniure de gallium.....	6
c) Les cellules CIS ou CIGS.....	7
d) Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe).....	7
I.3.2. Cellules photovoltaïques organiques	7
a) Les cellules de type Schottky.....	7
b) Les cellules hétérojonction de type bicouche.....	7
c) Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés.....	7
d) Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant.....	8
I.4. Structure.....	8
I.5- Avantages et inconvénients des cellules solaires.....	9
I.6. Grandeurs caractéristiques.....	10
I.6.1. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	10
I.6.2. Circuit électrique équivalent	11.

I.6.3. Paramètres Photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V.....	13
---	----

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces.

II.1. Les couches minces.....	16
II.1.a. Propriétés des couches minces.....	16
II.1.b. Applications des couches minces.....	17
II.1.c. Techniques de dépôt des couches minces.....	18
II.1.c.1. Méthodes chimiques.....	18
II.1.c.1.1. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).....	18
II.1.c.1.2. Spray pyrolyse.....	19
II.1.c.1.3. Voie sol-gel.....	19
II.1.c.2. Méthodes physiques.....	19
II.1.c.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur.....	19
II.1.c.2.1.1. L'évaporation.....	19
II.1.c.2.1.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJT).....	19
II.1.c.2.1.3. La pulvérisation cathodique.....	19
II.1.d. méthodes de préparation de couches minces de $Cu_2-II-IV-S_4$	20
1) Les approches à base de vide.....	20
2) Les approches non-vides.....	20
II.2. Cellules Photovoltaïques a base des Composes $Cu_2-II-IV-s_4$	22
II.2.1. Généralité.....	22
II.2.2. Différents composants de la cellule	23
II.3. Les couches minces CZTS.....	24
II.3.a. Structure cristalline.....	25

Chapitre III : Modélisation et Simulation de Cellules Solaires à base de CZTS.

III.1. Simulation par Logiciel SCAPS.....	28
III-1-1 Présentation.....	28
III.2.Utilisation de logiciel	29
III.2.1.Paramètres de simulation.....	29
III.2.2. Action panel.....	30
III.2.3. « Définition panel » : Fenêtre de conception du dispositif et de définition du problème	32
III.2.4. fenêtre des résultats « Result.....	33
III.2.5. Protocole de simulation.....	33
III.3. présentation de la cellule étudiée.....	35
III.3.1. Paramètre de simulation de la cellule à base de CZTS.....	35
III.3.1.a. Propriétés des différentes couches.....	36
III.3.2- Résultats de la simulation.....	36
III.3.3.Effet des couches CdS, CZTS et ZnO	38
a) Effet de la couche d'absorbeur CZTS	38
➤ Influence du dopage de l'absorbeur CZTS ($N_{A/CZTS}$).....	38
➤ Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTS (Δ_{CZTS}).....	40
b)Effet de la couche Antireflet ZnO sur I(V).....	42
➤ Influence de dopage de la couche ZnO (dopé n) sur le rendement.....	42
➤ Influence de l'épaisseur de la couche ZnO (dopé n) sur le rendement.....	44
c) Effet de la couche tampon CdS	47
➤ Influence du dopage de la couche tampon CdS.....	47
Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS (X_{CdS}).....	49

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La forte croissance de la demande énergétique ainsi que l'appauvrissement des ressources fossiles de la planète au fil des temps conduisent à un fort développement des énergies renouvelables. La production d'électricité solaire connaît à ce titre une croissance exponentielle depuis les dernières décennies. Cette croissance est due à la diminution du prix du kWh qui passe par une augmentation du rendement de conversion et une réduction des coûts de fabrication. Pour cela, les technologies basées sur le dépôt de couches minces représentent un challenge technologique dans lequel de nombreux chercheurs investissent massivement dans la maîtrise de cette technologie. Cependant, les technologies des couches minces actuellement émergentes sur le marché souffrent, en partie, de l'utilisation de matériaux rares et coûteux tels que l'Indium et le Gallium (technologie CIGS), le Tellure de Cadmium (technologie CdTe) limitant à terme leurs déploiements tant en terme de volume que de durée. C'est pourquoi de nombreux travaux de par le monde ont récemment démarré sur le développement de couches minces photovoltaïques à partir d'éléments abondants et non toxiques. On observe qu'un intérêt particulier est donné à $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) qui semble être un matériau extrêmement prometteur dans la fabrication et l'amélioration de la couche absorbante des cellules solaires. L'obtention récemment d'un rendement de 9,66 % d'une cellule obtenue à partir d'une encre par une équipe d'IBM fait de ce matériau un des plus prometteurs pour le futur des couches minces photovoltaïques. Cependant, bien que ce matériau ait été découvert il y a plus de trente ans pour ces propriétés photovoltaïques, le champ de recherche et d'investigation approfondi sur ce matériau prometteur reste relativement vierge. Celui-ci est considéré en tant que matériau du futur pour les couches minces PV. Ses propriétés intrinsèques ainsi que l'influence de la cristallinité et de ses propriétés physicochimiques sur les performances photovoltaïques sont encore mal connues.

Dans ce contexte fortement compétitif et stimulant que porte notre travail sur l'élaboration de ce matériau CZTS par une procédure simple et non coûteuse suivi par l'étude de ses diverses propriétés physiques fondamentales. Ce manuscrit est organisé en trois

Introduction générale

chapitres, une introduction , une conclusion et une bibliographie listée à la fin de chaque chapitre

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur la technologie des cellules Photovoltaïques dans laquelle nous montrons les avantages et les inconvénients de l'énergie solaire photovoltaïque et les différentes cellules à base des composés semi-conducteurs.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration des couches minces en général et le CZTS en particulier. Et on termine ce chapitre par une description des propriétés structurale, optique et électrique du matériau CZTS.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la simulation, leurs interprétations et leurs discussions.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Enfin, de cette étude, il en résulte un résumé récapitulatif qui met en exergue les résultats importants obtenus dans ce travail.

Chapitre I

Généralité sur les cellules photovoltaïques

Introduction

L'effet photovoltaïque découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839 est la conversion de l'énergie lumineuse contenue dans le rayonnement solaire 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. Dans ce chapitre nous allons faire un bref aperçu sur l'effet photovoltaïque, la composition d'une cellule photovoltaïque, les différents types de cellules photovoltaïques, le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque, la caractéristique $I(V)$ et les paramètres photovoltaïques extraits de la caractéristique $I-V$ permettant d'évaluer les performances et le comportement électriques de la cellule.

I.1. L'effet photovoltaïque

La première structure de la cellule solaire était incapable d'offrir des performances élevées et de délivrer une puissance satisfaisante aux charges. Cette structure présentant beaucoup d'inconvénients dues aux pertes par réflexion ainsi que les contacts ohmiques et la recombinaison a subi plusieurs modifications au cours de ces dernières années. La structure actuelle tient à optimiser les performances de la structure classique. Elle est constituée de plusieurs couches, l'élément de base de ces structures est la jonction P-N [1].

La jonction comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p comme schématisé sur la **figure 1**.

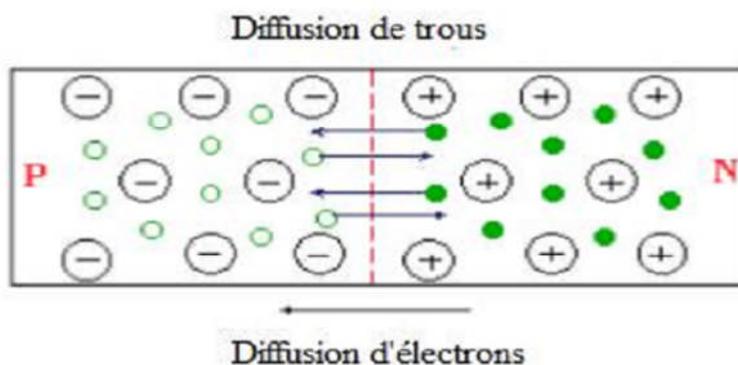


Figure 1 : schéma descriptif d'une jonction PN.

La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p devient chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p, **figure 2** Une jonction (dite p-n) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est ainsi obtenue.

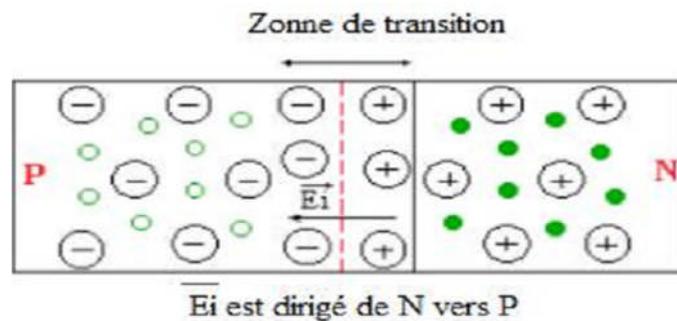


Figure 2 : Schéma descriptif d'une jonction PN en équilibre thermodynamique.

Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse aussi un trou engendrant ainsi une paire électron-trou comme le montre la **figure 3** ci-dessous [2].

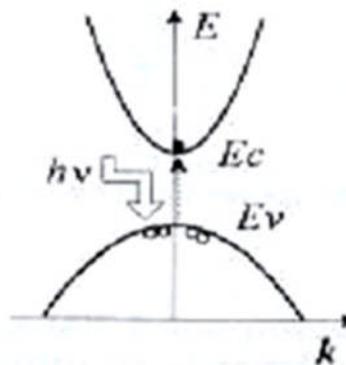


Figure 3 : Passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction sous l'effet de la lumière.

L'absorption d'un photon (grain de lumière) dans le matériau semi-conducteur entraîne la formation d'une paire électron-trou. L'électron de la zone n et le trou de la zone p sont séparés sous l'effet de la différence de potentiel dans la jonction. si on ferme le circuit par une charge extérieure (ampoule, etc...), un courant électrique circule **figure4**.

L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la conductivité [3].

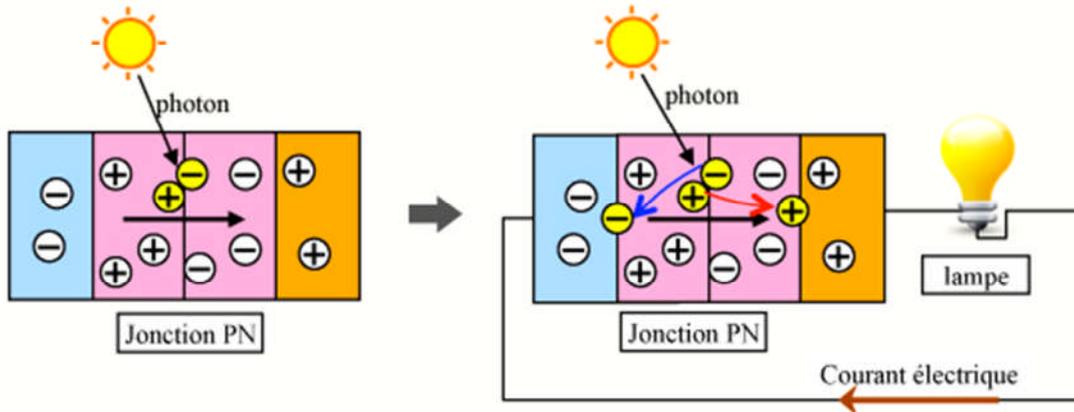


Figure 4 : circulation d'un courant électrique dans la jonction sous l'effet de la lumière.

I-2. La Cellule photovoltaïque [4]:

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 5**. Représente une structure typique d'une cellule solaire.

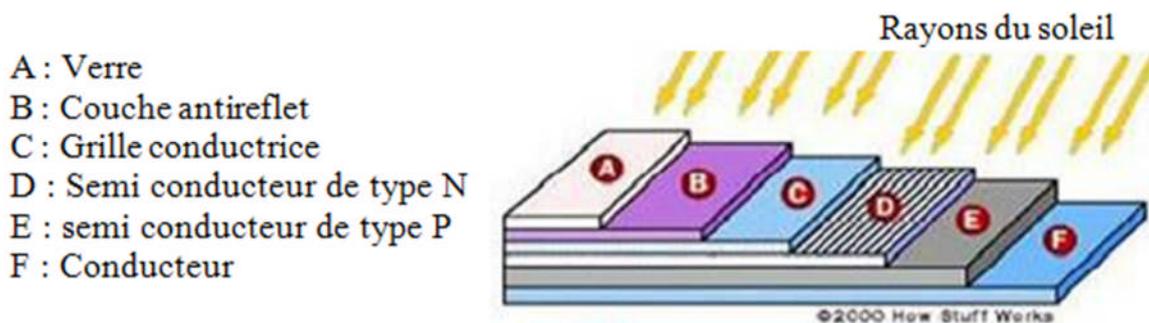


Figure 5 : Structure simple d'une cellule solaire.

I.3. Les différents types de cellules solaires [5]

I.3.1. Cellules photovoltaïques inorganiques:

À l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photo conversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Il convient d'en distinguer plusieurs types :

a) Les cellules à base de silicium :

On distingue au sein même de cette famille, plusieurs types de cellules utilisant des "qualités" de silicium différentes:

- les cellules à base de Si mono-cristallin (rendement de l'ordre de **25%**, coût de fabrication élevé),
- les cellules à base de Si poly-cristallin (rendement de l'ordre de **20%**, coût de fabrication moindre),
- les cellules à base de Si amorphe (rendement et coût plus faibles que le mono ou le poly-cristallin).

b) Les cellules à base d'arséniure de gallium :

Il convient de distinguer deux types de cellules incorporant l'arséniure de gallium. D'un côté, les cellules de type " III.V " dont le composant principal est l'arséniure de gallium (rendement de l'ordre de 18 à 25%). De l'autre côté, les cellules multi jonctions (de type GInP/GaAs/Ge) qui constituent les cellules les plus efficaces (rendement de l'ordre de **32%**) mais présentent un coût de mise en forme très élevé.

c) Les cellules CIS ou CIGS :

Les premières sont composées de diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2) alors que les deuxièmes font intervenir en plus, du gallium. Ce type de cellules présente un faible coût de fabrication.

d) Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) :

L'avantage de ces cellules réside dans la forte absorption du tellure de cadmium, cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 17%.

I.3.2. Cellules photovoltaïques organiques :

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base décomposés organiques connaissent un développement considérable.

Les cellules organiques peuvent être de plusieurs types:

a) Les cellules de type Schottky :

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur.

b) Les cellules hétérojonction de type bicouche :

Deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n, sont en contact formant une jonction p-n. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

c) Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés :

Dans ce type de cellule, des semi-conducteurs p et n sont mélangés intimement au sein d'une même couche. La surface de contact entre les semi-conducteurs p et n est multipliée par plusieurs ordres de grandeur par rapport aux cellules bicouches, ce qui permet d'augmenter le nombre d'excitons dissociés.

d) Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant :

Ils sont communément appelés DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) ou cellules Graetzel. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane TiO_2 , semi-conducteur de type n, recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière, est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox).

I.4. Structure :

Pour obtenir une cellule photovoltaïque il faut réaliser une structure de diode, c'est-à-dire réaliser une jonction du type p-n dans un matériau de silicium dopé en volume avec un élément tel que le bore qui le rend positif (zone p) et contre-dopé dans une zone superficielle avec du phosphore qui le rend négatif (zone n). Le champ électrique qui règne à la jonction de ces deux zones dopées différemment sépare les charges électriques photo-générées par la lumière solaire (paires d'électrons-trous) et assure leur évacuation du cristal (les électrons par la cathode et les trous par l'anode) sous une tension de l'ordre de 0,5 Volt et un courant continu de l'ordre de 30 mA pour chaque cm^2 de capteur sous un ensoleillement maximum de $1 kW/m^2$.

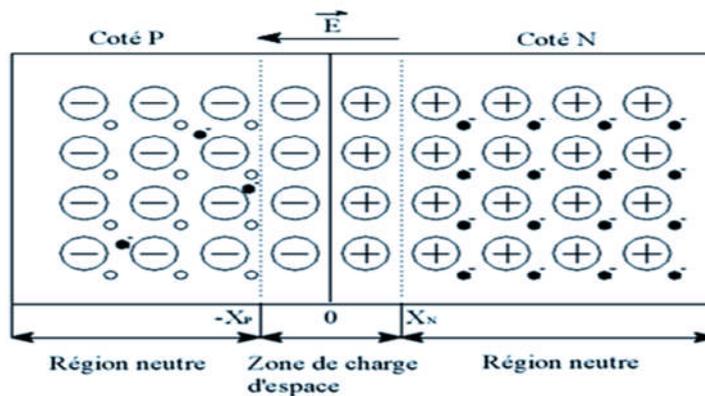


Figure I.6 : Schéma d'une jonction P-N [6].

Alors la structure d'une cellule solaire est similaire à celle d'une jonction P-N, le courant sous obscurité dans une telle structure est donné par l'équation (1).

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (I-1)$$

Le facteur I_s appelé courant inverse de la jonction P-N, a deux composantes :

- le courant de diffusion des porteurs minoritaires, constitué par les électrons de la région P et les trous de la région N qui parviennent à atteindre la zone de charge d'espace par diffusion.
- le courant de génération thermique dû aux paires électrons-trous créées thermiquement dans la zone de charge d'espace.

Le facteur n , compris entre 1 et 2, représentant le coefficient d'idéalité de la jonction P-N, permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction P-N :

- les composantes dues aux recombinaisons dans les régions N et P constituent les courants de la diffusion des électrons et des trous ($n=1$).
- la composante due aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace constitue le courant de recombinaison de la jonction ($n=2$).

I.5- Avantages et inconvénients des cellules solaires : [5]

a) Avantage :

Les cellules solaires possèdent certains avantages très intéressants :

- D'abord, une haute fiabilité elle ne comporte pas de pièces mobiles - qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- Ensuite, le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du mW au MW.
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- Enfin, la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

b) Inconvénients :

Le système photovoltaïque présente toute fois des inconvénients.

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28%).
- Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs Diesel que pour des faibles demandes d'énergie en région isolée.
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis.

I.6. Grandeurs caractéristiques :

- ***I.6.1. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :***

Le fonctionnement des cellules solaires est basé sur l'effet photovoltaïque. En effet, dans l'obscurité, la cellule ne produit pas de courant ; le dispositif est passif. Une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique. Selon si la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante.

Sous éclairage l'absorption de photons par un matériau organique, conduit ce matériau à l'état excité, il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons. Ces excitons diffusent ensuite vers l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons. La dissociation des l'excitons à l'interface entre les deux matériaux est assurée si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne. Une fois les charges séparées celles-ci doivent être acheminées à chacune des électrodes. En utilisant des électrodes asymétriques permettant ainsi de collecter les trous à une électrode à haut travail de sortie et les électrons à une autre électrode à bas travail de sortie.

Il y a génération de courant, de sorte que la cellule est souvent considérée sous le modèle de Norton comme un générateur de courant I_{ph} appelé «courant d'éclairage en court-circuit » ou « photo courant ». Par équivalence au modèle de Thévenin, on peut aussi concevoir d'une f.e.m, plus précisément « force photo électromotrice » (f.p.e.m) relativement à la d.d.p d'équilibre V_{bi} qui présente la barrière de potentiel interne [7].

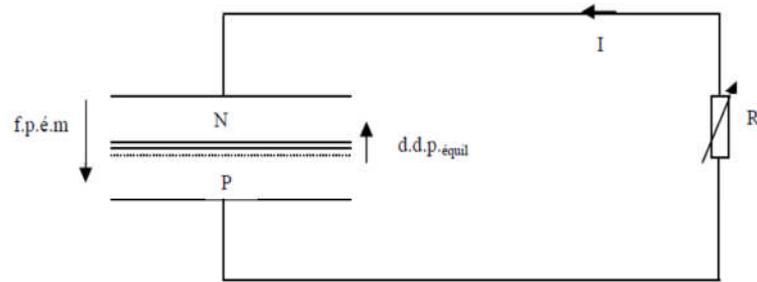


Figure I.7 : Concept de base d'une cellule photovoltaïque [7].

Ce processus engendre une tension photovoltaïque car les charges séparées vont s'accumuler de part et d'autre de la jonction, induisant une auto polarisation de la jonction dans le sens passant. Cette auto polarisation induit un courant de diode $I_d(V)$ dans le sens direct opposé au photo courant (I_{ph}) [8]. De plus dans la pratique, d'autres phénomènes nuisibles se manifestent, « shuntant » les cellules, comme le courant de fuite par les bords, phénomènes qu'on exprime par une résistance de shunt R_{sh} et un courant I_{sh} . Finalement, il reste dans le circuit un courant I [9.10] tel que :

$$I = I_{ph} - I_d(v) - I_{sh} \quad (I-2)$$

I.6.2. Circuit électrique équivalent :

Le tracé du circuit électrique équivalent d'un système est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques (Source, résistance, diode). [11.12] Les photons d'énergie $\geq E_g$ provoquent un photocourant I_{ph} et une tension V aux bornes du récepteur.

Le courant I_d dans la diode suit une équation de type Schockley, qu'on peut noter :

$$I_d = I_s \left(\exp\left(\frac{V + IR_s}{U_T}\right) - 1 \right) \quad (I-3)$$

Avec :

I_s le courant de saturation sous polarisation inverse, $U_T = \frac{KT}{q}$ Potentiel thermodynamique, ≈ 26 mV à la température ambiante.

Il faut tenir compte de la résistance interne R_s dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact SC-métal, la résistance shunt R_{sh} provoque:

$$I_{sh} = \frac{V+R_S I}{R_{Sh}} \quad (I-4)$$

Avec tout ceci, on a le schéma de fonctionnement électrique équivalent :

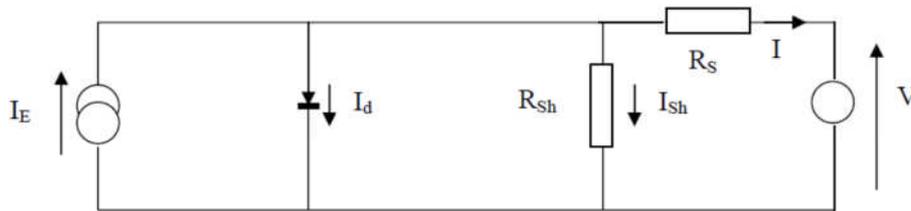


Figure I.8 : Schéma électrique d'une photopile [12].

L'équation déterminant le courant est alors :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{V+IR_S}{U_T} \right) - 1 \right) - \frac{V+R_S I}{R_{Sh}} \quad (I-5)$$

a - Caractéristique idéale :

Dans le cas idéal : $I_{sh} \approx 0$ (R_{sh} élevé) et $R_s \approx 0$, la caractéristique $I(V)$ devient [8]:

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{V}{U_T} \right) - 1 \right) \quad (I-6)$$

La courbe de la **figure I.9** représente la variation du courant en fonction de la tension $I(V)$.

la courbe en gras représente $I(V)$ dans l'obscurité et montre une augmentation exponentielle du courant en fonction de la tension sous une forme caractéristique d'une diode. Lorsque la cellule est illuminée la caractéristique est décalée vers le bas.

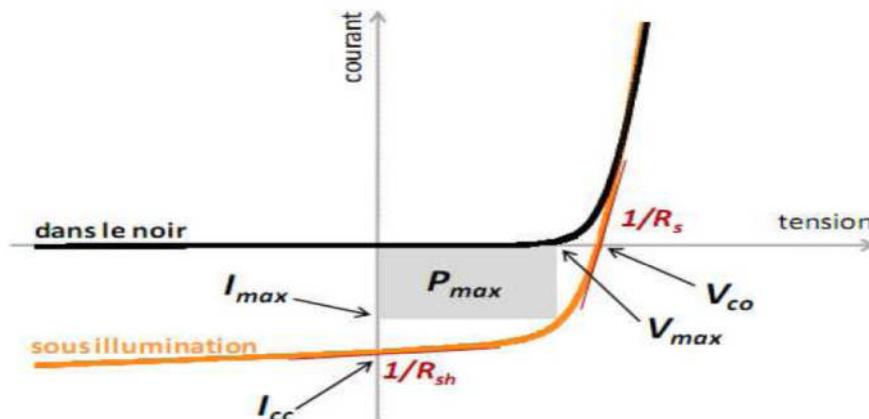


Figure I.9: Caractéristique d'une cellule photovoltaïque.

I.6.3. Paramètres Photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V :

A partir de la caractéristique courant-tension, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique de la cellule [12]. On définit ainsi, selon la **Figure I.8** :

- la densité de courant de court circuit **I_{sc}**, est obtenue sur la caractéristique pour une tension de 0V. Elle est proportionnelle à l'éclairement incident.
- la tension en circuit ouvert **V_{oc}** mesurée sur la caractéristique à courant nul.
- **I_{max}** et **V_{max}**, coordonnée de courant-tension qui maximise la puissance délivrée par la cellule

$$P_{\max} = I_{\max} \times V_{\max} \quad (\text{I-7})$$

- **Le Facteur de forme (FF)**, ou facteur de remplissage est le rapport :

$$FF = \frac{V_{\max} I_{\max}}{V_{CO} I_{sc}} \quad (\text{I-8})$$

Il représente une mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique I-V.

- **Le rendement de conversion:** est le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer une cellule solaire et la puissance du rayonnement solaire qu'elle reçoit.

Si P_i la puissance du rayonnement solaire incident (en W/m^2), S la surface de la cellule (en m^2), le rendement de conversion η est alors :

$$\eta = \frac{V_{\max} I_{\max}}{P_i} \quad (\text{I-9})$$

Où P_i est la puissance lumineuse incidente (W/cm^2), Le rendement, souvent exprimé en pourcent, est un paramètre clef de productivité des cellules

- **Efficacité quantique externe (IPCE)** appelé aussi **EQE**; pour une cellule basée sur la dissociation des excitons à l'interface D-A, le rendement quantique externe **IPCE** (Incident Photon to Current Efficiency) est correspond au nombre d'électrons collectés dans les conditions de court circuit sur le nombre de photons incidents [5]. Cette valeur est calculée pour chaque longueur d'onde selon la formule

$$IPCE = \frac{I_{sc}}{P_i \times \lambda} \times \frac{hc}{q} = \frac{1240 \times I_{sc}}{P_i \times \lambda} \quad (\text{I-10})$$

Où λ est la longueur du faisceau incident (en nm), I_{sc} la densité du courant de court circuit de la cellule (mA.m^{-2}), P_i la puissance incidente (W.m^{-2}).

conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons rappelé le principe de l'effet photovoltaïque, la cellule photovoltaïque, les différents types de cellule solaire et leurs propriétés. Ensuite, nous avons donné le principe de la conversion photovoltaïque et nous avons présenté les paramètres essentiels permettant de calculer le rendement d'une cellule solaire à partir de la caractéristique courant-tension.

Bibliographie

- [1] Article « Électricité photovoltaïque – Principes » Abdelilah SLAOUI, Directeur de recherche, Laboratoire des Sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie (ICUBE),CNRS et Université de Strasbourg p 6,7,8.
- [2] Collection « physique des semi-conducteurs : Fondamentaux » Noël SERVAGENT - Ecole des Mines de Nantes,2007.
- [3] Mémoire de Magister « Modélisation, simulation et optimisation d'un système hybride eolien-photovoltaïque »BELGHITRI HOUDA, 2010.
- [4] Angel Cid Pastor «Conception et réalisation de modules photovoltaïques électroniques». Thèse de Docteur. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse ,2006.
- [5] Mémoire de master « Etude des propriétés électriques des cellules photovoltaïques organiques » BENAHMED ET TEMIMI.2010.
- [6] C.W. Tang, Applied Physics Letters **1986**, 48, 183
- [7] V.Y. Meritt, IBM Journal of Research and Development **1978**, 22, 353
- [8]http://www.pvtech.org/news/_a/solarmer_breaks_organic_solar_pv_cell_conversion_efficiency_record_hits_nre/
- [9] A.J.Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Technique de l'ingénieur, traité électronique E1 862
- [10] A. Moliton, Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants,(Springer **2003**)
- [11] G. H. Wannier, Physical Review 52, 191 (**1937**).
- [12] K. Yamashita, Y. Harima, and H. Iwashima, The Journal of Physical Chemistry 91, 3055-3059 (**1987**).

Chapitre II

Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces.

Introduction

Dans ce chapitre nous commencerons dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces, puis nous décrirons les techniques classiques utilisées pour leurs synthèses. Nous exposerons ensuite le matériau Cuivre Zinc Etain soufre CZTS et son utilisation dans une cellule photovoltaïque.

II.1. Les couches minces :

Une couche mince est une fine couche d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur) [1].

II.1.a. Propriétés des couches minces [2].

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 massifs. 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.

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 (**tableau II.1**). 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.

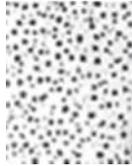
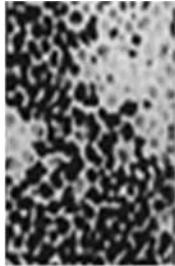
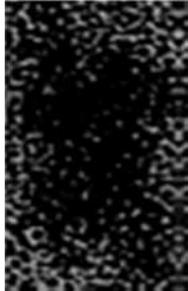
Etape	Processus	Structure	Epaisseur
<i>Nucléation</i>	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'atomes.		<5 nm
<i>Aggregation</i>	Croissance des îlots isolés ; formation d'un réseau macroscopique continu (percolation). Mécanisme : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
<i>Croissance</i>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

Tableau II.1. Évolution d'une couche mince lors du dépôt [3].

II.1.b. Applications des couches minces. [2]

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 réfléchissantes (miroirs) [4] et antireflets [5] ; 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^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis microélectroniques.

II.1.c. Techniques de dépôt des couches minces.

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [6] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [7]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la **figure II.1.**

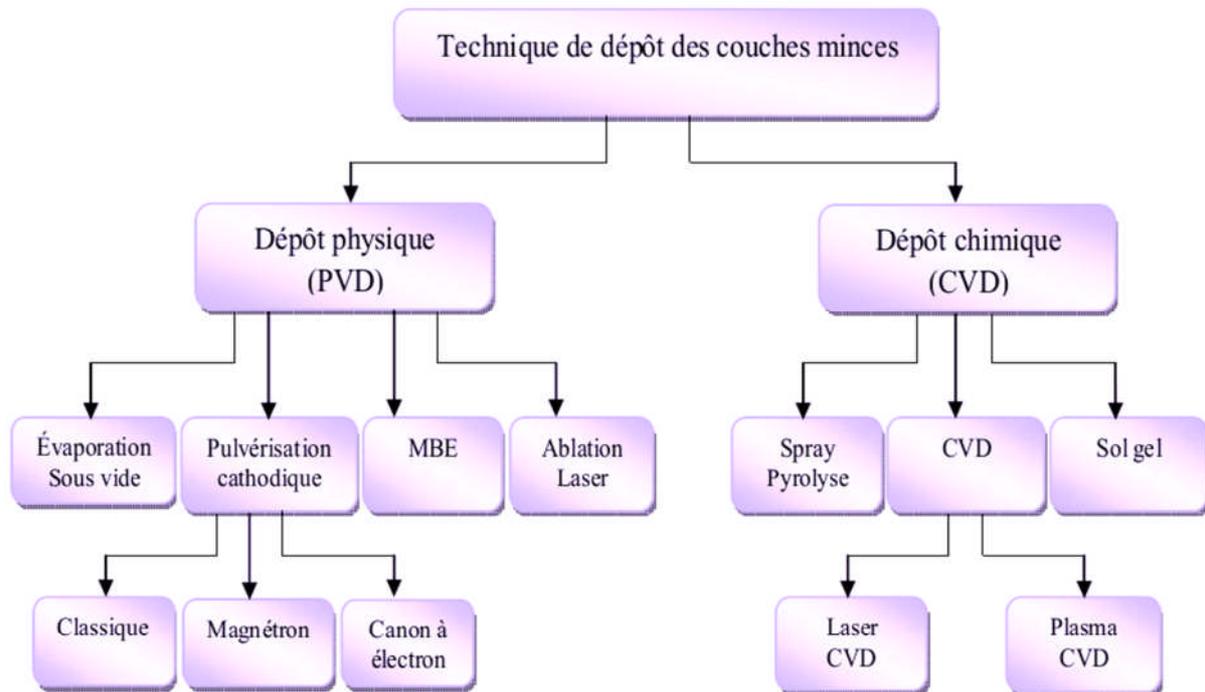


Figure II.1. Techniques de dépôt des couches minces [2]

II.1.c.1. Méthodes chimiques.

II.1.c.1.1. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [8].

II.1.c.1.2. Spray pyrolyse.

La technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition.

II.1.c.1.3. Voie sol-gel.

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant 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.

II.1.c.2. Méthodes physiques.

II.1.c.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser.

II.1.c.2.1.1. L'évaporation.

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température.

II.1.c.2.1.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJT).

L'EJT est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V du fait de leur évaporation non congruente.

II.1.c.2.1.3. La pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar⁺, sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer.

II.1.d. méthodes de préparation de couches minces de Cu₂-II-IV-S₄

Divers processus de fabrication des semi-conducteurs quaternaires Cu₂-II-IV-S₄ en couches minces ont attiré l'attention des chercheurs, nous citons les différentes méthodes suivantes :

1) Les approches à base de vide

- Techniques d'évaporation sous vide
- Pulvérisation cathodique (sputtering)
- Salinisation ou sulfuration

2) Les approches non-vides

- L'électrodéposition
- Pulvérisation par pyrolyse

La **figure II.2** représente une cellule utilisant l'encre Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) à base de nanocristaux (via une route solvothermale) et l'impression à rouleau, les films de CZTS sont préparés sur un revêtement d'Aluminium -MO , cependant une cellule solaire flexible à structure Al/Mo/CZTS/ZnS/i-ZnO/ITO/AL-Ni avec une efficacité de 1.94 % dans laquelle les matériaux sont à bas prix et environne mentalement non polluant est construite très récemment [9].

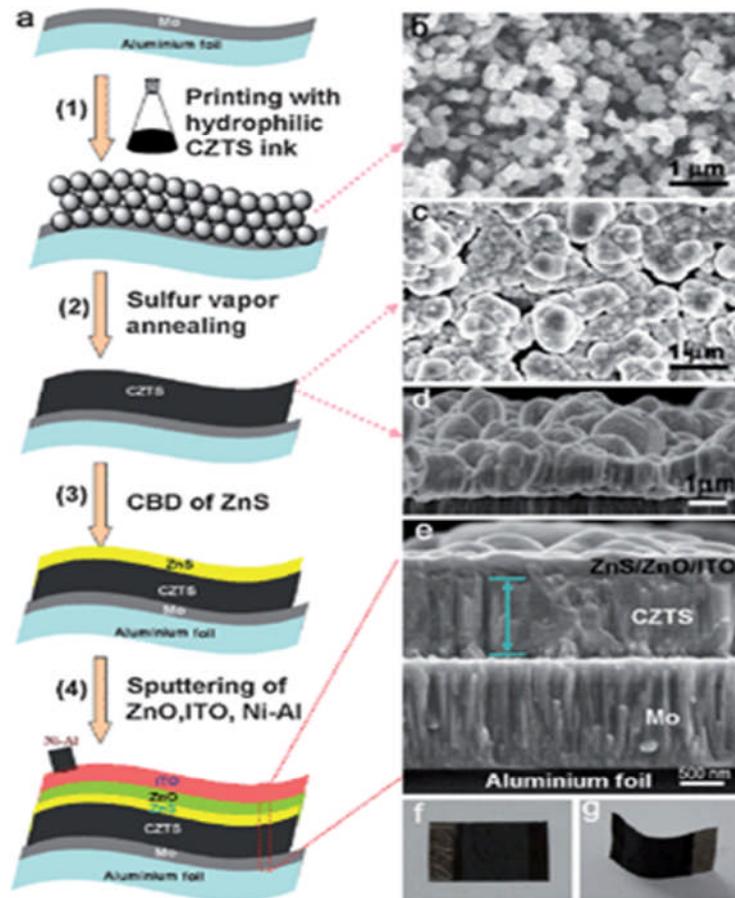


Figure II.2 : Dépôt des différentes couches d'une cellule photovoltaïque à base de CZTS et Micrographie MEB des différentes couches [9]

Les caractéristiques de cellules photovoltaïques à base de CZTS obtenues par différentes méthodes de dépôt sont représentées sur le **tableau II.2** à titre indicatif.

Method	Material	η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF
RF magnetron sputtering	CZTS	6.77	0.61	17.9	0.62
Thermal evaporation	CZTS	6.8	0.587	17.8	0.65
Electrodeposition	CZTS	3.4	0.563	14.8	0.41
Hot injection	CZTSSe	7.2	0.42	30.4	0.527
Hydrazine	CZTSSe	9.67	0.516	28.6	0.65

Tableau II.2. Caractéristiques de cellules PV à base de CZTS(Se) obtenues par différentes méthodes [10].

II.2. Cellules Photovoltaïques à base des Composés $Cu_2-II-IV-S_4$:

II.2.1. Généralité :

Le film semi-conducteur CZTS peut être obtenue en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans $CuInS_2$ chalcopyrite par le zinc, et en remplaçant l'autre moitié avec de l'étain [8]. Il possède de prometteuses propriétés optiques et un fort coefficient d'absorption :

- un gap de 1,5 eV [11].
- l'indice de réfraction est de 2,07 [12].
- Fort coefficient d'absorption et de la photoconductivité et de l'ordre de 10^4cm^{-1} [13] .
- des éléments constitutifs de CIGS sont chers (In en Ga) et toxiques (Se). En revanche CZTS est un matériau semi-conducteur comprenant à base d'éléments abondants et donc à faible coût et non-toxiques [14]
- une efficacité de conversion énergétique est de 6.77% [7]

CZTS (Cu_2ZnSnS_4) 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 à 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.3** montre l'importance de ces matériaux du point de vue abondance et coût sur la croûte terrestre.

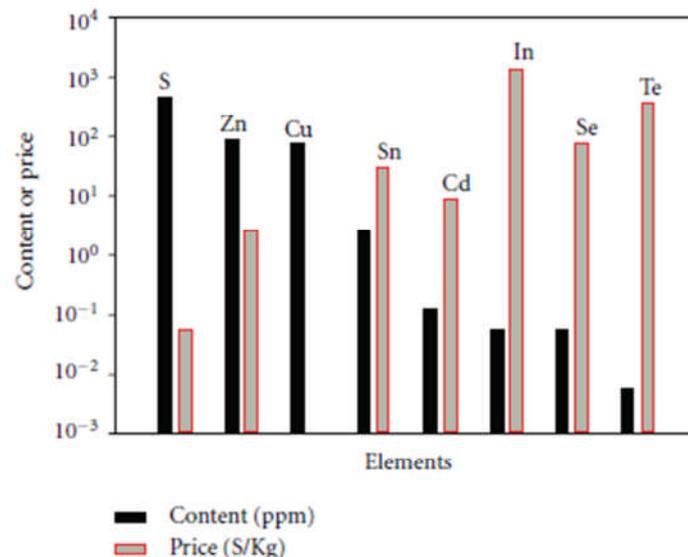


Figure II.3: Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre [10].

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.4** représente un schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [16].

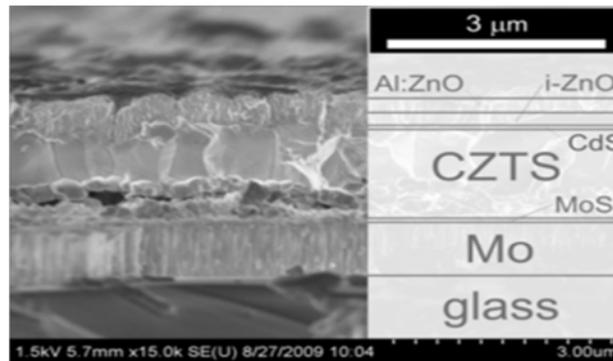


Figure II.4: Schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [16].

II.2.2. Différents composants de la cellule

Une cellule photovoltaïque en couches minces à base des composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}$, se compose de :

- ❖ **Un substrat:** le plus utilisé est une couche de verre sodé, ainsi que des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques sont utilisés, d'épaisseur allant de 1 à 3 mm.
- ❖ **Un contact ohmique inférieur:** constitué d'une fine couche de molybdène (Mo) d'environ 0.2-1 μm .
- ❖ **Une couche absorbante:** elle est souvent composée d'un semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de 1 à 2 μm et doit être caractérisée par :
 1. un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible (CZTS - 10^4cm^{-1} [7])
 2. une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1.1-1.7 eV (CZTS-1.5 eV [13]).
 3. une conductivité de l'ordre de $1\text{-}10^{-2}(\Omega. \text{cm})^{-1}$
- ❖ **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 $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ 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 à 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 $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ de telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces formées de matériaux binaires de SnO₂ et In₂O₃, connue sous le nom **ITO** plus de ZnO [17] La couche ITO qui est conductrice peut remplacer le contact ohmique supérieur.

❖ **Un contact ohmique supérieur (grille métallique) :**

Généralement, c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3 μm et parfois une couche antireflet (MgF₂) est ajoutée [18].

II.3. Les couches minces CZTS.

Plus de 80% du marché du solaire est actuellement dominé par la technologie à base de silicium. En revanche, les technologies PV à base de couches minces s'appuyant sur des matériaux à bande interdite directe comme CdTe, CuIn(S,Se)₂ et plus généralement Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGSSe), En raison de la largeur de la bande interdite directe (GAP) et le coefficient d'absorption élevé (10^4 - 10^5 cm^{-1}), les deux technologies CdTe et CIGSSe ont des rendements élevés jusqu'à plus de 15% [19] (16,7% pour CdTe et 20,1% pour CIGSSe) et la production de modules avec une moyenne d'efficacité de conversion de puissance de module supérieure à 10%.

II.3.a. Structure cristalline [20].

CZTS est un composé I₂-II-IV-VI₄ quaternaire. De chalcopyrite CIGS la structure, on peut obtenir par la substitution du CZTS trivalent In / Ga avec un bivalent Zn et Sn tétravalent qui se forme dans la structure kesterite.

Certains rapports de la littérature ont identifié CZTS dans la structure stannite connexe, mais les conditions dans les quelles une structure stannite peuvent se produire ne sont pas encore claires.

Premier principe calculs montrent que l'énergie de cristal est seulement 2,86 meV / atom plus élevé pour le stannite que la structure kesterite suggérant que les deux formes peuvent coexister [20].

Détermination structurale (via des techniques telles que diffraction des rayons X) est entravée par des troubles du Cu Zn-cations, qui sont les défauts les plus courants, comme prévu par des calculs théoriques et confirmé par diffusion de neutrons. L'ordre aléatoire près de Cu et Zn peut conduire à des erreurs d'identification de la structure.

La maille élémentaire de CZTS est donnée par la **figure II.5**.

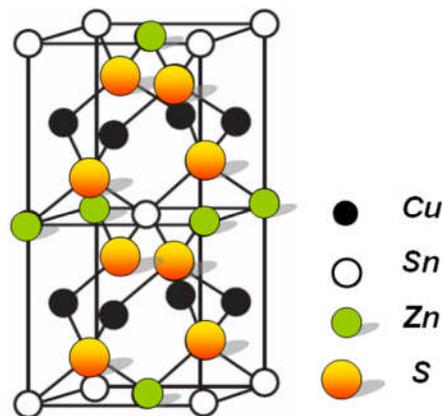


Figure II.5: la maille élémentaire de CZTS [21].

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons fait un rappel sur les couches minces et les différentes techniques de dépôt et nous avons présenté le matériau CZTS qui constitue la partie essentielle pour la cellule photovoltaïque que nous allons étudier dans ce qui suit ainsi que la description d'une cellule à base de CZTS.

Bibliographie

[1] Selma MOSTEFA KARA » étude et simulation de cellules photovoltaïques a couches minces a base de CIS et CIGS » Mémoire de Magister », **2012**.

[2] Sarah MENAKH Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO » Mémoire de Magister », **2010**.

[3] S. Ismat Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, **1995**.

[4] Barnes, Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared, Phys. Rev. 38, 338; **1931**.

[5] K.B. Blodgett, Use of interference to extinguish reflection of light from glass, Phys. Rev. 55, 391**1939**.

[6] M. Mitsuya et S. Imazeki, Rev. Sci. Instr. 61, 2466;**1990**.

[7] H. Katagiri, K. **Jimbo**, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T.Fukano, T. Ito, T. Motohiro, "Enhanced conversion efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells by using preferential etching technique", Appl. Phys. Express 1 041201, pp. 2, **2008**

[8] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films 186, 259-262;**1990**.

[9] Qiwei Tian, Xiaofeng Xu, Linbo Han, Minghua Tang, Rujia Zou, Zhigang Chen, Muhuo Yu, Jianmao Yang and Junqing Hu , Hydrophilic Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals for printing flexible, low-cost and environmentally friendly solar cells , CrystEngComm, 2012,14, 3847-3850 , DOI: 10.1039/C2CE06552E

[10] HongxiaWang, Progress in Thin Film Solar Cells Based on Cu₂ZnSnS₄, International Journal of Photoenergy, Volume 2011, Article ID 801292, 10 pages,doi:10.1155/2011/801292

[11] T.Todorov, K.Reuter and D.Mitzi, "High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid processed solar cell", Advanced materials, 22, pp. 156-159, **2010**.

[12] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, "Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by RF magnetron sputtering process", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75, pp. 155–162, **2003**.

[13] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, "Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Thin Solid Films* 515, pp. 5949-5952, **2007**.

[14] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films". *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, pp. 2094-2097, **1988**.

[15] Fassi Ramzi « Elaboration et Caractérisation de Couche Absorbante Des Cellules Solaires en Couches Minces à Base de Cu₂ZnSnS₄ », Mémoire de Magister , **2012**.

[16] <http://www.La recherche dans le photovoltaïque : matériau CZTS et photovoltaïque troisième génération.>

[17] F.Ynineb, "Contribution à l'élaboration decouches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de magister, université Constantine, **2010**.

[18] <http://www.fruitymag.com/inconv%C3%A9nients-d%27avantages 50178.htm>.

[19] N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄", *Appl. Surf. Sci.* 92, pp.171–175, **1996**.

[20] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei (2009). "Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights". *Applied Physics Letters* **94** (4): 041903. Bibcode 2009ApPhL..94d1903C. doi:10.1063/1.3074499. http://people.bath.ac.uk/aw558/publications/2009/apl_czts_09.pdf.

[21] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, "Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin films by co-evaporation", *Phys. Status Solidi (C)* 3, pp. 2844–2847, **2006**.

Chapitre III

Modélisation et Simulation de Cellules Solaires à base de CZTS

Introduction

Après avoir présenté les généralités indispensables à l'étude des cellules photovoltaïques à couches minces, nous allons maintenant déterminer les caractéristiques de ces cellules à base d'un type de structure choisi.

La résolution des trois équations fondamentales qui régissent le comportement des porteurs de charges nous permet de calculer la caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire ainsi que d'autres paramètres physiques tels que le champ E , le potentiel, ce qui fournit les renseignements utiles des performances d'une cellule solaire. La résolution analytique étant compliquée et pratiquement impossible, nous avons recours à la résolution numérique qui nécessite un grand nombre d'itérations.

Le simulateur TCAD (Technology Computer-Aided Design) permet la modélisation du comportement physique et électrique d'un composant électronique. Ceci nous permet d'économiser le temps et le coût de développement, et ainsi de pouvoir envisager et optimiser des solutions pour améliorer les performances des dispositifs. Les simulateurs existants sur le marché (ISE, Synopsys, Silvaco, PC1D, SCAPS,...) ont le même principe de fonctionnement. Ils résolvent les équations différentielles qui régissent le fonctionnement des dispositifs électroniques par des méthodes numériques (éléments finis, moindre carré, méthode de monté Carlo, etc.).

Dans notre étude nous avons modélisé une structure de cellule solaire réalisée à base de couches minces Cu_2ZnSnS_2 et nous avons simulé ses paramètres physiques et électriques par le logiciel tridimensionnel SCAPS.

Pour cela nous avons choisi un modèle de structure selon la littérature et nous avons essayé de caller nos résultats simulés sur des exemples expérimentaux réels pour calibrer notre logiciel et établir un code de calcul spécifique aux structures étudiées. Par la suite nous avons défini la structure qui nous donne un rendement électrique optimal.

III.1. Simulation par Logiciel SCAPS.

III-1-1 Présentation :

Le code de simulation de dispositif SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension) permet de simuler les caractéristiques du courant électrique AC (courant alternatif) ou DC (courant continue) des cellules solaires en films minces.

Il a été développé par la compagnie "Lab Windows / CVI" software [1] afin de simuler spécialement les cellules solaires à base de CdTe et $Cu(In,Ga)Se_2$.

Chapitre III : Modélisation et Simulation de Cellules Solaires à base de CZTS

La dernière version a été développée par l'université de GENT de Belgique –département d'électronique and système d'information (ELIS) électroniques and information systems.

Il n'est pas nécessaire d'avoir une licence pour l'utiliser, il est gratuit et très pratique en effet, il possède une base de données contenant plusieurs types de cellules solaires, fichier data, d'extension « def » dont on peut modifier leurs différents paramètres (largeur, dopage...)

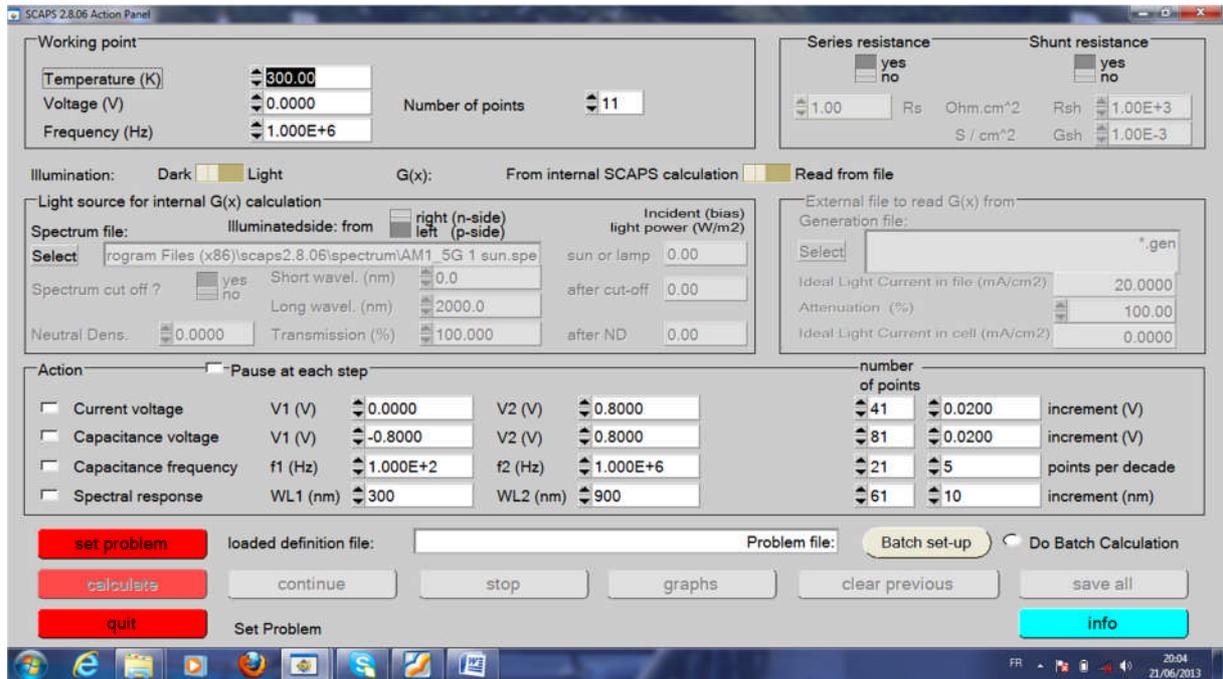


Figure III.1: fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.

III.2.Utilisation de logiciel :

III.2.1.Paramètres de simulation

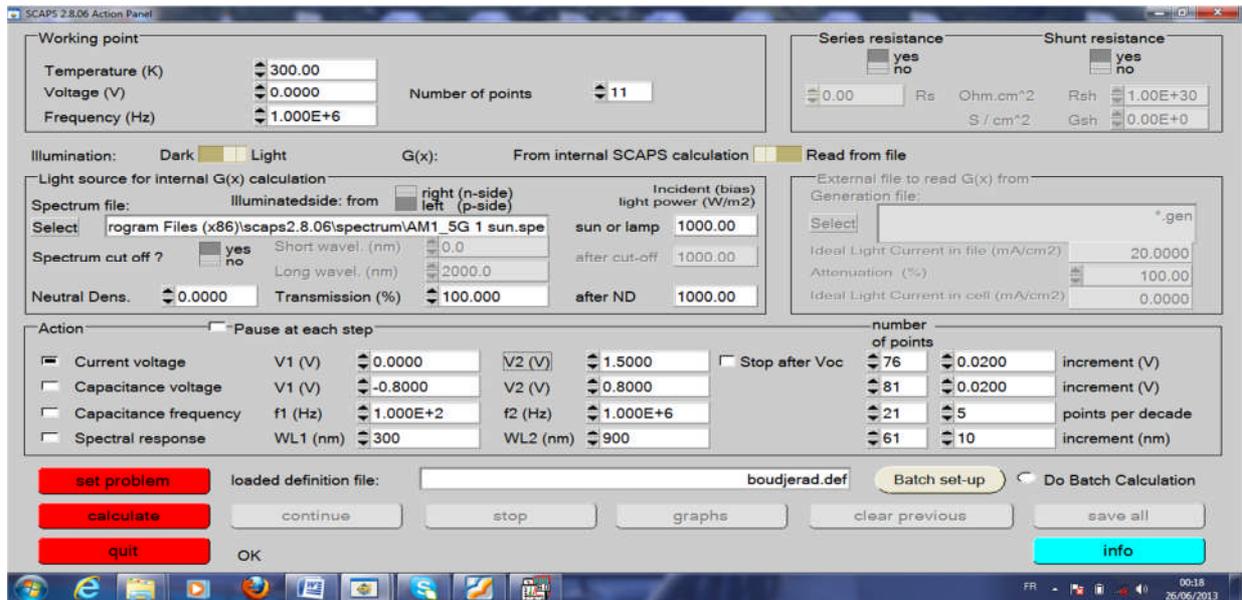
Afin de simuler et Contrôler toutes les paramètres d'un dispositif photovoltaïque au moyen de Logiciel SCAPS nous devons passer par trois grandes fenêtres :

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

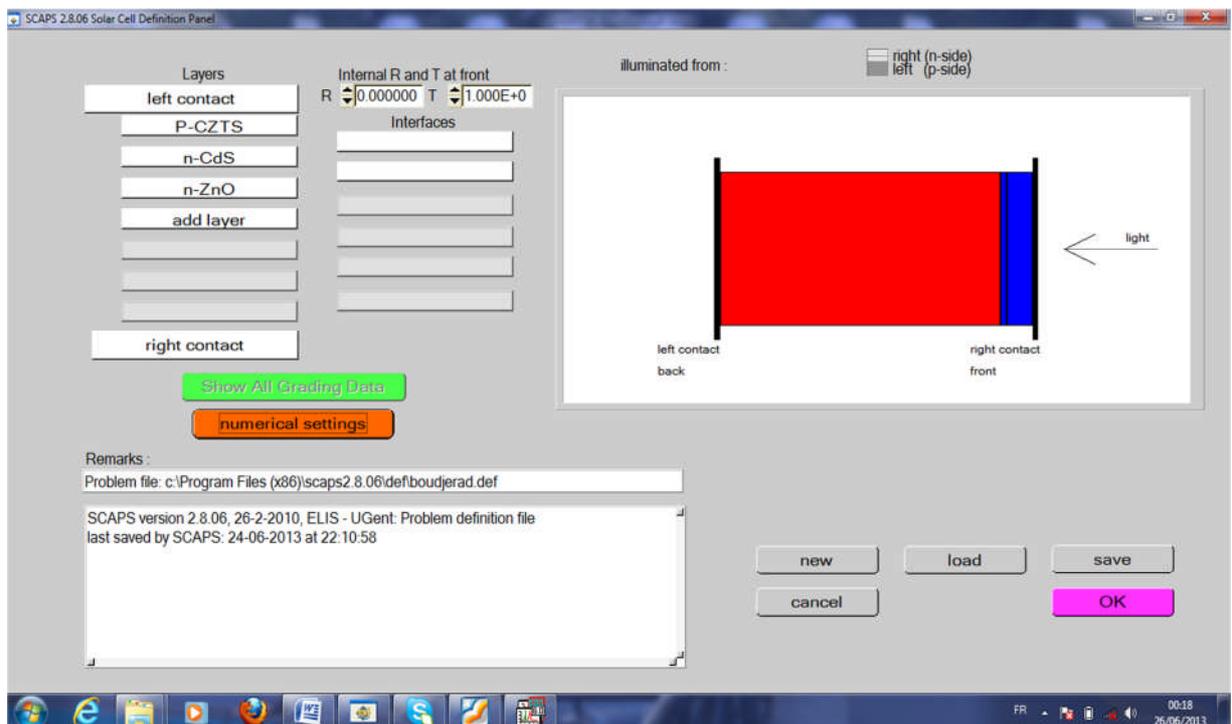
III.2.2. Action panel

En premier lieu en lançant l'application, la fenêtre d'exécution qui est le menu principal s'ouvre. On peut à n'importe quel moment accéder aux deux autres fenêtres, fenêtre de conception de dispositif et fenêtre des résultats comme le montre la figure ci-dessous

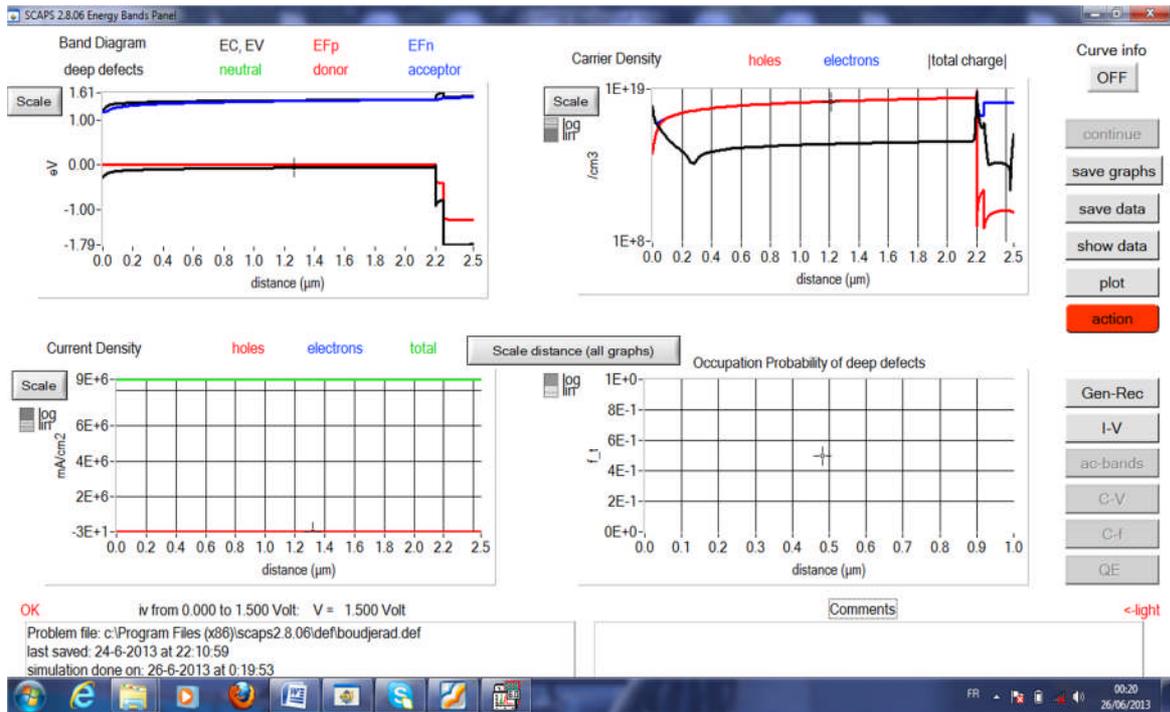
1^{er} étapes : Menu principal



2^{em} étapes : Choix de la cellule



3^{em} étapes : Résultat de la simulation



4^{em} étapes : Caractéristique I(V)

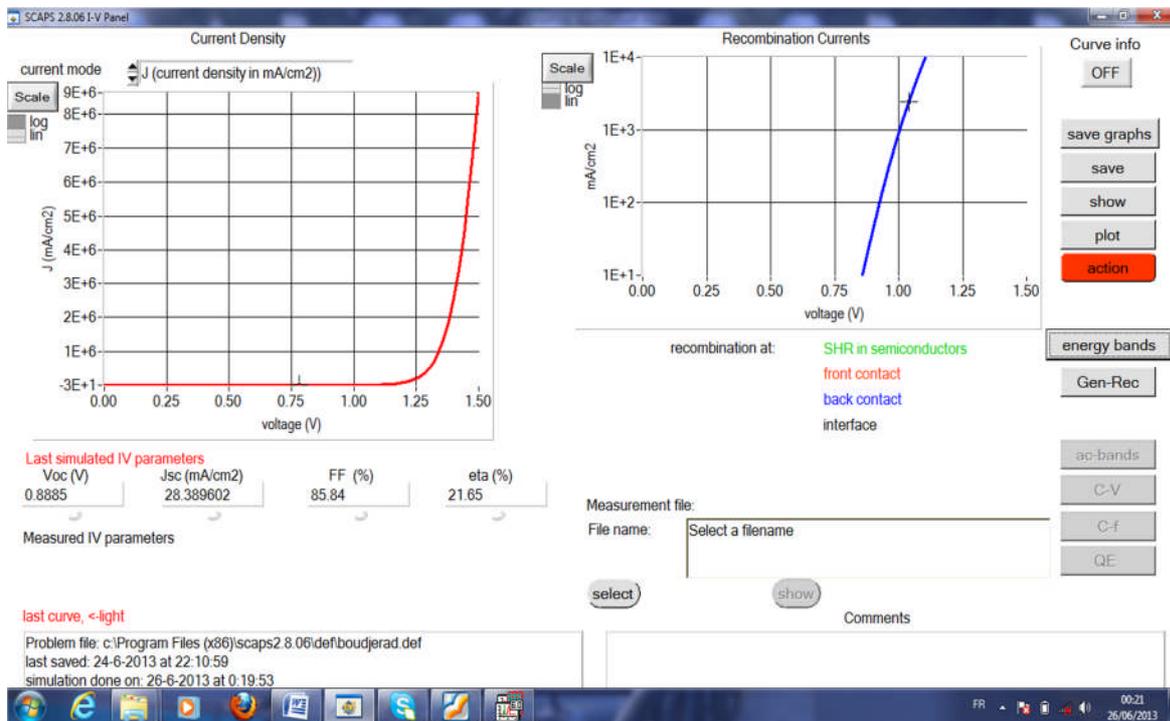


Figure III.2 : Fenêtre d'exécution, de conception du dispositif et des résultats.

La fenêtre d'exécution contient deux blocs :

➤ **Bloc « working point », « illumination » et « series and shunt résistance » :**

Ils spécifient les conditions de l'expérience et les points de fonctionnement, les champs présentés sont:

- ✓ **la température** : la température de la cellule, ou bien le dispositif photovoltaïque.
- ✓ **tension (voltage)** : DC -voltage la tension en régime continue, ce paramètre est inutile si on veut établir la caractéristique I-V et les paramètres électriques liées , l'objectif du présent compte-rendu. Cependant il intervient dans les calculs si on veut mesurer la capacitance en fonction de fréquence ou bien la Quantum efficiency en fonction de la longueur d'onde (Quantum efficiency Vs. wavelength)
- ✓ **fréquence**, Idem pour la tension DC, ce paramètre n'influe pas sur la caractéristique I-V mais il intervient dans le calcul de capacitance en fonction du voltage.
- ✓ **nombre de point** .
- ✓ **l'illumination** : on peut contrôler les paramètres de l'illumination à travers des champs spécifique à savoir : activation de la source lumineuse, le spectre monochromatique ou polychromatique et les longueurs d'onde y compris solaire etc.....
- ✓ **résistance série et shunt (parallèle)** : ces deux paramètres influencent sur la caractéristique I-V, elle représente les pertes ohmiques de la cellule.

➤ **Bloc «Action » :**

On peut donc grâce à ce bloc sélectionner les grandeurs voulus afin de les simuler en effet :

- ✓ On peut mesurer la caractéristique IV en replissant les champs associés : le point initial, le point final, le pas et le nombre de point qui s'affiche automatiquement.
- ✓ Idem pour la capacitance – voltage, capacitance-fréquence et la réponse spectrale qui sont loin de l'objectif du présent travail.

III.2.3. « Définition panel » : Fenêtre de conception du dispositif et de définition du problème :

Grâce à cette fenêtre. On peut définir le dispositif photovoltaïque via deux méthodes :

➤ new :

On peut créer de nouveaux dispositifs photovoltaïques à travers des champs spécifiques, à savoir :

- ✓ **add layer** : (ajouter une couche) une fenêtre affiche lorsque l'utilisateur clique sur ce bouton .elle 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 de logiciel
- ✓ **right and left contact** : modifier les paramètres optiques et électriques des surfaces extérieurs droite et gauche de la cellule.
- ✓ **numerical setting** : modifier les paramètres numérique de l'affichage des graphes , message d'erreurs et de la convergence.

le code SCAPS contient des fichier data d'extension.def qui contiennent une conception et définition de dispositif photovoltaïque standard comme CdTe .la conception est modifiable grâce à des champs spécifique : add layer ...

III.2.4. fenêtre des résultats « Result »:

Cette fenêtre affiche les résultats de la simulation sous forme de graphe avec la possibilité de les sauvegarder ou exporter leurs valeurs. Les grandeurs simulées sont :

- ✓ Caractéristique I-V
- ✓ Capacitance en fonction du tension « C-V »
- ✓ Capacitance en fonction du fréquence « C-f »
- ✓ Quantum efficiency Q-E
- ✓ Bande d'énergie « Energy band » et bande d'énergie en régime alternatif « AC Band ».

III.2.5. Protocole de simulation :

Le protocole de simulation d'une cellule solaire par logiciel SCAPS est comme suit :

- ✓ *Etape 1* : 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.

- ✓ *Etape 2* : modifier la structure de la cellule à travers la fenêtre « définition panel »
- ✓ *Etape 3* : exécuter la simulation « calculate », noter les résultats de simulation (I_{CC} , V_{co} , FF,) dans la fenêtre « I-V panel », la caractéristique I-V ...

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

Conclusion :

L'utilisation de logiciel Scapes est très pratique et très utilisable par la communauté scientifique depuis sa mise en service. Les différentes étapes que nous avons décrit dans ce paragraphe nous a permit de bien comprendre le fonctionnement du logiciel et de l'exploiter par la suite dans notre simulation .Ainsi elle est nécessaire pour l'optimisation des structures des dispositifs photovoltaïques.

III.3. présentation de la cellule étudiée :

Notre travail consiste à modéliser une cellule solaire à base de CZTS et à simuler ces paramètres électriques, optiques et géométriques afin de concevoir une cellule ayant le rendement électrique optimal.

Dans notre étude, nous utilisons une cellule solaire composée des hétérojonctions suivantes :

grille/ZnO /CdS /CZTS/ Mo/verre. Le schéma simplifié de l'hétéro structure est représenté sur la figure III.6.

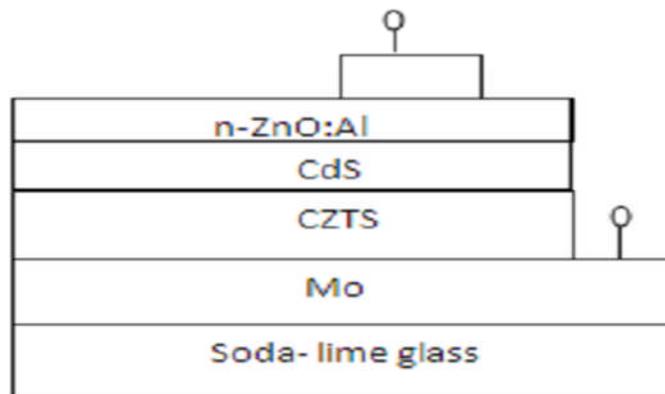


Figure III.3 : Structure de la cellule à base de CZTS.

III.3.1. Paramètre de simulation de la cellule à base de CZTS :

Les valeurs que nous avons utilisés pour le calcul avec logiciel SCAPS sont pris de la littérature et sont représentées dans le tableau III.2 [2] pour la cellule ZnO /CdS /CZTS.

III.3.1.a. Propriétés des différentes couches :

	Absorbeur, p-CZTS	Couche Tampon, n-CdS	Couche fenêtre, n-ZnO
Epaisseur (μm)	2.2	0.05	0.2
Bande de gap (eV)	1.50	2.410	3.300
Affinité électrique (eV)	4.500	4.500	4.600
Constante diélectrique	10.000	9.00	9.00
Densité, N_C (cm^{-3})	2.2×10^{18}	1.8×10^{19}	2.2×10^{18}
Densité, N_V (cm^{-3})	1.8×10^{19}	2.4×10^{18}	1.8×10^{19}
μ_e (cm^2/Vs)	100	35	100
μ_{hole} (cm^2/Vs)	25	50	25
Donneur, N_D (cm^{-3})	1.00E+1	1×10^{17}	1×10^{18}
Accepteur, N_A (cm^{-3})	2.0×10^{14}	0.0	0.0
Vitesse electron, V_e (cm/s)	1.0×10^7	1.0×10^7	1×10^7
Vitesse trou, V_{hole} (cm/s)	1.0×10^7	1.0×10^7	1×10^7

Tableau III.1: Les différents paramètres de simulation de la cellule.

III.3.2- Résultats de la simulation :

Dans le but d'optimiser une conception spécifique d'une structure d'hétérojonction ZnO/CdS/CZTS, nous devons analyser et interpréter les résultats pour déterminer l'influence des paramètres physiques et technologiques sur les performances du dispositif tels que le dopage et l'épaisseur.

Dans le travail qui suit nous allons étudier l'effet des trois couches ZnO, CdS et CZTS sur le rendement de conversion électrique.

Pour cela, dans notre simulation, nous avons fait varier les paramètres (épaisseur et dopage) de l'une tout en gardant constants ceux des deux autres couches.

La **figure III.4** représente la caractéristique courant-tension (I-V) simulée, du dispositif d'hétérojonction CZTS/CdS/ZnO de référence.

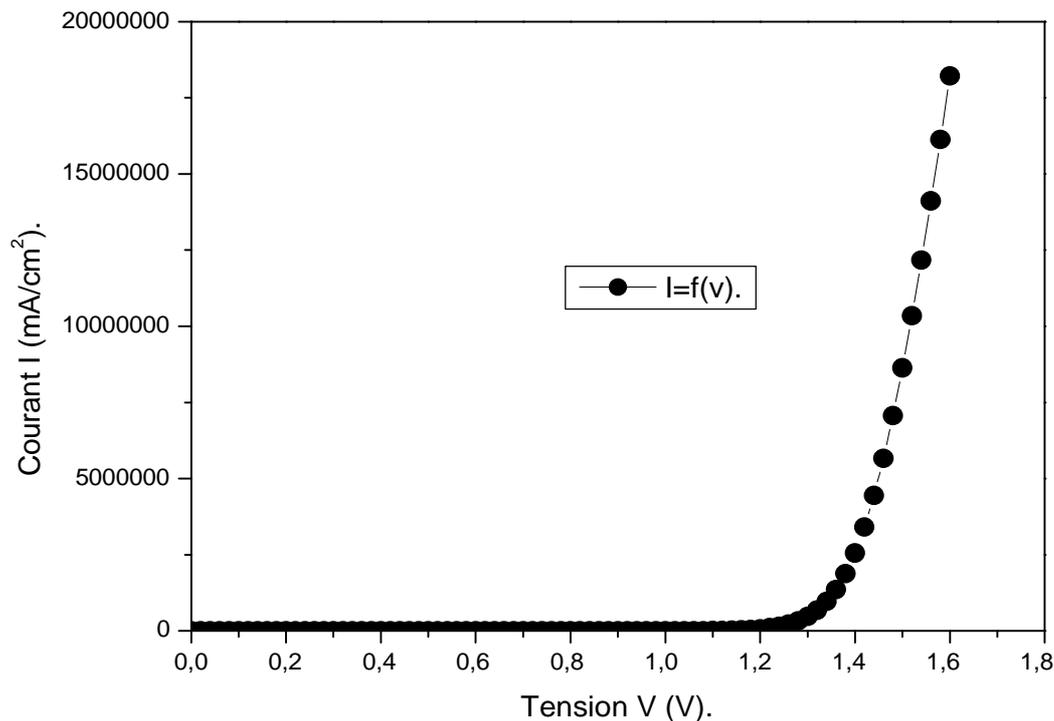


Figure III.4 : Caractéristique I-V de la 1^{er} configuration de la cellule CZTS.

La caractéristique de notre cellule solaire présente trois zones :

Zone I : la cellule se comporte comme un générateur de courant (pratiquement constant de valeur voisine de I_{CC}), Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances faibles, des courants élevés et des tensions petites.

Zone II : la cellule solaire se comporte comme un générateur de tension en circuit ouvert V_{CO} . Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances faibles, des courants petits et des tensions élevées.

Zone III : Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances élevées, des courants et des tensions acceptables.

Le **Tableau III.2** regroupe les résultats obtenus à savoir la caractéristique I-V et la puissance de la cellule. Nous avons aussi fait le même calcul pour le matériau CIGS afin de comparer les résultats avec ceux obtenus par le logiciel SILVACO de la littérature [3], les résultats sont en bon accord. Nous remarquons que le matériau CZTS a un meilleur rendement qui est de 21.65%.

	CZTS	CIGS	CIGS _{Silvaco} [3]
V_{co}(v)	0.8885	0.6122	0.58
I_{CC} (mA/cm²)	28.3897	33.7462	31,90
FF %	85.84	79.66	68.10
Rendement %	21.65	16.46	16.83

Tableau III.2: Résultats de la simulation.

Par la suite nous faisons varier l'épaisseur et les concentrations des trois couches , ZnO / CdS / CZTS pour étudier l'influence de chacun des deux par apport au rendement électrique de la cellule photovoltaïque.

III.3.3.Effet des couches CdS, CZTS et ZnO

a) Effet de la couche d'absorbeur CZTS

➤ **Influence du dopage de l'absorbeur CZTS ($N_{A/CZTS}$):**

Pour voir l'influence du dopage de l'absorbeur CZTS dont la concentration de départ était de 2.0×10^{14} nous avons procédé à la variation de $N_{A/CZTS}$ de 2×10^{10} à $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. L'influence du dopage de l'absorbeur CZTS sur la caractéristique I-V est représentée sur la **figure III.5** et la variation du rendement de conversion en fonction du dopage est illustrée sur la **figure III.6**.

Dopage CZTS N_A	V_{co} (V)	I_{CC} (mA/cm²)	FF %	Rendement%
2.0×10^{10}	0.7541	28.3933	83.52	17.88
2.0×10^{11}	0.8169	28.3932	84.39	19.58
2.0×10^{12}	0.8885	28.3997	85.84	21.65
2.0×10^{13}	0.9548	28.1616	86.46	23.25
2.0×10^{14}	1.0161	27.5681	86.72	24.29
2.0×10^{15}	1.0760	26.7840	88.03	25.37

Tableau III.3 : Influence de dopage du CZTS sur le rendement.

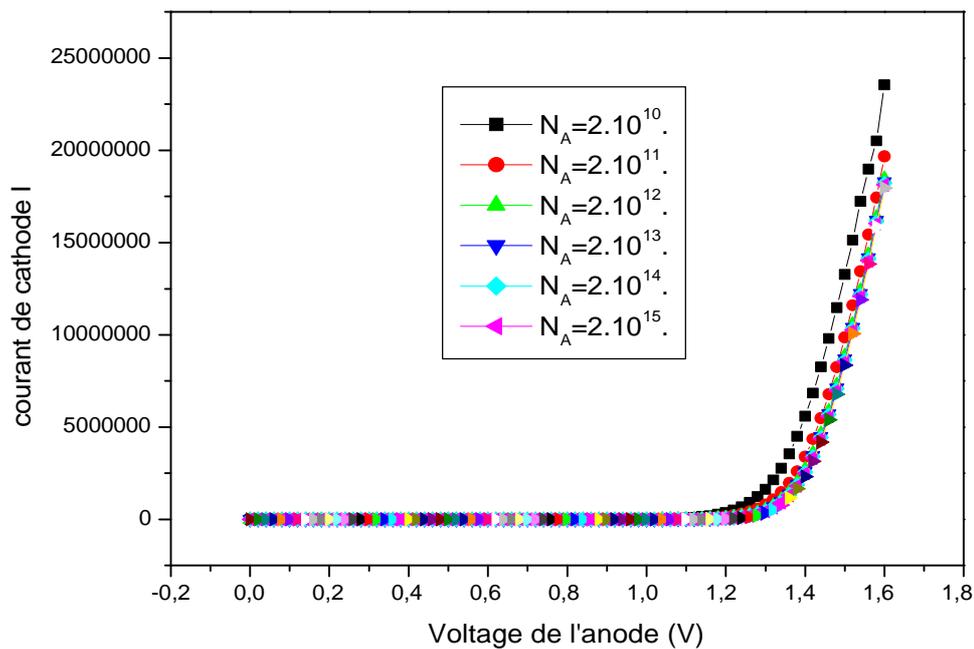


Figure III.5 : Influence du dopage $N_A/CZTS$ sur la caractéristique I-V.

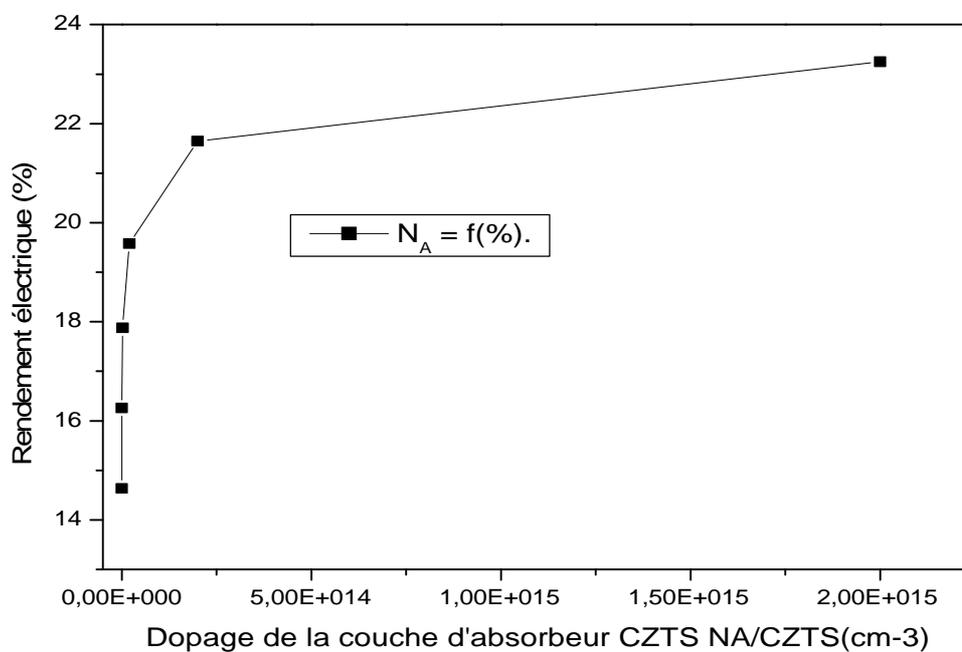


Figure III.6: Influence de dopage du CZTS sur le rendement.

Nous remarquons que ces caractéristiques I(V) présentent deux zones :

- ✓ **La première zone (0-1.20V) :** pas de variation avec le dopage.
- ✓ **La deuxième zone (1.20-1.6V) :** le point de fonctionnement (le point maximum de la puissance) se déplace et la pente de la courbe change à partir de la valeur du dopage $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Nous remarquons aussi que le rendement subit une augmentation pour un dopage $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais souvent ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau, à partir d'un certain seuil, agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts défavorise le transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion.

➤ **Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTS (X_{CZTS}) :**

Le dépôt des couches de CZTS [2], varie entre 1.0 μm à 2.2 μm , pour cela nous avons choisi ces mêmes valeurs pour voir l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche tampon X_{CZTS} sur la caractéristique I-V et sur le rendement. Les résultats sont illustrés respectivement sur les **figures III.7** et **III.8** pour un dopage de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Epaisseur de la couche CZTS X_{CZTS} (μm)	Rendement η (%)	Facteur de forme FF (%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm^2)	Tension en circuit ouvert V_{CO} (V)
2.2	21.84	85.84	28.3897	0.8885
2	21.49	85.61	28.3475	0.8854
1.8	21.36	85.61	28.2936	0.8818
1.6	21.19	85.59	28.2233	0.8773
1.4	20.97	85.51	28.1285	0.8719
1.2	20.70	85.37	27.9935	0.8660
1	20.46	85.62	27.7861	0.8599

Tableau III.4 : Influence de l'épaisseur de CZTS sur le rendement.

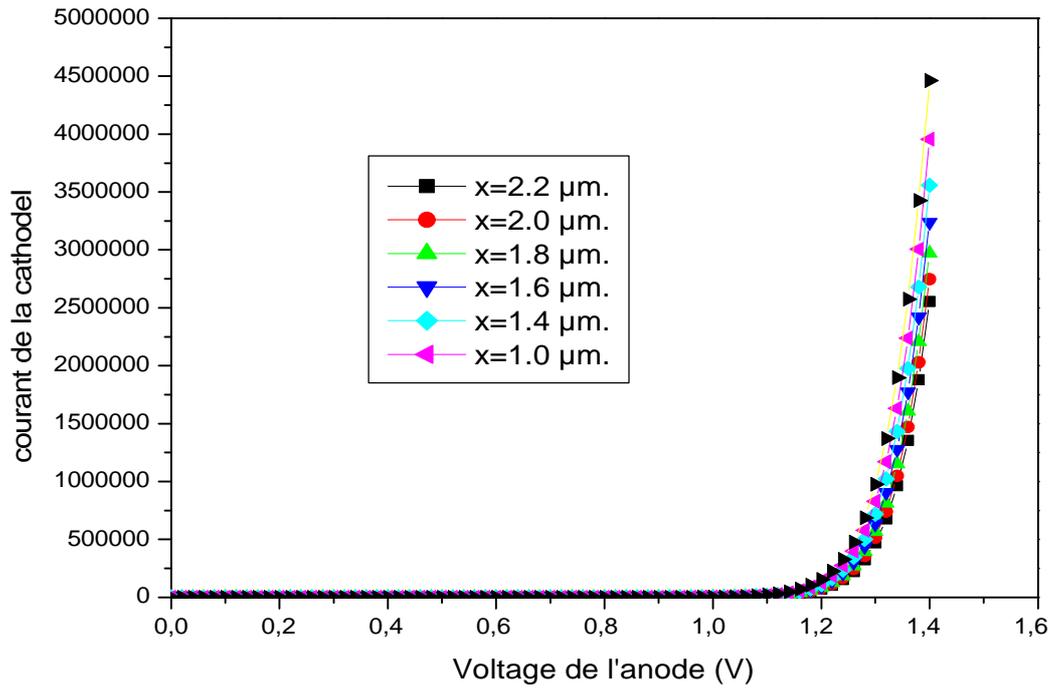


Figure III.7 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTS (X_{CZTS}) sur la caractéristique I-V.

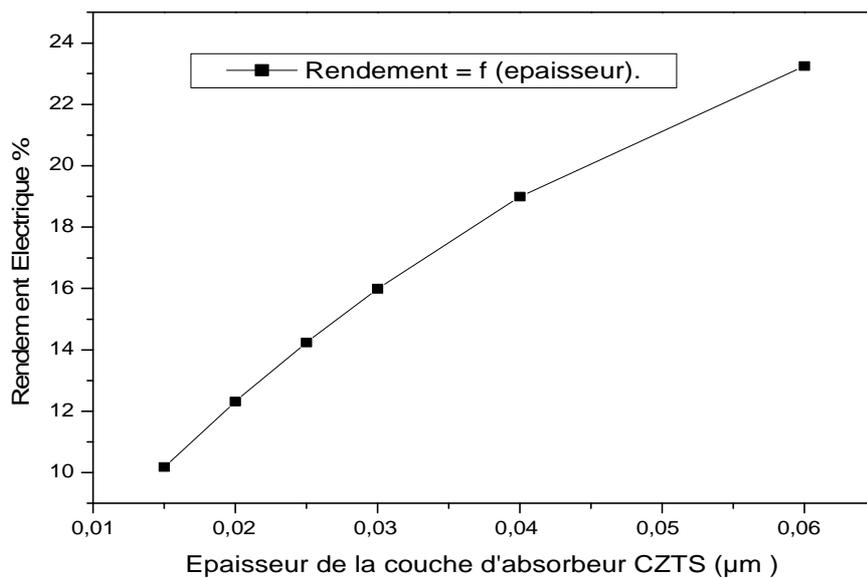


Figure III.8: Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTS (X_{CZTS}) sur la caractéristique I-V.

De même que pour le dopage, cette dernière montre que la caractéristique I-V présente ainsi deux zones :

- **La première zone (0-1.2) V:** les courbes ont la même forme pour différentes valeurs d'épaisseur X_{CZTS} .
- **La deuxième zone (1.2-1.5) V:** les courbes sont différentes au point de fonctionnement.

La **Figure III.8** montre qu'il y a une augmentation du rendement avec diminue de l'épaisseur de la couche CZTS. Nous avons pu obtenir un rendement maximal de 21.84 % avec une épaisseur de 2.2 μm . Plus l'épaisseur augmente et plus le rendement croit.

Le rendement décroît lorsque l'épaisseur de la CZTS est réduite. Donc la probabilité de recombinaison des transporteurs générés est plus importante au voisinage du contact arrière.

Quand les porteurs atteignent la couche d'absorbeur CZTS (la jonction p-n), ils vont se recombiner dans la couche tampon CdS, ou ils vont circuler dans la couche d'absorbeur CZTS ce qui diminue la densité du courant photo-généré qui implique la diminution du rendement de conversion.

b- Effet de la couche Antireflet ZnO sur I(V).

- ***Influence de dopage de la couche ZnO (dopé n) sur le rendement :***

La caractéristique I -V de la cellule photovoltaïque pour une gamme de dopage de la couche fenêtre ZnO allant de 10^{15} jusqu'à 10^{20} cm^{-3} et la variation du rendement électrique en fonction du dopage, pour une épaisseur de 200 nm de ZnO sont représentées sur les **figures III-9** et **III-10** respectivement.

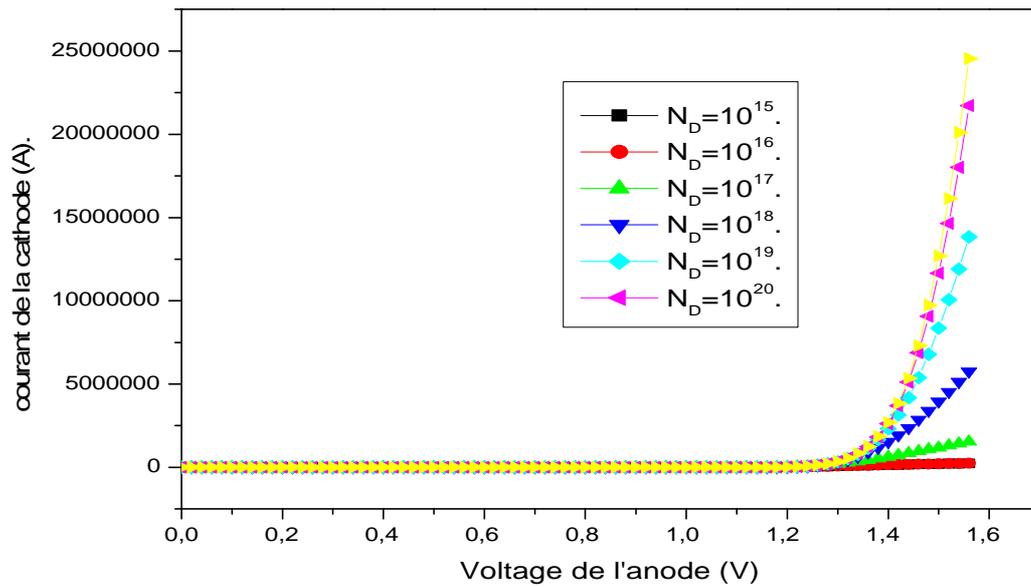


Figure III.9: Influence du dopage de la couche fenêtre N_D/ZnO sur la caractéristique I-V.

Densité de dopage N_D/ZnO	Tension en circuit ouvert $V_{Co}(V)$	Courant à court-circuit $I_{CC} (mA/cm^2)$	Facteur de forme FF (%)	Rendement η (%)
10^{15}	1.0160	27.4380	86.59	24.14
10^{16}	1.0160	27.5193	86.61	24.22
10^{17}	1.0160	27.5564	86.71	24.28
10^{18}	1.0160	27.5681	86.72	24.29
10^{19}	1.0160	27.5728	86.72	24.30
10^{20}	1.0160	27.5728	86.72	24.30

Tableau III.5: Influence de dopage de la couche ZnO sur le rendement.

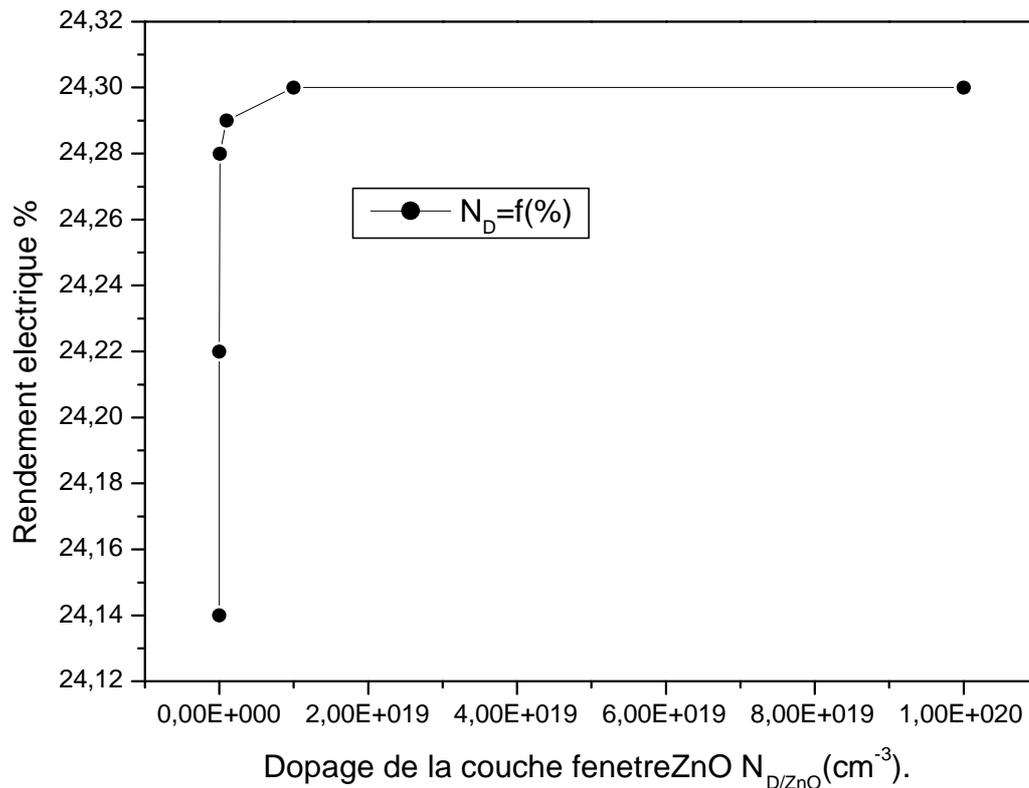


Figure III.10: Influence de la densité de dopage de la couche fenêtre ND/ZnO sur le rendement.

Cette étude nous a permis dans une première étape, de trouver les paramètres optimums de chacune des différentes couches constituant la structure solaire (ZnO, CdS et CZTS) qui donnent les meilleurs rendements.. Ceci nous a permis d'obtenir la structure optimale, qui nous a donné un rendement de conversion de 24.30 %.

➤ **Influence de l'épaisseur de la couche ZnO (dopé n) sur le rendement :**

Les figures V -11 et V-12 représentent respectivement la caractéristique I -V de la cellule photovoltaïque pour différentes épaisseurs de la couche fenêtre ZnO entre 0.0 μm et 1.2 μm et la variation du rendement électrique en fonction de l'épaisseur, pour un dopage de $10^{14} cm^{-3}$.

Épaisseur μm	V _{co} (V)	I _{CC} (mA/cm ²)	FF %	Rendement%
0.0	1.0163	27.7385	86.73	24.45
0.1	1.0162	27.6573	86.72	24.37
0.2	1.0161	27.5681	86.72	24.29
0.4	1.0160	27.4390	86.72	24.18
0.6	1.0159	27.3550	86.72	24.10
0.8	1.0158	27.2968	86.71	24.04
1.0	1.0158	27.2539	86.71	24.01
1.2	1.0158	27.2209	86.71	23.98

Tableau III.6 : Influence de l'épaisseur de la couche ZnO sur le rendement.

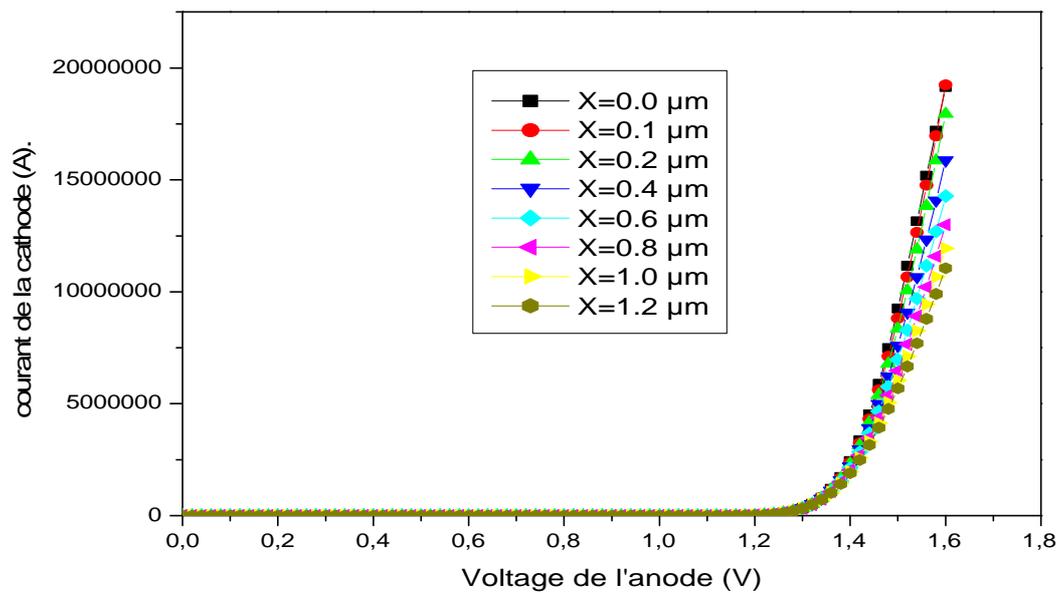


Figure III.11: Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur la caractéristique I-V.

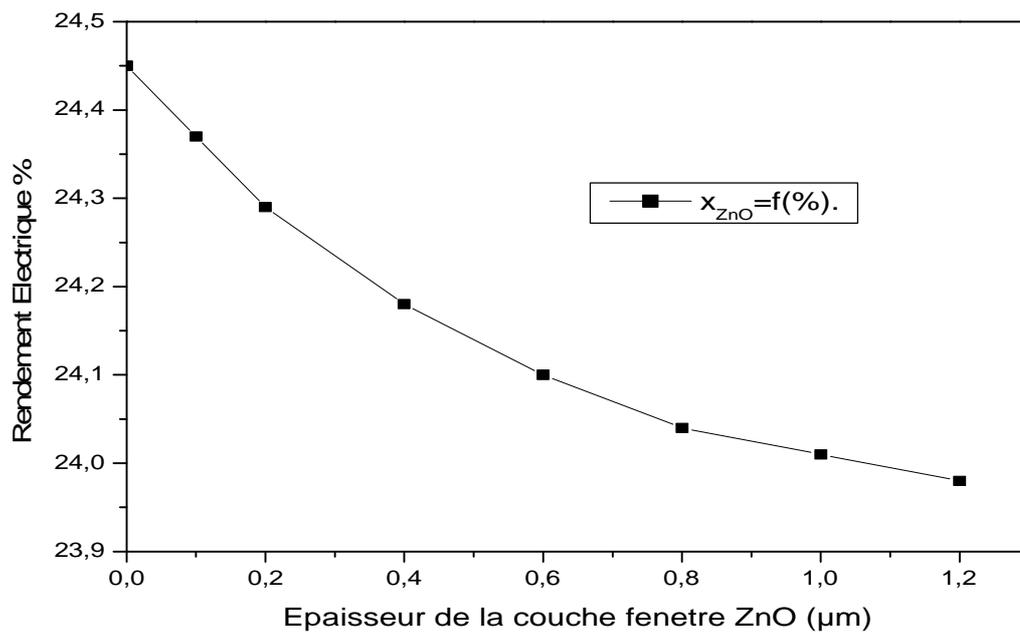


Figure III.12 : Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur le rendement électrique.

Les caractéristiques I-V présentés dans la figure III.11 ont exactement la même allure malgré la variation de l'épaisseur de cette couche. Il en est de même pour la concentration du dopage; la variation de l'épaisseur de cette couche ne montre aucune influence sur la caractéristique I-V.

Le rendement électrique varie avec l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO. Le rendement le plus élevé a été réalisé pour une épaisseur de la couche ZnO d'environ 0.20 µm.

Le premier contact entre les photons et la cellule solaire, est la couche fenêtre ZnO. L'augmentation de celle-ci influe sur la création des paires électron-trou, d'où la diminution du rendement.

En outre, quand la couche ZnO est très épaisse, la performance de cellules se dégrade en raison d'une part de l'augmentation de la résistance en série (augmentation des pertes), et d'autre part de l'épaisseur de la couche. Plus l'épaisseur diminue, plus l'absorption augmente (pour les longues longueurs d'onde). Par conséquent une épaisseur optimale de la couche ZnO est nécessaire pour la meilleure performance de la cellule solaire.

c) Effet de la couche tampon CdS :

➤ Influence du dopage de la couche tampon CdS :

Les figures III.13 et III.14 représentent respectivement la caractéristique I-V de notre cellule Photovoltaïque pour une gamme de dopage de la couche tampon CdS allant de 10^{14} jusqu'à 10^{19} cm^{-3} et la variation du rendement électrique en fonction du dopage, pour une épaisseur de $0.08 \mu\text{m}$ de CdS. La figure III.13 représente la variation de la tension en circuit ouvert V_{CO} en fonction du dopage de cette couche.

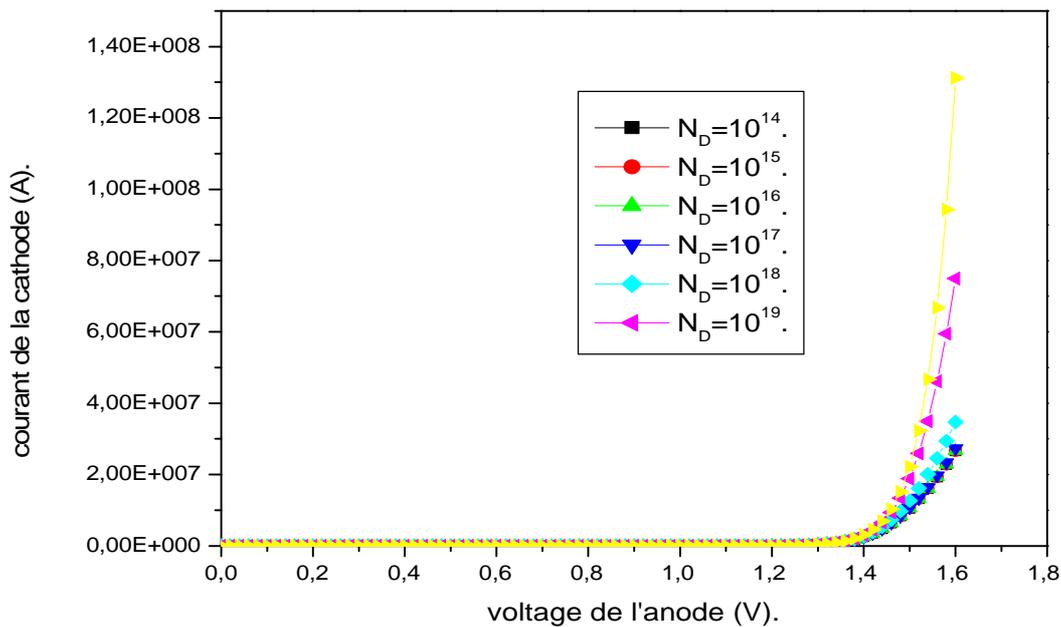


Figure III.13: Influence du dopage de la couche tampon N_A/CdS sur la caractéristique I-V.

Après variation du dopage de la couche tampon CdS, nous observons que ces courbes présentent deux zones différentes :

- ✓ **La première zone (0-1.4 V) :** les courbes I-V sont apparemment identiques (ont la même allure) ; l'élévation du dopage n'a pas une influence significative sur la caractéristique I-V jusqu'à une tension de l'anode de 0.8V.
- ✓ **La deuxième zone (1.4 -1.6 V) :** les courbes I-V subissent des modifications, ces dernières présentent un changement significatif au point de fonctionnement (le maximum de puissance).

le **tableau III.7** résume les résultats obtenus de la variation du dopage de CdS , schématisé par la **figure III.14** de l’Influence du dopage de CdS sur le rendement de conversion.

Dopage CdS	V _{co} (v)	I _{CC} (mA/cm ²)	FF(%)	Rendement(%)
10 ¹⁴	1.0162	27.522	86.49	24.19
10 ¹⁵	1.0162	27.522	86.49	24.19
10 ¹⁶	1.0162	27.5284	86.53	24.21
10 ¹⁷	1.0161	27.5745	86.72	24.30
10 ¹⁸	1.0160	27.6382	86.90	24.40
10 ¹⁹	1.0159	27.6587	86.99	24.44

Tableau III.7: Influence de dopage du CdS sur le rendement.

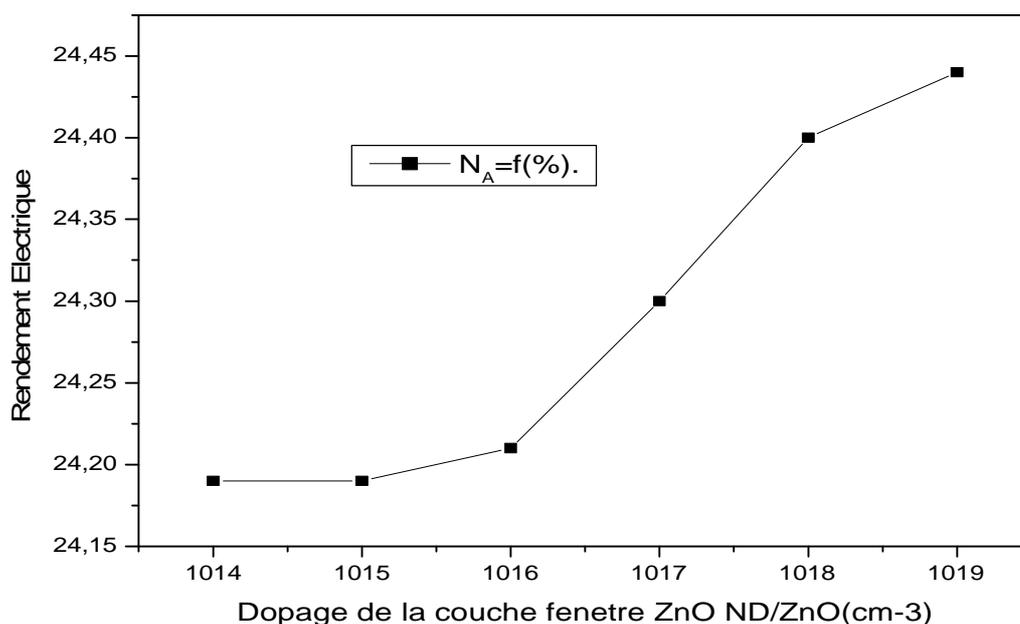


Figure III.14: Influence du dopage de CdS sur le rendement de conversion.

Nous remarquons sur la **figure III.14**, que plus on augmente le dopage de la couche tampon CdS au delà de 10¹⁹cm⁻³, les différents paramètres et caractéristiques s’améliorent (la tension en circuit ouvert augmente avec la concentration du dopage, **figure III.10**)

d'où une augmentation remarquable du rendement électrique. Pour une densité $N_d/CdS = 10^{19} \text{cm}^{-3}$, un rendement de 24.44% et un facteur de forme de 86.99 % (**tableau III .7**) sont obtenus.

Les courbes de caractéristique I-V subissent des changements au point de fonctionnement à cause de l'impact des résistances série et parallèle. En effet, la résistance série affecte l'allure de la caractéristique I-V (la caractéristique se déforme très rapidement, mais la tension de circuit ouvert n'est pas modifiée). Les résistances série et shunt sont liées à la technologie d'élaboration des jonctions et des électrodes. Il faut minimiser la résistance série R_s et faire en sorte que R_{sh} ne soit pas trop faible.

La tension de circuit ouvert V_{CO} diminue lorsque la concentration du dopage augmente.

Ceci est dû à la diminution du courant de saturation puisque ce dernier est lié à la tension du circuit ouvert par la relation III.1 suivante

$$V_{CO} = \frac{kBT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{CC}}{I_0} \right) \quad (\text{III. 1})$$

Et au dopage par la relation III.2 suivante :

$$I_0 = \frac{q D_n n_i^2}{L_n N_D} + \frac{q D_p n_i^2}{L_p N_D} \quad (\text{III.2})$$

D'un autre côté, lorsque le dopage de la couche tampon augmente, la barrière de potentiel dans l'hétérojonction CdS/CZTS diminue, et permet une augmentation de la zone de charge d'espace, d'où une amélioration de la collecte des porteurs photo générés et donc une augmentation du rendement de conversion.

Suite à ces résultats, nous pouvons dire que pour avoir une amélioration des performances pour une structure à base de CZTS, nous devons utiliser une couche tampon de type n **fortement** dopée.

➤ **Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS (X_{CdS}) :**

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche tampon X_{CdS} de 0.01 à 0.08 μm sur la caractéristique I-V et sur le rendement est illustré respectivement sur les **figures III.15** et **III.16** pour un dopage de 10^{14}cm^{-3} . Le rendement diminue en fonction de l'épaisseur. La variation de la tension en circuit ouvert V_{CO} est représentée sur la **figure III.13**.

Épaisseur(μm)	V _{co} (V)	I _{cc} (A/cm ²)	FF %	Rendement%
0.08	1.0590	17.2574	21.09	3.86
0.06	0.9684	18.711	52.91	9.59
0.04	0.9573	18.8913	78.23	14.15
0.02	0.9574	18.7446	84.70	15.20
0.015	0.9576	18.666	85.14	15.22
0.01	0.9575	18.5708	85.44	15.10

Tableau III.8: Influence d'épaisseur du CdS sur le rendement.

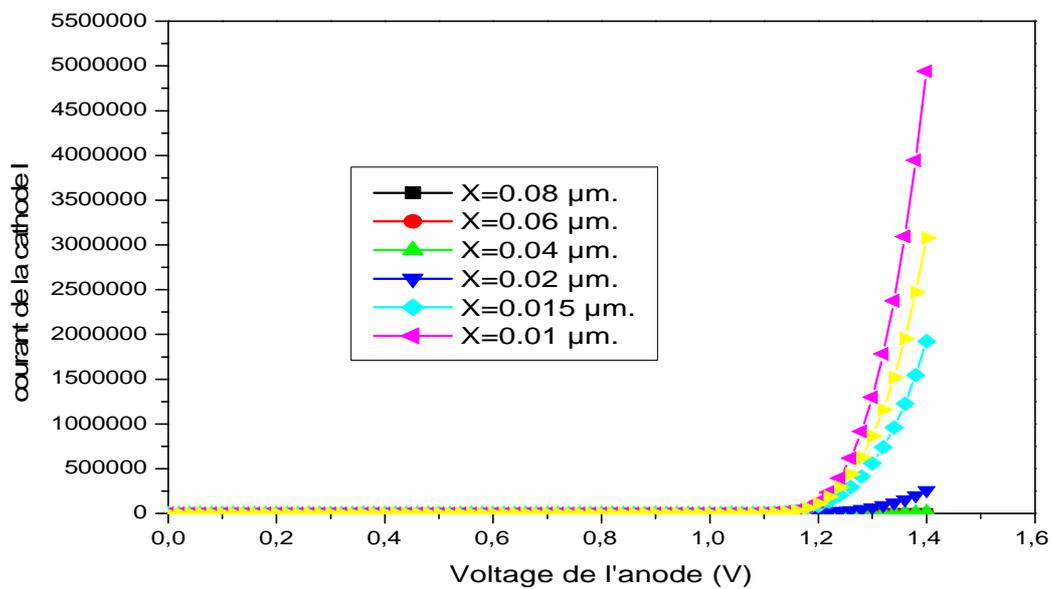


Figure III.15: Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur la caractéristique I -V.

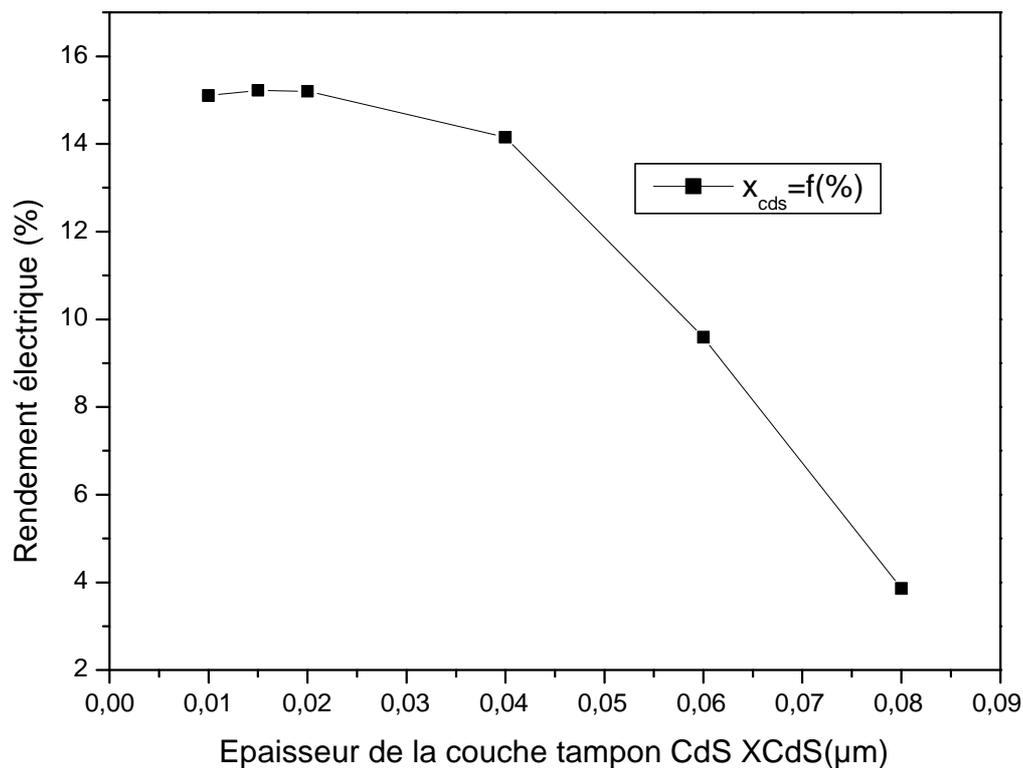


Figure III.16: La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.

Nous remarquons que la caractéristique I-V a une meilleure forme pour les petites épaisseurs de CdS. Chaque fois que l'épaisseur augmente la caractéristique I-V se déforme.

La variation de l'épaisseur de la couche tampon avec le rendement montre qu'il y a une diminution du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CdS. Nous obtenons un rendement de 15.10 % avec une épaisseur de 0.01 μm.

Les variations de l'épaisseur de la couche CdS influent sur les courbes I-V et sur le rendement. Ceci s'explique par une absorption considérable de photons ($E_{\text{photon}} > E_{\text{gCdS}} = 2.4\text{eV}$) dans cette couche. L'absorption dans la couche tampon diminue le nombre des photons incidents qui ont une énergie $h\nu > E_{\text{g CdS}}$. Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne peuvent pas générer de paire électron-trou et par conséquent, sont perdus. L'excès d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite est principalement dissipé sous forme de chaleur (phénomène de

thermalisation). Ceci influe sur la création des paires électron-trou contribuant à l'ensemble de photo courant d'où la diminution du rendement.

Le but est donc de récupérer les photons perdus afin d'améliorer le rendement de conversion de la cellule solaire. Du fait que la lumière absorbée dans le CdS ne contribue pas significativement dans le photo courant collecté, il est souhaitable que cette couche soit d'épaisseur minimale. En outre, la collecte des porteurs se fait par le champ plutôt que la diffusion. Comme il n'y a pas de zone de charge dans le CdS qui est fortement dopé et parce que la durée de vie des porteurs minoritaires y est très courte, la couche CdS est en fait une couche « morte » du point de vue photovoltaïque. Il est donc préférable de minimiser son épaisseur pour réduire les pertes d'absorption optique.

Le rendement le plus élevé (15.10 %) a été obtenue pour une épaisseur de 0.01 μm . En effet, lorsque leur taille diminue, le nombre de particules par gramme s'accroît considérablement. Et donc si la taille de la couche tampon diminue, le matériau CdS devient un bon absorbeur. [2]

Nous constatons alors que les deux paramètres, dopage et épaisseur, ont un impact très significatif sur l'amélioration du rendement de la conversion électrique. En effet, la variation du dopage peut affecter les porteurs photo générés. D'un coté, il est préférable d'augmenter la concentration du dopage, car cette augmentation permet une amélioration de la collecte des porteurs photo générés dans la couche fenêtre ZnO ou la couche tampon CdS. Par contre, au niveau de l'absorbeur CZTS, un dopage de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} est suffisant pour donner un meilleur rendement. Du fait des largeurs de bandes interdites élevées, les couches ZnO et tampon (CdS) laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtres), qui est ensuite absorbé dans la couche de CZTS. Donc une concentration de dopage élevée peut affecter le transport des porteurs au sein de l'absorbeur CZTS ce qui provoque une diminution du rendement.

Selon notre étude basée sur la simulation, l'amélioration du rendement de conversion est obtenue pour une couche de CdS et une couche de ZnO de type n, fortement dopé (de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}), ainsi qu'une couche d'absorbeur CZTS dopé de type p de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} .

De même la variation de l'épaisseur peut affecter la collecte les porteurs photogénérés. Nous avons, par ailleurs, pu optimiser des épaisseurs pour chaque couche. Ce qui permet à la fois une meilleure absorption de porteur des photons de courte longueur d'onde et une

réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface.

D'après notre étude, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur pour avoir un rendement optimale, 20 μm pour la couche ZnO et jusqu'à 2 μm pour la couche CdS. Une épaisseur de 0.2 μm de l'absorbeur CZTS assure le meilleur transport des porteurs en réduisant leurs recombinaisons au niveau du contact arrière.

Conclusion :

Dans ce travail nous avons étudié l'impact des trois couches, CdS (couche tampon), CZTS (couche absorbeur) et ZnO (couche fenêtre) dans le but de concevoir une structure optimale à hétérojonction ZnO/CdS/CZTS qui donne le meilleur rendement électrique.

A cet effet, nous avons simulé les paramètres de sortie d'une cellule solaire à base de CZTS à hétérojonction en essayant de trouver les paramètres optimaux, donnant les meilleures caractéristiques de sortie. Nous avons alors, étudié l'effet du dopage et de l'épaisseur de chaque couche sur la caractéristique I-V ainsi que sur le rendement électrique.

En effet, Cette étude nous a permis d'optimiser le rendement électrique de la structure ZnO/CdS/CZTS. Nous pouvons dire que les paramètres de chaque couche jouent un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif étudié et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Effectivement, puisqu'ils affectent les propriétés électriques de la jonction.

Bibliographie

[1] numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline m. gloeckler, a.l. fahrenheit, and j. r. sites physics department, colorado state university, ft. collins, co 80523 usa. Simulation.

[2] Nowshad Amin Mohammad Istiaque Hossain, Puvaneswaran Chelvanathan, A.S.M. Mukter Uzzaman, Kamaruzzaman Sopian » Prospects of Cu₂ZnSnS₄(CZTS) Solar Cells from Numerical Analysis » 2010.

[3] Mémoire de Magister «ETUDE ET SIMULATION DE PHOTOVOLTAIQUES A COUCHES MINCES A BASE DE CIS et CIGS» MOSTEFA KARA selma, 2012.

CONCLUSION GENERALE.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était d'étudier l'intégration des couches minces chalcopyrite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dans la technologie photovoltaïque et leur influence sur le rendement électrique tout en identifiant certains verrous qui limitent cette technologie. Ceci dans le but d'optimiser le temps et le coût de fabrication de ces cellules photovoltaïques à couches minces (CZTS) et d'étendre ainsi la technologie à la fabrication en série.

Dans ce travail nous avons utilisé la simulation numérique pour l'étude des caractéristiques de ces dispositifs. Nous avons aussi optimisé les paramètres physiques et électriques d'une structure spécifique de cellule solaire à base de CZTS pour obtenir un rendement de conversion électrique maximal.

La modélisation et la simulation ont été faites par le logiciel SCAPS, pour étudier les performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).

Nous avons évalué, le rendement électrique η pour une structure typique de $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$ de même nous avons tenté le calcul pour la cellule à base de CIGS pour simple comparaison.

Par la suite nous avons étudié l'effet des trois couches ZnO , CdS et CZTS sur le rendement électrique. Nous, nous sommes alors intéressés au dopage et à l'épaisseur des trois couches pour voir l'influence de ces deux paramètres sur le rendement électrique de la structure. Nous avons alors, fait varier les paramètres (épaisseur et dopage) de l'une tout en gardant constants ceux des deux autres couches pour voir l'influence de ces deux paramètres sur le rendement électrique de la structure.

En faisant varier le dopage et l'épaisseur de la couche d'absorbeur CZTS, un rendement optimal de 25.37 % a été obtenu pour un dopage de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et une épaisseur de 2.2 μm .

En faisant varier le dopage et l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO , un rendement optimal de 20.30 % a été obtenus pour un dopage de 10^{20} cm^{-3} et une épaisseur de 0.2 μm .

Et en faisant varier le dopage et l'épaisseur de la couche tampon CdS , un rendement optimal de 24.44 % pour un dopage de 10^{19} cm^{-3} et une épaisseur de 0.05 μm .

Conclusion générale

En prenant une structure qui combine les paramètres optimaux (épaisseur et dopage) de chaque couche, nous avons pu atteindre un rendement de conversion électrique de 21.65 % avec un facteur de forme de 85.84 %.

Nous pouvons dire que les paramètres de la couche tampon CdS jouent un rôle très important dans l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. (CZTS). Effectivement, une jonction p-n est créée au niveau de l'interface CdS/CZTS. Celle-ci affecte à la fois les propriétés électriques de la jonction et la protège contre les réactions chimiques (pulvérisation) et les dommages mécaniques.

De même, les paramètres de la couche fenêtre ZnO et de l'absorbeur CZTS ont une influence significative sur la performance de la cellule solaire. La couche de ZnO établie, avec la CdS, la jonction p-n en permettant une meilleure collecte de porteur de photon de courte longueur d'onde et une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface. Du fait des largeurs de bande interdites élevées, les couches de ZnO et la couche tampon CdS, laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtre), qui est ensuite absorbé dans la couche de CZTS.

En conclusion, nous pouvons dire que les caractéristiques des cellules dépendent étroitement de celles des couches individuelles et de leurs interfaces.