



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**

**Département de Physique.**

**Filière : Physique.**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

**BENAIED Djouhaina**

THEME :

**Etude de l'influence du contact arrière à base de  
Molybdène dans les cellules solaires à couches  
minces CZTS.**

Soutenu le 30 juin 2021.

Devant le jury composé de :

BEGHDAD Mohammed	Professeur	Université de Mostaganem	Président
ABBES Charef	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
RAHAL Wassila Leïla	MCA	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

## **Dédicaces**

*Je dédie ce modeste travail à mes chers parents*

*A mes frères et mes sœurs.*

*A tous les membres de ma famille.*

## **Remerciements**

*Avant toute chose, je remercie " الله " de m'avoir donné le courage et la volonté de mener à terme le présent travail.*

*Je remercie mon encadreur M<sup>me</sup> **RAHAL Wassila Leïla** pour sa disponibilité et ses directives durant toute la période de réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie également **Professeur BEGHAD Mohammed** d'avoir accepté de présider mon jury ainsi que Monsieur **ABBES Charef** pour l'honneur qu'il m'a fait en examinant mon travail.*

*Je remercie tous mes amis et tous les enseignants qui ont participé à ma formation.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué à ma quête du savoir.*

## Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Schéma représentant le phénomène d'absorption d'un photon par un électron situé dans la bande de valence.	5
Figure I.2	Les différentes gammes des longueurs d'ondes du spectre solaire.	6
Figure I.3	Effet de l'épaisseur de l'atmosphère sur la puissance d'un rayonnement solaire.	7
Figure I.4	Représentation schématique du nombre de masse d'air.	8
Figure I.5	Spectre de l'intensité lumineuse de rayonnement solaire AM0 et AM1.5.	8
Figure I.6	Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire.	9
Figure I.7	Diagramme de bandes de deux semi-conducteurs dopés différemment avant et après la mise en contact.	10
Figure I.8	Jonction PN à l'équilibre: a) Distribution des impuretés ionisées, b) Distribution du champ électrique, c) Variation du potentiel.	11
Figure I.9	Mécanisme de recombinaisons radiatives : a) Bande à bande, b) à travers les niveaux des impuretés, c) dues aux excitons.	14
Figure I.10	Mécanisme de recombinaisons non radiatives : a) de type Auger, b) de type Shockley-Read -Hall (SRH).	15
Figure I.11	Circuit électrique équivalent à une cellule solaire idéale.	16
Figure I.12	Evolution du courant en fonction de la tension sous obscurité et sous illumination.	16
Figure I.13	Circuit électrique équivalent à une cellule solaire réelle.	16
Figure I.14	Caractéristique courant-tension I(V) (en trait rouge) et puissance (en trait bleu) d'une cellule photovoltaïque.	17
Figure I.15	Les différentes filières des cellules solaires.	19
Figure I.16	Evolution du rendement des différentes filières des cellules solaires.	22
Figure II.1	Les types de structures cristallines du CZTS.	25
Figure II.2	Les différentes couches minces qui composent une cellule à base de CZTS.	27
Figure II.3	Différentes techniques de dépôt des couches minces.	29
Figure II.4	Principe de pulvérisation cathodique.	31

Figure II.5	Synthèses d'une couche mince de MoS <sub>2</sub> par la sulfuration de MoO <sub>x</sub> via la méthode CVD.	32
Figure II.6	Panneau principal de démarrage de SCAPS-1D.	34
Figure II.7	Fenêtre principale pour définir le dispositif.	35
Figure II.8	La fenêtre de caractérisation des couches, a) Propriétés de la couche ajoutée, b) les défauts de cette couche.	36
Figure II.9	Fenêtre d'évolution des calculs.	37
Figure II.10	Caractéristiques J-V affichée par le logiciel SCAPS-1D.	37
Figure III.1	Structure de la cellule étudiée qui contient la couche MoS <sub>2</sub> comme une couche BSF.	42
Figure III.2	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de MoS <sub>2</sub> .	45
Figure III.3	Influence de l'épaisseur du MoS <sub>2</sub> sur le champ électrique au niveau de la face arrière du dispositif.	46
Figure III.4	Le rendement quantique externe sans couche MoS <sub>2</sub> et pour deux épaisseurs de cette couche.	46
Figure III.5	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la densité N <sub>A</sub> de la couche MoS <sub>2</sub> .	47
Figure III.6	Influence de variation de la densité de dopage du MoS <sub>2</sub> sur le champ électrique à aux interfaces Mo/MoS <sub>2</sub> et MoS <sub>2</sub> /CZTS.	48
Figure III.7	Influence de variation de la densité de dopage du MoS <sub>2</sub> sur le taux de recombinaisons.	49
Figure III.8	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'énergie de gap de MoS <sub>2</sub> .	50
Figure III.9	Influence de l'énergie du gap du MoS <sub>2</sub> sur le champ électrique aux interfaces Mo/MoS <sub>2</sub> /CZTS.	51
Figure III.10	Influence de l'énergie du gap du MoS <sub>2</sub> sur le taux de recombinaison à l'interface MoS <sub>2</sub> /CZTS.	51
Figure III.11	Influence de variation de l'énergie du gap de MoS <sub>2</sub> sur les bandes d'énergie E <sub>C</sub> et E <sub>V</sub> .	52
Figure III.12	Structure de la cellule étudiée avec une couche MoO <sub>3</sub> comme BSF.	53

Figure III.13	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de MoO <sub>3</sub> .	54
Figure III.14	Influence de l'épaisseur de MoO <sub>3</sub> sur le champ électrique.	55
Figure III.15	Le rendement quantique pour deux épaisseurs de MoO <sub>3</sub> et sans cette couche.	56
Figure III.16	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la densité N <sub>A</sub> de MoO <sub>3</sub> .	57
Figure III.17	Influence de la densité de dopage N <sub>A</sub> du MoO <sub>3</sub> sur le champ électrique.	58
Figure III.18	Influence de variation de la densité N <sub>A</sub> de MoO <sub>3</sub> sur le taux de recombinaisons.	58
Figure III.19	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'énergie de gap du MoO <sub>3</sub> .	59
Figure III.20	Influence de variation de l'énergie du gap de MoO <sub>3</sub> sur le champ électrique.	60
Figure III.21	Influence de variation de l'énergie du gap de MoO <sub>3</sub> sur le taux de recombinaison.	61
Figure III.22	Influence de variation de l'énergie de gap de MoO <sub>3</sub> sur le diagramme de bandes.	61
Figure III.23	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction du travail de sortie du Mo pour la cellule qui contient la couche MoS <sub>2</sub> .	62
Figure III.24	Influence de variation du travail de sortie du Mo sur les bandes d'énergie E <sub>C</sub> et E <sub>V</sub> au niveau de la face arrière de la cellule.	64
Figure III.25	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de travail de sortie du Mo pour la cellule qui contient la couche MoO <sub>3</sub> .	65
Figure III.26	Influence de la variation du travail de sortie du Mo sur les bandes d'énergie E <sub>C</sub> et E <sub>V</sub> au niveau de la face arrière de la cellule.	66

## Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
Tableau II.1	Valeurs de paramètres électriques de CZTS données dans la littérature.	25
Tableau II.2	Les propriétés physiques du molybdène.	30
Tableau III.1	Paramètres des principales couches qui constituent la cellule étudiée.	43
Tableau III.2	Paramètres I-V pour différentes épaisseurs de la couche MoS <sub>2</sub> .	44
Tableau III.3	Variation des paramètres PV en fonction de la densité N <sub>A</sub> du MoS <sub>2</sub> .	47
Tableau III.4	Paramètres PV pour différentes valeurs d'énergie de gap de la couche MoS <sub>2</sub> .	49
Tableau III.5	Paramètres des principales couches qui constituent la cellule étudiée.	53
Tableau III.6	Paramètres I-V pour différentes épaisseurs de la couche MoO <sub>3</sub> .	54
Tableau III.7	Variation des paramètres PV en fonction de la densité N <sub>A</sub> de MoO <sub>3</sub> .	56
Tableau III.8	Paramètres PV pour différentes énergies de gap du MoO <sub>3</sub> .	59
Tableau III.9	Paramètres PV pour différents travaux de sortie du contact métallique à base de Mo mis en contact avec la couche MoS <sub>2</sub> .	62
Tableau III.10	Paramètres PV pour différents travaux de sortie du contact métallique à base de Mo mis en contact avec la couche MoO <sub>3</sub> .	64
Tableau III.11	Paramètres optimisés des deux couches BSF: MoS <sub>2</sub> et MoO <sub>3</sub> .	67

## Liste des abréviations

Abréviation	Expression Complète
PV	Photovoltaïque.
CZTS	Matériau constitué de Zinc, Copper, Tin et Sulfide.
IBM	International Business Machines.
SCAPS-1D	Solar cell Capacitance Simulator-one Dimensional.
AM	Air Mass.
ZCE	Zone de Charge d'Espace.
FF	Facteur de forme.
EQE	External Quantum Efficiency.
CIGS	Matériau constitué de Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium.
CIS	Matériau constitué de Cuivre, Indium et Sélénium.
TCO	Transparent Conducting Oxide.
CVD	Chemical Vapor Deposition.
PVD	Physical Vapor Deposition.
Sol-Gel	Solution gélification.
CBD	Chemical Bath Deposition.
BSF	Back Surface Field.
ELIS	Electronics and Information Systems.



# Sommaire

Introduction générale : .....	1
Références : .....	2
Chapitre I : Généralités sur les cellules solaires.....	4
I. 1. Introduction : .....	4
I. 2. Historique : .....	4
I. 3. La dualité de la lumière : .....	5
I. 4. L'énergie solaire photovoltaïque : .....	6
I. 4.1 Le rayonnement solaire : .....	6
I. 4.1.1 La constante solaire : .....	7
I. 4.1.2 La masse d'air : .....	7
I. 5. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire : .....	8
I. 5.1 L'effet photovoltaïque : .....	8
I. 5.2 Jonction PN : .....	9
I.5.3 Types de recombinaisons : .....	13
I. 6 Les paramètres caractéristiques d'une cellule PV : .....	15
I.6.1. La tension de circuit-ouvert ( $V_{OC}$ ) : .....	17
I.6.2. La densité de courant de court-circuit ( $J_{SC}$ ) : .....	17
I.6.3. Le facteur de forme (FF) : .....	17
I.6.4. Le rendement de conversion ( $\eta$ ) : .....	18
I.6.5. Le rendement quantique externe EQE : .....	18
I. 7 Les filières photovoltaïques : .....	18
I.7.1. La filière Silicium : .....	19
I.7.2. Filière à composés chimiques : .....	20
I.8. Conclusion : .....	22
Références : .....	23
Chapitre II : Les cellules solaires à base de CZTS.....	24
II.1. Introduction : .....	24
II. 2 Le matériau $Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS) : .....	24
II.2.1. Structure cristalline : .....	24
II.2.2. Les propriétés du CZTS : .....	25
II.2.2.1. Les propriétés électriques : .....	25
II.2.2.2. Les propriétés optiques : .....	26

II.2.3. Défauts ponctuels dans le CZTS :.....	26
II.3. Présentation des cellules solaires à base de CZTS :.....	26
II.3.1. Structure de la cellule : .....	26
II.3.2. Rôle de chaque couche de la cellule : .....	27
II.3.3. Techniques d'élaboration des principales couches d'une cellule solaire CZTS :.....	28
II.4. Le contact arrière à base de Molybdène : .....	30
II.4.1. Caractéristiques générales du Molybdène : .....	30
II.4.2. Techniques de dépôt du contact métallique en Mo :.....	31
II.4.3. Création spontanée de la couche de bisulfure de molybdène $\text{MoS}_2$ : .....	31
II.5. Elaboration de la couche de $\text{MoS}_2$ :.....	32
II.6. Elaboration de la couche d'oxyde de molybdène $\text{MoO}_3$ : .....	33
II.7. Présentation du logiciel de simulation SCAPS-1D : .....	33
II.8. Conclusion : .....	39
Références : .....	40
Chapitre III : Résultats et discussions. ....	42
III.1. Introduction : .....	42
III.2. Présentation de la cellule étudiée : .....	42
III.3. Optimisation de la couche $\text{MoS}_2$ : .....	44
III.3.1. Effet de l'épaisseur de la couche $\text{MoS}_2$ sur la performance de la cellule :.....	44
III.3.2. Effet de la densité de dopage $N_A$ du $\text{MoS}_2$ sur la performance de la cellule :.....	47
III.3.3. Effet de la variation de l'énergie du gap de la couche $\text{MoS}_2$ sur la performance de la cellule :.....	49
III.4. Présentation de la cellule solaire étudiée avec un BSF à base de $\text{MoO}_3$ :.....	52
III.5. Optimisation de la couche $\text{MoO}_3$ :.....	53
III.5.1. Effet de l'épaisseur de la couche $\text{MoO}_3$ sur la performance de la cellule :.....	53
III.5.2. Effet de la densité de dopage $N_A$ de la couche $\text{MoO}_3$ sur la performance de la cellule: .....	56
III.5.3. Effet de la variation de l'énergie de gap de la couche $\text{MoO}_3$ sur la performance de la cellule :.....	59
III.6. Effet du travail de sortie du Molybdène sur la performance des cellules étudiées :.....	62
III.6.1. Cellule solaire avec BSF à base de $\text{MoS}_2$ :.....	62
III.6.2. Cellule solaire avec BSF à base de $\text{MoO}_3$ : .....	63
III.7. Conclusion : .....	65
Références : .....	66



## Introduction générale :

Le développement technologique du monde dépend de diverses sources d'énergie, en particulier des combustibles fossiles. L'épuisement continu de cette richesse non renouvelable a conduit à un déséquilibre écologique, car le processus d'extraction provoque la pollution et le réchauffement climatique, et le plus gros problème est l'épuisement de ces réserves avant qu'il n'y ait une alternative. Par conséquent, il est devenu nécessaire de recourir aux énergies renouvelables tels que l'énergie hydraulique, l'éolien, la géothermie, la biomasse et l'énergie solaire. Ces énergies sont durables, ne s'épuisent pas et ne nuisent pas à l'environnement. L'énergie renouvelable la plus adaptée à l'Algérie est l'énergie solaire photovoltaïque. Cette dernière est produite à l'aide de panneaux solaires, élaborés à base des matériaux semi-conducteurs, qui absorbent l'énergie des rayonnements du soleil, et qui engendrent des charges électriques qui se déplacent en réponse à un champ électrique interne créé au niveau des cellules entraînant ainsi un flux d'électricité.

Les cellules solaires diffèrent selon les matériaux qui les composent. Les premières cellules solaires ont été fabriquées à base de silicium cristallin. Au fil du temps, ce type de cellules a dominé le marché, bien qu'il ait des points négatifs, comme l'important coût de fabrication des cellules qui sont constituées de grandes quantités de matériaux, et dont le processus de fabrication nécessite des techniques compliquées et très chères. En raison de ces obstacles, les cellules à couches minces sont une solution alternative car elles consomment moins de matériau et utilisent des techniques de dépôt peu coûteuses. En effet, les cellules solaires à base de CdTe et Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS) ont réalisé des économies remarquables. Cependant, des éléments tels que l'indium et le tellure sont rares et le cadmium est assez toxique.

Au cours des dernières années, les Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe) et Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (CZTSSe) ont émergé comme matériaux de remplacement pour les cellules à films minces due à leurs propriétés optoélectroniques prometteuses et à l'utilisation d'éléments non toxiques et abondants dans la terre. Dans ce contexte, nous traiterons spécifiquement les cellules solaires à base du composé semi-conducteur quaternaire Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS). Ce matériau a été étudié pour la première fois en tant que matériau pour cellule solaire en 1988 à l'Université de Shinshu au Japon. Les chercheurs ont déposé des films minces de CZTS à l'aide de pulvérisation cathodique et ont mesuré sa conductivité de type P, une bande interdite directe de 1,45 eV, et des coefficients d'absorption supérieurs à 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> dans le domaine visible [1]. La conversion en efficacité des cellules solaires à base de CZTS a été améliorée de 0,6% en 1997 à 11,1% en 2018 [2,3]. Plusieurs techniques de dépôt ont été utilisées pour la synthèse des couches minces de CZTS pour atteindre cette efficacité. En 2013, le centre de recherche de Watson d'IBM a été en mesure de pousser l'efficacité d'une cellule solaire à l'échelle laboratoire à 12,6 % en utilisant un procédé de solution à base d'hydrazine, il s'agit aujourd'hui du record du monde pour une cellule à base de CZTSSe [4].

Les cellules CZTS nous donnent les meilleures efficacités lorsque le contact métallique arrière de la cellule est à base de molybdène, ce contact est caractérisé par le travail de sortie de son métal constitutif. Pendant la fabrication des cellules, lors du dépôt de la couche absorbante sur le contact métallique de molybdène, on observe la diffusion du soufre dans le Molybdène et

cela se traduit par la formation d'une couche de MoS<sub>2</sub> qui joue le rôle de couche BSF (**Back Surface Field**).

Le travail proposé consiste à effectuer une étude, par l'utilisation de logiciel SCAPS-1D, de l'influence du contact métallique de molybdène sur les paramètres PV de la cellule ayant la structure ZnO/CdS/CZTS/Mo, en plus d'étudier l'effet des couches BSF (MoS<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>).

Dans le premier chapitre, intitulé « Généralités sur les cellules solaires », nous présenterons un aperçu sur le rayonnement solaire après avoir traversé la couche d'atmosphère et sa puissance afin de définir les conditions standard de test nécessaires pour évaluer la performance des cellules solaires. Ensuite, nous expliquerons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque par une description du principe de fonctionnement d'une hétérojonction. Par la suite nous aborderons les circuits électriques équivalents à une cellule PV pour définir la caractéristique courant- tension I(V). Enfin nous terminerons ce chapitre par la présentation des différentes filières PV existantes.

Le deuxième chapitre sous le titre « Les cellules solaires à base de CZTS », sera consacré à la présentation des cellules solaires qui contiennent une couche absorbante à base du matériau CZTS. Nous commencerons par présenter les propriétés du matériau CZTS. Nous expliquerons en détail le rôle de chaque couche constituant les cellules CZTS, puis nous citerons les différentes techniques d'élaboration de ces couches. Nous présenterons par la suite les propriétés physiques du molybdène qui constitue le contact métallique de la cellule étudiée et ses techniques de dépôt. Ensuite, nous expliquerons comment la couche MoS<sub>2</sub> est formée à l'interface Mo/CZTS. Enfin, nous terminerons ce chapitre par la présentation du simulateur SCAPS-1D.

Dans le troisième chapitre intitulé « Résultats et discussions », nous étudierons et expliquerons l'influence des différents paramètres des deux couches BSF (La couche MoS<sub>2</sub> et la couche MoO<sub>3</sub>), tel que la densité de dopage, l'énergie de gap et l'épaisseur, sur les paramètres PV de la cellule étudiée. Nous nous intéresserons également à l'influence du travail de sortie du contact métallique arrière sur la performance de la cellule CZTS étudiée afin d'optimiser sa performance.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale incluant les perspectives envisagées.

### Références :

[1] K. ITO, T. NAKAZAWA, « Electrical and optical properties of Stannite-type quaternary semiconductor thin films », Japanese Journal of Applied Physics, vol.27, n°. partie 1, n° 11, pp 2094-2097, 1988.

[2] H. KATAGIRI, *et al*, « Preparation and evaluation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurization of EB evaporated precursors ». Sol. Energy Mater. Sol. Cells 49(1), 407–414, 1997.

[3] C. YAN, *et al.*, « Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment ». *Nat. Energy* 3(9), 764–772, 2018.

[4] W. WANG, *et al.*. « Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12,6% efficiency », *Advanced energy materials*, vol.4, 2014.

## Chapitre I : Généralités sur les cellules solaires.

### I. 1. Introduction :

La majeure partie de l'électricité est produite à l'aide de technologies à base de carbone en raison de son faible prix par watt. Cependant, les ressources fossiles mondiales s'épuisent tandis que, dans le même temps, la population mondiale augmente rapidement. Par conséquent, le besoin d'une source d'énergie alternative durable et respectueuse de l'environnement est inévitable.

La lumière du soleil est la source d'énergie naturelle la plus abondante et la plus gratuite, et la conversion de la lumière en électricité dans une cellule solaire est l'une des technologies d'énergie renouvelable les mieux développées.

### I. 2. Historique :

**En 1839** : Le physicien français Alexandre Edmond Becquerel est le premier à avoir mis en évidence l'effet photovoltaïque dans une cellule électrochimique [1].

**En 1873** : Willoughby Smith découvre la photoconductivité du sélénium [2].

**En 1875** : Werner Von Siemens expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.

**En 1883** : Charles Fritts met au point la première cellule fonctionnelle. Elle est à base de sélénium et d'or. Elle présente un rendement d'environ 1 % [3].

**En 1905** : Albert Einstein propose que la lumière n'est pas seulement une onde électromagnétique mais qu'elle est composée de quanta. Il décrypte l'effet photoélectrique, à savoir le transfert de l'énergie du quantum de photon à l'énergie de l'électron [4].

**En 1951** : Les premiers monocristaux de silicium de ½ pouce de diamètre (1.15 cm) sont tirés par Gordon Teal et E .Buehler.

**En 1954** : Carl Fuller, au sein des laboratoires de la société Bell, cherchait à améliorer les diodes au silicium en y introduisant certains dopants, 1954 est aussi le début des cellules en couches minces basées sur des diodes Schottky avec le CdS. Dans la même année Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller créent la première cellule photovoltaïque (PV) à base de silicium avec un rendement intéressant de 6 % [5].

**En 1958** : Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

**En 1984** : ARCO introduit aux Etats-Unis le premier module à base de couches minces en silicium amorphe.

**En 1986** : L'équipe de Martin Green, en Australie, réalise une cellule à base de silicium cristallin avec plus de 20% de rendement [6].

### I. 3. La dualité de la lumière :

Depuis les travaux d'Einstein et de Planck en 1905, on savait que la lumière possédait une double nature :

- **Nature ondulatoire :**

La lumière est une onde électromagnétique caractérisée par sa fréquence  $\nu$ , sa longueur d'onde  $\lambda$  et sa vitesse de propagation  $c$ , tel que :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (I.1)$$

- **Nature corpusculaire :**

La lumière est constituée de particules sans masse, appelées photons, transportant chacun une énergie  $E$  dépendant de la fréquence.

$$E = h\nu \quad (I.2)$$

Avec :

$h = 6,63 * 10^{-34} J.s$  La constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence.

La notion de dualité onde-corpuscule est importante pour expliquer l'effet photoélectrique. On distingue trois possibilités d'interaction entre la lumière et un semi-conducteur d'énergie de gap  $E_g$  :

- Si l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie de gap : on n'observe aucune interaction, le photon est perdu.
- Si l'énergie du photon incident est égale à l'énergie du gap: L'absorption du photon par un électron de la bande de valence le fait passer à la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence, il y aura donc une génération des porteurs (paires électron-trou).
- Si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie du gap : il y aura génération d'une paire électron-trou, et l'excès d'énergie sera perdu par thermalisation.

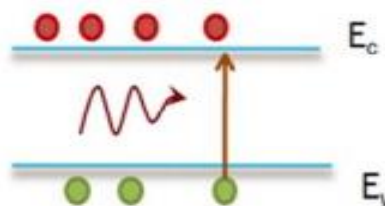


Figure I.1 : Schéma représentant le phénomène d'absorption d'un photon par un électron situé dans la bande de valence [7].



Le phénomène d'absorption est décrit par la loi de Beer-Lambert.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (I.3)$$

Avec :

$\alpha$  : Le coefficient de l'absorption.

$I_0$  : L'intensité de lumière en entrée.

$I$  : L'intensité en sortie.

$x$  : Longueur du trajet optique.

Le coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda$  et de l'indice de réfraction  $k$  du matériau traversé.

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (I.4)$$

### I. 4. L'énergie solaire photovoltaïque :

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiant dans le système solaire. L'énergie solaire photovoltaïque provient de la conversion de l'énergie du soleil en charges électriques au sein des matériaux semi-conducteurs ou recouverts d'une mince couche métallique. Ces matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure. Le terme « photovoltaïque » vient du grec « phos, photo » qui désigne la lumière et de « voltaïque », dérivé du nom du physicien Alessandro VOLTA [8].

#### I. 4.1 Le rayonnement solaire :

Le soleil est un réacteur thermonucléaire naturel. Son spectre est comparable à celui d'un corps noir à une température d'environ 5800K. Le soleil émet des photons circulant dans l'espace à la vitesse de 300 000 km/s, chaque photon est porteur d'une énergie, liée à sa longueur d'onde.

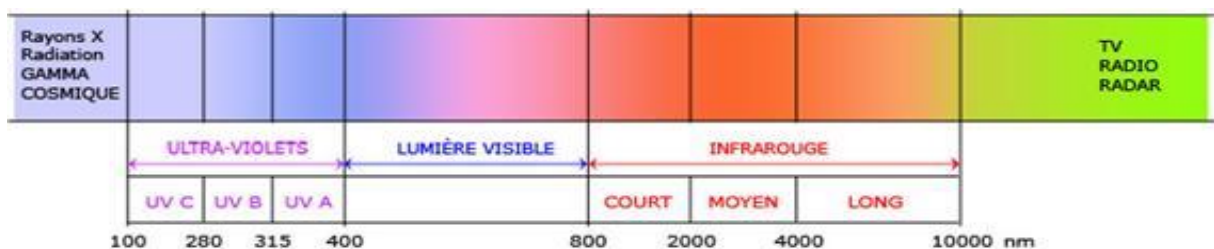


Figure I.2 : Les différentes gammes des longueurs d'ondes du spectre solaire [9].

Le rayonnement solaire est un rayonnement électromagnétique composé essentiellement de :

- Lumière visible de longueur d'onde comprise entre [400 nm - 800 nm].
- Rayonnement infrarouge (IR) de longueur d'onde supérieure à 800 nm.
- Rayonnement ultraviolet (UV) de longueur d'onde inférieure à 400 nm.

**I. 4.1.1 La constante solaire :**

L'énergie solaire est l'énergie reçue par la terre provenant du soleil. Hors de l'atmosphère, le rayonnement solaire a une puissance moyenne de  $1360 \text{ W/m}^2$ . Lorsqu'en traversant l'atmosphère, une partie de cette énergie est absorbée par diverses molécules dans l'atmosphère ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{CO}_2$ ), au niveau de la surface de la terre, le rayonnement solaire a une puissance maximale d'environ  $1000 \text{ W/m}^2$ .

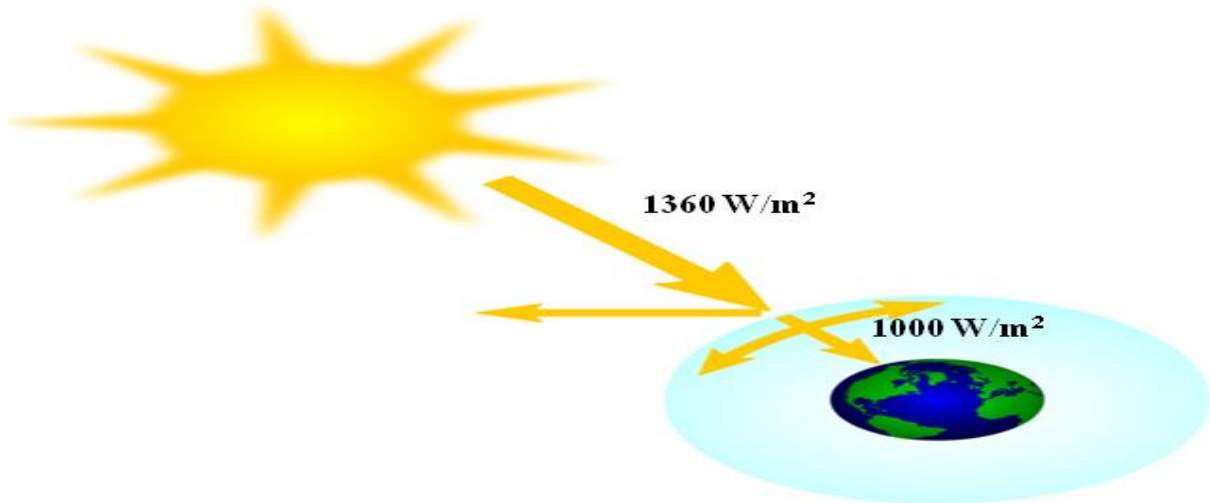


Figure I.3 : Effet de l'épaisseur de l'atmosphère sur la puissance d'un rayonnement solaire.

L'atténuation correspondante du rayonnement solaire dépend de l'épaisseur de l'atmosphère traversée.

**I. 4.1.2 La masse d'air :**

Pour étudier les spectres solaires incidents, on a défini le paramètre AM, en anglais « Air Mass ». La masse d'air quantifie la réduction de la puissance de la lumière lorsqu'elle traverse l'atmosphère. Ce paramètre est défini comme suit :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (I.4)$$

Où  $\theta$  est l'angle par rapport à la verticale (angle zénithal).

- Si le rayonnement est hors atmosphère, on a le spectre AM0 qui correspond à une puissance d'environ  $1360 \text{ W/m}^2$ .
- Si le rayonnement traverse une épaisseur d'atmosphère verticalement, on a le spectre AM1.
- Lorsque le rayonnement fait un angle de  $48,2^\circ$  par rapport au zénith, on a le spectre AM1.5 correspondant à une puissance d'environ  $1000 \text{ W/m}^2$ .
- Lorsque le rayonnement fait un angle de  $60^\circ$  par rapport au zénith, on a le spectre AM2 [10].

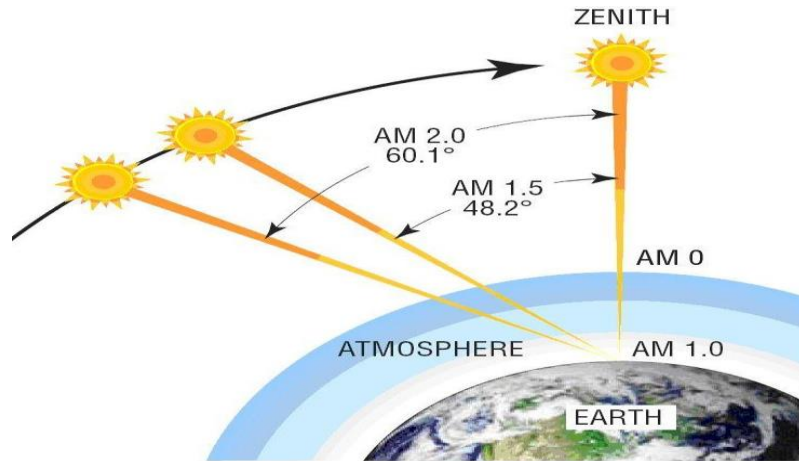


Figure I.4: Représentation schématique du nombre de masse d'air [11].

Le rayonnement émis par le soleil (AM0) « hors l'atmosphère » est constitué de : 9% d'UV, 43% de visible et 48% d'infrarouge. Lorsque le rayonnement traverse l'atmosphère, son intensité lumineuse va changer [8]. Ceci est illustré par le graphe de la figure I.5.

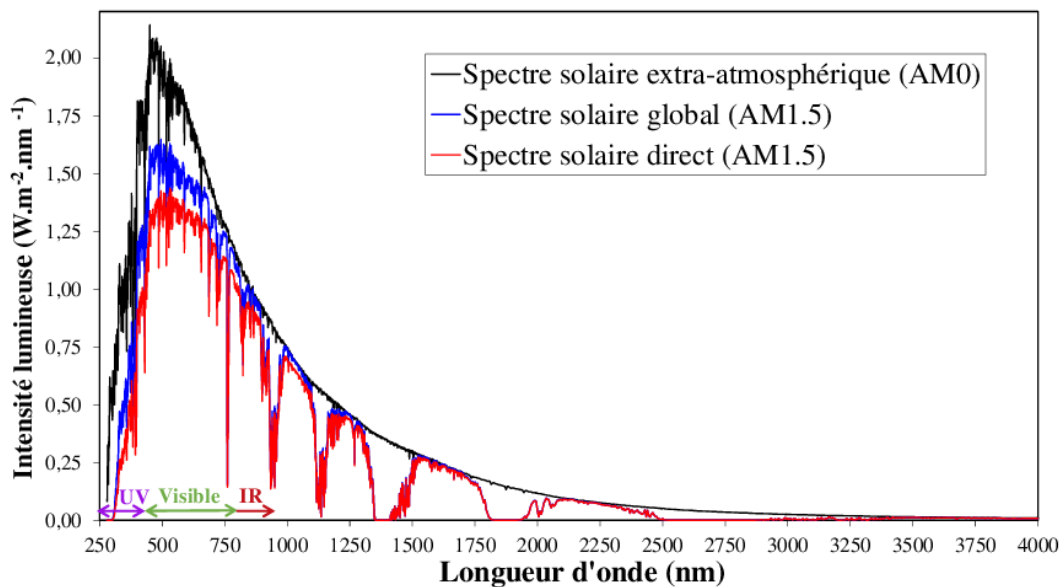


Figure I.5 : Spectre de l'intensité lumineuse de rayonnement solaire AM0 et AM1.5 [12].

## I. 5. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique, qui produit l'électricité sous l'éclairement grâce à l'effet photovoltaïque.

### I. 5.1 L'effet photovoltaïque :

Désigne la génération d'électrons par un matériau semi-conducteur après l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence suffisamment élevée qui dépasse la fréquence seuil du matériau. La fréquence seuil est liée à l'énergie de gap par l'équation suivante :

$$E_g = h\nu_0 \quad (I.5)$$

Avec :

$E_g$  : L'énergie de gap du semi-conducteur.

$\nu_0$  : La fréquence de seuil.

$h$  : La constante de Planck.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur trois étapes essentielles :

### 1) Absorption des photons incidents :

Il faut que l'énergie de chaque photon incident soit supérieure à l'énergie de gap du semi-conducteur.

### 2) Création de champ électrique et séparation des charges :

La séparation des charges se fait grâce au champ électrique créé dans la ZCE de la jonction PN. Ce champ va séparer spatialement les porteurs photo-générés et éviter le phénomène de recombinaison.

### 3) Collecte des charges générées dans le dispositif :

Une fois les charges séparées, elles sont collectées dans un circuit extérieur à travers des contacts métalliques.



**Figure I.6** : Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire [13].

### I. 5.2 Jonction PN :

Les semi-conducteurs sont des matériaux avec des propriétés électriques comprises entre celles des isolantes et celles des métaux. L'énergie de gap de ces matériaux est de 0,5 à 4 eV. La nature et l'énergie du gap  $E_g$  du semi-conducteur jouent un rôle déterminant dans le choix du matériau à utiliser pour la fabrication des composants optoélectroniques.

On obtient une jonction PN lorsqu'on met en contact deux semi-conducteurs l'un dopé P et l'autre de dopé N.

- **Sachant qu'il y a deux types de dopage :**

1). Semi-conducteur dopé N :

Matériau dopé N est un semi-conducteur dont la concentration en électrons est largement supérieure à la concentration en trous. La concentration des donneurs sera donc supérieure à la concentration d'accepteurs ( $N_D - N_A > 0$ ).

2). Semi-conducteur dopé P :

Il s'agit d'un semi-conducteur dont la concentration en trous est largement supérieure à la concentration en électrons. La concentration des accepteurs sera donc supérieure à la concentration des donneurs ( $N_A - N_D > 0$ ).

Il y a deux types de jonctions PN :

1). **Homo-jonction** : c'est une jonction constituée d'un même matériau.

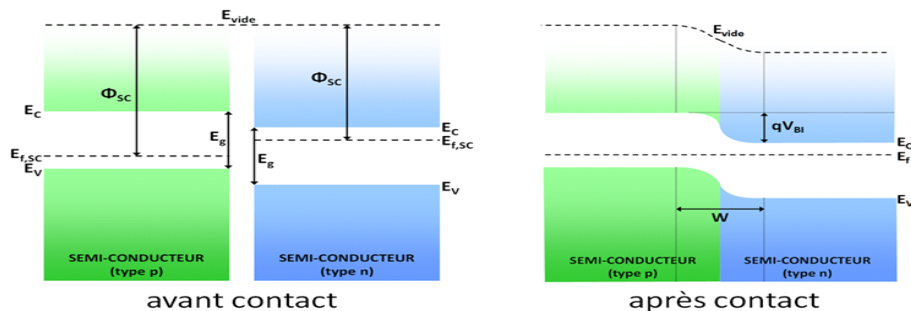
Par exemple :

Si dopé P	Si dopé N
--------------	--------------

2). **Hétérojonction** : C'est une jonction constituée de deux matériaux différents.

Ge dopé N	Si dopé P
--------------	--------------

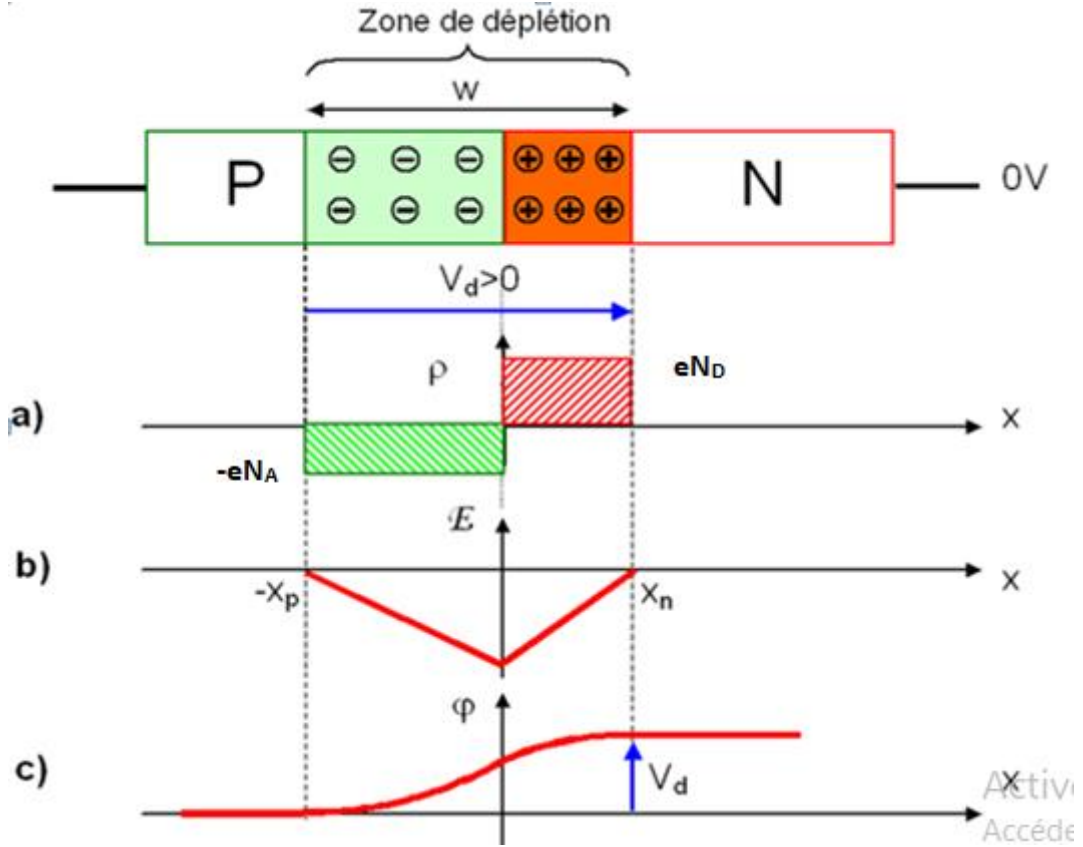
Lorsqu'on met deux semi-conducteurs de dopage différent, on observe une courbure de bandes induite par l'alignement des niveaux de Fermi du premier SC avec le second.



**Figure I.7** : Diagramme de bandes de deux semi-conducteurs dopés différemment avant et après la mise en contact [8].

La mise en contact d'un semi-conducteur dopé P avec un autre dopé N fait apparaître un phénomène de diffusion dans la jonction. Les électrons majoritaires dans le côté N diffusent vers le côté P et les trous majoritaires dans le côté P diffusent vers le côté N. Au niveau de la

jonction, les porteurs de charge (électrons et trous) se recombinent créant une zone dépourvue de porteurs mobiles, appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE) [9].



**Figure I.8 :** Jonction PN à l'équilibre : a) Distribution des impuretés ionisées, b) Distribution du champ électrique, c) Variation du potentiel [14].

L'épaisseur de la zone charge d'espace ZCE :

$$W = x_n + x_p \quad (I.6)$$

Le potentiel induit :

$$V_d = \frac{k_B}{e} \ln \left( \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (I.7)$$

La densité de charge :

$$\rho(x) = \begin{cases} 0 & x < -x_p \\ -eN_A & -x_p < x < 0 \\ +eN_D & 0 < x < x_n \\ 0 & x > x_n \end{cases}$$

- Le champ électrique :

On utilise l'équation de Poisson :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (I.8)$$

- Dans la région  $0 < x < x_n$  :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{eN_D}{\epsilon} \Rightarrow E = \int e \frac{N_D}{\epsilon} dx = e \frac{N_D}{\epsilon} x + C \quad (I.9)$$

$C$  : est une constante, on va déterminer sa valeur par la condition aux limites  $E(x_n)=0$

$$E(x_n) = e \frac{N_D}{\epsilon} x_n + C = 0 \Rightarrow C = -e \frac{N_D}{\epsilon} x_n \quad (I.10)$$

Donc :

$$E_n(x) = e \frac{N_D}{\epsilon} (x - x_n) \quad (I.11)$$

Dans la région  $-x_p < x < 0$  :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{-eN_A}{\epsilon} \Rightarrow E = \int -e \frac{N_A}{\epsilon} dx = -e \frac{N_A}{\epsilon} x + C' \quad (I.12)$$

$C'$  : est une constante, on va déterminer sa valeur par la condition aux limites  $E(-x_p)=0$

$$E(-x_p) = e \frac{N_A}{\epsilon} x_p + C' = 0 \Rightarrow C' = -e \frac{N_A}{\epsilon} x_p \quad (I.13)$$

$$E_p(x) = -e \frac{N_A}{\epsilon} (x + x_p) \quad (I.14)$$

Le champ électrique  $E$  au point  $x=0$  :

$$\frac{-eN_D}{\epsilon} x_n = \frac{-eN_A}{\epsilon} x_p \Rightarrow N_D x_n = N_A x_p \quad (I.15)$$

Avec :

$E(x)$ : Le champ électrique.

$\rho(x)$  : La densité de charge.

$N_A$  : La densité des accepteurs.

$N_D$  : La densité des donneurs.

$V_d$  : Le potentiel de diffusion.

$\epsilon$  : La permittivité électrique du semi-conducteur.

$n_i$  : La densité intrinsèque du semi-conducteur.

Remarque :

La Zone de Charge d'Espace n'est pas forcément symétrique, elle s'étend du côté le moins dopé.

Si  $N_A > N_D$

P	N
-	+

Si  $N_A < N_D$

P	N
-	+

Si  $N_A = N_D$

P	N
-	+

### **I.5.3 Types de recombinaisons :**

#### **1). Recombinaisons radiatives :**

Les plus importantes recombinaisons radiatives sont :

a) La recombinaison bande à bande :

Se produit entre un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence (figure 9-a). C'est un processus inverse de la photo-génération, Elle s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau. C'est la recombinaison radiative la plus dominante [7].

b) La recombinaison à travers les niveaux des impuretés :

On distingue trois cas (figure 9-b), premier cas, le retour de l'électron excité de niveau des donneurs vers la bande de valence et sa recombinaison avec le trou. Deuxième cas, le retour de l'électron excité de la bande de conduction vers le niveau des accepteurs et sa recombinaison avec le trou. Troisième cas le retour de l'électron excité de niveau des donneurs vers le niveau des accepteurs et sa recombinaison avec le trou.

c). Les recombinaisons dues aux isoélectriques (excitons) :

Les excitons représentent des atomes ou molécules avec la même valence que les atomes auxquels elles se substituent dans le matériau mais qui n'ont ni le même diamètre ni la même électronégativité. Ils n'ajoutent aucune charge supplémentaire dans le matériau hôte (figure 9-c).



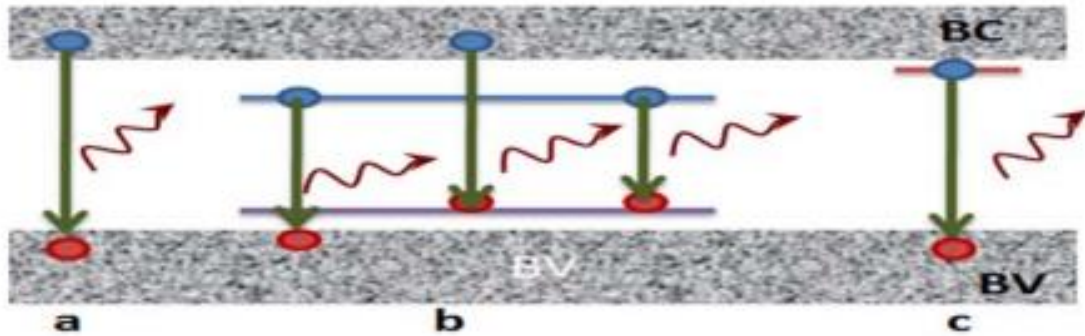


Figure I.9 : Mécanisme de recombinaisons radiatives : a) Bande à bande, b) à travers des niveaux d'impuretés, c) dues aux excitons [7].

## 2). Recombinaisons non radiatives :

### a) La recombinaison de type Auger :

Elle se fait par transition directe bande à bande ou par l'intermédiaire d'un centre recombinant. L'énergie résiduelle est cédée à une troisième particule (électron ou trou) qui est excitée à un état d'énergie supérieur (figure 10-a) puis transférée de façon non radiative au réseau [7].

### b) La recombinaison de type Shockley-Read -Hall (SRH) :

C'est le mécanisme dominant dans la plupart des semi-conducteurs, cette recombinaison se fait en deux étapes, par l'intermédiaire d'un centre recombinant qui est un défaut ou une impureté qui introduit un niveau profond  $E_p$  dans la bande interdite (figure 10-b) [7].

Les quatre étapes possibles dans ce processus sont :

- 1- La capture d'un électron par un niveau piège (passage de l'électron de  $E_c$  vers  $E_p$ ).
- 2- L'émission d'un électron à partir d'un niveau piège (passage de l'électron de  $E_p$  vers  $E_c$ ).
- 3- L'émission d'un trou à partir d'un niveau piège (passage de l'électron de  $E_v$  vers  $E_p$ ).
- 4- La capture d'un trou par un niveau piège (passage de l'électron de  $E_p$  vers  $E_v$ ).

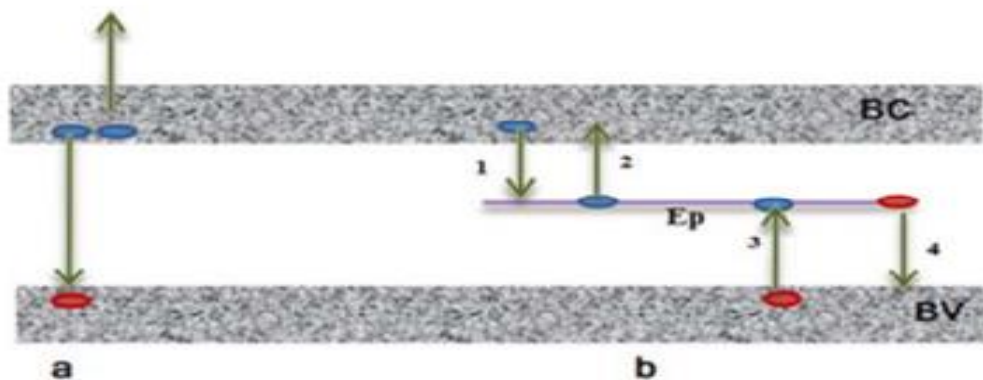


Figure I.10: Mécanisme de recombinaisons non radiatives : a) de type Auger, b) de type Shockley-Read -Hall (SRH) [7].

## I. 6 Les paramètres caractéristiques d'une cellule PV :

Dans l'obscurité, la cellule photovoltaïque se comporte comme une diode classique, si la tension appliquée aux bornes de la diode est supérieure à la tension seuil  $V_s$ , la diode commence à fonctionner, la caractéristique de la jonction est de la forme suivante :

$$I = I_s e^{\left(\frac{qV}{nK_B T} - 1\right)} \quad (I.16)$$

Avec :

$I_s$  : le courant de saturation.

$q$  : la charge élémentaire de l'électron.

$K_B$  : la constante de Boltzmann.

$T$  : la température.

$n$  : le facteur d'idéalité de la diode.

A l'éclairement, on obtient un photo-courant  $I_{ph}$  de sens opposé au sens du courant direct, créé par le gradient des porteurs au niveau de la jonction, pour modéliser ce courant il faut ajouter un générateur de courant en parallèle avec la diode, représenté sur la figure I.9.

L'équation de courant devient :

$$I = I_{ph} - I_s e^{\left(\frac{qV}{nK_B T} - 1\right)} \quad (I.17)$$

Avec :  $I_{ph}$  le courant photo-généré.

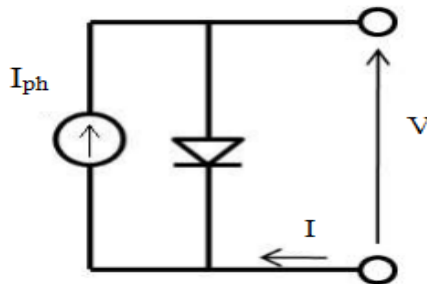


Figure I.11: Circuit électrique équivalent à une cellule solaire idéale.

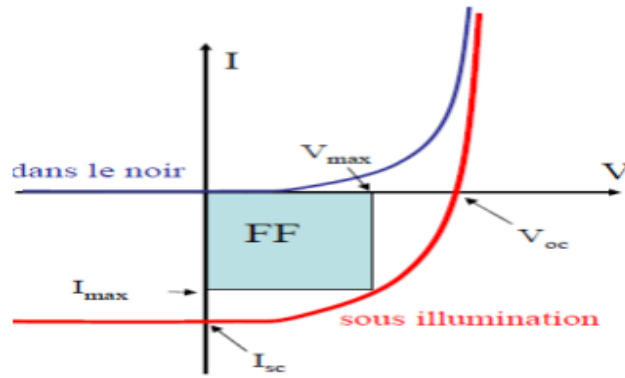


Figure I.12: Evolution du courant en fonction de la tension sous obscurité et sous illumination [15].

En réalité, il existe plusieurs facteurs responsables des pertes de l'énergie photovoltaïque au sein d'une cellule solaire. Ces pertes dépendent de la nature du matériau et de la technologie de fabrication. Il y a également des pertes à cause de l'effet joule dues à la résistivité des contacts et des différentes couches. Cette résistivité est modélisée par une résistance série  $R_s$  illustrée dans la figure I.11. La résistance  $R_s$  doit donc être la plus faible possible.

La présence de tout courant de fuite causé par les recombinaisons et les défauts structuraux est représentée par la seconde résistance  $R_{sh}$ . Cette résistance shunt s'établit en parallèle avec la diode et le générateur de courant  $I_{ph}$  et traduit les phénomènes de court-circuit au travers de la cellule. Cette résistance doit donc être la plus grande possible.

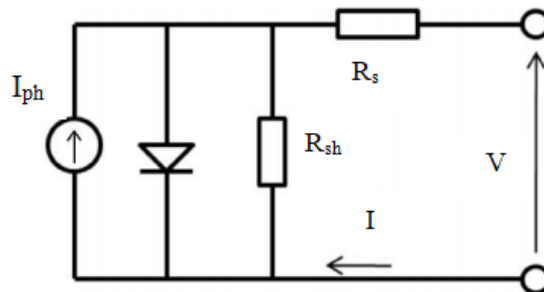


Figure I.13: Circuit électrique équivalent à une cellule solaire réelle.

Le courant qui circule dans ce circuit est décrit par l'expression suivante :

$$I = I_{ph} - I_s e^{\frac{q(V+R_s I)}{n k_B T}} - \frac{V - I R_s}{R_{sunt}} \quad (I.18)$$

Sous éclairage, chaque cellule photovoltaïque est caractérisée par une courbe de variation du courant  $I$  en fonction de la tension  $V$ , qui représente l'ensemble des configurations électriques que peut prendre la cellule.

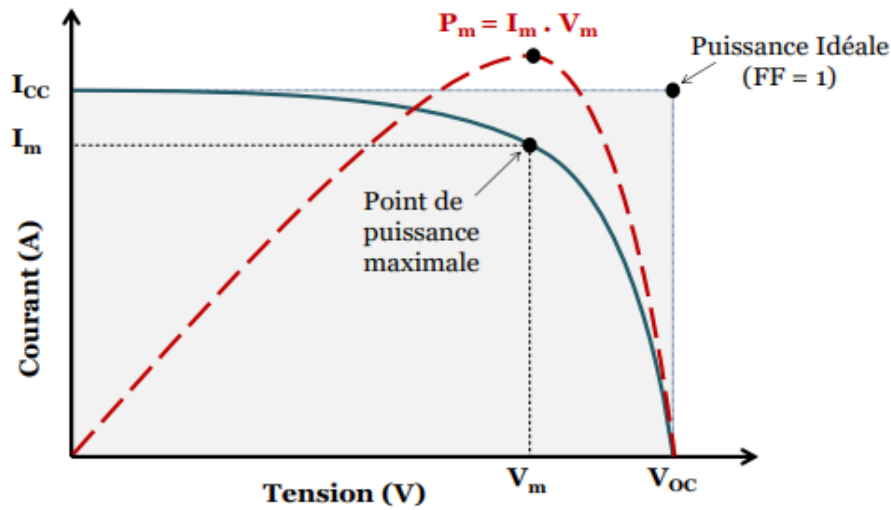


Figure I.14: Caractéristique courant-tension  $I(V)$  (en trait bleu) et puissance (en trait rouge) d'une cellule photovoltaïque [10].

### I.6.1. La tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ) :

C'est la tension maximale aux bornes de la cellule à courant nul ( $I = 0$ ), elle dépend essentiellement de la température de la cellule et du spectre de l'éclairement.

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (I.19)$$

### I.6.2. La densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) :

C'est la densité de courant circulant dans la cellule lorsque la tension à ses bornes est nulle ( $V = 0$ ). C'est la densité de courant maximale qu'une cellule PV peut fournir. Ce paramètre dépend principalement de l'intensité de la lumière et de la surface de la cellule.

### I.6.3. Le facteur de forme (FF) :

Désigne le rapport entre puissance maximale fournie  $P_{max}$  sur le produit  $J_{sc} \cdot V_{oc}$ . Ce facteur est toujours inférieur à 1 et permet de qualifier la qualité de la cellule solaire.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (I.20)$$

Lorsque la performance de la cellule est parfaite, la courbe du facteur de forme est un parfait rectangle.

**I.6.4. Le rendement de conversion ( $\eta$ ) :**

Le rendement de la cellule solaire désigne le rendement de conversion en puissance. C'est défini par le rapport entre la puissance maximale ( $P_{\max}$ ) et la puissance du rayonnement solaire incident ( $P_{\text{incident}}$ ) sur la cellule photovoltaïque:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{incident}}} = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_{\text{incident}}} \quad (I.21)$$

Pour améliorer le rendement d'une cellule PV, il faut augmenter les valeurs des trois paramètres suivants :

- Le facteur de forme.
- La densité de courant de court-circuit.
- La tension de circuit ouvert.

Nous pouvons évaluer la performance d'une cellule par la connaissance de la valeur de son rendement.

**I.6.5. Le rendement quantique externe EQE :**

Le rendement quantique est un paramètre optoélectronique caractérisant le courant de collecte au sein des cellules solaires. Il est défini comme le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents pour chaque longueur d'onde.

$$EQE = \frac{I(\lambda)}{\Phi_p(\lambda).q} \quad (I.22)$$

Avec :

$I(\lambda)$  : représente le photo-courant.

$\Phi_p(\lambda)$ : le flux de photons incidents.

$q$  : la charge élémentaire.

**I. 7 Les filières photovoltaïques :**

On peut résumer les différentes filières des cellules solaires dans le schéma suivant :

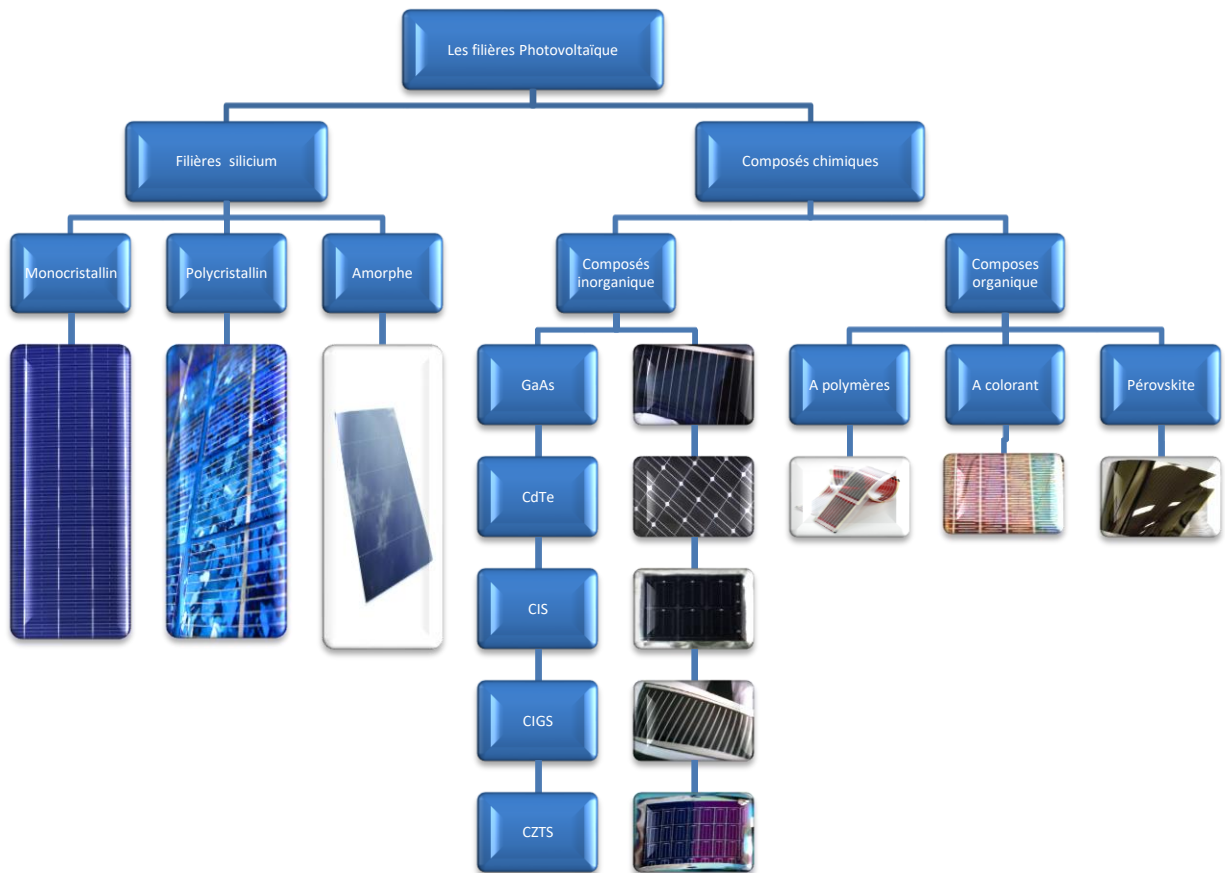


Figure I.15 : Les différentes filières des cellules solaires.

### I.7.1. La filière Silicium :

La première filière c'est la filière des cellules solaires à base de silicium qui est utilisé comme une couche absorbante. Ce matériau est le plus utilisé pour fabriquer les cellules solaires. Cette filière est divisée en trois sous-filières selon le degré de cristallinité du silicium.

#### a- Cellules à base de silicium monocristallin :

Le silicium monocristallin est le résultat du refroidissement du silicium fondu pour obtenir une solidification dirigée généralement à partir d'un germe monocristallin. Le silicium obtenu est constitué par un assemblage de motifs qui se répètent périodiquement. Il est découpé en tranches fines afin de fabriquer la cellule.

Les cellules de silicium monocristallin sont presque optimales en comparaison avec les cellules des autres filières.

### Les avantages :

- Excellentes cellules avec un rendement de 27,6% [16].
- Longue durée de vie d'environ 30 ans.

### Les inconvénients :

- Coût de fabrication élevé.
- Perte de surface active dans un panneau.
- Sensibilité à l'augmentation de la température.

### b- Les cellules à base de silicium poly-cristallin :

Le silicium poly-cristallin ou multi-cristallin est composé de plusieurs structures cristallines non uniformes dans toutes les directions.

### Les avantages :

- Un coût de production moins élevé
- Les panneaux ont également une bonne durée de vie.
- Le rendement est correct, même pour un faible éclaircissement.
- Le meilleur rendement pour ces cellules est de 23,3% [16].

### Les inconvénients :

- Sensible à l'augmentation de la température.

### c- Les cellules au silicium amorphe :

Le silicium amorphe est produit à partir de gaz de silicium (le silane  $\text{SiH}_4$ ), ce gaz est vaporisé sur un substrat en verre, en plastique souple ou en métal.

### Les avantages :

- Un procédé de fabrication moins coûteux car il est réalisé à basse température et utilise moins de matériau que le silicium cristallin.
- Peu de sensibilité à la température élevée.
- Le silicium amorphe possède un coefficient d'absorption plus élevé que le silicium cristallin.
- La cellule peut générer du courant même à faible éclaircissement.

### Les inconvénients :

- Un rendement de conversion faible.
- Courte durée de vie.

### I.7.2. Filière à composés chimiques :

Cette filière se base sur l'utilisation de couches minces avec des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Ces couches sont fabriquées à base

des matériaux à coefficients d'absorption plus élevées par rapport au silicium. Cette filière est divisée en deux catégories :

Les couches minces inorganiques et les couches minces organiques.

### 1). Filière à composés chimiques inorganiques :

Les principaux matériaux utilisés pour l'élaboration des cellules solaires à couches minces sont CdTe, CIGS, CZTS, CIS et GaAs, silicium amorphe.

- CdTe: Les cellules à base tellurure de cadmium sont en plein développement et elles occupent, depuis 2009, une part importante du marché des cellules en couches minces avec des rendements qui atteignent les 22,1% pour une cellule et environ de 18,6% pour un module photovoltaïque [16]. Les inconvénients majeurs de cette technologie sont la toxicité du cadmium et la rareté du tellure.
- CIGS: Les cellules à base de CIGS (Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium) sont généralement sous forme d'une hétérojonction de type CIGS(p)/CdS(n)/ZnO(n) dans les dispositifs les plus performants. Les rendements record obtenus avec cette technologie sont de l'ordre de 23,4% pour une cellule, 17,5% pour un module et environ 13,5% pour les modules industriels [16].
- CZTS : Ces cellules contiennent du cuivre, du zinc, de l'étain et du soufre, qui sont des matériaux non toxiques et disponibles en grande quantité sur la surface de la terre. Le rendement de ces cellules est toutefois moyen d'environ 12,6% [16], tandis qu'on ne peut pas encore définir sa durée de vie.
- GaAs : Les cellules à base d'arsenic de gallium. Ce dernier est l'un des composés semi-conducteur III-IV le plus couramment utilisé pour les applications photovoltaïques. Les dispositifs de GaAs à jonction unique atteignent aujourd'hui un rendement approchant 30%.
- CIS : Les cellules à base de di-séléniure de cuivre et d'indium permet de décomposer le rayonnement solaire de manière plus large. Ces panneaux ont la particularité de produire davantage par temps nuageux avec des rendements qui atteignent les 15 % [16].

### 2) Les couches minces organiques :

Les cellules photovoltaïques organiques sont constituées d'une ou plusieurs couches minces de semi-conducteurs organiques. On les connaît sous le nom de cellules à colorants, cellules à polymères ou encore cellules à pérovskites. Ces cellules ne sont pas encore commercialisées, et sont encore au stade de la recherche.

#### Les avantages :

- Une réduction importante des coûts de fabrication.
- Un faible impact environnemental.
- Une grande flexibilité d'utilisation.



**Les inconvénients :**

- Une faible durée de vie.
- Des rendements faibles de l'ordre de 11% [16].

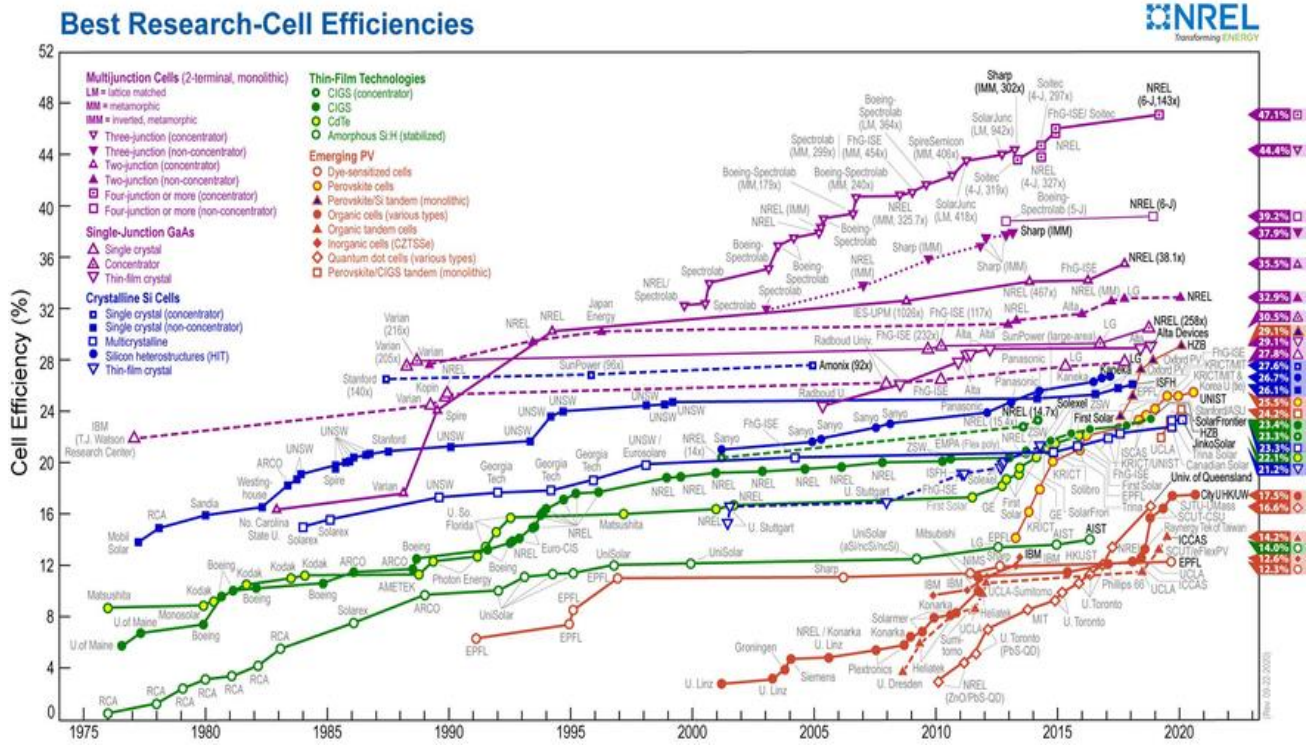


Figure I.16 : Evolution du rendement des différentes filières des cellules solaires [17].

**I.8. Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons présenté un aperçu sur les rayonnements solaires afin de définir les conditions standard de test pour étudier la performance des différentes cellules. Ensuite, nous avons expliqué le principe de fonctionnement d'une cellule par une description du principe de fonctionnement d'une hétérojonction, et pour obtenir tous les paramètres photovoltaïques d'une cellule PV nous avons utilisé le modèle mathématique équivalent à la cellule. Enfin nous avons présenté les filières photovoltaïques qui comportent plusieurs cellules à bases de matériaux semi-conducteurs. Parmi ces matériaux nous allons effectuer, dans le prochain chapitre, une étude approfondie sur le matériau CZTS, qui constitue la couche absorbante de la cellule solaire étudiée.

### Références :

- [1] E. Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, 9, pp. 561-567, 1839.
- [2] W. Smith, J.Soc .Telegraph Engineer, 2, p.21, 1873.
- [3] Fritts. On a new form of selenium photocell. American Journal of Science, 97, 1883
- [4] A. Einstein, Annal .Physik, 17, p.132, 1905.
- [5] L. S. BROOKS, « The Vapor Pressures of Tellurium and Selenium », Journal of the American Chemical Society, 74(1) :227–229, 1952.
- [6] A .W. BLAKERS, M.A. Green, « 20% efficient silicon solar cell », Appl. Phys. Lett, 48,215-217, 1986.
- [7] S. REBIAI-BENAHMED, Cours de composants optoélectroniques.
- [8] S. GUITOUNI, « Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques », thèse de doctorat, Université des frères Mentouri – Constantine1, 2017.
- [9] <http://www.araytech.fr/araytech-generalite-uv.html> consulté le 19 mai 2021
- [10] A. ADAINE, « Optimisation numérique de cellules solaires à très haut rendement à base d'InGaN », Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2018.
- [11] C. OLIVIER, Exposé, « Les cellules photovoltaïques hybrides à colorant, Institut des Sciences Moléculaires », Université de Bordeaux, 2012.
- [12] R. AURELIE, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire », Université de Perpignan, France, 2017.
- [13] C. VOYANT, "Prédiction de séries temporelles de rayonnement solaire global et de production d'énergie photovoltaïque à partir de réseaux de neurones artificiels". Thèse de doctorat, Université de corse-Pascal Paoli, 2011.
- [14] N. SERVAGENT, « Physique des semiconducteurs : Fondamentaux », polycopié de cours destiné aux étudiants en Master, Ecole des mines de Nantes, 2008.
- [15] G. BEN ABDERRAZAK, « Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS », Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [16] J-P. JOLY, « Solaire photovoltaïque : les technologies et leurs trajectoires », Encyclopédie des énergies, Nouvelles technologie, Autres renouvelables, 2019.
- [17] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> consulté le 21 mai 2021.

## Chapitre II : Les cellules solaires à base de CZTS

### II.1. Introduction :

Les besoins croissants en énergie électrique dans le cadre de la préservation de l'environnement ont fortement dynamisé la recherche dans le domaine de la conversion photoélectrique ces dernières années. Par conséquent, les thèmes de recherche s'articulent autour de deux principes : Comment fabriquer des cellules solaires contenant des matériaux abondants sur terre et en même temps, comment obtenir des cellules très efficaces ?

Les chercheurs ont travaillé pour développer les cellules solaires à base du matériau quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) [1]. Ce matériau prometteur est constitué d'éléments abondants dans la nature, et fait l'objet d'une attention croissante depuis quelques années. D'autre part, dans l'optique d'une réduction des coûts de fabrication, un nouveau procédé, appelé voie liquide ou voie par impression d'encre, a été développé. Ce procédé implique l'élaboration d'un film à partir de dispersions de nanoparticules ou précurseurs moléculaires puis un frittage ou recuit en température.

### II. 2 Le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) :

#### II.2.1. Structure cristalline :

Les matériaux  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sont des semi-conducteurs  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ , qui cristallisent dans une structure tétragonale (les paramètres de maille  $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). Ils peuvent cristalliser dans deux types de structures comme le montre la figure III.1.

- La structure de type **kësterite** : elle est considérée comme étant la maille la plus stable. Ses paramètres de maille sont  $a = 5,44 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,88 \text{ \AA}$  [2], elle appartient au groupe d'espace  $\overline{I4}$ . Elle est souvent représentée comme une structure dérivant de la structure chalcopyrite dans laquelle les ions  $\text{In}^{3+}$  ont été remplacés par les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ .
- La structure de type **stannite** : elle diffère de la Kësterite seulement par le positionnement de  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  [3]. Ses paramètres de mailles sont  $a = 5,44 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,75 \text{ \AA}$  [2], elle appartient au groupe d'espace  $\overline{I4}2m$ .

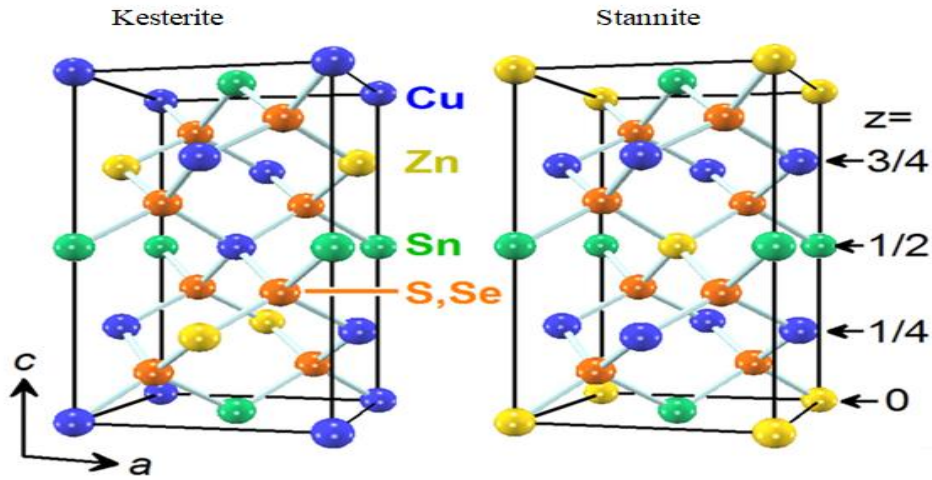


Figure II.1: Les types de structures cristallines du CZTS [4].

## II.2.2. Les propriétés du CZTS :

### II.2.2.1. Les propriétés électriques :

Les paramètres électriques sont en général déterminés par les mesures d'effet Hall en utilisant la méthode de Van der Pauw. Expérimentalement, il a été confirmé que les composés CZTS sont naturellement de type p. Les valeurs expérimentales de résistivité et de mobilité des trous trouvées pour ce matériau dans la littérature dépendent en général de la composition chimique et de la technique de dépôt utilisée. Une gamme de valeurs de mobilité comprise entre 5 et 12  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  a été obtenue sur des couches CZTS déposées par pulvérisation cathodique (ion beam sputtering et RF sputtering) [5], et des valeurs de résistivité inférieure à 1  $\Omega\cdot\text{cm}$ , sachant que dans la littérature, les valeurs de mobilités sont comprises entre 0,1 et 30  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , la mobilité de 30  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  est la plus grande mobilité signalée dans le composé CZTS [5].

Le matériau CZTS est de résistivité comprise entre  $10^{-1}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  et  $10^3$   $\Omega\cdot\text{cm}$ . En outre, une diminution rapide (jusqu'à  $10^{-2}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ) de la résistivité de ce matériau a été observée quand la teneur en cuivre augmente. Une tendance similaire a également été observée récemment sur les échantillons CZTS déposés par coévaporation.

**Tableau II.1: Valeurs de paramètres électriques du CZTS données dans la littérature.**

Résistivité $\rho(\Omega\cdot\text{cm})$	Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Densité de porteurs p ( $\text{cm}^{-3}$ )	Références
0,15	6,3	$8,2 \cdot 10^{18}$	[5]
0,13	12,6	$3,8 \cdot 10^{18}$	[6]
2,3	5,4	$5,0 \cdot 10^{17}$	[7]
28	6,4	$3,4 \cdot 10^{17}$	[8]
0,36	11,6	$4,5 \cdot 10^{17}$	[5]
30,22	16,57	$1,2 \cdot 10^{16}$	[7]
5,4	29,75	$3,9 \cdot 10^{16}$	[9]
660,8	5,6	$4,328 \cdot 10^{15}$	[10]
1313	7,2	$6,886 \cdot 10^{14}$	[10]

### **II.2.2.2. Les propriétés optiques :**

La largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) de la k esterite CZTS a théoriquement une valeur de 1,5 eV. Expérimentalement, on montre que l'énergie du gap du matériau CZTS n'a pas une valeur précise fixe, cette valeur dépend plutôt de la méthode d'élaboration et surtout de la pureté du compos e final. Le gap des compos es CZTS peut être affect e par des défauts intrinsèques. En dehors des défauts intrinsèques, la présence de phases secondaires déplace sensiblement la valeur de la largeur de la bande interdite. Pour des échantillons de CZTS d epos es par différentes méthodes, les valeurs de  $E_g$  varient de 1,4 à 2 eV [1]. Le coefficient d'absorption des couches minces CZTS est générale­ment égal à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

### **II.2.3. Défauts ponctuels dans le CZTS :**

Le semi-conducteur CZTS est naturellement dop e p et son dopage résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau. Ces défauts sont de type lacunes ( $V_{Cu}$ ,  $V_{Zn}$ ,  $V_{Sn}$ , et  $V_S$ ), ( $V_{Cu}$  : correspond à une lacune de cuivre), des types interstitiels ( $Cu_i$ ,  $Zn_i$ ,  $Sn_i$ ) ainsi que les anti-sites ( $Cu_{Sn}$ ,  $Sn_{Cu}$ ,  $Cu_{Zn}$ ,  $Sn_{Zn}$ , et  $Zn_{Sn}$ ), ( $Zn_{Sn}$  : les atomes de  $Zn$  prennent la place des atomes de  $Sn$ ).

Ces défauts peuvent se former simultanément ou séparément en introduisant des niveaux d'énergies permis superficiels (proche d'un extremum de l'une des bandes) ou profonds au sein de la bande interdite. Les énergies de formation de ces défauts dépendent du niveau de fermi ainsi que du potentiel chimique des éléments constitutifs [11].

## **II.3. Présentation des cellules solaires à base de CZTS :**

### **II.3.1. Structure de la cellule :**

La cellule CZTS est compos e de plusieurs matériaux en couches minces d epos es successivement sur un substrat comme le montre la figure II.2.

Les cellules CZTS renferment un absorbant compos e de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre. Cette couche dopée p varie de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Elle doit être recouverte d'un matériau dop e n qui forme l'hétérojonction PN. Générale­ment, on utilise le sulfure de cadmium (CdS) avec une faible épaisseur pour former la couche tampon (qu'on appelle également l'émetteur), La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre optique. Cette dernière est compos e d'un dépôt d'oxyde de zinc ZnO, qui est une couche est résistive qui sert à limiter la formation de court-circuit dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CZTS par la couche tampon. Les TCO les plus utilis es sont le ZnO dop e aluminium ( $ZnO : Al$ ). L'épaisseur de la couche fenêtre optique est de l'ordre de 300 nm à 500 nm. Le contact avant final est r ealis e en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges g en er es par le dispositif. Cette grille est compos e d'une couche de nickel ou d'aluminium et, le contact arrière en contact avec le CZTS est en règle générale du molybdène, le travail d'extraction de ce métal est proche de la bande de valence du CZTS [12].

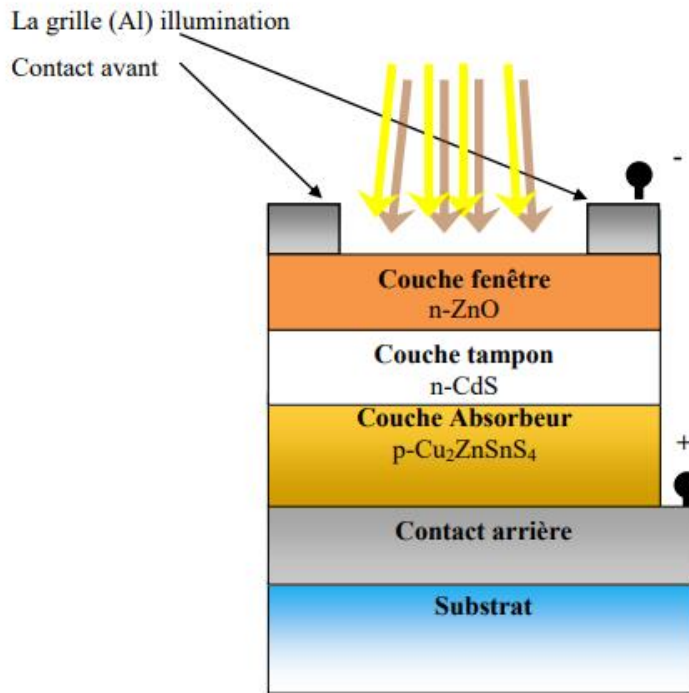


Figure II.2: Les différentes couches minces qui composent une cellule à base de CZTS [13].

### II.3.2. Rôle de chaque couche de la cellule :

Généralement dans une cellule solaire en couches minces, il existe six couches principales. Comme présenté dans la figure II.2, chaque couche a un rôle complémentaire à celui des autres couches.

**1) Le substrat :** C'est un support qui permet de déposer les autres couches minces. Généralement, le substrat est en verre, mais les substrats les plus couramment utilisés sont flexibles ou métalliques [14].

**2) Le contact arrière :** C'est un contact ohmique, constituée d'une fine couche de molybdène, responsable de la collecte des porteurs photo-générés. Le travail d'extraction de ce métal est proche de la bande de valence du CZTS. Le bon comportement électronique de l'interface formée entre le CZTS et le Mo serait dû à la présence d'une fine couche de Mo(S,S<sub>e</sub>)<sub>2</sub>.

**3) La couche absorbante :** Elle constitue la partie essentielle de la cellule photovoltaïque, car elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que de la génération des porteurs de charges (électrons- trous) [14]. La couche CZTS doit être caractérisée par un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible qui est de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et une bande interdite directe avec une largeur de 1,4 à 2 eV et une conductivité de l'ordre de  $1 \text{ à } 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [1].

### 4) La couche tampon :

Une couche très fine d'une épaisseur de 10 à 50 nm. Constituée d'un semi-conducteur de type n, elle est située entre la couche absorbante et la couche fenêtre [12]. Divers matériaux ont été utilisés comme couches tampons : ZnS, ZnSe, SnO, InS, ZnO et le CdS. Parmi ces matériaux, le CdS présente le meilleur rendement. La couche tampon joue deux rôles, électriquement, elle permet d'optimiser l'alignement des bandes entre la couche absorbante et la couche fenêtre et de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. Cette couche permet également de former la jonction PN. Elle est également responsable de la protection de la surface de l'absorbeur [11].

**5) La couche fenêtre :** Cette couche est constituée d'un Oxyde Transparent Conducteur (TCO), donc cette couche est simultanément transparente et conductrice, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière. Le TCO couramment utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO) [1]. Cette couche fenêtre est généralement constituée de deux couches : Une fine couche de 50 à 100 nm, très résistives et intrinsèque permet de réduire les courants de court-circuit entre les deux électrodes de la cellule. Une seconde couche d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al) d'une épaisseur de 100 à 1500 nm, peu résistive, qui permet de récupérer les électrons photo-générés [11].

**6) Le contact avant :** Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium.

### II.3.3. Techniques d'élaboration des principales couches d'une cellule solaire CZTS :

Il y a deux grandes méthodes expérimentales pour l'élaboration de couches minces sous vide : Les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Pour chaque méthode, il y a plusieurs techniques de dépôt comme présenté dans la figure II.3.

- Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) : Elle résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule.
- Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) : Elle est produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation, ...).

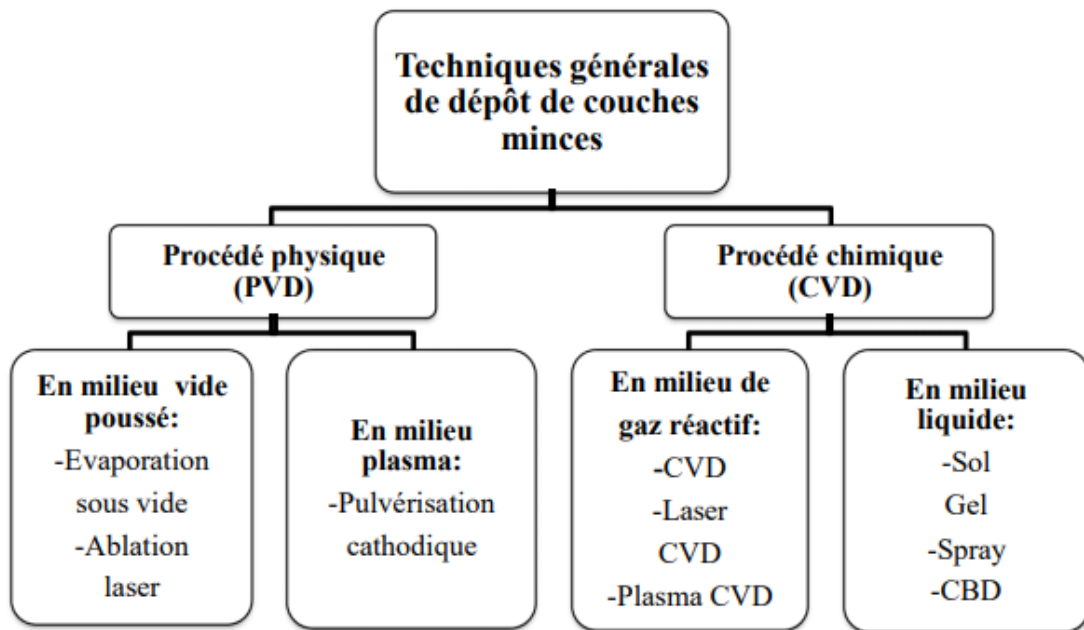


Figure II.3: Différentes techniques de dépôt des couches minces [15].

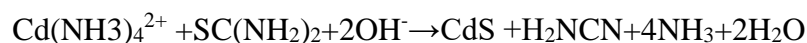
- **Elaboration de la couche absorbante CZTS :**

Il y a plusieurs procédés d'élaboration de CZTS mais le spray pyrolyse est un procédé simple qui permet actuellement d'obtenir les meilleurs rendements. Son principe général est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution à l'aide d'un atomiseur, la solution contient les éléments Cu, Zn, Sn et S dissous dans de l'eau distillée sur un substrat chauffé. La température du substrat permet d'activer la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air ou dans une enceinte sous un vide environ de 50 Torr [16].

- **Elaboration de la couche tampon de CdS :**

La couche tampon CdS de type n, qui permet de former l'hétérojonction avec le CZTS, est déposée par la méthode de bain chimique (CBD : Chemical Bath Deposition). Le processus de dépôt CBD se passe à l'intérieur d'une hotte aspirant les gaz toxiques, surtout le cadmium. Le montage se compose d'un bûcher contenant la solution de déposition. Ce bûcher est plongé dans un bain Marie de température stabilisée à 60°C muni d'un agitateur magnétique pour l'homogénéisation de la température. Les substrats sur lesquels se réalise la croissance des films sont maintenus par des bras fixés à des potences, ce qui permet de faciliter le déroulement de l'expérience.

La réaction de formation du CdS est la suivante [17] :



Le dépôt par bain chimique permet d'avoir un bon recouvrement du CZTS par le CdS [18].



- **Elaboration de la couche fenêtre :**

Une couche d'oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque puis de ZnO dopée avec de l'aluminium sont déposées sur la couche tampon en CdS. Le dépôt est effectué par pulvérisation RF à une pression de 6,7 et  $4,0 \cdot 10^{-3}$  mbar respectivement. C'est un oxyde transparent conducteur TCO [19].

- **Elaboration du contact avant :**

La cellule photovoltaïque est complétée par le dépôt de grilles métalliques sur le TCO. Les grilles sont composées d'une couche de nickel (Ni) d'environ 50 nm d'épaisseur puis d'une couche d'aluminium (Al) de 450 nm d'épaisseur. Le Ni sert de couche d'accroche pour l'Al et pour éviter également la formation d' $Al_2O_3$  à l'interface entre le TCO et l'Al. La couche de Ni/Al est déposée par évaporation à travers un masque solide [19].

## II.4. Le contact arrière à base de Molybdène :

Bien que les cellules à base CZTS aient de faibles performances, c'est le molybdène qui atteint l'efficacité la plus élevée par rapport à d'autres matériaux tels que (Cr, Ta, Nb, Ti, Mn, Ni, Ag et Cu), pour sa relative stabilité à la température de dépôt du CZTS, sa résistance aux alliages de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre, et sa faible résistance de contact. Il est également utilisé pour son rôle fondamental de filtre envers certains composés appartenant au substrat.

### II.4.1. Caractéristiques générales du Molybdène :

Le molybdène (Mo) est le 42ème élément du tableau de Mendeleïev. C'est un matériau réfractaire, avec une température de fusion élevée et un grand module d'élasticité. Il a un faible coefficient de dilatation thermique et des coefficients élevés de conductivité électrique et de transmission thermique. Résistant à la corrosion et stable chimiquement, il s'allie facilement à d'autres métaux pour en améliorer la dureté et la résistance à la chaleur. Le tableau ci-dessous représente ses principales grandeurs physiques.

Tableau II.2 : Les propriétés physiques du molybdène [20].

Numéro atomique	42
Masse atomique	$95,96 \text{ g.mol}^{-1}$
Structure électronique	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6 (4d)^4 (5s)^2$
Structure cristallographique	Cubique faces centrées
Paramètre de maille	$a = 3,1470 \text{ \AA}$
Densité	$10,22 \text{ g.cm}^{-3}$
Température de fusion	$2623^\circ\text{C}$
Coefficient d'expansion thermique	$4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $25^\circ\text{C}$
Conductivité thermique	$138 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $20^\circ\text{C}$

#### II.4.2. Techniques de dépôt du contact métallique en Mo :

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide qui consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par bombardement avec des ions énergétiques. La polarisation négative de la cible dans une atmosphère raréfiée d'argon permet la création d'un plasma. La différence de potentiel présente entre l'anode et la cathode accélère les ions  $Ar^+$  présents dans le plasma jusqu'à la cible où il y a impact. Par transfert d'énergie, les atomes composant la cible sont éjectés dans diverses directions. Les particules éjectées en direction du substrat se condensent et participent à la croissance de la couche. Le rendement de pulvérisation définit le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident et croît de façon assez linéaire avec l'énergie de l'ion [21].

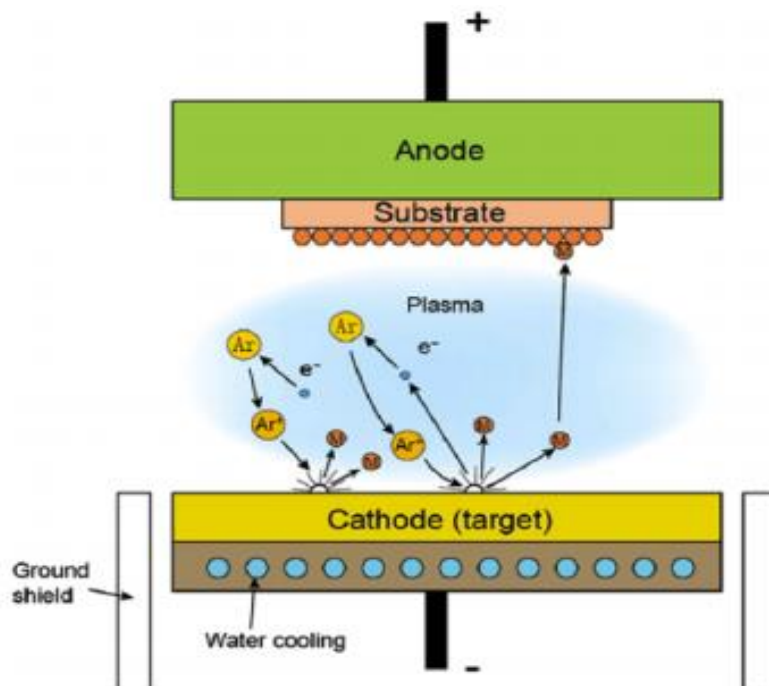
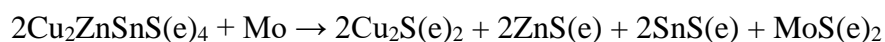


Figure II.4: Principe de pulvérisation cathodique [22].

#### II.4.3. Création spontanée de la couche de bisulfure de molybdène $MoS_2$ :

Lorsqu'on met en contact la couche de Mo avec la couche absorbante CZTS, il a été montré une dégradation du CZTS par l'électrode en Mo avec formation de  $Cu_2S(e)$ ,  $SnS(e)$  et  $ZnS(e)$  suivant la réaction [23] :



L'apparition spontanée de la couche MoS (e)2 entre les deux couches Mo/CZTS améliore la performance de la cellule, car cette couche joue le rôle d'une couche BSF qui est une couche fortement dopée sur le contact arrière, qui prend le même type de dopage que celui de l'absorbeur. Il y a donc une barrière de potentiel qui est créée sur la face arrière induite par la différence de niveau de dopage dans l'interface BSF/CZTS. Le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base.

Dans des études récentes, des couches de MoS<sub>2</sub> ou de MoO<sub>3</sub> sont ajoutées volontairement dans les cellules CZTS, afin de mieux maîtriser la diffusion du soufre dans le molybdène et d'assurer ainsi les meilleures performances de ce type de cellules solaires.

### II.5. Elaboration de la couche de MoS<sub>2</sub> :

La technique de la CVD à haute température est utilisée pour déposer une couche mince de MoS<sub>2</sub>. Le principe de cette technique est que la couche mince de MoS<sub>2</sub> est obtenue par sulfuration de poudre de MoO<sub>3</sub> pure à (99,99%). Dans un tube en quartz, une quantité de poudre de MoO<sub>3</sub> pure est mise au centre de la zone à chauffer avec une quantité de soufre (S) en poudre pure posé à l'un des côtés du tube en quartz situé à une distance de 10-20 cm du MoO<sub>3</sub>.

De l'autre côté du tube, un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si est placé afin de recevoir le dépôt de la couche mince de MoS<sub>2</sub>. Le tube en quartz est chauffé à une température de l'ordre de 650°C sous un environnement de Nitrogène [24]. Sous l'effet de la haute température, le MoO<sub>3</sub> se transforme en MoO<sub>3-x</sub>, cet oxyde se diffuse vers le substrat grâce au flux de Nitrogène et réagit avec la vapeur de soufre et donne ainsi naissance à une couche mince de MoS<sub>2</sub>. Comme présenté dans la figure II.5.

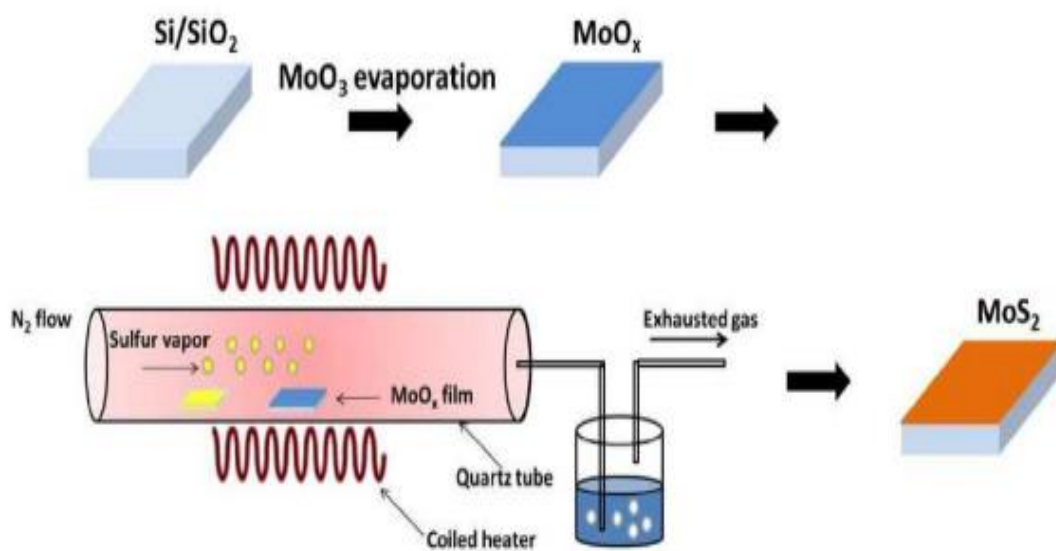


Figure II.5: Synthèse d'une couche mince de MoS<sub>2</sub> par la sulfuration de MoO<sub>x</sub> via la méthode CVD [24].

## II.6. Elaboration de la couche d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> :

Les scientifiques Deb et Chopoorian ont réalisé une étude optique complète sur les films minces de MoO<sub>3</sub> déposés par sublimation [25]. Des films d'épaisseur variant de 100 à 245 nm, sont déposés avec une vitesse très élevée  $17 \pm 1,5$  nm/s. Après évaporation, les films obtenus sont amorphes, possédant une largeur de gap de 3,1 eV, et un indice de réfraction  $n = 2,38$ .

Une autre technique de dépôt de MoO<sub>3</sub>, utilisée depuis longtemps, est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [26], cette technique permet de réaliser des films minces de MoO<sub>3</sub> quand le molybdène hexacarbonyle Mo (CO)<sub>6</sub> est utilisé comme précurseur. Plus précisément, après le dépôt de molybdène Mo, le MoO<sub>3</sub> est obtenu par un recuit dans l'air des films de molybdène. À une température de 500°C à 600°C, ces films deviennent transparents, et ils cristallisent dans un système orthorhombique. En fonction des conditions de recuit, la bande interdite varie de 2,70 à 3,1 eV et l'indice de réfraction  $n$  de 2,15 à 3,2.

## II.7. Présentation du logiciel de simulation SCAPS-1D :

Le simulateur SCAPS-1D « Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension » développé par Marc Burgelman, est un programme conçu pour fonctionner sous le système d'exploitation Windows. Il permet de simuler les caractéristiques J-V sous obscurité et sous éclairage des cellules solaires en films minces. Il possède une base de données contenant plusieurs types de cellules solaires d'extension « def ».

Il a été développé par la compagnie « LabWindows / CVI » software afin de simuler spécialement les cellules solaires à base de CdTe et Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>. La dernière version a été développée par l'université de GENT de Belgique département d'électronique et système d'information (ELIS) [27].

Afin de simuler tous les paramètres d'une cellule photovoltaïque au moyen de Logiciel SCAPS, nous devons passer par la fenêtre principale suivante :

- **Fenêtre d'exécution (action panel) :**

C'est la fenêtre qui apparaît au moment de démarrer le logiciel, et qui contient 5 blocs notés de 1 à 5, comme indiqué sur la figure II.6.

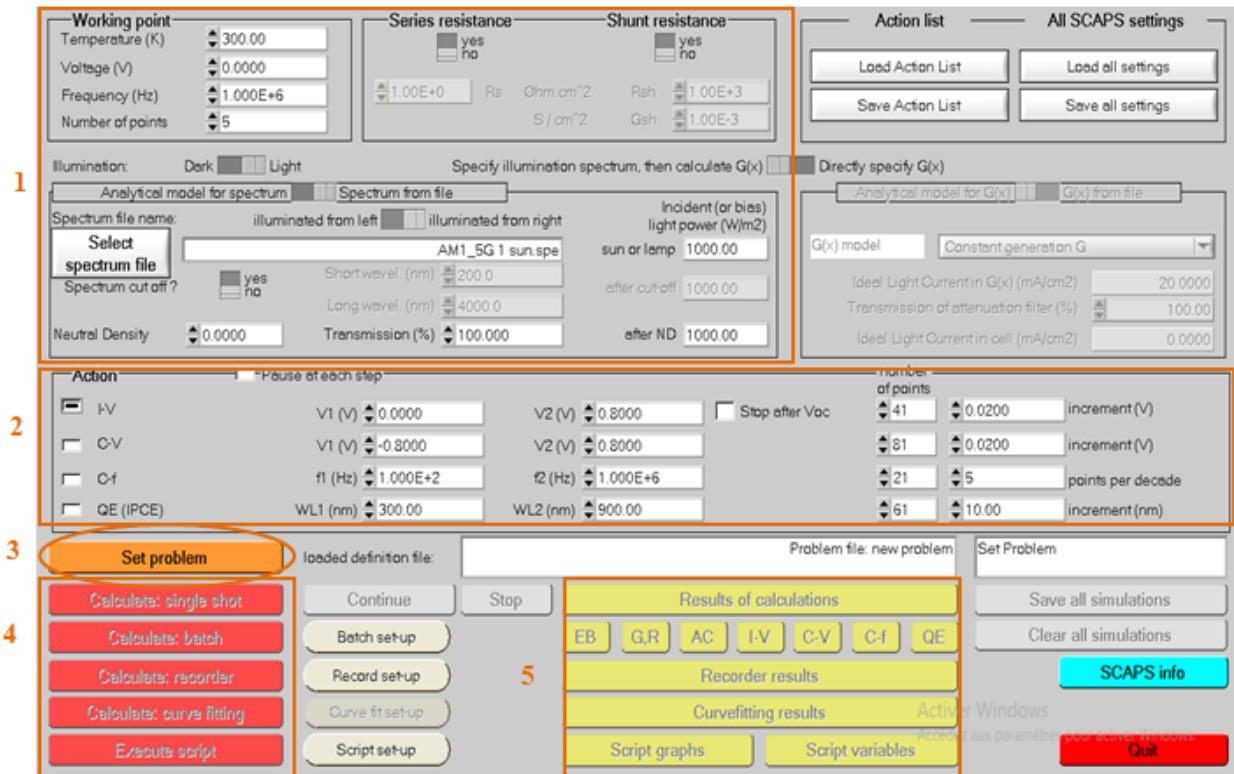


Figure II.6: Panneau principal de démarrage de SCAPS-1D.

### 1. Lancement du logiciel :

Ce bloc permet de fixer les conditions de simulation, comme par exemple le type de rayonnement solaire appliqué, la température de fonctionnement de la cellule, les résistances série et parallèle...etc. Lorsque nous déplaçons le bouton de «Dark » à «Light », nous avons ainsi fourni la condition la plus importante pour que la cellule photovoltaïque commence à fonctionner.

### 2. Sélection des caractéristiques à simuler :

On peut choisir un ou plusieurs mesures à simuler : J-V, C-V, C-f et QE ( $\lambda$ ). On peut ajuster également, les valeurs initiales et finales de l'intervalle, ainsi que le nombre d'itérations à effectuer.

### 3. Définition du problème :

Le bouton « **Set problem** » sur le panneau d'action, permet de créer ou de modifier les structures des cellules solaires et de les enregistrer, ou bien de les charger à partir des fichiers standards ASCII (American Standard Code for Information Interchange) fournis par le logiciel.

Ce bouton est notre portail pour accéder à une autre fenêtre importante, qui est:

- **La fenêtre de conception du dispositif et la définition du problème :**

Cette fenêtre est très importante dans ce logiciel, présenté dans la figure II.7, elle nous permet de configurer la structure de cellule qui sera étudiée.

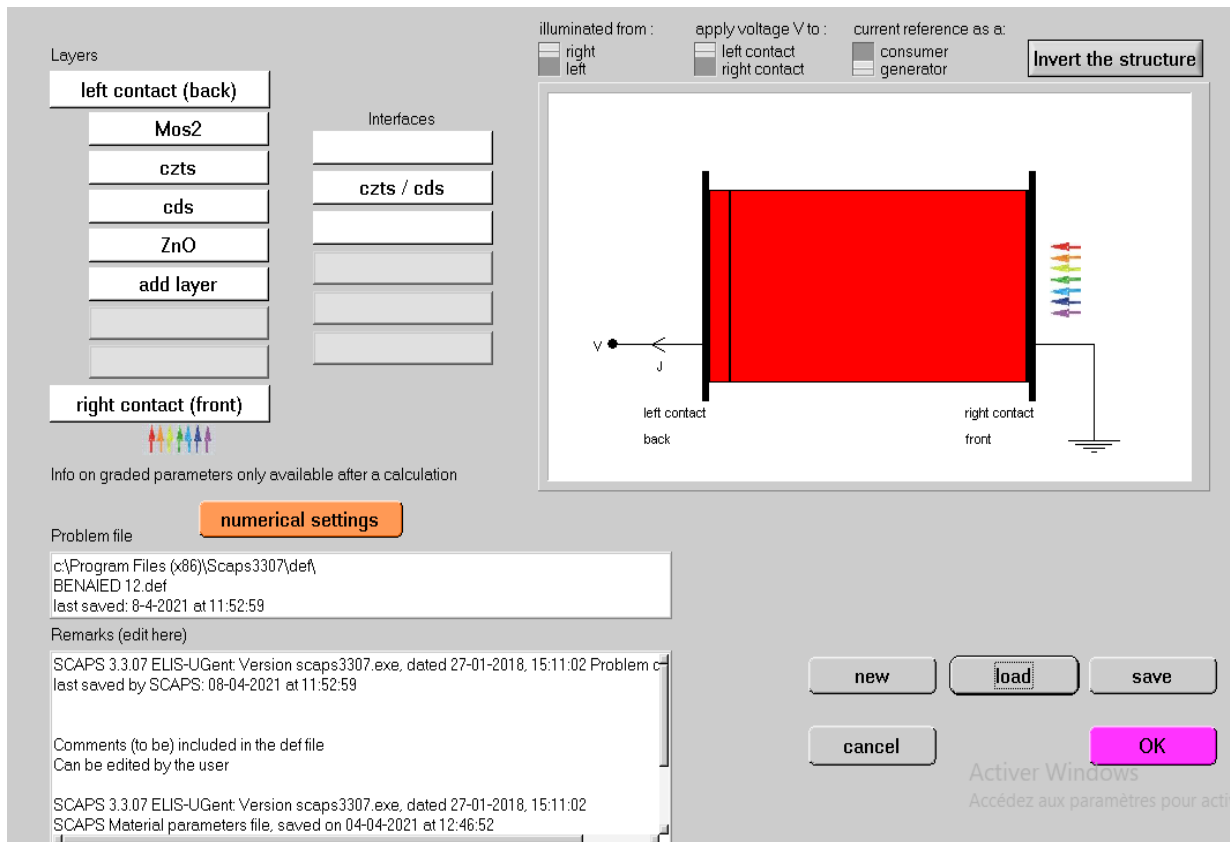


Figure II.7: Fenêtre principale pour définir le dispositif.

Depuis cette fenêtre, nous pouvons ouvrir le fichier « def » avec le bouton « load » pour charger une structure d'une cellule lorsqu'elle est déjà enregistrée.

Lorsque nous cliquons sur le bouton portant le nom d'une couche, la fenêtre présentée dans la figure II.8 apparaît à l'écran.

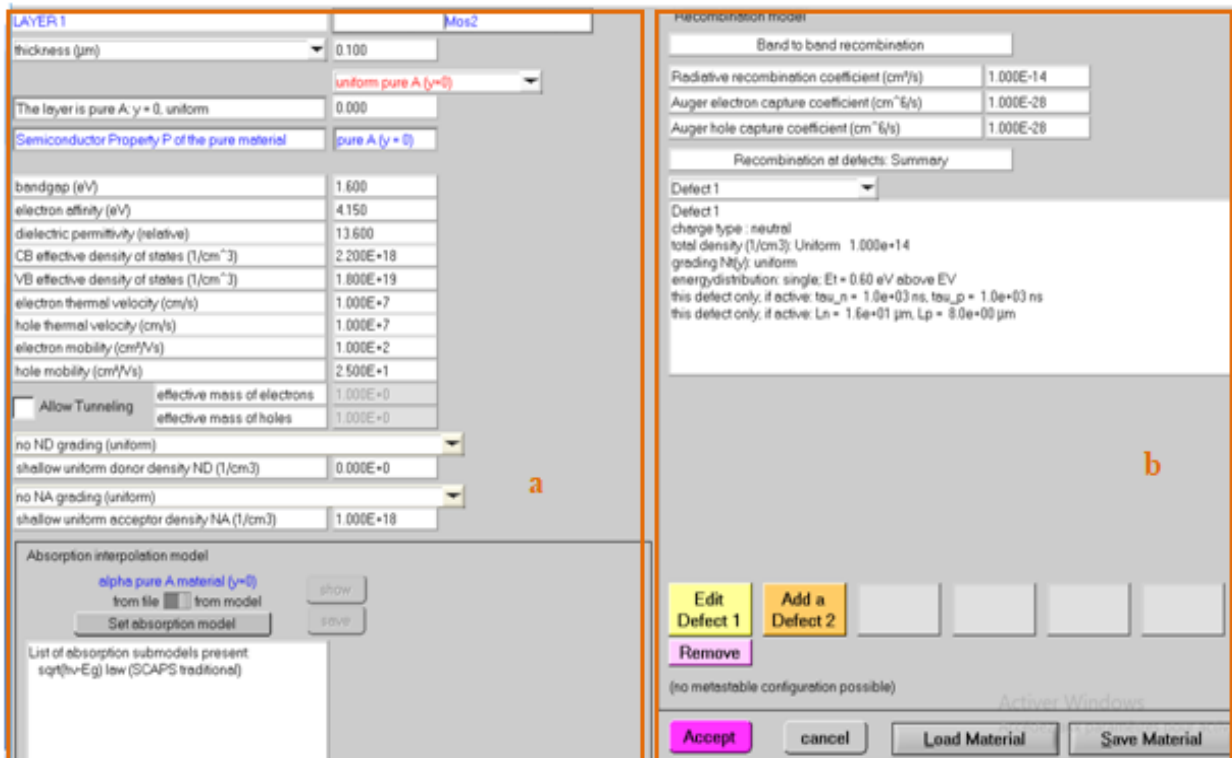


Figure II.8: La fenêtre de caractérisation des couches, a) Propriétés de la couche ajoutée, b) les défauts de cette couche.

Cette fenêtre permet de modifier les valeurs des paramètres et les défauts de la couche sélectionnée.

#### 4. Commencer les calculs :

Après avoir vérifié toutes les données liées à la cellule étudiée, nous appuyons sur le bouton «Calculate : single shot », la fenêtre présentée dans la figure II.9 s'ouvre, cette fenêtre nous informe des modifications qui ont lieu à l'intérieur de la cellule après exposition à la lumière. Le bouton « show data » ouvre une fenêtre avec des informations importantes telles que les distributions du champ électrique, le diagramme de bandes d'énergie, les populations de porteurs libres et piégés, les profils de génération-recombinaison et les densités des porteurs individuels en fonction de la position dans le dispositif.

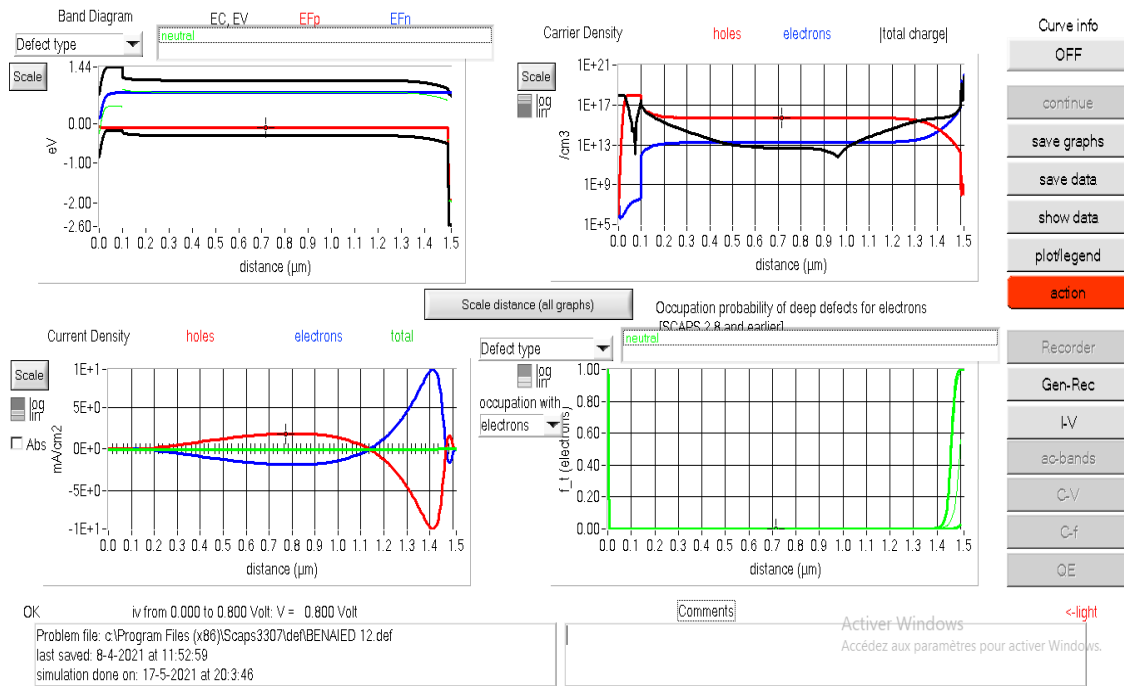


Figure II.9: Fenêtre d'évolution des calculs.

### 5. Afficher la courbe de simulation :

L'objectif du logiciel SCAPS-1D est d'évaluer la performance des cellules solaires, car il nous informe sur les valeurs des paramètres photovoltaïques indiquées dans la figure II.10, tel que la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , le facteur de forme  $FF$  et le rendement  $\eta$ .

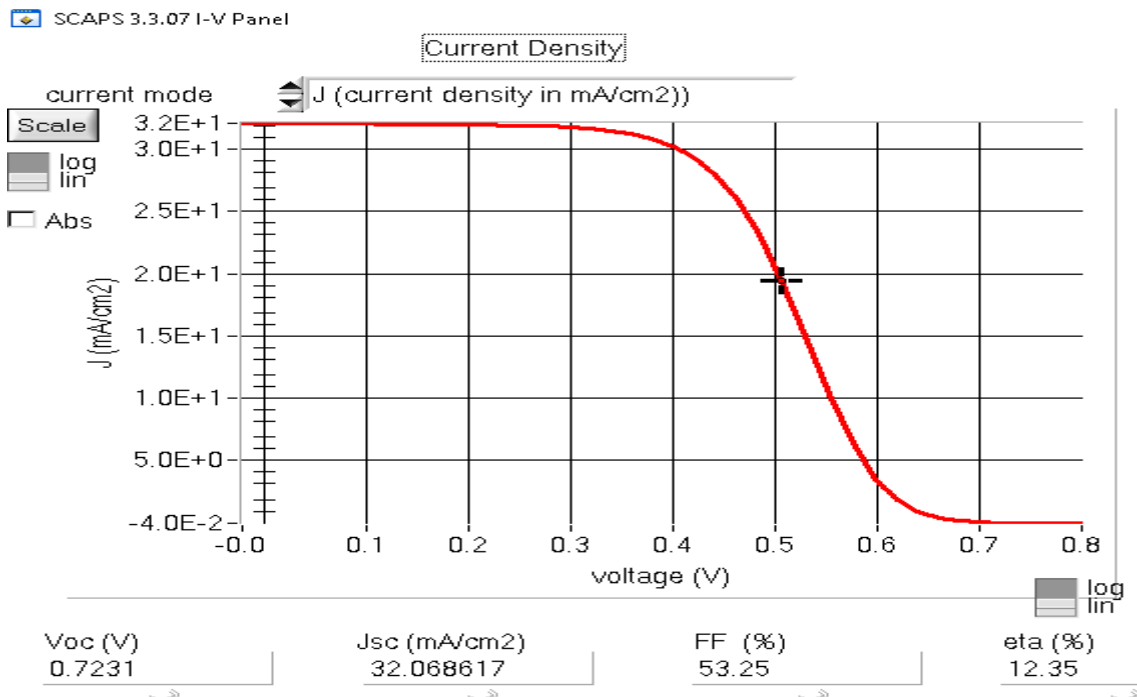


Figure II.10: Caractéristique J-V affichée par le logiciel SCAPS-1D.



Logiciel SCAPS-1D fonctionne sur la base du modèle mathématique qui est capable d'opérer dans quasiment n'importe quel dispositif à base de semi-conducteurs. Il consiste en un ensemble d'équations dérivées des équations de Maxwell. Il existe trois équations fondamentales :

### 1) Equation de Poisson :

Cette équation relie les variations du champ électrique aux densités locales des charges, et s'exprime par :

$$E = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{q(p-n+N_D^+-N_A^-)}{\epsilon} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$N_D^+$  : la concentration des dopants donneurs ionisés.

$N_A^-$  : la concentration des dopants accepteurs ionisés.

$n, p$  : les densités des électrons et des trous respectivement.

### 2) Les équations de continuité :

Ces équations décrivant les variations temporelles des densités de porteur de charges (électrons-trous), sont définies comme suit :

$$\frac{dn(t)}{dt} = G_n - R_n + \frac{1}{q} \text{div}(\vec{J}_n) \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{dp(t)}{dt} = G_p - R_p + \frac{1}{q} \text{div}(\vec{J}_p) \quad (\text{III.3})$$

Avec :

$J_n, J_p$  : densités de courant des électrons et des trous successivement.

$G_n, G_p$  : les taux de génération pour les électrons et les trous.

$R_n, R_p$  : les taux de recombinaisons pour les électrons et les trous.

### 3) Les équations de transport :

Le déplacement des porteurs de charges se fait par l'effet d'un champ électrique ou l'effet d'un gradient de concentration de porteurs de charge.

- Sous l'action d'un champ électrique, on a un courant de conduction proportionnel à ce champ, défini par l'équation suivante :

$$\vec{J}_C = \vec{J}_n + \vec{J}_p = e(n\mu_n + p\mu_p)\vec{E} \quad (\text{III.4})$$

- Sous l'action d'une variation spatiale de la densité des porteurs, on a un courant de diffusion, car les charges diffusent de la région de forte concentration vers la région de faible concentration. Ce courant est défini par la relation suivante :

$$\vec{J}_D = \vec{J}_n + \vec{J}_p = e(D_n \vec{\nabla}_n - D_p \vec{\nabla}_p) \quad (\text{III.5})$$

Le courant total des porteurs de charge est la somme des deux courants, le courant de conduction et le courant de diffusion, et s'exprime par l'équation suivante :

$$\vec{J}_T = \vec{J}_C + \vec{J}_D = e[(n\mu_n \vec{E} + D_n \vec{\nabla}_n) + (p\mu_p \vec{E} - D_p \vec{\nabla}_p)] \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$D_n, D_p$  : les constantes de diffusion.

$\mu_n, \mu_p$  : les mobilités des électrons et des trous respectivement.

## **II.8. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la structure cristalline et les différentes propriétés du matériau CZTS qui constitue la couche absorbante de la cellule que nous allons étudier. Nous avons également cité le rôle de chaque couche constituant cette cellule, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la synthèse de ces couches.

Ensuite, nous avons décrit quelques propriétés du molybdène Mo, qui est à la base de la composition du contact arrière. Nous avons également abordé la création de la couche MoS<sub>2</sub> par diffusion du soufre dans le molybdène, induisant ainsi une couche BSF bénéfique à la performance de la cellule.

Enfin, nous avons expliqué le principe de fonctionnement du logiciel SCAPS-1D, que nous avons utilisé pour effectuer toutes les simulations présentées dans le chapitre III.

### Références :

- [1] A. HADDOUT, A. RAIDOU, M. FAHOUME « A review on the numerical modeling of CdS/CZTS based solar cells » *Appl. Phys. A* 125, 124, 2019.
- [2] L. CHOUBRAC, « Cristallochimie de composés dérivés de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  pour des applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2014.
- [3] M.D.REGULACIO, C.Ye, S.H.Lim, M.Bosman, E.Ye, S.Chen, Q.H.Xu, M.Y.Han, Colloidal Nanocrystals of Wurtzite-Type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : Facile Noninjection Synthesis and Formation Mechanism, *Chem .Eur.J*, 18 (2012) 3127.
- [4] M. NISHIWAKI, *et al*, « Tail state formation in solar cell materials: First principles analyses of zincblende, chalcopyrite, kesterite, and hybrid perovskite crystals » *Phys. Rev. Materials* 2, 085404, 2018.
- [5] J. ZHANG, L. SHAO, «  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors », *Sci. China Ser. E Technol. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 269–272, 2009.
- [6] Z. ZHOU, *et al*, « Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  screen printed layers for solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2042–2045, 2010.
- [7] D. TANG, *et al*, « An alternative route towards low-cost  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 232, pp. 53–59, 2013.
- [8] S. ALPHOUSSEYNI, *et al*, « Growth, structure and optoelectronic characterizations of high quality  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films obtained by close spaced vapor transport », *Superlattices Microstruct*, vol. 85, pp. 918–924, 2015.
- [9] F. LIU, *et al*, « In situ growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by reactive magnetron co-sputtering », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2431–2434, 2010.
- [10] B. LONG, *et al*, « Effects of sulfurization temperature on phases and opto-electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films prepared by sol–gel deposition », *Thin Solid Films*, vol. 573, pp. 117–121, 2014.
- [11] S. ALPHOUSSEYNI, « Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d'absorbants  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût. », thèse de doctorat, Université de perpignan, 2016.
- [12] G. DAVID, « Synthèse de  $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$  par pulvérisation magnétron réactive : de la caractérisation du plasma à la conception de cellules solaires » Mémoire de master, université de MONS, 2015.
- [13] A. LAGHOUAG, H. BENCHEIKH, « Etude et simulation d'une cellule solaire à base des éléments chalcogènes », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudia - M'SILA, 2019.

- [14] O. DARANFED, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  », Thèse de Doctorat, Université de MENTOURI DE CONSTANTINE 1, 2013.
- [15] S. OUSSIDHOUM, « Etude comparative des performances des cellules solaires à jonctions simple et multiple », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2015.
- [16] W. HENNI, « Etude et optimisation par simulation des cellules solaires CZTS », Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis – MOSTAGANEM, 2020.
- [17] C. ROGER, « Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques », Thèse de Doctorat, Université de GRENOBLE, 2013.
- [18] S. GUITOUNI, « Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques », thèse de doctorat Université Des Frères Mentouri–Constantine1, 2017.
- [19] R. FILLON, « Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTS<sub>Se</sub>. Electronique ». Université Grenoble Alpes- Français, 2016.
- [20] M. TOMASSINI, « Synthèse de couches minces de molybdène et application au sein des cellules solaires à base de Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> co-évaaporé », Thèse de doctorat, Université de Nantes, 13 février 2013.
- [21] A. BILLARD and P. FREDERIC, « Pulvérisation cathodique magnétron », Techniques de l'ingénieur, M 1654.
- [22] « DirectVacuum.com - Providing quality and affordable tools to facilitate cutting edge nanotechnology », <http://www.directvacuum.com/sputter.asp>.
- [23] J. SCRAGG, *et al*, « A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  Thin-Film Solar Cells ». Journal of the American Chemical Society, 134(47) :19330–19333, 2012.
- [24] C. ZIMEI, « Preparation of oriented Molybdenum disulfide thin film for photoelectrochemical energy harvesting applications », Mémoire de master, University of Singapore, 2014.
- [25] S. K. DEB, J. A. CHOPOORIAN, J. Appl. Phys. 37, 4818-4825, 1966.
- [26] M. REGRAGUI, A. DONNADIEU, J. Phys. III 2, 383-394, 1992.
- [27] A. AILI, A. BENHABIRECHE, « Etude numérique des cellules photovoltaïques à hétérojonction », Mémoire de master, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2016.

## Chapitre III : Résultats et discussions.

### III.1. Introduction :

Le marché des cellules solaires est encore dominé par le silicium cristallin, mais le coût de ces cellules reste élevé dû à la grande utilisation du silicium et aussi des processus de fabrication qui utilisent des techniques compliquées et très chères. Cela fait des cellules à couches minces une solution alternative car elles consomment moins de matériau. Les premières cellules en couches minces (CdTe et CIGS) ont montré de bonnes efficacités. Cependant, le problème avec cette technologie est que ces couches minces sont faites d'éléments rares et toxiques.

Les recherches se sont alors orientées vers les cellules à base de CZTS, en raison des propriétés de ce matériau et de l'abondance des éléments qui le composent, ces cellules sont peu performantes mais malgré cela, les chercheurs travaillent sur ces cellules dans le but d'obtenir de meilleures efficacités. Le facteur qui a facilité le processus d'étude est l'utilisation des programmes des simulations. Ces programmes sont devenus nécessaires pour prédire le comportement des matériaux, en raison de leurs avantages en termes d'économie de temps et d'argent. Parmi ces programmes, on trouve le simulateur SCAPS-1D que nous avons présenté dans le chapitre précédent, et que nous avons utilisé pour étudier l'influence des différents paramètres de la couche BSF, tels que la densité de dopage, l'énergie de gap et l'épaisseur de la couche, afin d'améliorer l'efficacité de la cellule.

### III.2. Présentation de la cellule étudiée :

Nous avons utilisé un modèle typique pour une cellule PV à base de CZTS, comme présentée dans la figure III.1. La couche CZTS est la couche absorbante, le rôle de cette couche est complété par la présence de la couche CdS, car on obtient la jonction PN lorsqu'on met en contact ces deux couches. La couche ZnO est la couche fenêtre. Nous avons choisi d'ajouter une couche BSF de MoS<sub>2</sub> de type p dans le but d'étudier l'effet de cette couche sur la performance de la cellule sachant que le contact métallique en molybdène a un travail de sortie égal à 4,9 eV [1].

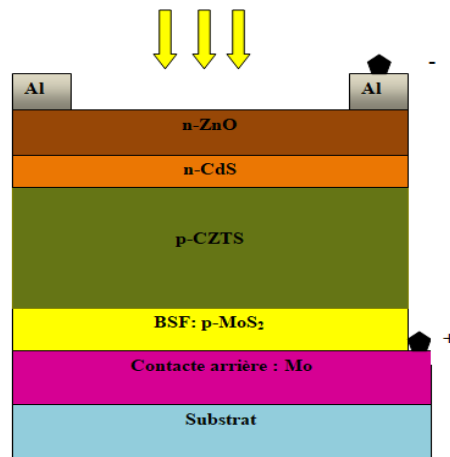


Figure III.1: Structure de la cellule étudiée qui contient la couche MoS<sub>2</sub> comme une couche BSF.

Les paramètres électriques, géométriques et optiques des matériaux utilisés pour l'élaboration de la cellule solaire simulée, ont été pris de la littérature [2,3] et sont listés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1. Paramètres des principales couches qui constituent la cellule étudiée.**

Paramètres	ZnO	CdS	CZTS	MoS <sub>2</sub>
Epaisseur (μm)	0,01	0,005	1,4	0,1
Energie de gap (eV)	3,3	2,4	1,4	1,6
Affinité électronique (eV)	4,6	4,5	4,4	4,15
Permittivité diélectrique relative	9	10	10	13,6
Densité d'états effective dans la BC (cm <sup>-3</sup> )	2,2.10 <sup>18</sup>	2,2.10 <sup>18</sup>	2,2.10 <sup>18</sup>	2,2.10 <sup>18</sup>
Densité d'états effective dans la BV (cm <sup>-3</sup> )	1,8.10 <sup>19</sup>	1,8.10 <sup>19</sup>	1,8.10 <sup>19</sup>	1,8.10 <sup>19</sup>
Vitesse thermique des électrons et des trous (cm/s)	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>
Mobilité des électrons (cm <sup>2</sup> /Vs)	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> /Vs)	25	25	25	25
Densité des donneurs N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>19</sup>	5.10 <sup>18</sup>	0	0
Densité des accepteurs N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	0	0	5.10 <sup>15</sup>	10 <sup>18</sup>
Densité de défauts N <sub>t</sub> (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>17</sup>	10 <sup>16</sup>	2.10 <sup>15</sup>	10 <sup>14</sup>

**Remarque :**

La vitesse thermique des électrons est la même que celle des trous pour toutes les couches qui constituent la cellule. Cette vitesse est égale à 10<sup>7</sup> cm/s, nous avons obtenu cette valeur par la relation de la théorie cinétique des gaz :

$$\frac{m_e v_{th}^2}{2} = \frac{3k_B T}{2} \quad (III.1)$$

A T= 300 K, elle donne v<sub>th</sub>=10<sup>7</sup> cm/s.

Avec:

v<sub>th</sub> : la vitesse thermique.

T : la température.

m<sub>e</sub> : la masse d'électron.

k<sub>B</sub> : le constant de Boltzmann.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la couche de MoS<sub>2</sub>, qui se forme généralement lors du dépôt de la couche CZTS sur le molybdène, où le soufre présent dans le CZTS diffuse vers le molybdène pour former une couche semi-conductrice MoS<sub>2</sub>.

Cette couche est caractérisée par les paramètres présentées dans le tableau III.1, et qui ont été obtenues à partir de plusieurs références bibliographiques [2,3].

Dans un premier temps, nous avons ajusté ces paramètres afin d'obtenir une cellule avec une performance proche de celle des cellules obtenues expérimentalement.

### **III.3. Optimisation de la couche MoS<sub>2</sub> :**

#### **III.3.1. Effet de l'épaisseur de la couche MoS<sub>2</sub> sur la performance de la cellule :**

L'effet de l'épaisseur de la couche MoS<sub>2</sub> sur la performance de la cellule a été étudié en variant l'épaisseur de 0 μm (ce qui signifie que cette couche est inexistante) jusqu'à 0,2 μm [3], tandis que les valeurs de la densité de dopage et l'énergie de gap de cette couche sont gardées les mêmes que dans le tableau III.1.

Le tableau III.2 montre les effets de cette variation de l'épaisseur de la couche MoS<sub>2</sub> sur les paramètres de performance de la cellule qui sont : la tension de circuit-ouvert **V<sub>oc</sub>**, la densité de courant de court-circuit **J<sub>sc</sub>**, le facteur de forme **FF** et le rendement **η**.

**Tableau III.2. : Paramètres I-V pour différentes épaisseurs de la couche MoS<sub>2</sub>.**

<b>Epaisseur de MoS<sub>2</sub> (μm)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/m<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>
0,00	0,412	30,304	64,72	8,08
0,01	0,482	30,502	67,47	9,92
0,05	0,720	32,068	53,48	12,35
0,1	0,723	32,069	53,25	12,35
0,15	0,724	32,069	53,21	12,35
0,2	0,724	32,069	53,19	12,35

Nous avons tracé les résultats du tableau III.2 sur la figure III.2, pour voir plus clairement l'évolution des paramètres PV en fonction de l'épaisseur de la couche MoS<sub>2</sub>.

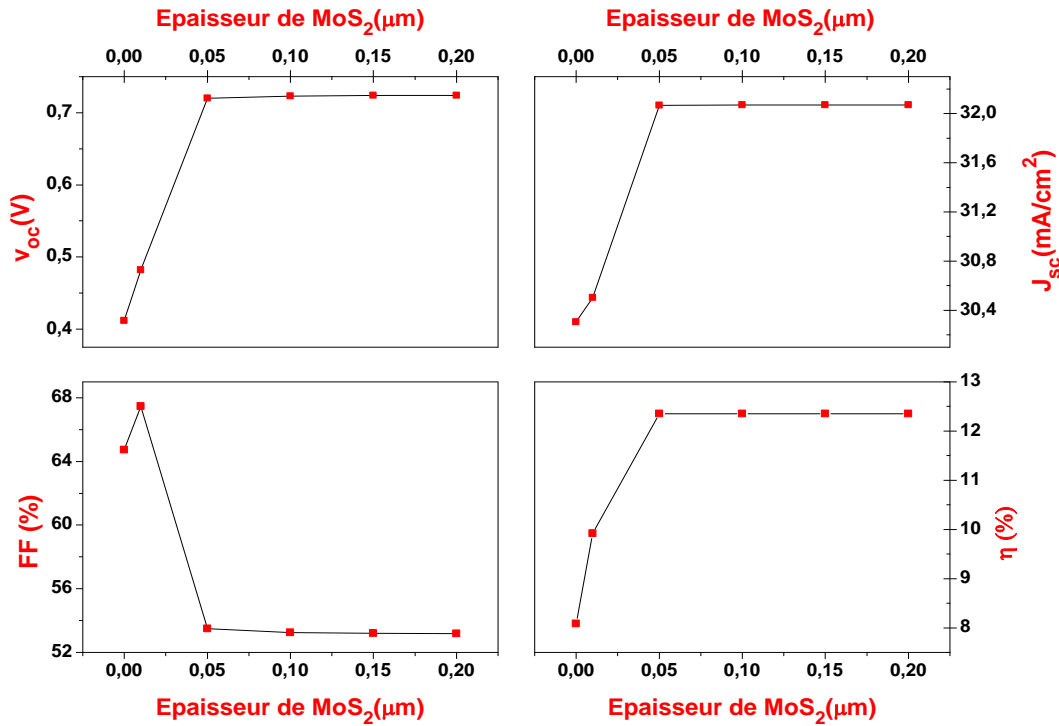


Figure III.2: Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de MoS<sub>2</sub>.

• **Interprétation des résultats :**

Nous pouvons observer à partir de la figure III.2 que la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$  et le rendement  $\eta$  augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche MoS<sub>2</sub> et se stabilisent à partir du point d'épaisseur égal à 0,05  $\mu\text{m}$ . Mais le facteur de forme FF augmente légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur de MoS<sub>2</sub> en passant de 64,72 à 67,47% et puis diminue et se stabilise.

Pour expliquer la variation des paramètres photovoltaïques, nous avons tracé le champ électrique au niveau de la jonction MoS<sub>2</sub>/CZTS pour deux valeurs d'épaisseur différentes (0,2 et 0,01  $\mu\text{m}$ ) comme le montre la figure III.3. Nous observons un champ électrique approchant à 50000 V/cm, pour une épaisseur de 0,2  $\mu\text{m}$ . Cependant, pour une épaisseur de 0,01  $\mu\text{m}$  le champ électrique est presque nul. Au niveau de l'interface Mo/ MoS<sub>2</sub>, nous remarquons l'existence d'un champ électrique très fort qui augmente lorsque l'épaisseur de la couche MoS<sub>2</sub> passe de 0,01 à 0,2  $\mu\text{m}$ .

Nous avons également tracé le rendement quantique pour les deux épaisseurs de cette couche, et nous pouvons constater clairement que lorsque l'épaisseur augmente, le rendement quantique est amélioré pour les grandes longueurs d'ondes des photons incidents (entre 600 nm et 900 nm) et atteint son maximum à partir de 0,05  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, toutes les valeurs supérieures à cette valeur nous donnent le même rendement quantique.



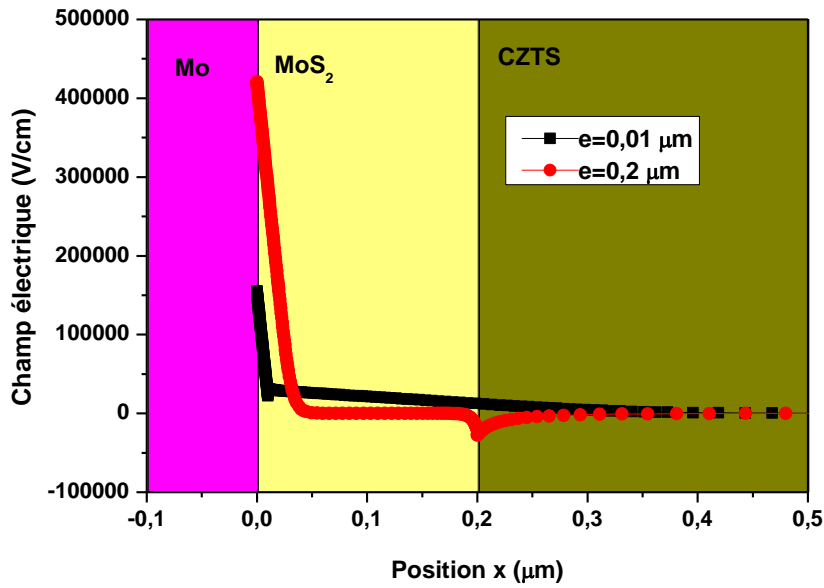


Figure III.3 : Influence de l'épaisseur du MoS<sub>2</sub> sur le champ électrique au niveau de la face arrière du dispositif.

Lorsque la couche arrière de MoS<sub>2</sub> devient plus épaisse que 0,01 μm, elle absorbe plus facilement les photons qui n'ont pas été absorbés par la couche active (CZTS), ce qui améliore le rendement quantique de la cellule.

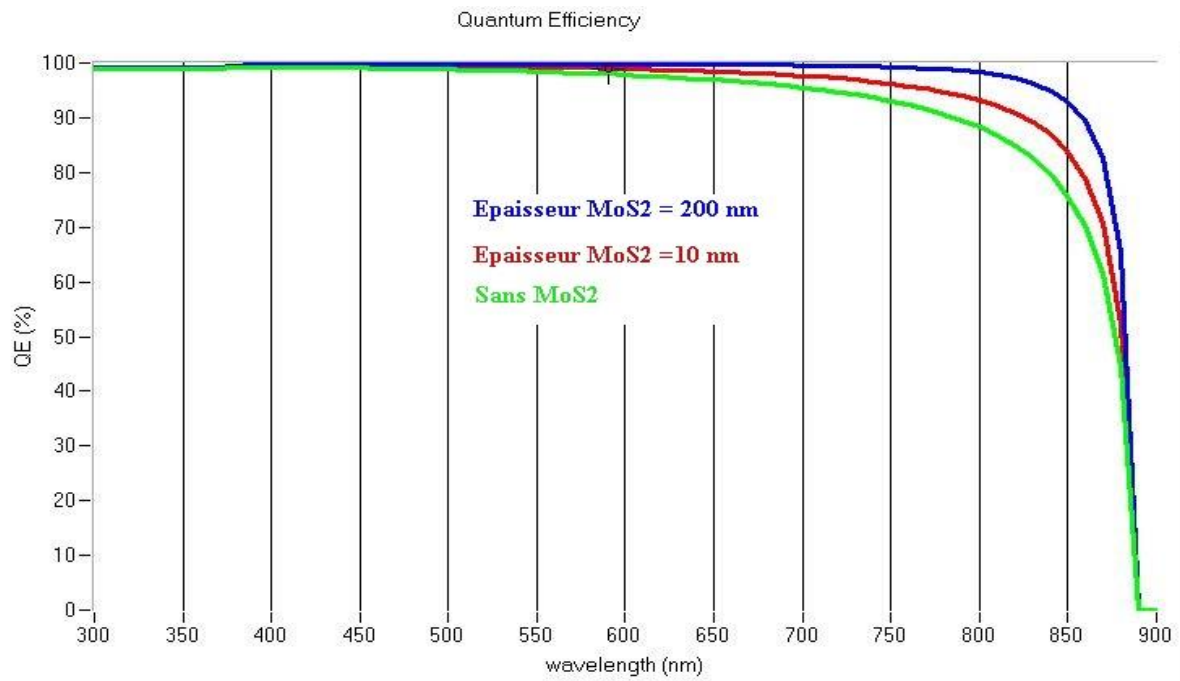


Figure III.4: Le rendement quantique externe sans couche MoS<sub>2</sub> et pour deux épaisseurs de cette couche.

Donc, nous pouvons élaborer des cellules solaires à base de CZTS avec une épaisseur de la couche MoS<sub>2</sub> variant de 0,05 à 0,1 μm. Nous avons choisi de continuer nos simulations en

prenant une épaisseur de la couche de MoS<sub>2</sub> de 0,1µm, puisque le rendement ne sera pas amélioré au-delà de cette valeur.

**III.3.2. Effet de la densité de dopage N<sub>A</sub> du MoS<sub>2</sub> sur la performance de la cellule :**

L'effet de la densité de dopage de la couche MoS<sub>2</sub> sur la performance de la cellule a été étudié en variant celle-ci de 10<sup>13</sup> à 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> [3].

**Tableau III.3: Variation des paramètres PV en fonction de la densité N<sub>A</sub> du MoS<sub>2</sub>.**

La densité N <sub>A</sub> de MoS <sub>2</sub>	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/m <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
1,00 E+13	0,466	31,059	65,39	9,48
1,00 E+14	0,467	31,063	65,39	9,48
1,00 E+15	0,469	31,099	65,45	9,56
1,00 E+16	0,494	31,519	65,71	10,24
1,00 E+17	0,669	32,056	54,50	11,69
1,00 E+18	0,723	32,069	53,25	12,35

Nous avons tracé les valeurs du tableau III.3 sur la figure III.5, pour voir plus clairement l'évolution des paramètres PV en fonction de densité de dopage.

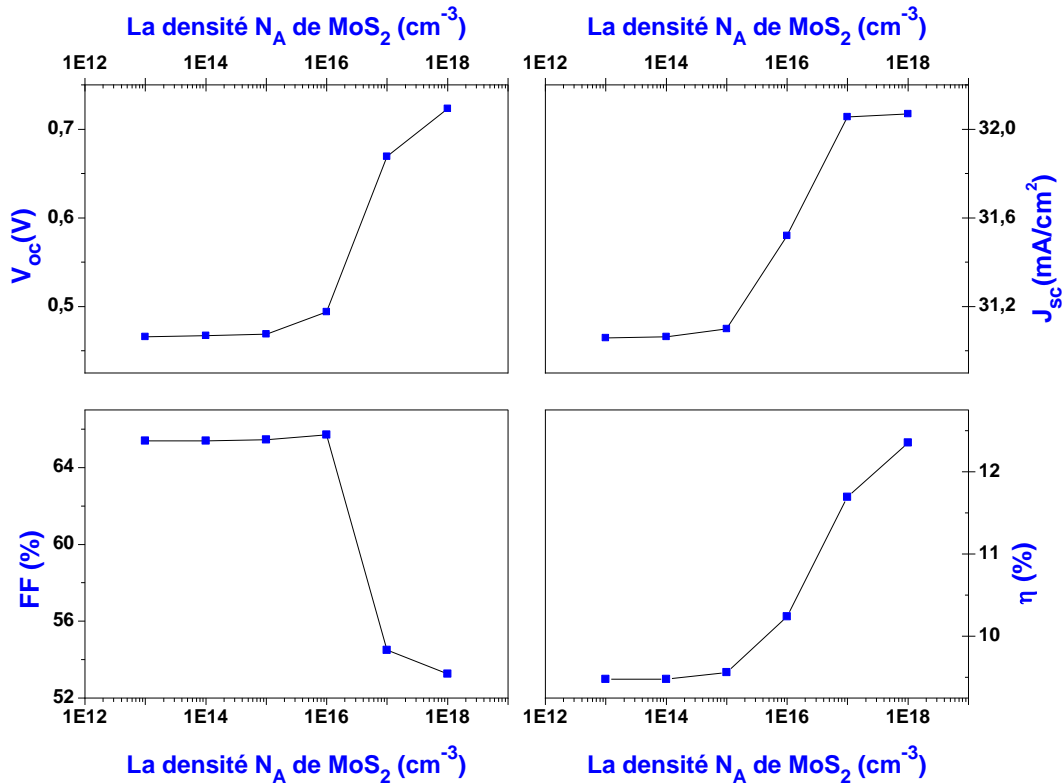


Figure III.5 : Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la densité N<sub>A</sub> de la couche MoS<sub>2</sub>.

• **Interprétation des résultats :**

Lorsque nous augmentons la densité de dopage de la couche MoS<sub>2</sub>, la tension en circuit ouvert V<sub>oc</sub>, la densité de courant de court-circuit J<sub>sc</sub> et le rendement η augmentent. Par contre, le facteur de forme FF diminue. Pour interpréter cela, nous avons tracé le champ électrique au niveau de la face arrière de notre dispositif pour deux densités de dopage différentes (10<sup>18</sup> et 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>), et nous remarquons que lorsque la densité de dopage augmente, le champ électrique augmente également, ce qui est en accord avec l'équation (I.14). C'est surtout au niveau de l'interface Mo/MoS<sub>2</sub> que le champ électrique est très fort pour la valeur 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> de densité N<sub>A</sub>. Nous avons également tracé le taux de recombinaison pour les deux densités de dopage (10<sup>18</sup> et 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>) sur la figure III.7.

Nous remarquons que lorsqu'on augmente la densité de dopage, le taux de recombinaison est plus important au niveau de la jonction MoS<sub>2</sub>/CZTS, car lorsqu'on ajoute des impuretés dans un matériau, le pourcentage de défauts augmente et cela augmente le taux de recombinaison. Malgré cela la performance de la cellule est meilleur car le fort champ électrique prend le dessus et permet une meilleure séparation et par conséquent, une meilleure collecte des porteurs photo-générés.

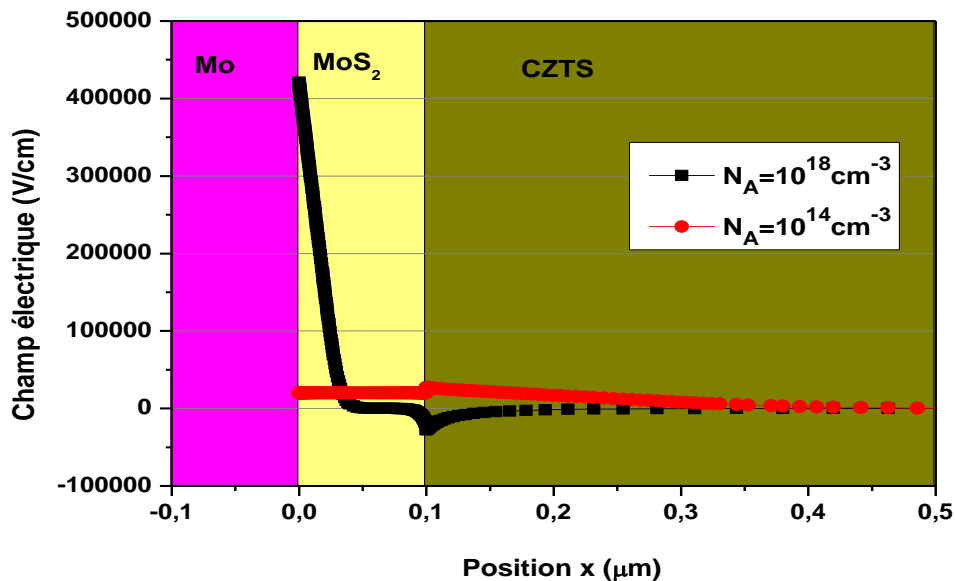


Figure III.6: Influence de variation de la densité de dopage du MoS<sub>2</sub> sur le champ électrique à aux interfaces Mo/MoS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub>/CZTS.

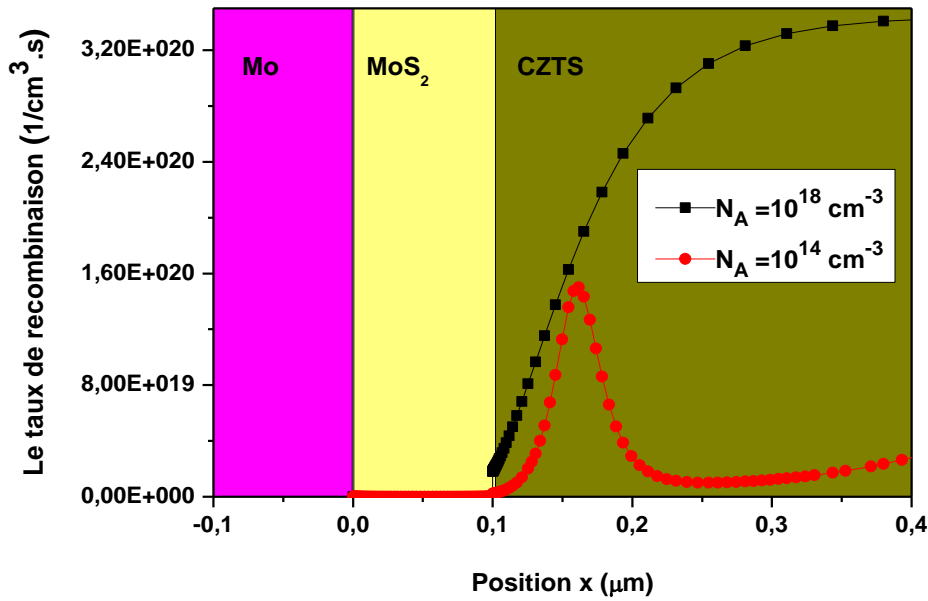


Figure III.7: Influence de variation de la densité de dopage du MoS<sub>2</sub> sur le taux de recombinaisons.

### III.3.3. Effet de la variation de l'énergie du gap de la couche MoS<sub>2</sub> sur la performance de la cellule :

Nous avons également évalué dans cette étude l'impact de différentes énergies de gap de la couche de MoS<sub>2</sub> sur la performance de la cellule. En effet, le gap du MoS<sub>2</sub> varie selon la technique et les conditions de dépôt de cette couche. L'énergie de gap a été variée de 1,2 eV à 1,7 eV [2,3].

Tableau III.4: Paramètres PV pour différentes valeurs d'énergie de gap de la couche MoS<sub>2</sub>.

Energie de gap du MoS <sub>2</sub>	Voc (V)	Jsc (mA/m <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
1,2	0,793	30,907	75,49	18,51
1,3	0,822	31,147	75,55	19,35
1,4	0,800	31,947	70,04	17,90
1,5	0,788	32,085	60,23	15,22
1,6	0,723	32,069	53,25	12,35
1,7	0,628	32,033	47,36	9,53

Nous avons tracé sur la figure III.8 la variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'énergie de gap de la couche MoS<sub>2</sub>.

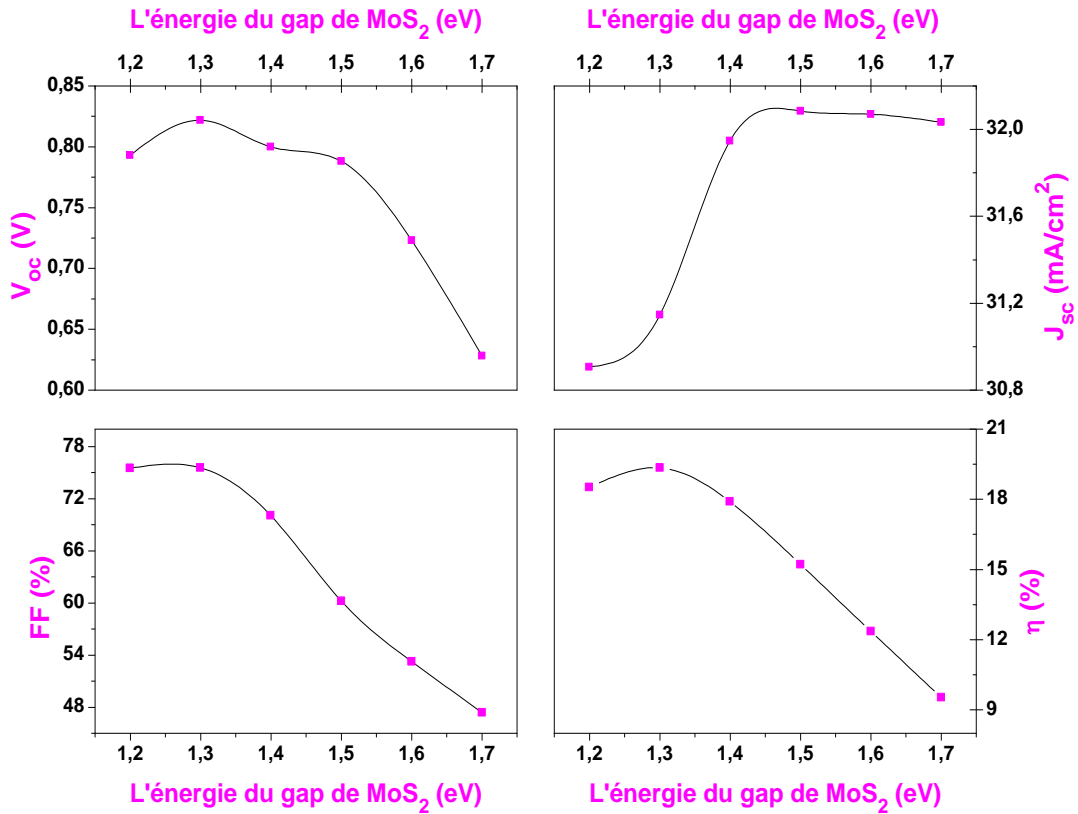


Figure III.8: Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'énergie de gap du MoS<sub>2</sub>.

- **Interprétation des résultats :**

Nous observons que la densité de courant  $J_{sc}$  augmente avec l'augmentation de la largeur de la bande interdite, par contre, le facteur de forme  $FF$  diminue rapidement. Nous remarquons que les meilleures valeurs du  $V_{oc}$  et du rendement  $\eta$  sont obtenues pour la valeur 1,3 eV de l'énergie du gap.

Nous pouvons observer à partir de la figure III.9, qui représente le champ électrique au niveau de la partie Mo/ MoS<sub>2</sub>/CZTS, que le champ créé lorsque le gap du MoS<sub>2</sub> est égal à 1,7 eV est plus important que celui créé pour un gap de 1,3 eV, Par conséquent, le taux de recombinaison est faible pour cette valeur, comme présenté sur la figure III.10. Mais pour une énergie de gap égale à 1,3 eV, on observe que le taux de recombinaison est plus élevé, ce qui implique que les porteurs de charge se recombinent rapidement car le champ électrique est faible.

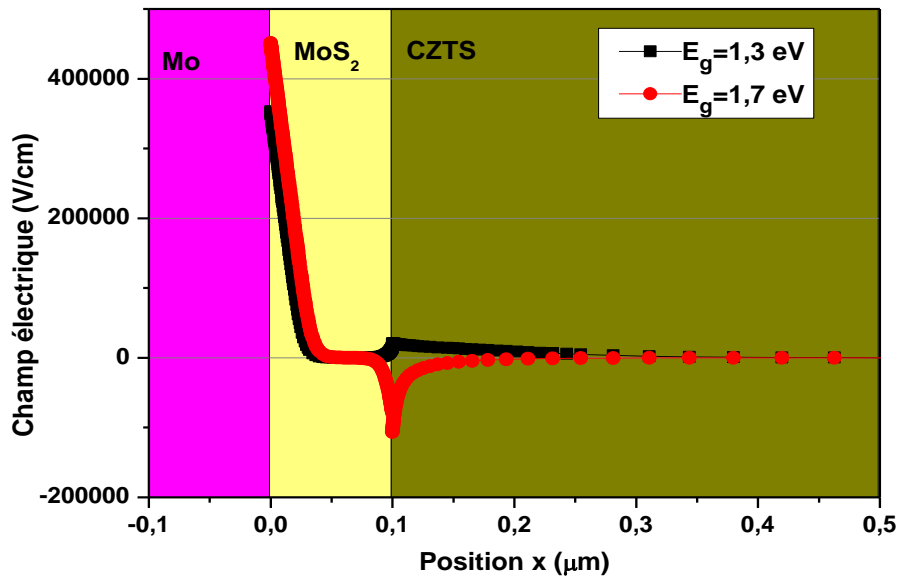


Figure III.9 : Influence de l'énergie du gap du MoS<sub>2</sub> sur le champ électrique aux interfaces Mo/MoS<sub>2</sub>/CZTS.

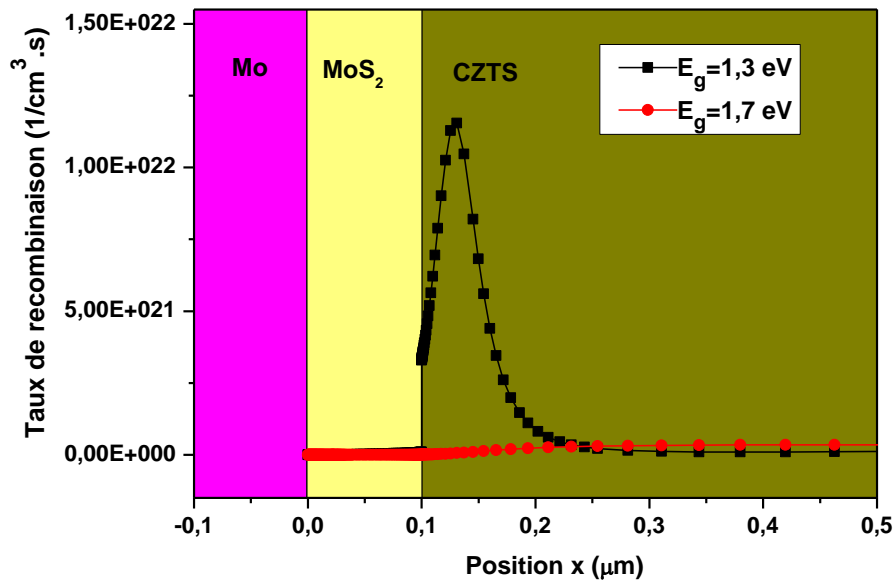


Figure III.10: Influence de l'énergie du gap du MoS<sub>2</sub> sur le taux de recombinaison à l'interface MoS<sub>2</sub>/CZTS.

Les deux figures précédentes (III.9 et III.10) n'expliquent pas pourquoi le rendement est meilleur pour  $E_g(\text{MoS}_2) = 1,3 \text{ eV}$ , car le champ électrique induit est grand, ce qui est bénéfique pour la cellule et le taux de recombinaisons est faible, ce qui est également bénéfique. Nous

avons donc tracé le diagramme de bandes du dispositif pour deux valeurs du gap (1,7 eV et 1,3 eV) sur la figure III.11 pour essayer de comprendre pourquoi la performance de la cellule est meilleure pour un faible gap.

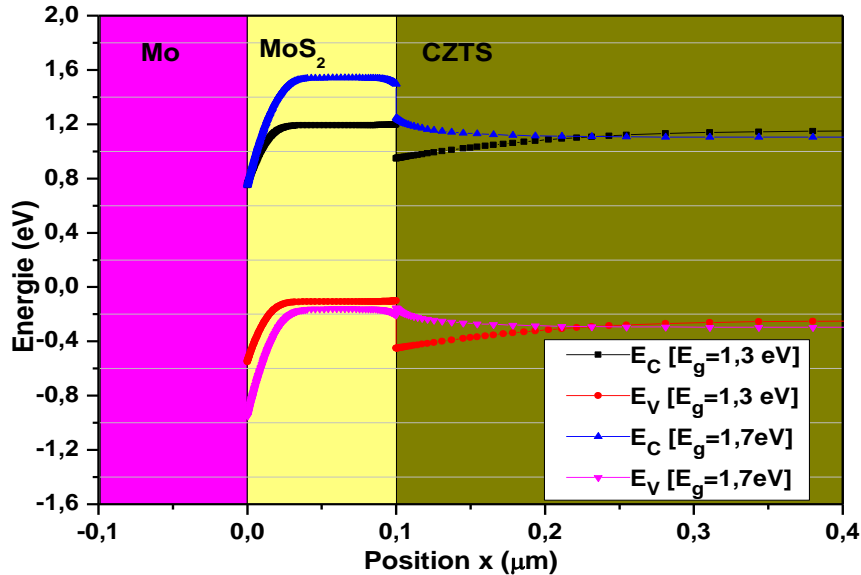


Figure III.11 : Influence de variation de l'énergie du gap de MoS<sub>2</sub> sur les bandes d'énergie E<sub>C</sub> et E<sub>V</sub>.

Cette courbe illustre la raison du faible rendement de la cellule étudiée pour un gap de 1,7 eV, malgré le fort champ électrique induit, ainsi que le faible taux de recombinaison.

En effet, nous pouvons remarquer la création d'une barrière de potentiel au niveau de la bande de valence à l'interface Mo/MoS<sub>2</sub> d'environ 0,4 eV lorsque le gap est égal à 1,7 eV, ce qui bloque la collecte des porteurs (trous) à travers le contact arrière.

### III.4. Présentation de la cellule solaire étudiée avec un BSF à base de MoO<sub>3</sub> :

La structure de cette cellule est la même que la première cellule, la seule différence réside dans la couche BSF comme le montre la figure III.12. Nous avons choisi une couche de contact arrière à base de MoO<sub>3</sub> pour voir si ce matériau améliore la performance de la cellule solaire.

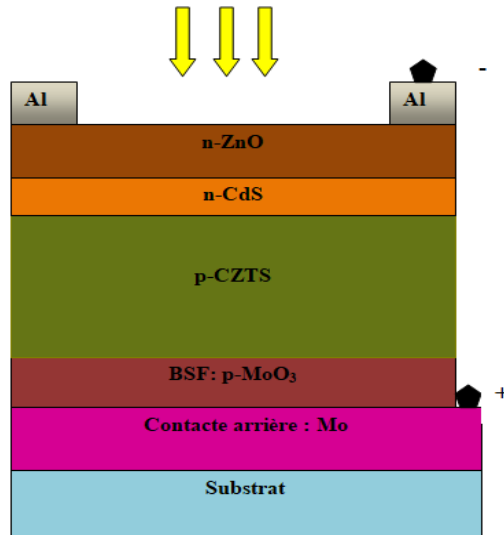


Figure III.12: Structure de la cellule étudiée avec une couche de MoO<sub>3</sub> comme BSF.

Les paramètres électriques, géométriques et optiques des matériaux utilisés pour l'élaboration de la cellule solaire simulée sont listés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5. Paramètres des principales couches qui constituent la cellule étudiée.**

Paramètres	ZnO	CdS	CZTS	MoO <sub>3</sub>
Epaisseur (μm)	0,01	0,005	1,4	0,1
Energie de gap (eV)	3,3	2,4	1,4	3
Affinité électronique (eV)	4,6	4,5	4,4	2,5
Permittivité diélectrique relative	9	10	10	12,5
Densité d'états effective dans la BC (cm <sup>-3</sup> )	2,2.10 <sup>18</sup>	2,2.10 <sup>18</sup>	2,2.10 <sup>18</sup>	2,2.10 <sup>18</sup>
Densité d'états effective dans la BV (cm <sup>-3</sup> )	1,8.10 <sup>19</sup>	1,8.10 <sup>19</sup>	1,8.10 <sup>19</sup>	1,8.10 <sup>19</sup>
Vitesse thermique des électrons et des trous (cm/s)	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>
Mobilité des électrons et des trous (cm <sup>2</sup> /Vs)	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> /Vs)	25	25	25	25
Densité des donneurs N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>19</sup>	5.10 <sup>18</sup>	0	0
Densité des accepteurs N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	0	0	5.10 <sup>15</sup>	10 <sup>18</sup>
Densité de défauts N <sub>t</sub> (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>17</sup>	10 <sup>16</sup>	2.10 <sup>15</sup>	10 <sup>14</sup>

Le matériau MoO<sub>3</sub> possède des caractéristiques différentes de celles du MoS<sub>2</sub>. Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau III.5. Nous allons optimiser la couche MoO<sub>3</sub> [2,3], afin de voir laquelle des deux couches BSF donne les meilleures performances.

### III.5. Optimisation de la couche MoO<sub>3</sub> :

#### III.5.1. Effet de l'épaisseur de la couche MoO<sub>3</sub> sur la performance de la cellule :

L'effet de l'épaisseur de la couche MoO<sub>3</sub> sur la performance de la cellule a été étudié en variant l'épaisseur de 0 μm (C'est-à-dire sans couche MoO<sub>3</sub>) jusqu'à 0,2 μm [3], tandis que les valeurs



de la densité de dopage et l'énergie du gap de cette couche sont les mêmes que dans le tableau III.5.

Le tableau III.6 montre les différents effets de la variation de l'épaisseur du BSF sur les paramètres PV de la cellule.

**Tableau III.6. : Paramètres I-V pour différentes épaisseurs de la couche MoO<sub>3</sub>.**

Epaisseur (μm) de MoO <sub>3</sub>	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
0,00	0,412	30,304	64,72	8,08
0,01	0,860	30,993	41,07	10,95
0,05	0,865	31,734	69,22	19,01
0,1	0,865	31,735	69,22	19,01
0,15	0,865	31,735	69,22	19,01
0,2	0,865	31,735	69,23	19,01

Nous avons représenté les valeurs du tableau III.6 dans la figure III.13, pour évaluer l'évolution des paramètres PV en fonction de l'épaisseur de la couche MoO<sub>3</sub>.

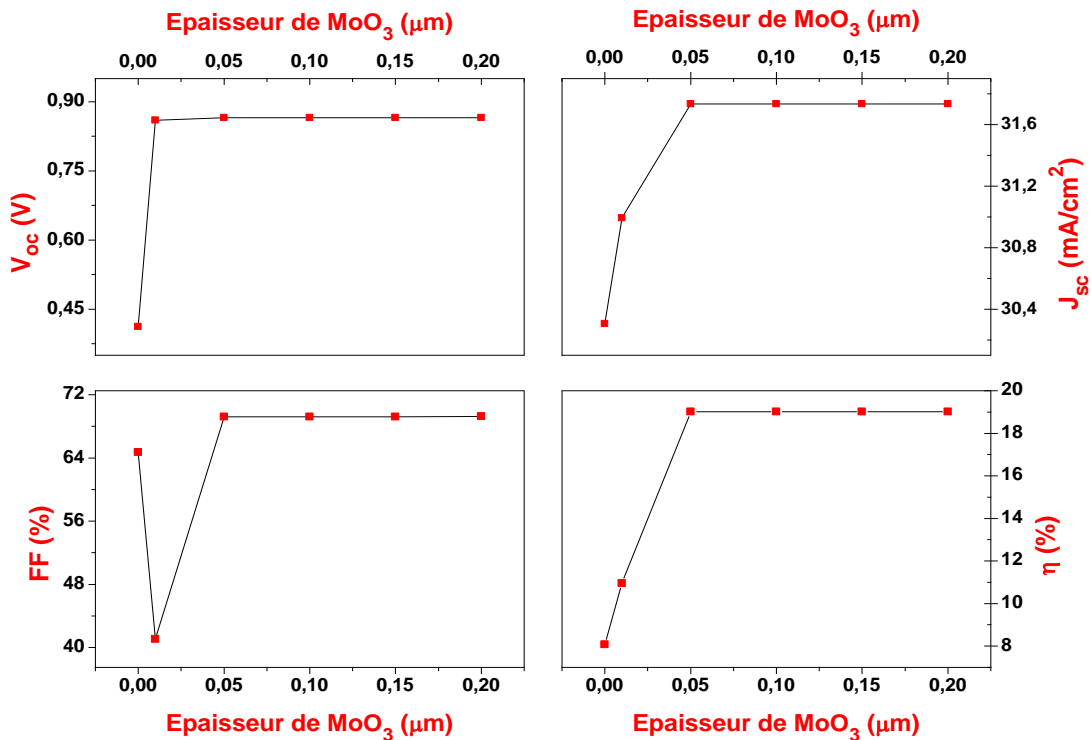


Figure III.13: Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur du MoO<sub>3</sub>.

Nous pouvons observer à partir de la figure III.13 que la tension en circuit ouvert V<sub>oc</sub> augmente considérablement entre les deux premiers points, ensuite la courbe se fixe à la valeur de 0,860 V à partir d'une valeur d'épaisseur égale à 0,01 μm. La densité de courant de court-circuit J<sub>sc</sub>

et le rendement  $\eta$  augmentent par la modification de l'épaisseur de la couche  $\text{MoO}_3$  et se stabilisent à partir du point d'épaisseur égal à  $0,05 \mu\text{m}$ . Pour la variation du facteur de forme  $\text{FF}$ , il diminue lorsqu'on introduit la couche  $\text{MoO}_3$  en passant de  $64,72$  à  $41,07\%$  puis il augmente et se stabilise avec l'augmentation de l'épaisseur de cette couche. Pour interpréter ces variations des paramètres photovoltaïques, nous avons tracé sur la figure III.14 le champ électrique au niveau de la jonction  $\text{MoO}_3/\text{CZTS}$  pour deux valeurs de l'épaisseur ( $0,2 \mu\text{m}$  et  $0,01 \mu\text{m}$ ).

Nous remarquons qu'il existe un fort champ électrique au niveau de l'interface  $\text{Mo}/\text{MoO}_3$  qui n'a pas été modifié par la variation de l'épaisseur de la couche  $\text{MoO}_3$ . Nous remarquons également qu'un faible champ électrique est apparu au niveau de la jonction  $\text{MoO}_3/\text{CZTS}$  lorsque l'épaisseur du  $\text{MoO}_3$  est égale à  $0,2 \mu\text{m}$ .

Cette augmentation du champ électrique va améliorer la séparation des porteurs photo-générés et la collecte des trous au niveau de la face arrière de la cellule, et va également permettre la rétrodiffusion des porteurs minoritaires (électrons) vers les contacts avant, ce qui explique l'amélioration de la performance de la cellule.

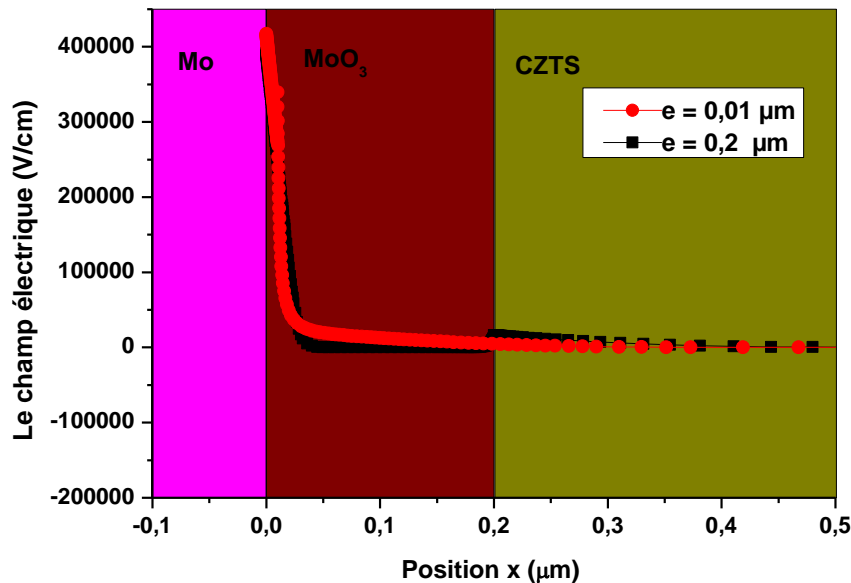


Figure III.14: Influence de l'épaisseur de  $\text{MoO}_3$  sur le champ électrique.

Nous avons également tracé sur la figure III.15 le rendement quantique externe de la cellule sans couche  $\text{MoO}_3$  et pour deux épaisseurs de cette couche. Nous pouvons clairement constater que lorsqu'on introduit la couche BSF le rendement quantique est amélioré, cependant malgré l'augmentation de l'épaisseur de cette couche le rendement quantique reste le même.

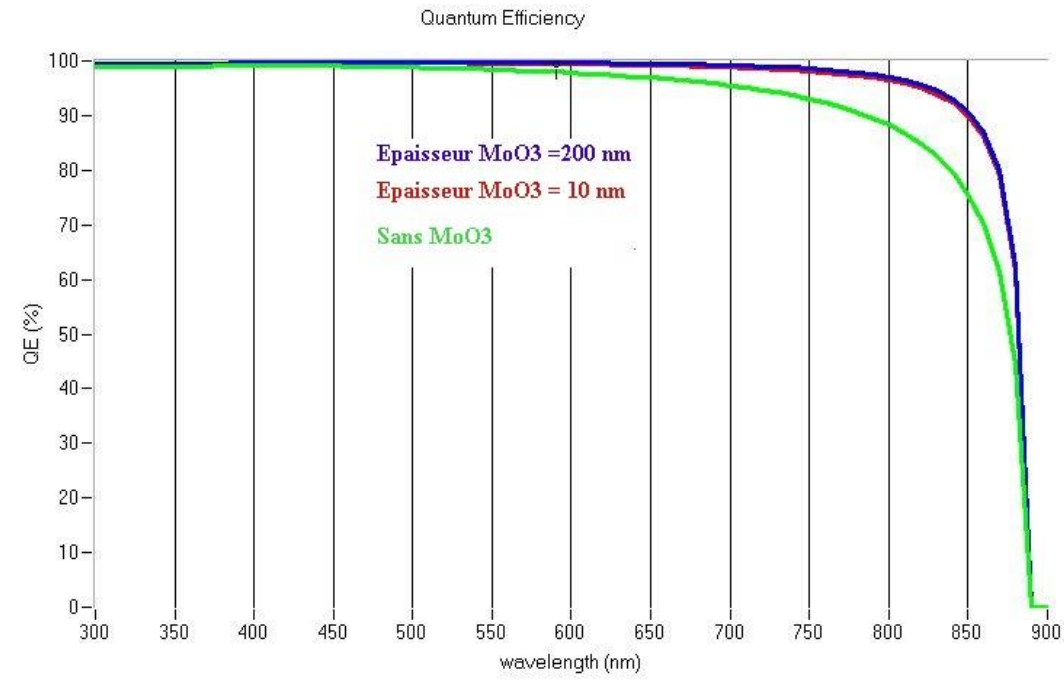


Figure III.15: Le rendement quantique pour deux épaisseurs de MoO<sub>3</sub> et sans cette couche.

Donc nous pouvons fabriquer des cellules solaires optimales à base de CZTS avec une épaisseur de la couche MoO<sub>3</sub> variant de 0,05 à 0,1 μm.

Nous avons choisi de continuer nos simulations en prenant une épaisseur de la couche de MoO<sub>3</sub> de 0,1 μm, puisque le rendement ne sera pas amélioré au-delà de cette valeur.

### III.5.2. Effet de la densité de dopage N<sub>A</sub> de la couche MoO<sub>3</sub> sur la performance de la cellule:

L'effet de la densité de dopage de la couche MoS<sub>2</sub> sur la performance de la cellule a été étudié en variant celle-ci de 10<sup>13</sup> à 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> [3].

Tableau III.7: Variation des paramètres PV en fonction de la densité N<sub>A</sub> de MoO<sub>3</sub>.

La densité N <sub>A</sub> MoO <sub>3</sub>	Voc (V)	Jsc (mA/m <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
1,00 E+13	0,857	31,066	49,00	13,05
1,00 E+14	0,857	31,066	49,07	13,06
1,00 E+15	0,857	31,072	49,72	13,24
1,00 E+16	0,857	31,127	55,83	14,91
1,00 E+17	0,861	31,338	66,03	17,82
1,00 E+18	0,865	31,735	69,22	19,01

Nous avons représenté les valeurs du tableau III.7 sur la figure III.16, pour voir plus clairement l'évolution des paramètres PV en fonction de densité de dopage de MoO<sub>3</sub>.

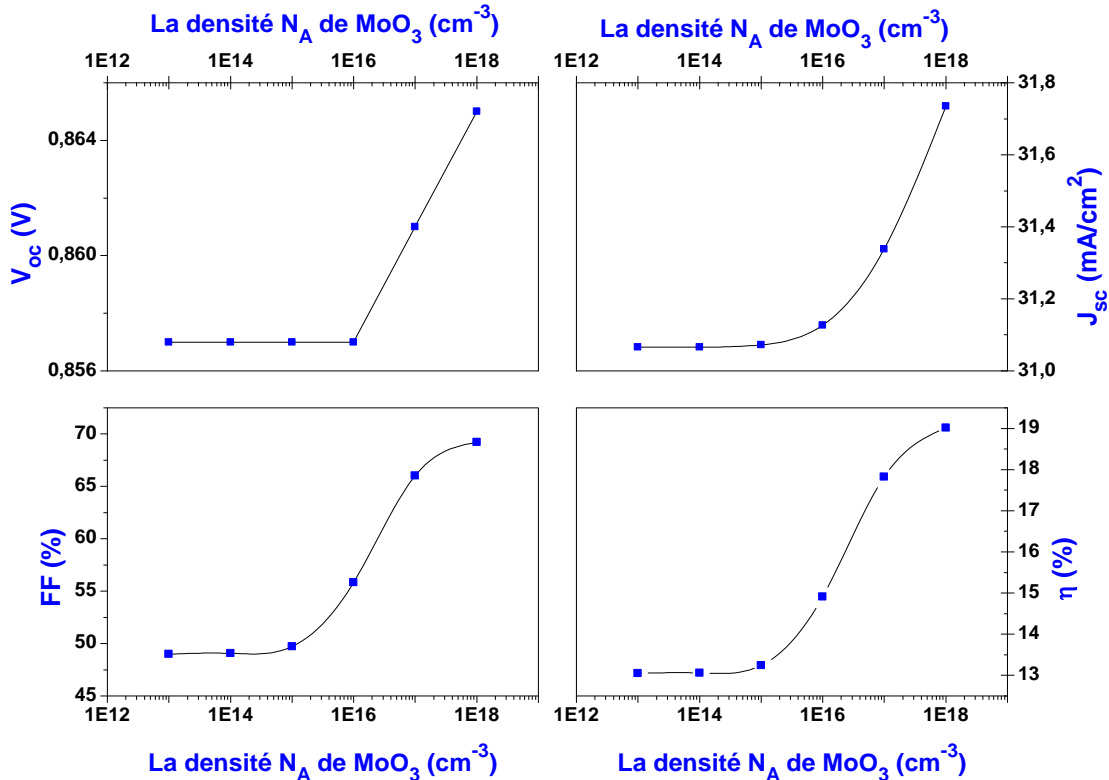


Figure III.16: Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la densité  $N_A$  du MoO<sub>3</sub>.

- **Interprétation des résultats :**

Lorsque nous augmentons la densité de dopage de la couche MoO<sub>3</sub>, les quatre paramètres PV augmentent. Leur augmentation est faible pour une densité de dopage variant de 10<sup>13</sup> jusqu'à 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, puis elle devient considérable à partir de 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>. Pour interpréter cela, nous avons tracé sur la figure III.17 le champ électrique au niveau de la face arrière de notre dispositif pour deux densités de dopage différentes 10<sup>18</sup> et 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>.

Nous remarquons que le champ électrique au niveau de l'interface Mo/MoO<sub>3</sub> est beaucoup plus fort pour une densité de dopage  $N_A$  égale à 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, ce qui est en accord avec l'équation (I.14). Mais au niveau de la jonction MoO<sub>3</sub>/CZTS, le champ électrique devient légèrement moins fort lorsque la densité de dopage passe de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> à 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Pour interpréter cela, nous avons tracé le taux de recombinaison au niveau de la face arrière de notre dispositif pour deux densités de dopage différentes (10<sup>18</sup> et 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>), nous obtenons les courbes représentées sur la figure III.18.

Nous remarquons que le taux de recombinaison est élevé pour une densité de dopage de 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> à cause du faible champ électrique au niveau de la jonction MoO<sub>3</sub>/CZTS. Cela est également dû au fait que le phénomène de recombinaison est accru à cause de l'augmentation la densité de dopage. Malgré cela, la performance de la cellule est meilleure pour cette valeur

de densité  $N_A$  car tous les paramètres PV associés à cette valeur de densité sont à leur valeur maximale. Sans oublier que le champ électrique pour ce dernier est très fort au niveau de l'interface Mo/ MoO<sub>3</sub> ce qui permet d'obtenir une meilleure séparation et par conséquent, une meilleure collecte des porteurs photo-générés.

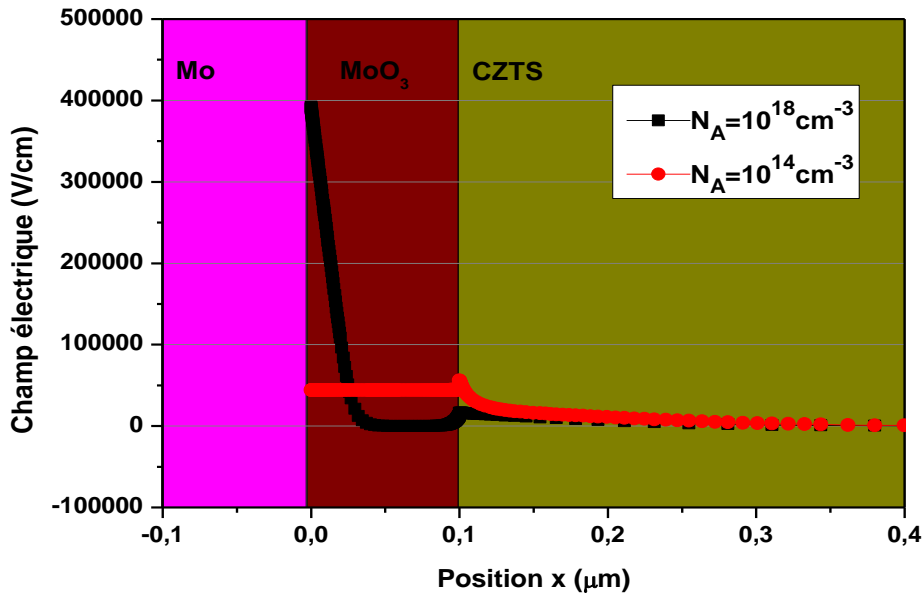


Figure III.17 : Influence de la densité de dopage  $N_A$  du MoO<sub>3</sub> sur le champ électrique.

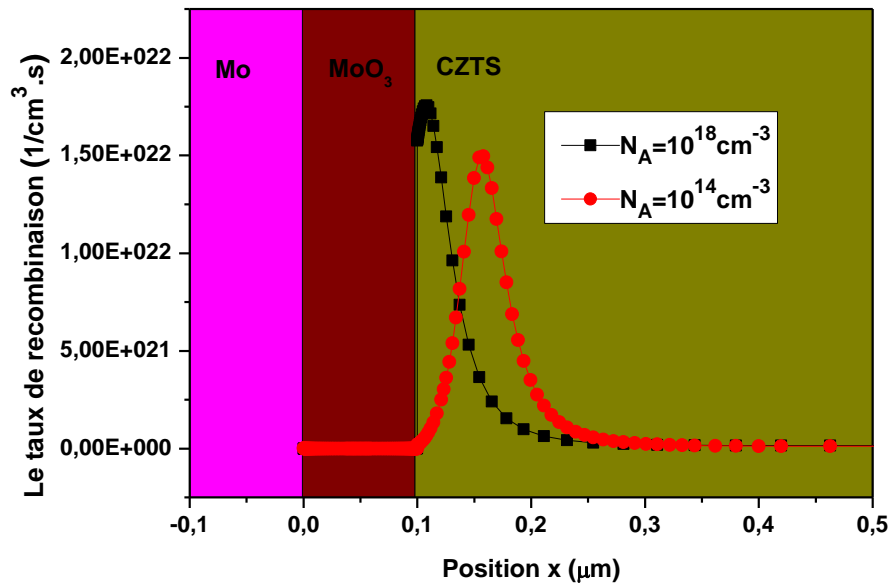


Figure III.18: Influence de variation de la densité  $N_A$  du MoO<sub>3</sub> sur le taux de recombinaisons.

**III.5.3. Effet de la variation de l'énergie de gap de la couche MoO<sub>3</sub> sur la performance de la cellule :**

Nous avons également évalué dans cette étude l'impact de différentes énergies de gap de la couche de MoO<sub>3</sub> sur la performance de la cellule. L'énergie de gap a été variée de 2,3 eV à 3 eV [4]. On obtient le tableau III.8, à partir des simulations faites par le SCAPS.

**Tableau III.8. Paramètres PV pour différentes énergies de gap du MoO<sub>3</sub>.**

L'énergie de gap du MoO <sub>3</sub>	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/m <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
2,3	0,660	30,524	21,35	4,30
2,4	0,753	30,782	29,22	6,77
2,5	0,829	30,927	36,67	9,40
2,6	0,855	31,038	45,66	12,13
2,7	0,861	31,129	55,64	14,91
2,8	0,862	31,207	65,88	17,72
2,9	0,862	31,269	73,80	19,90
3	0,865	31,735	69,22	19,01

Nous avons représenté les valeurs du tableau III.8 sur la figure III.19, pour voir plus clairement l'évolution des paramètres PV en fonction de la variation de la largeur de la bande interdite.

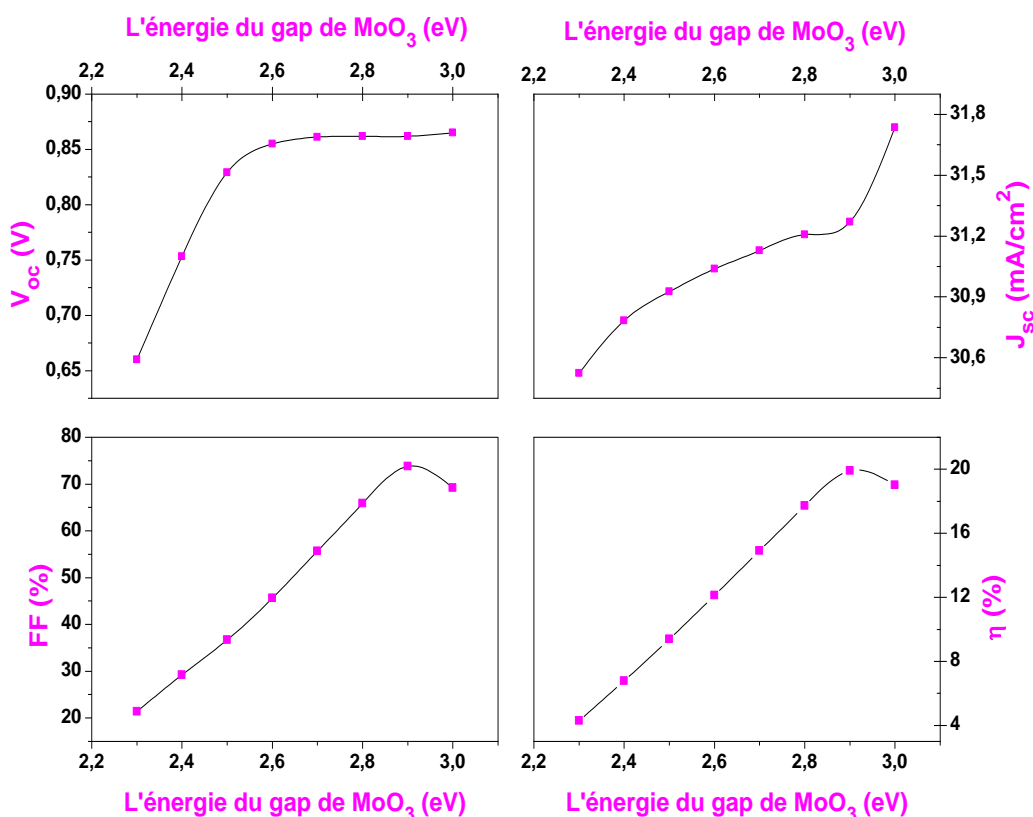


Figure III.19: Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'énergie de gap du MoO<sub>3</sub>.

• **Interprétation des résultats :**

Nous observons que la tension  $V_{oc}$  et la densité de courant  $J_{sc}$  augmentent avec l'augmentation de la largeur de la bande interdite. Le facteur de forme  $FF$  et le rendement  $\eta$  évoluent de manière similaire, ils augmentent lorsque  $E_g$  varie de 2,3 à 2,9 eV puis diminuent légèrement comme présenté sur la figure III.19.

Nous avons tracé le champ électrique pour plus d'informations sur ces variations, la courbe d'évolution du champ électrique en fonction de position est présentée sur la figure III.20.

On voit que le champ électrique créé au niveau de la jonction Mo/CZTS pour un gap du  $MoO_3$  égal à 2,3 eV est très fort, c'est également le cas au niveau de l'interface Mo/ $MoO_3$ . Alors que le champ électrique est quasiment négligeable pour un gap de 2,9 eV. Sachant que le meilleur rendement de la cellule obtenu est pour la valeur 2,9 eV d'énergie de gap.

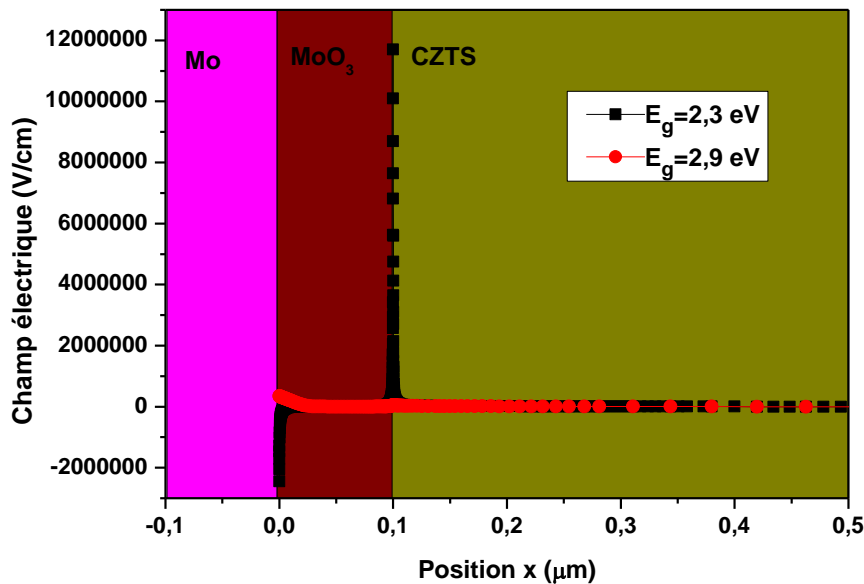


Figure III.20 : Influence de variation de l'énergie du gap de  $MoO_3$  sur le champ électrique.

A partir de la courbe montrée dans la figure III.21, qui représente l'évolution de taux de recombinaison au niveau de la partie Mo/ $MoO_3$ /CZTS, on remarque que le taux de recombinaison est très élevé au niveau de la couche CZTS pour la valeur 2,9 eV d'énergie de gap, donc les porteurs de charges se recombinent rapidement à cause de la diminution du champ électrique. On observe également qu'à l'interface  $MoO_3$ /CZTS il y a un grand taux de recombinaison très important pour un gap de 2,3 eV de la couche  $MoO_3$ , cela est sûrement dû à la forte densité de défauts à l'interface  $MoO_3$ /CZTS. La performance de la cellule est faible pour un gap de la couche  $MoO_3$  égal à 2,3 eV, malgré que le champ électrique soit très fort dans ce cas. On observe sur la figure III.22 le diagramme de bandes au niveau du dispositif pour les deux valeurs du gap (2,9 eV et 2,3 eV).

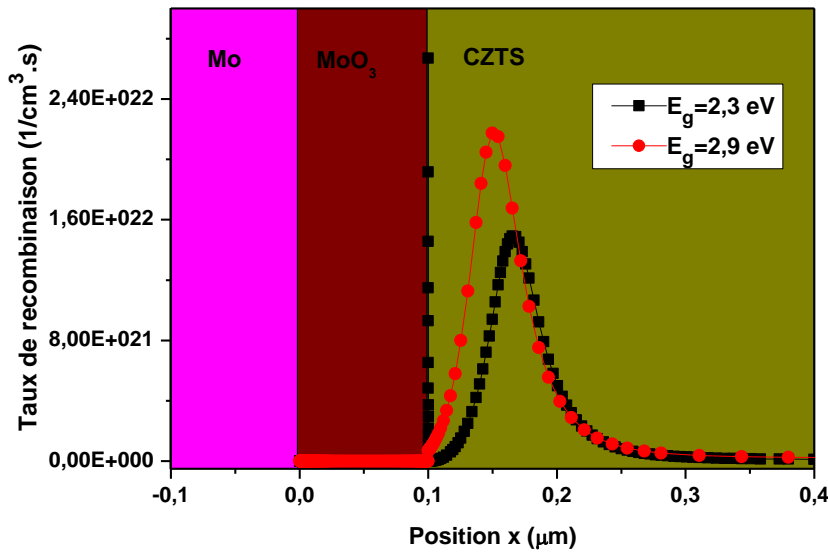


Figure III.21 : Influence de variation de l'énergie du gap de MoO<sub>3</sub> sur le taux de recombinaison.

A partir de cette courbe, nous remarquons distinctement l'existence d'une barrière importante au niveau de la courbe de  $E_v$  à l'interface MoO<sub>3</sub>/CZTS pour  $E_g=2,3\text{eV}$  (courbe en rose) qui bloque le passage des trous de la couche CZTS vers le contact arrière de la cellule.

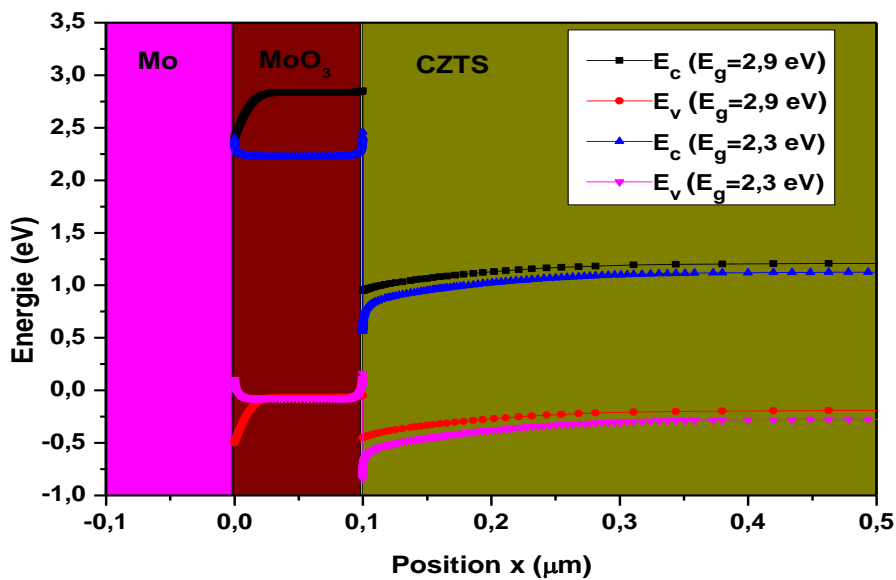


Figure III.22: Influence de variation de l'énergie de gap du MoO<sub>3</sub> sur le diagramme de bandes.

Nous remarquons également l'existence d'une barrière au niveau de  $E_v$  à l'interface Mo/MoO<sub>3</sub> pour  $E_g=2,9\text{ eV}$  (courbe en rouge). Cette barrière peut être réduite en augmentant le travail de sortie du contact métallique à base de Molybdène, et ainsi la performance de la cellule sera améliorée.



### III.6. Effet du travail de sortie du Molybdène sur la performance des cellules étudiées :

#### III.6.1. Cellule solaire avec BSF à base de MoS<sub>2</sub> :

L'effet du travail de sortie du contact arrière à base de molybdène sur la performance de la cellule a été étudié en variant ce paramètre de 4,6 jusqu'à 5 eV [1]. Nous avons utilisé la cellule qui contient une couche BSF à base de MoS<sub>2</sub>, avec les paramètres optimaux obtenus grâce au travail réalisé précédemment.

**Tableau III.9: Paramètres PV pour différents travaux de sortie du contact métallique à base de Mo mis en contact avec la couche MoS<sub>2</sub>.**

Le travail de sortie de Mo	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/m <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
4,60	0,535	30,863	67,43	11,13
4,65	0,585	30,922	69,16	12,50
4,70	0,635	30,976	70,64	13,89
4,75	0,685	31,025	71,95	15,28
4,80	0,734	31,070	73,13	16,69
4,85	0,783	31,111	74,25	18,08
4,90	0,822	31,147	75,55	19,35
4,95	0,842	31,170	76,90	20,19
5,00	0,847	31,179	77,50	20,47

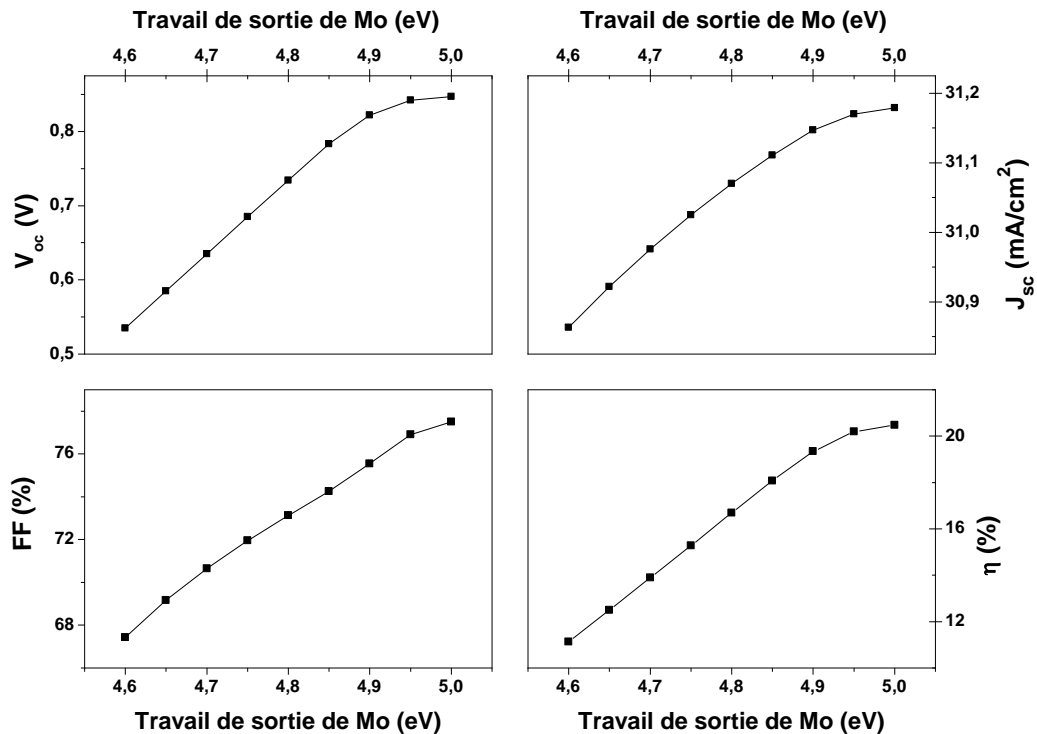


Figure III.23 : Variation des paramètres photovoltaïques en fonction du travail de sortie du Mo pour la cellule qui contient la couche MoS<sub>2</sub>.

**Interprétation des résultats :**

Lorsque nous augmentons le travail de sortie du contact de métallique à base de Mo de 4,6 eV à 5 eV, les quatre paramètres PV augmentent, comme présenté dans la figure III.1.

Pour interpréter cela, nous avons tracé le diagramme des bandes du dispositif pour des travaux de sortie différents du Molybdène. Nous remarquons au niveau du haut de la bande de valence ( $E_v$ ) à l'interface Mo/MoS<sub>2</sub>, que lorsque le travail de sortie du Mo, passe de 4,6 eV à 5 eV cela contribue à réduire la barrière de potentiel qui bloque la collecte des charges par le contact métallique arrière, ce qui est bénéfique pour le bon fonctionnement de la cellule.

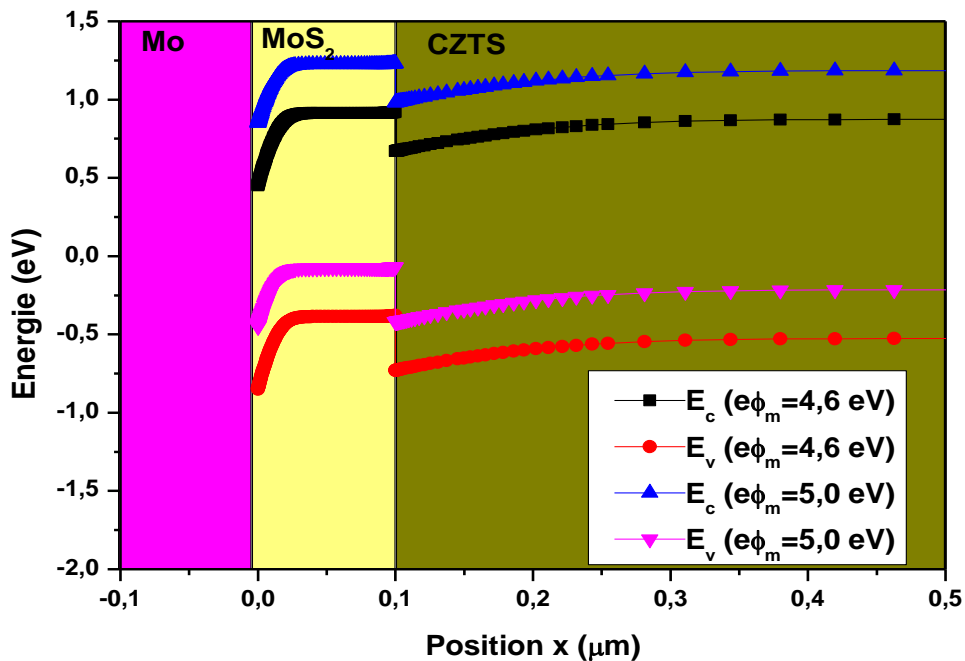


Figure III.24 : Influence de variation du travail de sortie du Mo sur les bandes d'énergie  $E_c$  et  $E_v$  au niveau de la face arrière de la cellule.

**III.6.2. Cellule solaire avec BSF à base de MoO<sub>3</sub> :**

L'effet de travail de sortie du contact arrière à base de molybdène sur la performance de la cellule a été étudié en variant ce paramètre de 4,6 eV jusqu'à 5 eV [1].

Nous avons travaillé avec la cellule qui contient une couche BSF à base de MoO<sub>3</sub>, en utilisant les paramètres que l'on a obtenus lors de l'optimisation de la cellule.

**Tableau III.10: Paramètres PV pour différents travaux des sortie du contact métallique à base de Mo mis en contact avec la couche MoO<sub>3</sub>.**

Le travail de sortie de Mo	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/m <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
4,60	0,753	31,053	52,28	12,23
4,65	0,800	31,100	54,70	13,61
4,70	0,838	31,144	57,54	15,01
4,75	0,856	31,184	61,53	16,42
4,80	0,861	31,220	66,22	17,81
4,85	0,862	31,250	70,81	19,08
4,90	0,862	31,270	73,81	19,90
4,95	0,862	31,276	74,76	20,16
5,00	0,862	31,277	74,94	20,21

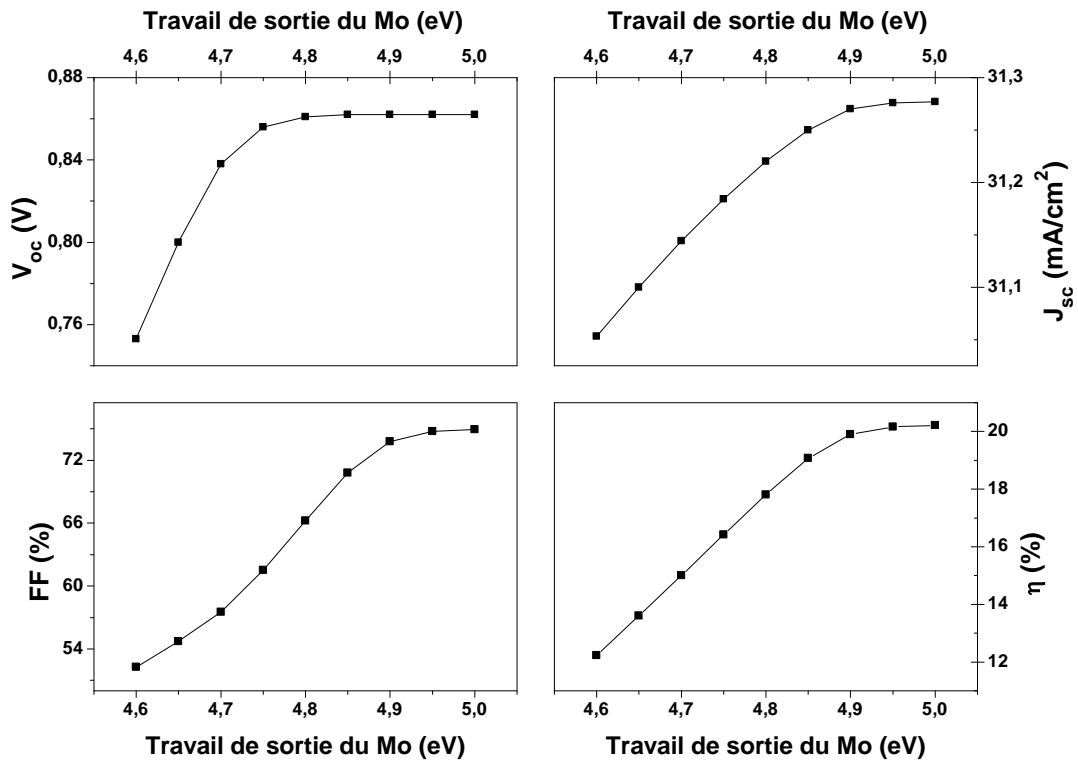


Figure III.25 : Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de travail de sortie du Mo pour la cellule qui contient la couche MoO<sub>3</sub>.

**Interprétation des résultats :**

Lorsque nous augmentons le travail de sortie du contact métallique à base de Mo, nous remarquons que la tension de circuit ouvert V<sub>oc</sub> augmente puis se stabilise à partir de eΦ<sub>m</sub> = 4,8 eV, comme présenté dans la figure III.3. Cependant, les autres paramètres PV continuent à augmenter avec l’augmentation du travail de sortie du Mo, mais avec une légère stabilisation pour les grandes valeurs de Φ<sub>m</sub>. Afin de pouvoir expliquer ces variations, nous avons tracé le diagramme des bandes pour deux valeurs du travail de sortie du Mo (5 eV et 4,6 eV).

Nous remarquons également l'existence d'une barrière au niveau de  $E_v$  à l'interface Mo/MoO<sub>3</sub> pour une valeur de travail de sortie égale à 4,6 eV. On remarque que cette barrière est réduite par l'augmentation de travail de sortie du contact métallique, comme présenté dans la figure III.4, car la réduction de cette barrière permet de faciliter la collecte des charges, et d'améliorer ainsi la performance de la cellule solaire.

Nous remarquons que la réduction de la barrière de potentiel lorsque le BSF est composé de MoO<sub>3</sub> (Figure III.4) est moins importante que lorsque le BSF est à base de MoS<sub>2</sub> (Figure III.3). Cela explique pourquoi le rendement a été fortement amélioré dans le cas de la cellule MoS<sub>2</sub>/CZTS/CdS/ZnO par rapport à la cellule MoO<sub>3</sub>/CZTS/CdS/ZnO.

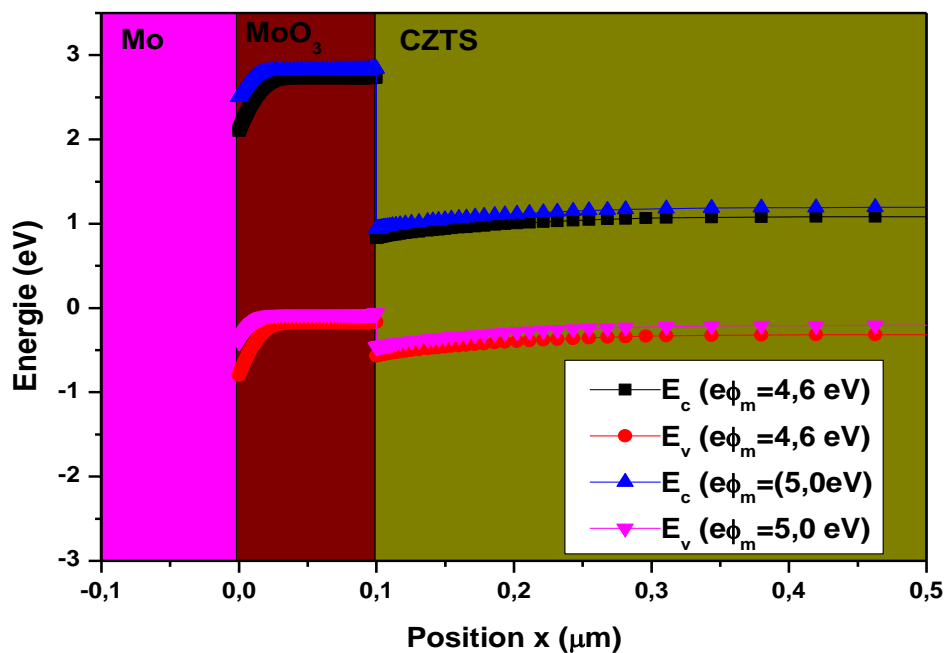


Figure III.26 : Influence de la variation du travail de sortie du Mo sur les bandes d'énergie  $E_c$  et  $E_v$  au niveau de la face arrière de la cellule.

### III.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons simulé les caractéristiques photovoltaïques, tel que la tension de circuit-ouvert  $V_{oc}$ , la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , le facteur de forme  $FF$  et le rendement  $\eta$  d'une cellule solaire à base de CZTS, ayant la structure ZnO/CdS/CZTS/BSF/Mo. Nous avons étudié l'influence des deux couches MoS<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>, qui jouent le rôle de couches BSF, sur la performance des cellules étudiées, dans le but d'obtenir des cellules à base de CZTS avec une bonne efficacité.

Nous avons simulé les paramètres de sortie d'une cellule solaire à base de CZTS en essayant de trouver les paramètres optimaux qui caractérisent la couche BSF, tel que l'épaisseur, l'énergie de gap et la densité de dopage. Nous avons remarqué que la cellule qui contient une

couche BSF à base de MoO<sub>3</sub> donne un rendement meilleur pour de faibles valeurs de la densité de dopage, contrairement à la couche de MoS<sub>2</sub> qui nécessite des dopages plus élevés pour atteindre de bons rendements. L'utilisation de la couche MoS<sub>2</sub> entre la couche absorbante et le contact métallique améliore la performance de la cellule, mais la couche de MoO<sub>3</sub> avec un large gap atteint une plus grande efficacité.

**Tableau III.11 : Paramètres optimisés des deux couches BSF: MoS<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>.**

	Epaisseur (μm)	Densité de dopage N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	Energie de gap (eV)	Rendement (%)
MoS <sub>2</sub>	0,1	10 <sup>18</sup>	1,3	19,35
MoO <sub>3</sub>	0,1	10 <sup>18</sup>	2,9	19,90

Nous avons également montré que pour une cellule solaire CZTS qui contient un contact métallique à base de molybdène, il est intéressant de déposer du molybdène avec le plus grand travail de sortie. Dans le cas où le Molybdène possède un travail de sortie supérieur à 4,9 eV, il est préférable d'utiliser une couche BSF à base de MoS<sub>2</sub> parce qu'elle atteint une meilleure efficacité par rapport à un BSF à base de MoO<sub>3</sub>. En effet, nous avons obtenu un rendement de 20,47% en utilisant une couche de MoS<sub>2</sub> ayant les paramètres optimaux du tableau III.11. Lorsque le travail de sortie du Molybdène est égal à 5 eV.

### Références :

- [1] P.RANADE, *et al*, « Work function engineering of molybdenum gate electrodes by nitrogen implantation », *Electrochemical and solid-state, Letters*, 4(11) G85-G87, 2001.
- [2] W. HENNI, « Etude et optimisation par simulation des cellules solaires CZTS », *Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem*, juin 2020.
- [3] A. HADDOUT, *et al*, « Effects of back contact on CZTS solar cell-a numerical simulation approach », *Lecture Notes in Electrical Engineering*, vol 624. Springer, Cham, 2020.
- [4] S. BHATIA, A. KHANNA, « Structural and optical properties of molybdenum trioxide thin films », *AIP Conference Proceedings* 1665,080057, 2015.

## **Conclusion générale :**

Dans ce travail, nous avons utilisé la simulation numérique pour l'étude des caractéristiques  $I(V)$  d'une cellule solaire à base du matériau quaternaire  $Cu_2ZnSnS_4$  dans le but d'étudier l'effet des couches BSF, ainsi que l'effet du contact métallique à base de molybdène sur l'efficacité de la cellule ayant la structure suivante :  $n-ZnO/n-CdS/p-CZTS/BSF/Mo$ . Dans la première partie de ce travail, la cellule solaire que nous avons choisi d'étudier contient une couche de  $MoS_2$  comme couche BSF et dans la deuxième partie, la couche BSF est à base de  $MoO_3$ .

Nous avons rédigé ce mémoire sur trois chapitres. Le premier chapitre est théorique, dans lequel nous avons parlé de l'énergie solaire en général, le deuxième chapitre est également théorique, il contient des points importants sur les cellules à base de CZTS. Ces deux chapitres facilitent la compréhension du travail effectué dans le troisième chapitre.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté un aperçu sur le rayonnement solaire après avoir traversé la couche d'atmosphère et sa puissance afin de définir les conditions standards de test nécessaires pour évaluer la performance des cellules solaires.

Ensuite, nous avons expliqué le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque par une description du principe de fonctionnement d'une hétérojonction. Par la suite nous avons présenté les circuits électriques équivalents à une cellule PV pour définir la caractéristique courant-tension  $I(V)$ . Enfin nous avons terminé ce chapitre par la présentation des différentes filières PV existantes.

Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes concentrés sur la présentation des cellules solaires qui contiennent une couche absorbante à base du matériau CZTS. Nous avons commencé par présenter les propriétés du matériau CZTS. Nous avons expliqué en détail le rôle de chaque couche constituant les cellules CZTS, puis nous avons cité les différentes techniques d'élaboration de ces couches. Nous avons présenté par la suite les propriétés physiques du molybdène qui constitue le contact métallique de la cellule étudiée et ses techniques de dépôt. Ensuite, nous avons expliqué comment la couche  $MoS_2$  est formée à l'interface  $Mo/CZTS$ . Enfin, nous avons terminé ce chapitre par la présentation du simulateur SCAPS-1D.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'influence des différents paramètres des deux couches BSF (La couche  $MoS_2$  et la couche  $MoO_3$ ), tel que la densité de dopage, l'énergie de gap et l'épaisseur, sur les paramètres PV de la cellule étudiée. Nous avons examiné l'influence du travail de sortie du contact métallique arrière sur la performance de la cellule CZTS étudiée afin d'optimiser son rendement.

Nous avons fait la simulation des cellules par l'utilisation de logiciel SCAPS-1D, qui modélise le fonctionnement de chaque cellule dans les conditions de test standards.

Nous avons conclu que les couches BSF de type p améliorent le rendement des cellules, parce qu'elles contribuent à créer un champ électrique au niveau de l'interface  $Mo/BSF$  et à l'interface

BSF/CZTS, et cela permet de séparer les charges pour qu'elles soient collectées avant qu'elles ne se recombinent.

L'augmentation de la densité d'accepteurs de la couche BSF contribue à l'augmentation des champs électriques au niveau des jonctions Mo/BSF/CZTS. Nous avons obtenu la meilleure performance de la cellule pour une densité de dopage de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , grâce au fort champ électrique induit et malgré l'augmentation du taux de recombinaison. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation des épaisseurs des deux couches BSF améliore le rendement de la cellule, qui atteint son maximum à partir de  $0,05 \mu\text{m}$  d'épaisseur, toutes les valeurs supérieures à cette valeur nous donnent le même rendement quantique externe. Concernant les largeurs de gap, on remarque que la cellule atteint un meilleur rendement pour une petite largeur de gap de la couche  $\text{MoS}_2$ , par contre, pour la couche de  $\text{MoO}_3$ , la cellule qui contient cette couche possède un meilleur rendement lorsque le gap de cette couche est plus large. Après la comparaison entre ces deux couches BSF, nous avons trouvé que la couche de  $\text{MoO}_3$  avec un large gap atteint une plus grande efficacité.

Par l'étude de l'influence du contact arrière à base de Molybdène sur la performance de la cellule en faisant varier son travail de sortie de 4,6 eV à 5eV, nous remarquons que l'augmentation du travail de sortie de ce contact métallique influe positivement sur le rendement de la cellule. Nous avons également constaté que lorsqu'on utilise une cellule CZTS avec un contact arrière en molybdène qui possède un travail de sortie supérieur à 4,9 eV, il faut utiliser une couche BSF à base de  $\text{MoS}_2$ , car elle est meilleure que la couche  $\text{MoO}_3$ . Ceci est valable lorsque les deux couches sont caractérisées par les paramètres optimaux obtenus dans ce travail.

Pour obtenir des cellules solaires encore plus performantes, il faudrait utiliser des contacts métalliques arrière qui possèdent un travail de sortie plus grand que celui du molybdène.

Afin de compléter ce travail, il serait intéressant d'effectuer une optimisation des cellules étudiées avec un travail de sortie du Molybdène égal à 5 eV, car nous avons obtenu dans ce cas un rendement record de 21,17% en utilisant du  $\text{MoO}_3$  avec un gap de 3 eV.

# Etude de l'influence du contact arrière à base de Molybdène dans les cellules solaires à couches minces CZTS.

Présenté par ; BENAIED Djouhaina

## RESUME :

Dans ce mémoire, nous avons optimisé numériquement, en utilisant le simulateur SCAPS-1D, la performance des cellules solaires à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) en nous intéressant à l'effet du contact arrière à base de Molybdène sur les performances de ces cellules.

Nous avons commencé par étudier l'influence des différents paramètres des deux couches BSF à base de Molybdène ( $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoO}_3$ ), tel que la densité de dopage, l'énergie de gap et l'épaisseur, sur les paramètres photovoltaïques de la cellule étudiée. Nous avons ensuite examiné l'influence du travail de sortie du contact métallique arrière sur la performance de la cellule CZTS étudiée afin d'optimiser son rendement de conversion.

Nous avons conclu que les couches BSF de type p améliorent le rendement des cellules, parce qu'elles contribuent à créer un champ électrique au niveau des interfaces Mo/BSF et BSF/CZTS, ce qui permet une meilleure séparation des charges et ainsi une meilleure collecte. Après optimisation du contact arrière des cellules étudiées, nous avons pu atteindre un rendement de conversion de 20,47%.

**Mots-clés :** Cellule solaire, CZTS, contact arrière, Molybdène, simulation, SCAPS-1D.

## ABSTRACT:

In this work, we have numerically optimized, using the SCAPS-1D simulator, the performance of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based solar cells (CZTS) by investigating the effect of Molybdenum-based back contact on the performance of these cells.

We started by studying the influence of the different parameters of the two Molybdenum-based BSF layers ( $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoO}_3$ ), such as the doping density, the gap energy and the thickness, on the photovoltaic parameters of the studied cells. We then examined the influence of the work function of the rear metal contact on the performance of the CZTS cell in order to optimize its conversion efficiency.

We concluded that p-type BSF layers improve the efficiency of the cell, because they create an electric field at the Mo / BSF and BSF / CZTS interfaces, allowing better charge separation and thus better collection. After optimizing the back contact of the studied cells, we were able to achieve a conversion efficiency of 20,47%.

**Keywords:** Solar cell, CZTS, back contact, Molybdenum, simulation, SCAPS-1D.

## ملخص:

في هذا العمل قمنا بتحسين أداء الخلايا الشمسية CZTS بطريقة رقمية باستخدام المحاكى SCAPS-1D و ذلك من خلال دراسة تأثير الطبقة الخلفية المكونة من معدن المولبدن على مردود هذه الخلايا.

بدأنا بدراسة تأثير الخصائص المختلفة للطبقتين BSF القائمتين على المولبدن ( $\text{MoO}_3$  و  $\text{MoS}_2$ )، مثل كثافة الشوائب طاقة الفجوة والسمك على الخصائص الكهروضوئية للخلية المدروسة. ثم قمنا بفحص مدى تأثير عمل خروج القاعدة الخلفية على مردود الخلية الشمسية لكي نتمكن من تحسينه.

لقد استنتجنا أن الطبقة BSF من النوع "p" ترفع من كفاءة الخلية، و هذا من خلال خلق حقل كهربائي بينها و بين الطبقة المعدنية و كذلك بينها و بين الطبقة الماصة، مما يسمح بتسهيل عملية نزع الشحن و بالتالي نتمكن من تجميعهم بشكل أسهل. بعد الانتهاء من دراسة خصائص هذه الطبقة تحصلنا على مردود يساوي 20, 47%.

**الكلمات المفتاحية :** خلية شمسية، قاعدة خلفية، المولبدن، محاكاة، SCAPS-1D.