

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat LMD en Physique

Filière : Physique

Spécialité : Energies Renouvelables et Sciences des Matériaux

Présentée par

HENNI Wafaâ

Sujet :

Etude de nouveaux matériaux et structures pour application photovoltaïque

Soutenu le : 08 / 05 /2024

Devant le jury composé de :

Membres	Grade	Domiciliation	Qualité
BOUKORTT Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem	Président
HAMDACHE Fatima	Professeure	USTO-MB	Examineur
ABBES Charef	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
RAHAL Wassila Leila	Professeure	Université de Mostaganem	Directrice de thèse

Année Universitaire 2023-2024

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents

Remerciements

Je remercie tout d'abord « **ALLAH** » de m'avoir donné le courage d'entamer et de finir cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement ma directrice de thèse, **Pr Wassila Leila RAHAL**, qui fut mon encadrante de Master, juste avant de débiter ma thèse et par la suite mon encadrante de thèse et avec qui j'ai eu l'honneur et le plaisir de travailler sur de nombreux projets tout au long de ces années. Elle m'a accordé sa confiance et a toujours su me mettre en avant sur les projets que nous menions. Je vous remercie de m'avoir fait sortir de ma zone de confort, afin de tirer le meilleur de moi-même, tout en restant bienveillante. Merci pour votre disponibilité, votre bienveillance et votre précieuse guidance tout au long de ces années. Vous êtes bien plus qu'une encadrante, vous êtes un modèle pour moi. Je suis honorée d'avoir eu l'opportunité de travailler sous votre direction. Je me considère comme chanceuse, merci encore fois pour l'effort et le soutien que vous m'avez montré.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à **Pr Abdelkader BOUKORTT**, directeur du laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico-Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M) pour son attention de tout instant sur mes travaux, son comportement bienveillant, sa générosité intellectuelle, son engagement envers l'avancement de la recherche et ses corrections constructives. Je le remercie également d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie sincèrement les examinateurs, **Pr Fatima HAMDACHE** et **Dr Charef ABBES** d'avoir accepté d'évaluer ma thèse, de contribuer à son amélioration et d'être présents le jour de la soutenance. Merci infiniment pour votre expertise et vos précieux commentaires.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à **Pr Djaaffar RACHED** pour sa précieuse contribution. Ses conseils éclairés, son expertise et ses corrections détaillées qui ont largement enrichi mon travail de recherche.

Je tiens à remercier l'ancien et le nouveau chef du département de physique **Mr Charef ABBES**, et **Mr Tekkouk ADDA BENATIA** pour leur disponibilité, leur écoute et leur attitude digne de responsables.

Mes sincères remerciements vont à mes chères sœurs **Manel**, **Ibtissam** et **Safâa** et mes chers frères **Mohamed Yacine** et **Alaâ el dine**, *et mon fiancé (A)* pour leur amour et leur soutien inconditionnels.

Enfin, je tiens à remercier également Madame **Kenza BOUCHELAGHEM** ainsi, tous les membres du labo **ECP3M**, pour leur amitié et leur bonne humeur.

Résumé

Dans cette thèse, nous avons axé notre recherche sur l'étude de nouveaux matériaux et structures pour les applications photovoltaïques, en utilisant de logiciel SCAPS-1D. Notre objectif principal était d'identifier, d'étudier et de résoudre les facteurs critiques qui entravent l'amélioration des performances photovoltaïques des cellules solaires à couches minces à base de CXTS, notamment les propriétés de la couche tampon, la formation involontaire d'une couche intermédiaire de MoS₂ et l'alignement indésirable des bandes à l'interface émetteur/absorbeur. Nous avons d'abord examiné l'impact des paramètres de la couche tampon CdS sur les performances des cellules PV à base de CZTS. Après l'optimisation de cette couche, nous avons trouvé qu'une épaisseur de 15 nm, une concentration de dopage de $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une bande interdite de 3,2 eV améliorent considérablement l'efficacité des cellules CZTS. Par la suite, nous avons mené des recherches et une analyse approfondie sur la couche intermédiaire n-MoS₂, nous avons évalué son impact sur les cellules solaires CMTS, révélant ses effets néfastes sur les performances de ce type de cellule. Nous avons donc proposé l'utilisation du Cu₂O comme champ de surface arrière (BSF), ce qui a permis d'atteindre un rendement record de 21.78%. Dans le dernier volet, nous nous sommes intéressés à l'alignement des bandes à l'interface absorbeur/tampon des structures CBTS et avons remarqué que le diagramme de bandes à l'interface CBTS/CdS est un Cliff, conduisant à une augmentation des recombinaisons à l'interface. Pour résoudre ce problème, nous avons suggéré l'insertion d'une couche d'isolant (Al₂O₃) comme couche de passivation, qui a créé un spike like CBO bénéfique pour la collecte des charges. Cela a permis une amélioration significative du rendement des cellules solaires CBTS.

Mots-clés : Cellules photovoltaïques, CXTS (X=Zn, Mn, Ba), Al₂O₃, Cu₂O, SCAPS-1D

Abstract

In this thesis, our research was mainly focused on the study of new materials and structures for photovoltaic applications, using SCAPS-1D software. Our goal was to identify, investigate, and resolve the critical factors hindering the improvement of photovoltaic performance in thin-film CXTS solar cells. These included properties of the buffer layer, the unintentional formation of an intermediate MoS₂ layer, and undesirable band alignment at the emitter/absorber interface. We initially examined the impact of CdS buffer layer parameters on the performance of CZTS PV cells. After optimizing this layer, we found that a thickness of 15 nm, a doping concentration of $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and a bandgap of 3.2 eV significantly improved the efficiency of CZTS cells. Subsequently, we conducted in-depth research and analysis on the n-MoS₂ intermediate layer, evaluating its adverse effects on CMTS solar cells' performance. We proposed the use of Cu₂O as a back surface field (BSF), which led to achieving a record efficiency of 21.78%. In the final section, we explored band alignment at the absorber/buffer interface of CBTS structures and observed that the band diagram at the CBTS/CdS interface exhibited a Cliff, leading to increased recombination at the interface. To address this issue, we suggested the insertion of an insulating layer (Al₂O₃) as a passivation layer, which created a beneficial spike-like CBO for charge collection. This significantly improved the efficiency of CBTS solar cells.

Keywords : photovoltaic cells, CXTS (X=Zn, Mn, Ba), Al₂O₃, Cu₂O, SCAPS-1D

ملخص

في هذه الأطروحة، ركز بحثنا بشكل أساسي على دراسة المواد والهياكل الجديدة للتطبيقات الكهروضوئية، باستخدام برنامج SCAPS-1D. كان هدفنا هو تحديد العوامل الحاسمة التي تعيق تحسين الأداء الكهروضوئي في الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة CXTS والتحقيق فيها وحلها. وشملت هذه خصائص الطبقة العازلة، والتكوين غير المقصود لطبقة MoS_2 المتوسطة، ومحاذاة النطاق غير المرغوب فيها عند واجهة الباعث/المتصل. درسنا في البداية تأثير معلمات الطبقة العازلة CdS على أداء الخلايا الكهروضوئية CZTS. بعد تحسين هذه الطبقة، وجدنا أن سمكها قدره 15 نانومتر، وتركيز منشط قدره 5.10^{18} سم⁻³، وفجوة نطاق قدرها 3.2 فولت، أدى إلى تحسين كفاءة خلايا CZTS بشكل ملحوظ. وبعد ذلك، أجرينا بحثاً وتحليلاً متعمقين على الطبقة المتوسطة n-MoS₂، وتقييم آثارها الضارة على أداء الخلايا الشمسية CMTS. اقترحنا استخدام Cu₂O كحقل سطح خلفي (BSF)، مما أدى إلى تحقيق كفاءة قياسية قدرها 21.78٪. في القسم الأخير، استكشفنا محاذاة النطاق في واجهة الامتصاص/المخزن المؤقت لهياكل CBTS ولاحظنا أن مخطط النطاق في واجهة CBTS/CdS أظهر جرفاً، مما أدى إلى زيادة إعادة التركيب في الواجهة. لمعالجة هذه المشكلة، اقترحنا إدخال طبقة عازلة (Al₂O₃) كطبقة تخميل، مما أدى إلى إنشاء CBO مفيد يشبه السنبلة لجمع الشحنات. أدى هذا إلى تحسين كفاءة الخلايا الشمسية CBTS بشكل كبير.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الكهروضوئية، (X=Zn, Mn, Ba)، CXTS، Al₂O₃، Cu₂O، SCAPS-1D

Liste des symboles et acronymes

Abréviations	Expression Complète
Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium
AM	Air Mass.
BSF	Champ de surface arrière (Back Surface Field en anglais)
c	Célérité de la lumière (c=3.10 ⁸ m/s).
Cu ₂ O	Oxyde de cuivre
E	Energie du photon (J).
E _g	Energie de gap (eV)
EQE	Efficacité Quantique Externe (%).
EQI	Efficacité Quantique Interne (%).
FF	Facteur de Forme (%)
h	Constante de Planck : h=6,62.10 ⁻³⁴ J.s.
J _{sc}	Densité de courant de court-circuit (mA/cm ²)
MoS ₂	Bisulfure de molybdène
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PV	Photovoltaïque
SCAPS-1D	Solar Cell Capacitance Simulator - One Dimension
SRH	Shockley-Read-Hall
STC	Standard Test Conditions
T	Température absolue de matériau (K)
TCO	Transparent Conductive Oxide
V _{oc}	La tension en circuit-ouvert (V)
ZCE	Zone de Charge d'Espace
λ	Longueur d'onde (m).
N	Fréquence (s ⁻¹)
PVD	Dépôt par vapeur physique (Physical Vapor Deposition en anglais)
CVD	Dépôt par vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition en anglais)
CBO	Conduction Band Offset
VBO	Valence Band Offset
δ _e	Section efficace de capture des électrons (cm ²)
ρ _{def}	Densité des défauts (cm ⁻³)
δ _h	Section efficace de capture des trous (cm ²)
J _{tot}	Densité de courant totale
N _{it}	Densité des défauts de l'interface (cm ⁻²)
v _{th}	Vitesse thermique des porteurs (cm/s)
Al	Aluminium
R _s	Résistance Série (Ω.cm ²)
R _{sh}	Résistance Shunt (Ω.cm ²)

Liste des figures

Figure I. 1: Les deux structures cristallines du CZTS [5].	2
Figure I. 2: Les caractéristiques des matériaux CXTS.	4
Figure I. 3: Les principaux problèmes abordés et traités dans cette thèse.	6
Figure II. 1: Représentation de différentes masses d'air AM ₁ , AM _{1.5} et AM ₂ , AM ₃ [31]	10
Figure II. 2: Circuit équivalent d'une cellule PV idéale	11
Figure II. 3: Circuit équivalent d'une cellule PV réelle.	12
Figure II. 4 : La courbe J(V) d'une cellule solaire sous illumination.	13
Figure II. 5 : Les trois générations des cellules PV.	15
Figure II. 6 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à couches minces.	16
Figure II. 7: Limite de Shockley Queisser en fonction du gap en considérant le rayonnement AM1.5G [37].	17
Figure II. 8: Les mécanismes de perte d'énergie selon Shockley et Queisser [116].	18
Figure II. 9: Evolution de l'efficacité des cellules solaires selon le NREL pour les différentes technologies [38].	19
Figure II. 10: Représentation des bandes d'énergie pour un matériau isolant, un matériau semi-conducteur, et un matériau conducteur [39].	20
Figure II. 11: Classification des semiconducteurs.	20
Figure II. 12 : Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	21
Figure II. 13: Schéma des trois rayons à l'interface.	23
Figure II. 14: Schéma montrant la différence entre la réflexion sur une surface lisse et une surface texturée [40].	24
Figure II. 15 : Structure de la jonction P-N	25
Figure II. 16: structure de la jonction PN : a) Evolution de la densité de charge b) Le champ électrique c) Le potentiel.	28
Figure II. 17: Diagramme schématique des bandes d'énergie référencées au niveau du vide (avant contact).	29
Figure II. 18 : Diagramme de bande d'énergie dans l'hétérojonction à l'équilibre (après l'alignement des niveaux de Fermi).	30
Figure II. 19: Diagramme de bandes d'énergie dans la jonction métal - semiconducteur (avant contact).	31
Figure II. 20: Diagramme de bandes d'énergie dans la jonction métal - semiconducteur à l'équilibre.	32
Figure II. 21 : Diagramme de bande d'énergie dans la jonction métal - semiconducteur (contact ohmique)	32
Figure II. 22: Diagramme de bandes d'énergie du transport des électrons à travers une barrière.	33
Figure II. 23 : Configuration de type Spike-like CBO	34
Figure II. 24: Configuration de type Cliff-like CBO.	34
Figure II. 25: Processus de recombinaison des paires électron-trou, (a) radiatif, (b) Auger, (c) SRH.	35
Figure II. 26: Panneau principal de démarrage de SCAPS-1D.	37
Figure II. 27: Fenêtre principale pour définir le dispositif à simuler.	38
Figure II. 28: La fenêtre de paramétrage des couches constituant la cellule.	39
Figure II. 29 : Le panneau des propriétés des défauts d'interface.	40

Figure III. 1 : La structure de la cellule CZTS étudiée.....	44
Figure III. 2 : Influence du dopage de l'émetteur sur les performances de la cellule solaire à base de CZTS.	46
Figure III. 3 : L'effet du dopage de l'émetteur sur le taux de recombinaison.	47
Figure III. 4 : L'effet du dopage de l'émetteur sur le champ électrique aux interfaces CZTS/CdS et CdS/ZnO.....	47
Figure III. 5 : L'effet de l'épaisseur de l'émetteur sur la performance de la cellule PV.	48
Figure III. 6 : L'effet de l'épaisseur de l'émetteur sur le taux de recombinaison (a) Pour une épaisseur de 180 nm, (b) Pour une épaisseur de 15 nm.	49
Figure III. 7 : La variation du rendement quantique externe pour deux valeurs de l'épaisseur du CdS.50	
Figure III. 8 : L'effet de la variation de l'énergie de gap de CdS sur les paramètres PV de la cellule à base de CZTS.	51
Figure III. 9 : L'influence de l'énergie de gap de CdS sur le taux de recombinaison.	52
Figure III. 10 : La variation de rendement quantique en fonction de l'énergie de gap de l'émetteur. .	52
Figure IV. 1 : Présentation de la structure générale de la cellule CMTS étudiée.....	56
Figure IV. 2: Diagramme de bandes d'énergie de la cellule solaire à hétérojonction Mo/n-MoS ₂ /CMTS/CdS/n-ZnO/AZO/Al.....	58
Figure IV. 3: : Effet de l'épaisseur de n-MoS ₂ sur les paramètres de sortie de la cellule.	59
Figure IV. 4: Effet de l'épaisseur du n-MoS ₂ sur le taux de recombinaison.....	59
Figure IV. 5: Effet de la densité de dopage du n-MoS ₂ sur les performances de la cellule.	60
Figure IV. 6: Influence de la concentration des donneurs dans la couche n-MoS ₂ sur le taux de recombinaison.	61
Figure IV. 7: Diagramme de bande d'énergie de la cellule solaire proposée avec Cu ₂ O comme couche BSF.....	62
Figure IV. 8: Effet de l'épaisseur de la couche Cu ₂ O sur les paramètres PV de la cellule.	63
Figure IV. 9: Effet de l'épaisseur du Cu ₂ O sur le taux de recombinaison.	63
Figure IV. 10: Effet de N _A du Cu ₂ O sur les paramètres PV de la cellule.	64
Figure IV. 11: Le rendement quantique externe de la cellule solaire CMTS en fonction de la longueur d'onde (avec et sans la couche BSF Cu ₂ O).	65
Figure V. 1 (a) Structure de la cellule PV à base de CBTS, (b) J(V) de la cellule CBTS [102].	69
Figure V. 2: Présentation de la structure de la cellule proposée.....	71
Figure V. 3 : Le champ électrique généré au niveau des interfaces : (a) MoS ₂ /CBTS, (b) CBTS/ Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ /CdS , CdS/ZnO et ZnO/AZO.....	73
Figure V. 4: Le diagramme de bande d'énergie de la cellule CBTS standard (sans la couche Al ₂ O ₃)	74
Figure V. 5: Le diagramme de bande d'énergie de la cellule CBTS proposée (avec la couche Al ₂ O ₃)	75
Figure V. 6 : Le rendement quantique externe vs. la longueur d'onde (avec et sans la couche Al ₂ O ₃)	76
Figure V. 7: Effet de l'épaisseur de la couche tunnel Al ₂ O ₃ sur les paramètres PV.	77
Figure V. 8: Effet de l'épaisseur de Al ₂ O ₃ sur le diagramme de bande d'énergie.	78
Figure V. 9: Effet de l'épaisseur de Al ₂ O ₃ sur la densité de courant tunnel.	78
Figure V. 10: Effet de l'épaisseur d'Al ₂ O ₃ sur la courbe J-V.....	79

Table des matières

I. Introduction générale.....	1
I.1. Etat de l'art.....	1
I.2. Objectifs de la thèse	4
I.3. Structure de la thèse	6
II. Physique des cellules solaires	8
II. 1. Introduction	8
II. 2. Notions de base sur le rayonnement solaire	8
II. 3. Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque	10
II.3.1 Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale	10
II. 3. 2 Circuit équivalent d'une cellule solaire réelle	11
II. 4. Les paramètres PV d'une cellule solaire	12
II. 4. 1 La tension en circuit ouvert (V_{OC}).....	13
II.4.2 La densité de courant de court-circuit (J_{SC}).....	13
II.4.3 Le facteur de forme (FF)	13
II.4.4 Le rendement énergétique (η).....	14
II. 5. Les générations de cellules solaires.....	14
II. 6. Structure de base d'une cellule photovoltaïque à couches minces	15
II.6.1 Le Substrat.....	16
II.6.2 Les contacts métalliques (arrière et avant)	16
II.6.3 L'absorbeur	16
II.6.4 Emetteur	16
II.6.5 Couche fenêtre.....	16
II. 7. Limite de Shockley Queisser.....	17
II. 8. Evaluation de l'efficacité des différents types de cellules solaires.....	18
II. 9. Le photovoltaïque.....	19
II.9.1 Rappel sur les semi-conducteurs	19
II.9.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :	21
II.9.3 Coefficient d'absorption.....	22
II.9.4 Efficacité quantique.....	22
II.9.5 Réflexion	23
II.9.6 Texturation	23
II. 10. La jonction Semiconducteur – Semiconducteur	24
II.10.1 La jonction P-N	24

II.10.2	Le modèle d'Anderson	28
II. 11.	La jonction Métal/semiconducteur	30
II.11.1	Contact Schottky	31
II.11.2	Contact Ohmique.....	32
II. 12.	Le transport de charge	33
II. 13.	Digramme de bandes à l'interface.....	33
II.13.1	Configuration de type Spike-like CBO	34
II.13.2	Configuration de type Cliff-like CBO.....	34
II. 14.	Phénomènes de Génération - Recombinaison	34
II. 15.	Description du modèle de simulation (SCAPS-1D).....	36
II. 16.	Conclusion.....	40
	Résultats et discussions.....	42
III.	Modélisation de la cellule solaire à base de Cuivre Zinc Etain Soufre CZTS	43
III.1	Introduction	43
III.2	Présentation de la cellule solaire étudiée.....	43
III.3	Optimisation de la couche tampon CdS	45
III.3.1	L'effet du dopage du CdS.....	45
III.3.2	L'effet de l'épaisseur du CdS	48
III.3.3	L'effet de l'énergie de gap du CdS.....	50
III.4	Conclusion.....	52
IV.	Modélisation de la cellule solaire à base de Cuivre Manganèse Etain Soufre CMTS	54
IV.1	Introduction	54
IV.2	Présentation de la cellule solaire étudiée.....	56
IV.3	Investigation de l'effet de la couche n-MoS ₂ sur les paramètres PV de la cellule :	57
IV.3.1	L'effet de l'épaisseur du n-MoS ₂	58
IV.3.2	L'effet de la variation de la densité de donneurs du n-MoS ₂	60
IV.4	Impact de l'ajout d'un champ de surface arrière (BSF) à base de Cu ₂ O sur la performance de la cellule	61
IV.4.1	L'effet de l'épaisseur de la couche Cu ₂ O.....	62
IV.4.2	L'effet de la densité de dopage N _A du p-Cu ₂ O.....	64
IV.5	Conclusion.....	66
V.	Modélisation de la cellule solaire à base de Cuivre Baryum Etain Soufre CBTS .	68
V. 1	Introduction	68
V. 2	Présentation de la cellule solaires étudiée	70
V. 3	Investigations sur l'effet de la couche Al ₂ O ₃	73
V.3.1	L'effet de l'insertion de la couche Al ₂ O ₃	73

V.3.2	Optimisation de l'épaisseur de la couche Al_2O_3	76
V. 4	Conclusion.....	80
VI.	Conclusion générale et perspectives	82
BIBLIOGRAPHIE	86

I. Introduction générale

I.1. Etat de l'art

La croissance grandissante de la population mondiale et de ses besoins sollicite une consommation importante d'énergie. Pour satisfaire ses besoins énergétiques, le monde dépend à plus de 80 % des énergies fossiles [1], qui en plus d'être limitées et épuisables, sont responsables de fortes émissions de gaz à effet de serre tel que le CO₂.

Actuellement, le défi scientifique et technologique le plus important consiste à passer d'une dépendance aux combustibles fossiles pour la production d'énergie à des sources d'énergie renouvelables et propres.

L'énergie solaire est considérée comme la solution la plus appropriée pour relever ce défi, car elle a la capacité de répondre aux besoins mondiaux en énergie à l'échelle du Téra watt [2]. Les cellules solaires sont un moyen efficace pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique utilisable de façon rentable et respectueuse de l'environnement.

L'exigence la plus importante pour la technologie des cellules solaire est la nécessité d'utiliser des matériaux abondants, non toxiques et disponibles à coût bas, tout en atteignant un rendement de conversion de l'énergie élevé.

Au cours des dernières années, la technologie des cellules solaires à couches minces a attiré l'attention de la communauté des chercheurs, principalement en raison des cellules solaires CIGS et CdTe qui présentent une efficacité supérieure à 20 % [3]. Cependant, les principales limites du développement des cellules solaires à couches minces basées sur ces matériaux en tant qu'absorbeurs sont la rareté des éléments constitutifs (In, Te et Ga) et la toxicité du Cd.

Afin de produire des cellules solaires à faible coût et respectueuses de l'environnement, la recherche et le développement des cellules solaires composées des matériaux abondants sans utiliser des éléments coûteux et rares est extrêmement important, le semiconducteur quaternaire Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) est un candidat intéressant pour être utilisé comme couche absorbante car il ne contient aucun élément rare (Cu : 50 ppm, Zn : 75 ppm, Sn : 2.2 ppm, S : 260 ppm) ou toxique [4].

Le CZTS peut exister dans deux structures cristallines typiques, connues sous le nom de kesterite et Stannite. Les deux structures sont tétragonales et la seule différence entre elles est la position (l'arrangement) de leurs atomes Cu et Zn [5], comme montré dans la Figure I.1. Il a été signalé que la structure kesterite CZTS est plus stable que celle de Stannite [6].

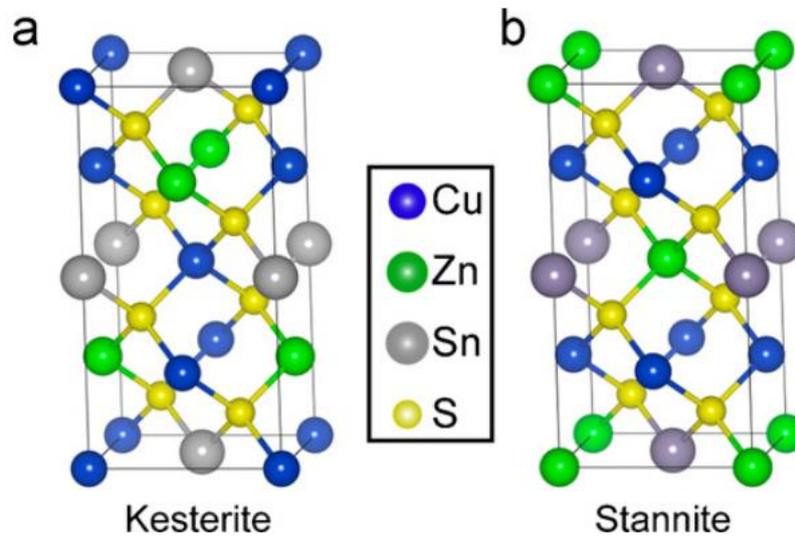


Figure I. 1: Les deux structures cristallines du CZTS [5].

Le kesterite CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) a le potentiel de remplacer toutes les technologies de couches minces existantes et commercialisées [7]. Le développement de la technologie photovoltaïque CZTS est toujours en cours en raison de ses propriétés intéressantes telles qu'une bande interdite accordable (1.4-1.5 eV) et un coefficient d'absorption élevé [8][9][10][11][12].

Le CZTS a été envisagé pour la première fois dans le cadre des applications photovoltaïques en 1988 [13]. Katagiri et al. (1996) ont rapporté le succès de la fabrication de la première cellule solaire à couche mince à base de CZTS de la structure Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG avec une tension de circuit ouvert (V_{OC}) de 400 mV, une densité de courant de court-circuit (J_{SC}) de 6,0 mA/cm², un facteur de forme (FF) de 0,277 et un rendement de conversion (η) de 0,66 % [4].

Malheureusement, les meilleures cellules solaires CZTS produites à ce jour ont un rendement maximal d'environ 11% pour le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et 13 % pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ (CZTSSe) [14] [15][16], ce qui est très loin de la prédiction théorique. En effet, selon la limite de Shockley-Queisser, une efficacité de conversion optimale de 30 % est possible pour les cellules à base de CZTS [17]. L'un des principaux problèmes limitant le rendement de ce genre

de cellules est le fort taux de recombinaisons de type Shockley-Read-Hall (SRH) au niveau des interfaces et dans les différentes couches du dispositif, particulièrement dans la couche absorbante [18] [19], ce qui donne lieu à un grand déficit de la tension en circuit ouvert (V_{OC}), défini comme $E_g/q - V_{OC}$ où E_g est le gap de l'absorbeur CZTS et q la charge élémentaire.

La formation de défauts antisites a été signalé comme étant responsable de la limitation de rendement des cellules CZTS. Les défauts dans le CZTS existe sous forme de lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , ...), d'antisites (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , ...), d'interstitiels (Cu_i , Zn_i et Sn_i), ou de défauts complexes ($Cu_{Zn} + Zn_{Cu}$, ...) [20] [6]. Les défauts intrinsèques de niveau profond tels que les antisites Sn_{Zn} , Cu_{Sn} et Zn_{Sn} ont été signalés dans plusieurs travaux comme des centres de recombinaison [19] [21][22]. Les lacunes V_{Zn} , V_{Sn} , et V_S forment des états intermédiaires ou/et des niveaux profonds dans le matériau CZTS [23][24].

La conductivité de type p du CZTS provient de la présence des défauts antisites Cu_{Zn} et des lacunes V_{Cu} , qui engendrent une forte concentration de trous. Cependant, certains défauts (V_{Cu} , Cu_{Zn} , et $Cu_{Zn} + Zn_{Cu}$) sont favorables à l'amélioration du rendement des cellules PV à base de CZTS, mais d'autres défauts (V_{Zn} , V_{Sn} , et V_S) sont défavorables [6].

Dans les cellules PV à base de CZTS, le fait que les rayons ioniques du Cu^{1+} (0.91 Å), Zn^{2+} (0.88 Å) et Sn^{4+} (0.83 Å) soient similaires, cela conduit à la formation de défauts antisites profonds (Cu_{Sn} , Sn_{Zn} , Zn_{Sn} ...etc), qui engendrent un fort taux recombinaisons non radiatives. Il a été proposé que le remplacement du Zn par des éléments de transition voisins (tels que le Ni, Co, Fe, Mn, Cr) ou des éléments du groupe IIA (Ba, Mg, Ca, Sr, Be) ou des éléments du groupe IIB (Cd, Hg) puisse éliminer ces défauts [25] [26] [27] et donc pourrait fournir une voie pour modifier les défauts et les états des queues de bande dans l'absorbeur [28] et éventuellement améliorer la tension en circuit ouvert de la cellule.

Les alliages CXTS Cu_2XSnS_4 (X= Mn, Fe, Co, Ba, Mg, ...etc.) présentent une conductivité intrinsèque de type p, une bande interdite variant de 1 à 2.1 eV et un coefficient d'absorption $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ [29][30]. De plus, l'abondance de leurs constituants est un avantage pour réduire le coût des cellules solaires.

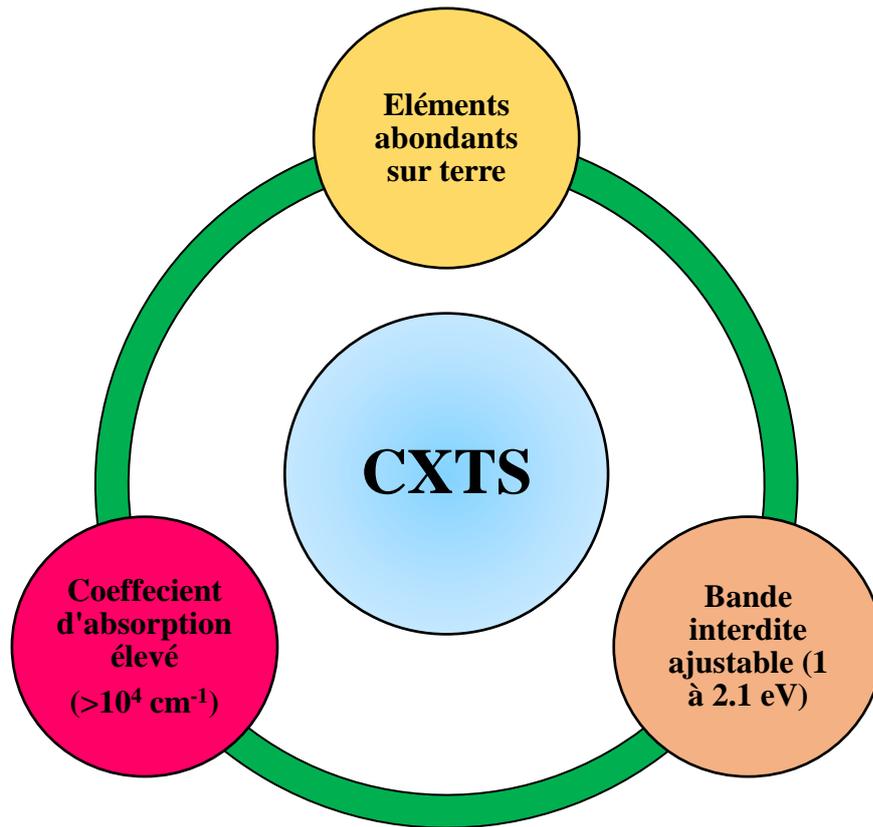


Figure I. 2: Les caractéristiques des matériaux CXTS.

La recherche est toujours en cours à travers différentes approches (théoriques et expérimentales) pour développer et comprendre le comportement de ces nouveaux matériaux. Les chercheurs explorent l'utilisation des CXTS comme absorbeurs dans les cellules solaires, et visent à améliorer leur rendement énergétique tout en réduisant les coûts de production, mais la recherche est encore à un stade préliminaire de développement, et beaucoup de choses restent à faire.

I.2. Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence les problèmes qui empêchent l'amélioration de l'efficacité des cellules photovoltaïques à couches minces à base de CXTS (X=Zn, Mn, Ba). Un programme de travail a été mis en place afin de proposer des solutions à certains de ces problèmes. Les principaux mécanismes qui affectent le rendement de conversion des cellules solaires peuvent être résumés comme suit :

- i. La lumière bleue avec $E > 2.4$ eV est fortement absorbée dans le CdS et ne contribue donc pas au photo-courant. Cela explique notre choix d'étudier l'effet de la couche tampon CdS sur les performances de la cellule PV à base de CZTS.
- ii. Le fait que les rayons ioniques du Cu^{1+} et Zn^{2+} soient similaires, cela conduit à la formation de défauts antisites indésirables (Zn_{Cu} , ...) provoquant des recombinaisons non radiatives. Cela explique notre choix de substituer le Zn^{2+} par un cation de groupe IIA de plus grande taille ionique tel que le Ba^{2+} [30] ainsi que par un élément de transition voisin Mn^{2+} et donc de modéliser de nouvelles cellules à base des matériaux CXTS où $X = \text{Ba}, \text{Mn}$.
- iii. La formation de la couche MoS_2 d'une manière incontrôlable lors du processus de sulfuration, en combinant le molybdène (contact arrière) et le soufre (Absorbeur), a un impact négatif sur la performance des cellules solaires. Nous avons donc étudié l'effet de cette couche sur les performances des cellules solaires et nous avons proposé l'insertion d'une couche d'oxyde de cuivre (Cu_2O) afin d'inhiber la formation de la couche MoS_2 et d'agir comme un champ de surface arrière (BSF).
- iv. L'alignement de bandes indésirable en raison du choix des hétérojonctions, en particulier au niveau de l'interface absorbeur/émetteur, contribue à des recombinaisons interfaciales élevées et à de faibles performances des cellules PV. Cela explique notre choix d'insérer une couche de passivation Al_2O_3 dans une cellule à base de CBTS.

Donc, la portée de cette thèse comprend l'étude de nouveaux matériaux CXTS ($X = \text{Mn}, \text{Ba}$) et l'optimisation de cellules solaires à base de ces matériaux, ainsi que la proposition de nouvelles structures pour améliorer leurs performances. La figure I.2, résume les principaux problèmes rencontrés dans les cellules solaires à hétérojonctions, ainsi que les solutions que nous avons mises en œuvre afin de les résoudre.

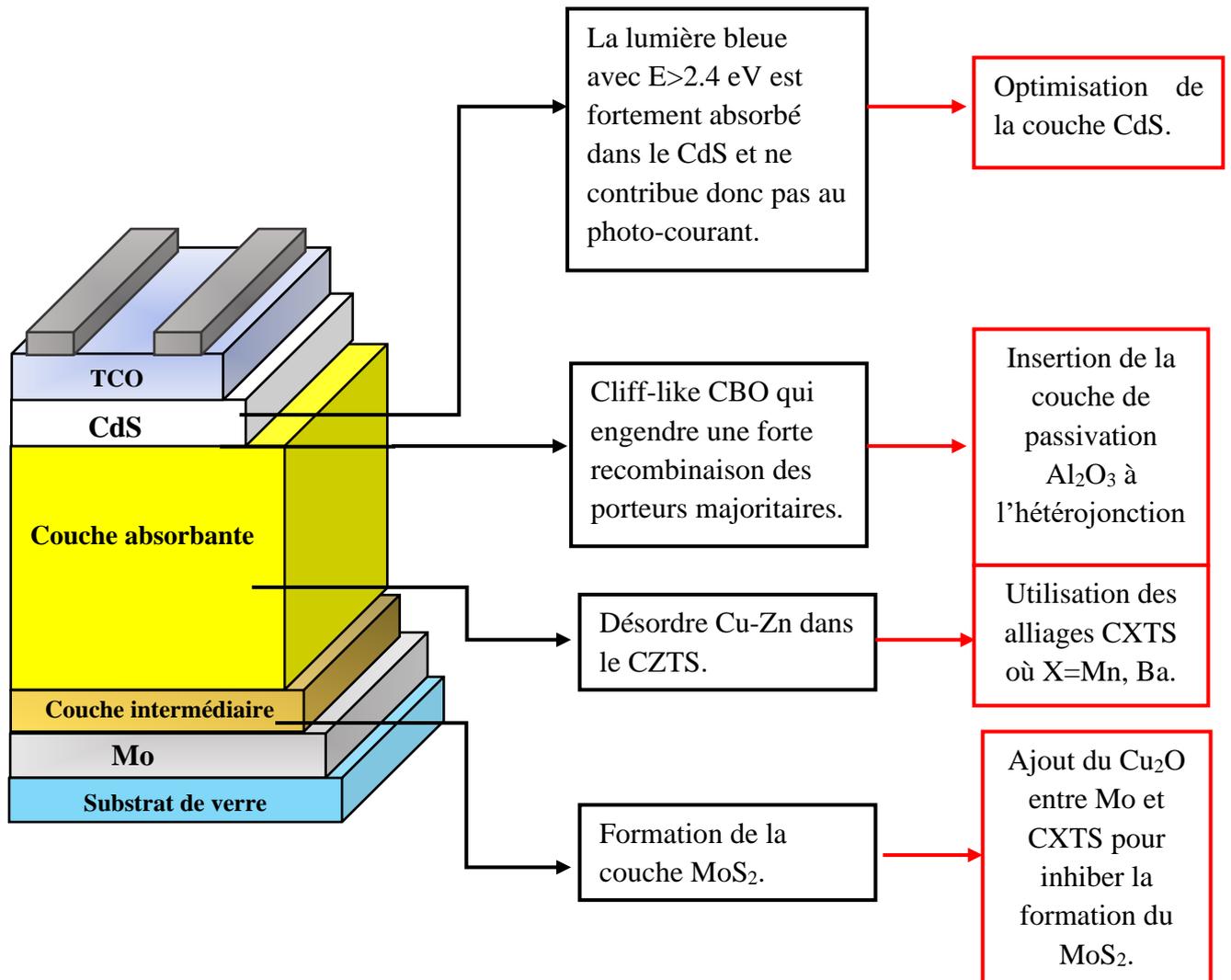


Figure I. 3: Les principaux problèmes abordés et traités dans cette thèse.

I.3. Structure de la thèse

Après une introduction générale à l'évolution des cellules solaires CZTS et leurs principales limites, présentée dans ce premier chapitre, nous établirons dans le chapitre 2 les principes fondamentaux de la physique des cellules solaires.

Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons aux cellules solaires CZTS que nous avons modélisée grâce au logiciel SCAPS-1D. Nous décrirons par la suite l'effet des différents paramètres physiques et géométriques de la couche tampon CdS sur l'efficacité de ce type de cellule.

Le chapitre 4 sera consacré à la modélisation des cellules solaires à base de CMTS. Nous nous intéresserons particulièrement à la couche MoS_2 qui est créée involontairement sur la face arrière de la cellule lors du processus de sulfuration, et qui pose problème car ses propriétés

structurales et électriques ne sont pas contrôlables. Nous essayerons donc d'éviter la création de cette couche par l'insertion d'un BSF à base de Cu_2O qui sera optimisé numériquement.

Le chapitre 5 présentera un concept innovant dans la modélisation des cellules solaires : l'effet tunnel. Nous analyserons le résultat de l'insertion de la couche nanométrique Al_2O_3 comme couche de passivation à l'interface émetteur/absorbeur, puis nous analyserons l'apport de cette couche isolante sur la performance des cellules PV à base de CBTS.

Une conclusion générale viendra clôturer cette thèse, en rassemblant tous les résultats obtenus et en proposant différents travaux supplémentaires à mener afin d'améliorer et de compléter le travail réalisé.

II. Physique des cellules solaires

II. 1. Introduction

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique très important sur lequel repose le fonctionnement des cellules solaires. Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter des notions de base sur le rayonnement solaire et le modèle électrique d'une photopile. Ensuite, nous expliquerons les définitions des paramètres photovoltaïques (V_{OC} , J_{SC} , FF et η), étant donné que ces paramètres sont très importants pour caractériser et évaluer les performances des cellules PV. Nous présenterons également l'évolution des matériaux utilisés dans les cellules solaires ainsi que l'évaluation de leurs performances (expérimentale et théorique).

Notre objectif est de comprendre les principes fondamentaux de la physique des cellules solaires afin d'acquérir une meilleure compréhension du fonctionnement de ces dispositifs, de l'absorption à l'extraction des porteurs de charge. Pour atteindre cet objectif, nous détaillerons l'ensemble des phénomènes physiques prenant place dans la cellule PV, notamment l'absorption, la génération, les recombinaisons, et le transport des porteurs de charge. Ensuite, nous présenterons les différents matériaux et les types des jonctions (jonction semiconducteur-semiconducteur et jonction métal/semiconducteur) utilisés massivement dans l'électronique. Nous fournirons ainsi une description générale et complète de la jonction PN y compris la Zone de Charge d'Espace (ZCE), le champ électrique (E), la distribution et le transport de charge. Puis, nous aborderons également les types de discontinuités qui se produisent à l'interface des bandes de conduction, notamment *Spike-like CBO* et *Cliff-like CBO*.

En fin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation du logiciel de simulation SCAPS-1D.

II. 2. Notions de base sur le rayonnement solaire

L'énergie solaire se propage dans le système solaire et dans l'univers essentiellement sous forme d'un rayonnement électromagnétique avec une célérité proche de 300 000 km/s. Les ondes lumineuses comprennent les radiations visibles, ultraviolettes et infrarouges.

La lumière peut être considéré sous forme d'ondes électromagnétiques ou sous forme de photons corpuscules possédant une énergie E liée à λ par la relation (II.1) :

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (II.1)$$

La puissance d'irradiance solaire incidente (P) est la puissance d'énergie solaire qui atteint la frontière externe de l'atmosphère faisant face au soleil. Lorsque le spectre solaire atteint l'atmosphère terrestre il aura subi la réflexion, la diffusion et l'absorption par les éléments de l'atmosphère, tel que l'ozone O_3 , la vapeur d'eau H_2O , le dioxygène O_2 et le dioxyde de carbone CO_2 .

Pour pouvoir évaluer l'efficacité des cellules solaires et quantifier les différents spectres solaires la notion d'Air-masse (AM) est utilisée. Sa valeur dépend de l'angle d'incidence (α) des rayons lumineux et est définie par :

$$AM = \frac{1}{\cos \alpha} \quad (II.2)$$

AM₀: Rayonnement reçu hors atmosphère lorsque le soleil est au zénith. $P \approx 1.36 \text{ KW/m}^2$

AM₁ : Rayonnement reçu au niveau de la mer lorsque le soleil est au zénith du lieu d'observation.

AM_{1.5G}: Lorsque le soleil est à $\alpha = 48.2^\circ$. $P \approx 1 \text{ KW/m}^2$.

AM₂: Lorsque le soleil est à $\alpha = 60.1^\circ$.

Pour le calcul du rendement des cellules solaires dans l'environnement terrestre, le spectre standard **AM_{1.5G}** est le plus approprié où G signifie global et comprend à la fois le rayonnement direct, réfléchi et diffus.

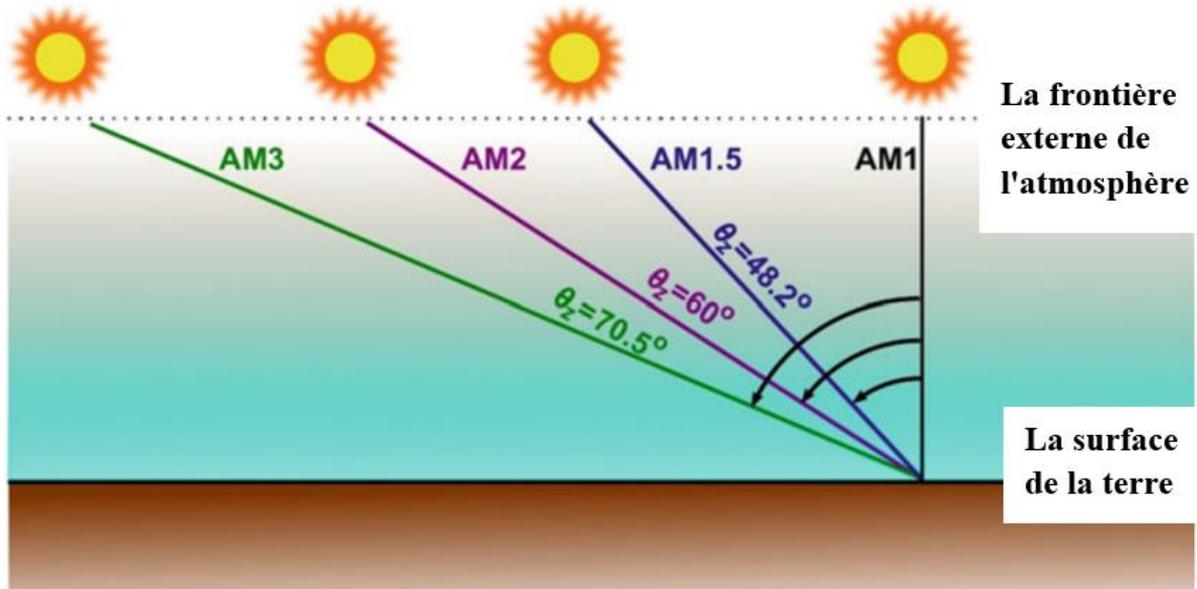


Figure II. 1: Représentation de différentes masses d'air AM_1 , $AM_{1.5}$ et AM_2, AM_3 [31]

II. 3. Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque

II.3.1 Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale

Le schéma équivalent à une cellule PV idéale est présenté sur la Figure II.2. À l'obscurité, une cellule PV se comporte comme une diode classique. Pour qu'elle commence à conduire, il faut que la tension appliquée aux bornes de la diode soit supérieure à sa tension de seuil V_s .

La caractéristique $I(V)$ dans l'obscurité passe donc par l'origine et la courbe obéit à l'équation de la diode suivante :

$$I_{obs} = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right) \right] \quad (II.3)$$

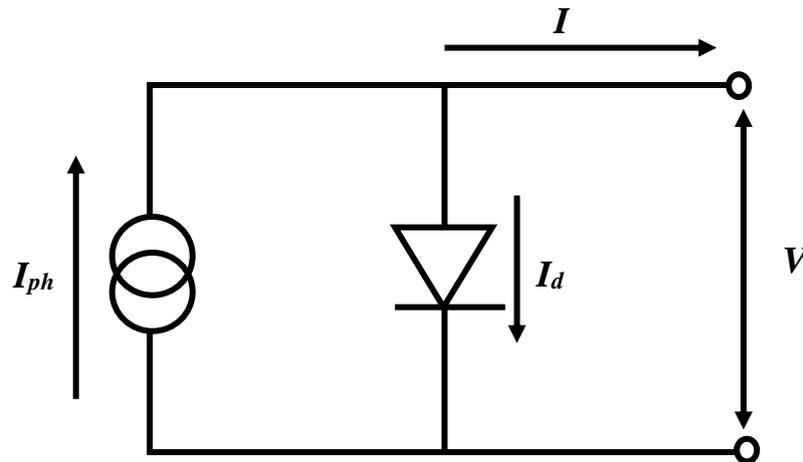


Figure II. 2: Circuit équivalent d'une cellule PV idéale

Lorsqu'une cellule PV est sous illumination, des paires électrons-trous se forment, ce qui produit un courant photo-généré I_{ph} . Sur le schéma équivalent, ce I_{ph} est modélisé par l'ajout d'un générateur de courant en parallèle de la diode formée par la jonction P-N [32][33].

La courbe courant-tension de la cellule photovoltaïque est décrite par l'équation suivante :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs} = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right) \right] \quad (II.4)$$

II. 3. 2 Circuit équivalent d'une cellule solaire réelle

Une cellule photovoltaïque ne peut jamais fonctionner parfaitement. Deux résistances sont ajoutées pour bien traduire le comportement d'une photopile, comme il est montré sur la Figure II.3.

La résistance série (R_s) : ce paramètre représente la résistance qui empêche le déplacement des porteurs, elle modélise les pertes ohmiques du matériau et traduit la résistance aux interfaces, notamment aux contacts avant et arrière.

La résistance parallèle (R_{sh}) : Appelée également résistance shunt, elle modélise les courants parasites qui traversent la cellule, et qui s'établit en parallèle de la diode et du générateur de courant. Elle traduit les phénomènes de court-circuit au travers de la cellule.

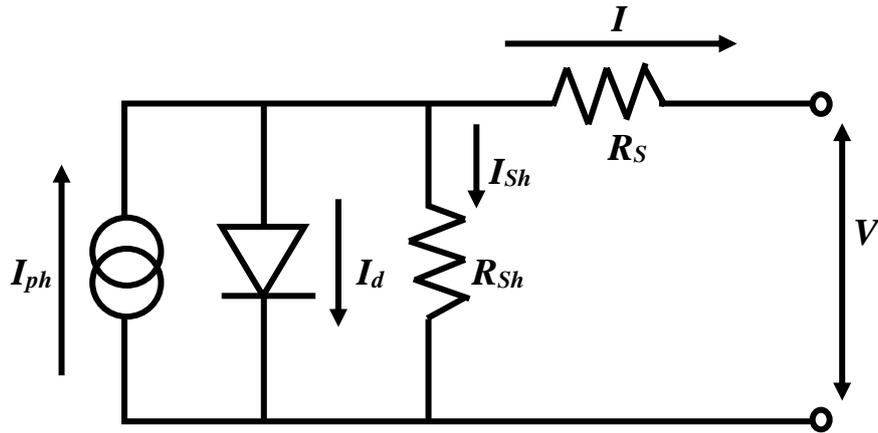


Figure II. 3: Circuit équivalent d'une cellule PV réelle.

L'équation de la caractéristique I-V prenant en compte R_s et R_{sh} s'écrit sous la forme suivante :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left[\exp \left(\frac{q(V + R_s \cdot I)}{nkT} - 1 \right) \right] - \frac{V + R_s \cdot I}{R_{sh}} \quad (II.5)$$

Avec :

I_{ph} : courant généré par l'éclairement.

n : le coefficient d'idéalité de la diode

I_s : courant de saturation de la diode.

R_s : Résistance sérié

R_{sh} : Résistance shunt

K : constante de Boltzmann ($k=5,625 \cdot 10^{-5}$ eV/K)

q : charge de l'électron

T : température de la cellule (K)

II. 4. Les paramètres PV d'une cellule solaire

La performance d'une cellule solaire est déterminée par la mesure de sa puissance électrique lorsqu'elle est sous illumination. La densité de courant J est mesurée en faisant varier la tension V aux bornes de la cellule solaire, donnant une courbe J - V (Figure II.4) :

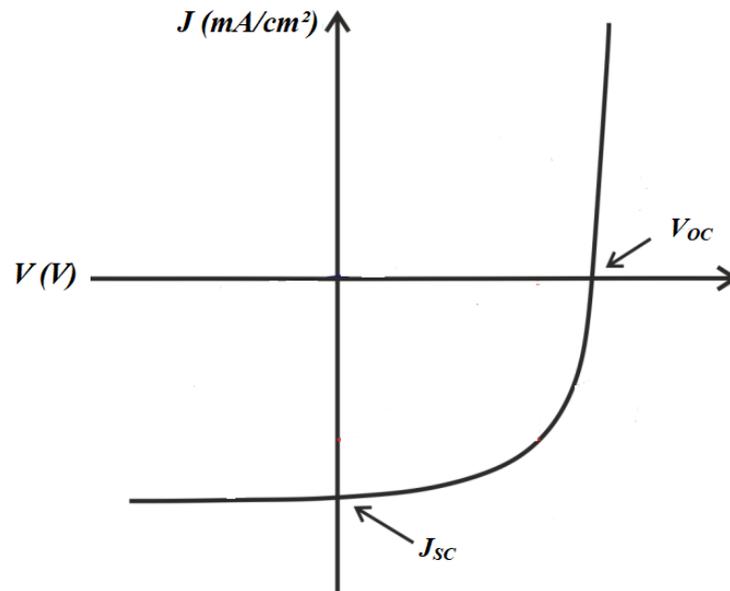


Figure II. 4 : La courbe $J(V)$ d'une cellule solaire sous illumination.

Le comportement courant-tension illustre certains paramètres qui peuvent être utilisés pour caractériser la performance de la cellules PV qui sont :

II. 4. 1 La tension en circuit ouvert (V_{oc})

C'est la tension maximale aux bornes de la cellule. Celle-ci se mesure lorsque le courant est nul ($I=0$).

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \times \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (II. 6)$$

II.4.2 La densité de courant de court-circuit (J_{sc})

C'est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension ($V=0$).

II.4.3 Le facteur de forme (FF)

C'est le rapport qui donne la qualité de la forme de la caractéristique I-V. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (II. 7)$$

Où J_{max} et V_{max} représente le couple courant-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale.

II.4.4 Le rendement énergétique (η)

C'est le ratio entre la puissance maximale (P_{\max}) et la puissance du rayonnement incident (P_{in}) que la cellule reçoit. Il est défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{FF \times J_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}}}{P_{\text{in}}} \quad (\text{II.8})$$

II.5. Les générations de cellules solaires

Comme montrée sur la Figure II.5, nous pouvons distinguer trois générations des cellules solaires :

Les cellules solaire de la première génération qui sont des cellules PV basées sur le silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin) comme absorbeur et dont l'épaisseur est supérieure à 180 μm [6].

- L'utilisation du silicium monocristallin offre un rendement élevé mais le processus de fabrication est couteux, ce qui rend les cellules à base de c-Si chères.
- L'utilisation de silicium polycristallin offre un rendement intéressant et un coût moins élevé mais cette technologie souffre d'une forte sensibilité à la température.

Les cellules solaires à couches minces sont utilisées comme la deuxième génération de la fabrication des cellules solaires. Cette technologie repose sur le dépôt des matériaux semiconducteurs en couches minces sur un substrat. Elle réduit la quantité du matériau utilisé et le processus de fabrication est plus rapide, plus facile et donc un coût pratiquement moins cher. Mais cette génération possède des inconvénients comme la rareté de l'indium (In) pour les cellules à base de CIGS et CIS et la toxicité de cadmium pour les cellules à base de CdTe.

Les cellules solaires de la troisième génération visent à obtenir des dispositifs à haut rendement, mais utilisent toujours des méthodes de dépôts des couches minces de deuxième génération. Cette technologie vise donc à réduire le coût et à augmenter l'efficacité, tout en respectant l'environnement [34].

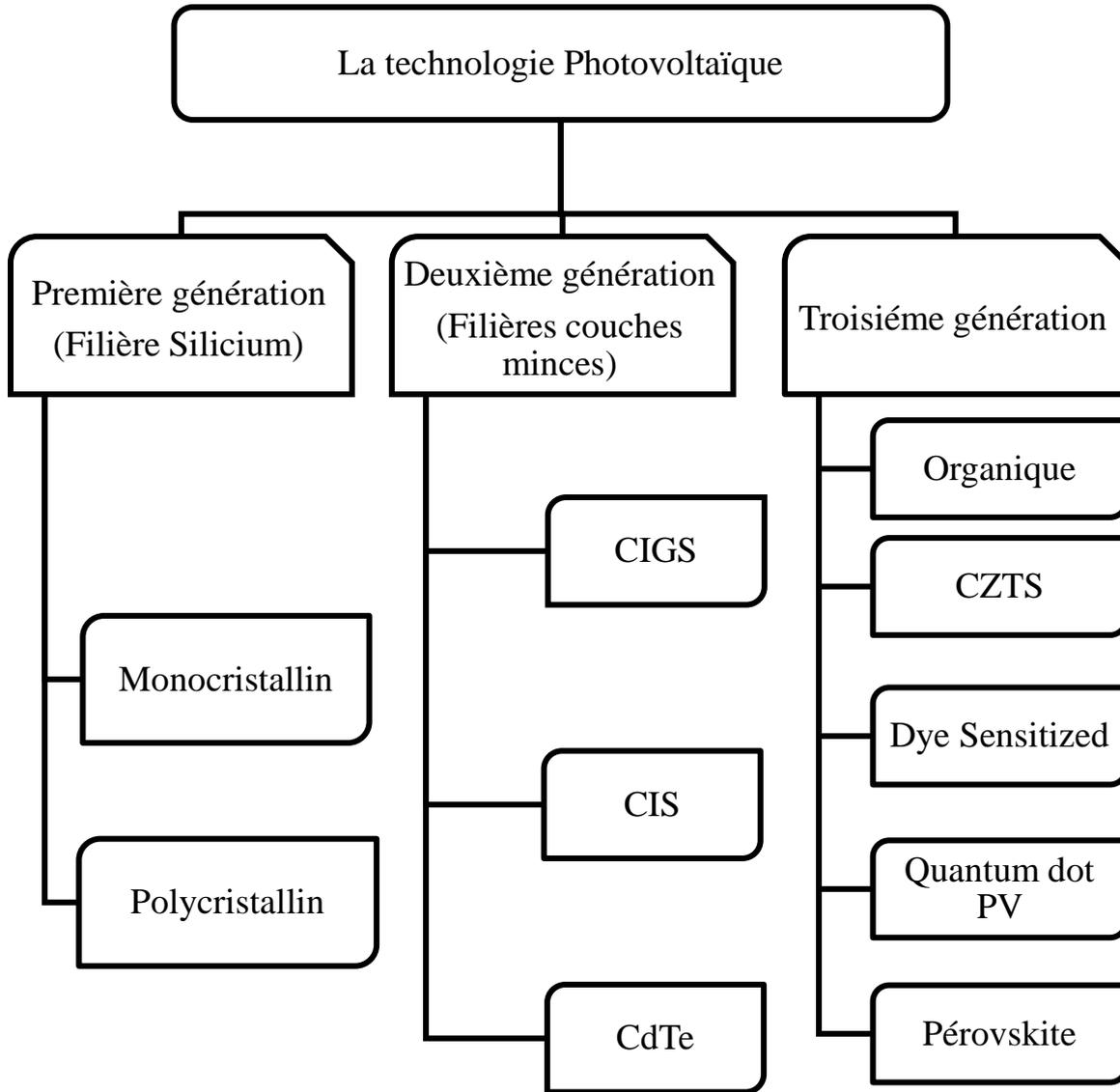


Figure II. 5 : Les trois générations des cellules PV.

II. 6. Structure de base d'une cellule photovoltaïque à couches minces

Une cellule photovoltaïque à couches minces est formée d'un empilement de plusieurs couches minces déposées successivement sur un substrat. L'épaisseur de ce type de cellule PV peut varier de quelques nanomètres à des dizaines de micromètres.

Les cellules PV en couches minces sont des candidats prometteurs pour les développements futurs et offrent une variété de choix en termes de conception et de fabrication de dispositifs. Une variété de substrats peut être utilisée pour le dépôt de différentes couches (Emetteur, absorbeur, fenêtre, etc.) en utilisant différentes techniques (PVD, CVD, plasma, etc.). Une telle polyvalence permet la personnalisation et l'ingénierie des couches afin d'améliorer les performances de dispositif [35]. Les composants de base d'une cellule PV sont représentés sur la Figure II.6.

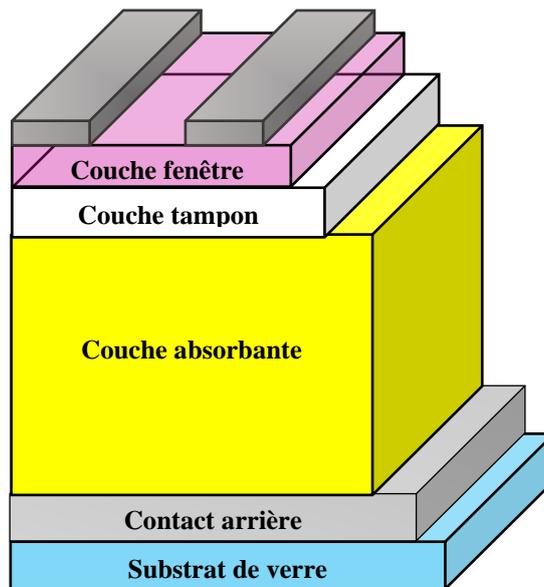


Figure II. 6 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à couches minces.

II.6.1 Le Substrat

Les substrats sont des supports mécaniques qui permettent de déposer les autres couches minces (généralement les substrats utilisés sont en verre).

II.6.2 Les contacts métalliques (arrière et avant)

Ils sont réalisés à base de métaux dont le rôle est de collecter les porteurs photogénérés dans la cellule solaire et de les acheminer vers la charge externe.

II.6.3 L'absorbeur

L'absorbeur est la partie de la cellule photovoltaïque où les photons sont capturés et convertis en paires électron-trou. Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption.

II.6.4 Emetteur

Appelé également la couche tampon, Cette couche est élaborée à partir d'un semiconducteur avec un type de conductivité inverse à celui de l'absorbeur. L'émetteur a pour rôle de former la jonction PN. Son gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur [36].

II.6.5 Couche fenêtrée

La couche fenêtrée est conçue pour faciliter la collecte des porteurs photogénérés et pour protéger la couche CdS (émetteur) pendant la fabrication.

II. 7. Limite de Shockley Queisser

La limite de Shockley – Queisser a été défini en 1961 par William Shockley et Hans Queisser à partir d'un calcul théorique sur l'efficacité des cellules solaires à base d'une simple jonction PN, en fonction de l'énergie de gap des absorbeurs (Figure II.7). Cette étude montre qu'un rendement maximal de 33.7 % peut être atteint pour une cellule ayant un absorbeur avec un gap de 1.34 eV.

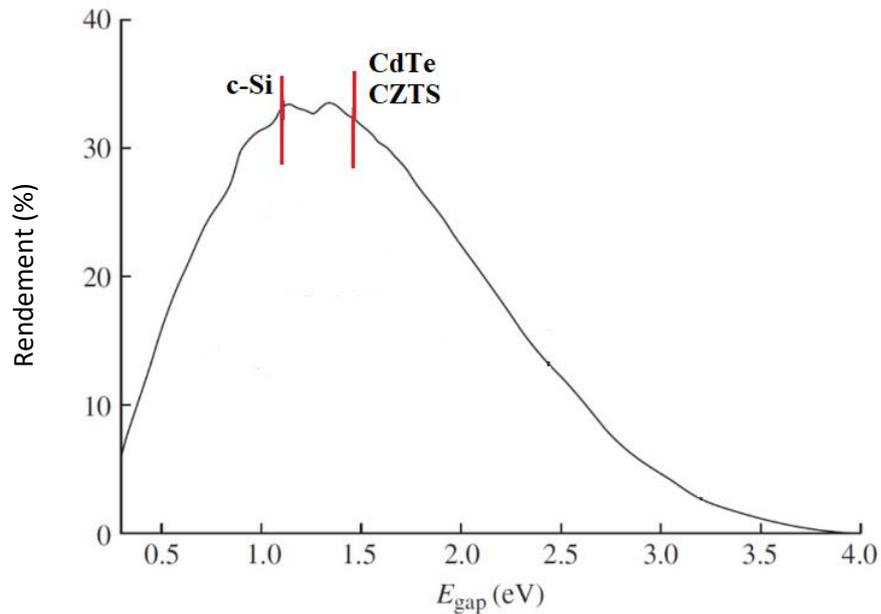


Figure II. 7: Limite de Shockley Queisser en fonction du gap en considérant le rayonnement AM1.5G [37].

En effet, cette limite détaille essentiellement les raisons physiques pour lesquelles l'efficacité d'une cellule PV est limitée (Figure II.8). Parmi les facteurs dominants de perte d'énergie :

- 1- L'absorption des photons d'énergie inférieure à l'énergie de gap du matériau est nulle (région en rouge).
- 2- La perte par thermalisation lorsque $E_{\text{ph}} > E_{\text{g}}$ (région en bleu).

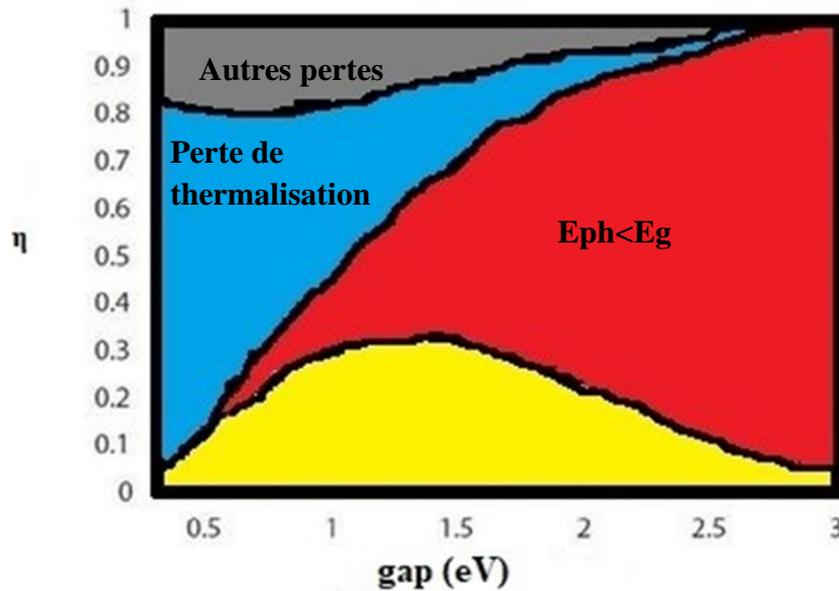


Figure II. 8: Les mécanismes de perte d'énergie selon Shockley et Queisser [116]

II. 8. Evaluation de l'efficacité des différents types de cellules solaires

Depuis 1976, le Laboratoire National des Energies Renouvelables (NREL), aux états-unis, publie et actualise l'évolution du rendement de conversion au fil des ans de divers technologies photovoltaïques telles que les cellules à multi-jonctions, les cellules GaAs à jonction simple, les cellules à base de silicium cristallin, les technologies à couches minces, et les cellules à base de matériaux émergents (cellules solaires à colorant, pérovskite et organique).

Les records mondiaux certifiés (28 sous catégories), et leur évolution durant les 50 dernières années, sont indiqués par des symboles caractéristiques comme montré sur la Figure II.9. Ce graphique est mis à jour et publié chaque année par le NREL et offre un aperçu de l'évolution de l'efficacité des cellules solaires permettant de suivre les progrès dans le domaine de l'énergie solaire au fil des ans.

Best Research-Cell Efficiencies

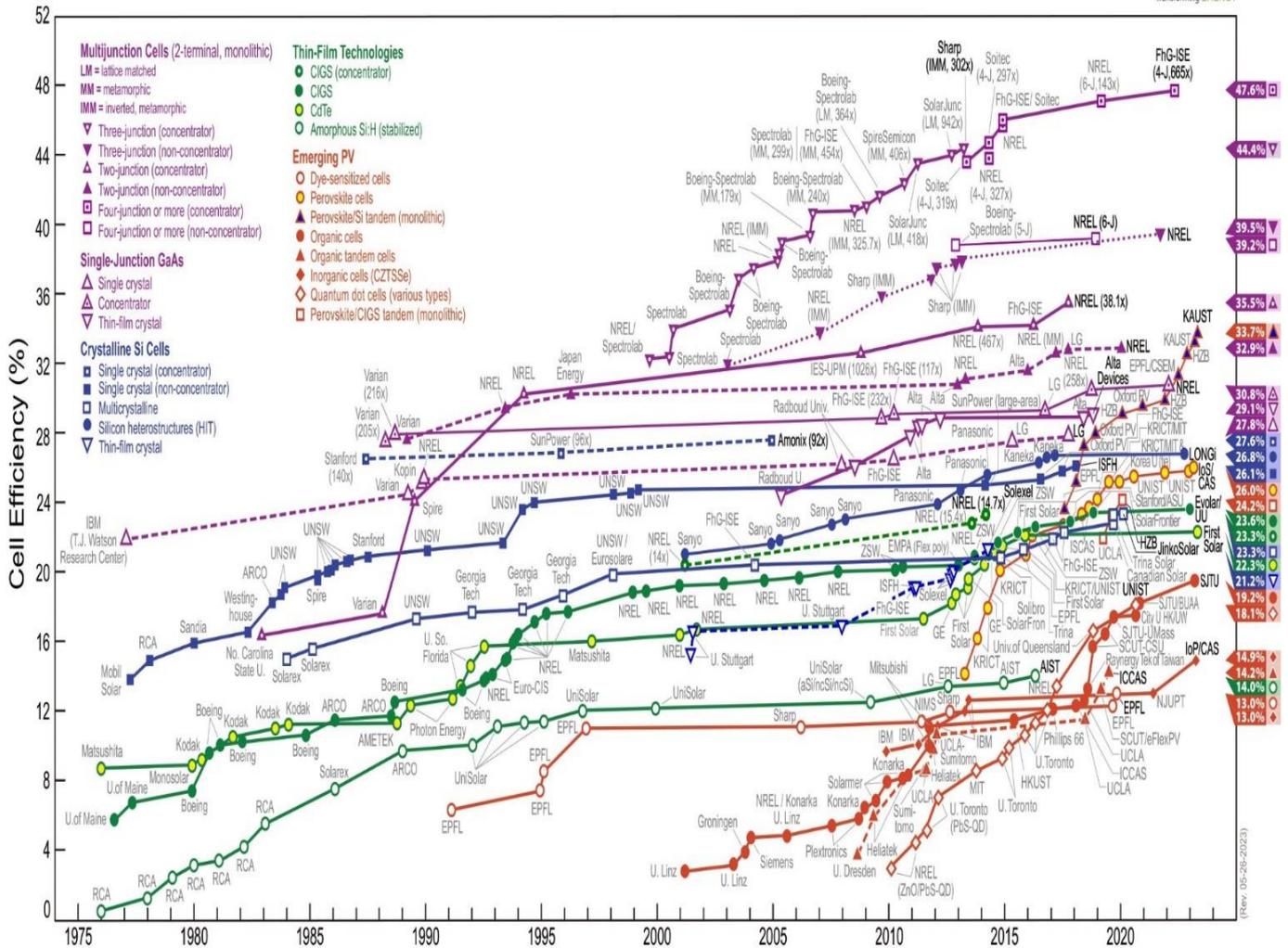


Figure II. 9: Evolution de l'efficacité des cellules solaires selon le NREL pour les différentes technologies [38].

II. 9. Le photovoltaïque

L'effet Photovoltaïque est la conversion directe du rayonnement solaire en énergie électrique. Le dispositif utilisé pour cette conversion est connu sous le nom de cellule solaire (photopile). Les cellules solaires sont élaborées à base de matériaux semi-conducteurs.

II.9.1 Rappel sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont leur conductivité électrique entre celle des conducteurs et les isolants. Les propriétés et la conductivité d'un semi-conducteur peuvent

être modifiées en ajoutant des impuretés, ce processus d'ajout d'impuretés dans un semi-conducteur est appelé dopage.

La Figure II.10 illustre la différence entre les diagrammes de bandes d'énergie pour un matériau isolant, semiconducteur, et un conducteur.

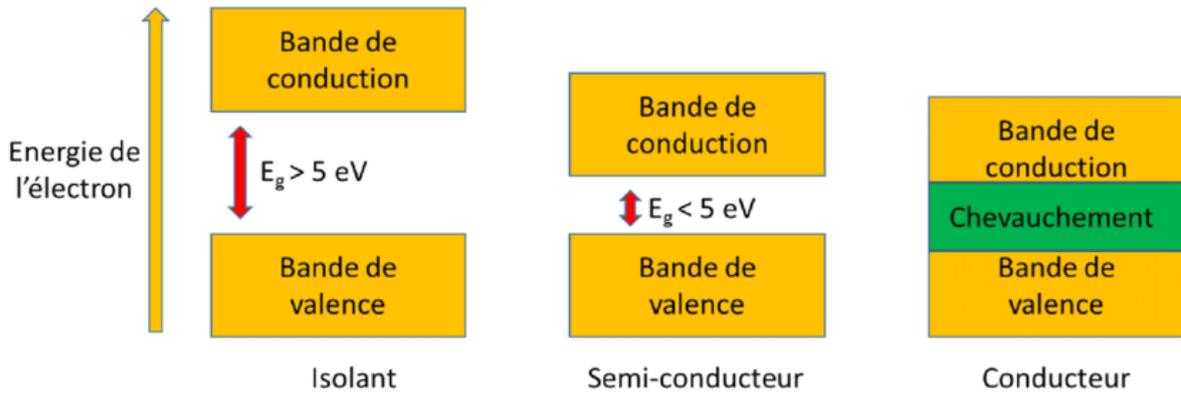


Figure II. 10: Représentation des bandes d'énergie pour un matériau isolant, un matériau semi-conducteur, et un matériau conducteur [39]

Les caractéristiques des semi-conducteurs dépendent de leur structure électrique. Comme résumé sur Figure II.11 :

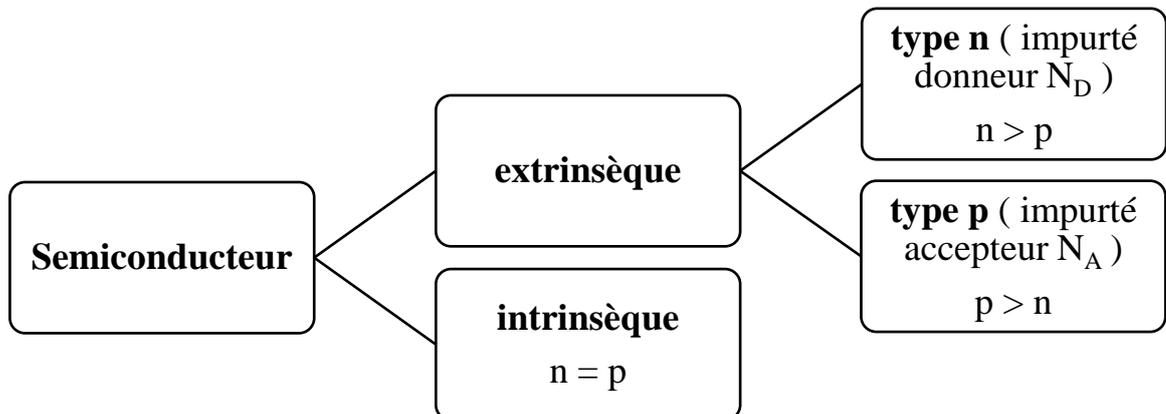


Figure II. 11: Classification des semiconducteurs.

II.9.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

Lorsqu'une cellule photovoltaïque est exposée à la lumière, les photons incidents excitent les électrons du niveau d'énergie le plus élevé occupé vers le niveau d'énergie le plus bas inoccupé. Pour qu'un photon excite un électron, il faut que le photon ait une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (gap) du matériau. Lorsqu'un électron passe à la bande de conduction, un trou (une charge positive) est laissé dans la bande de valence. En raccordant les deux pôles d'une cellule photovoltaïque à un fil conducteur, l'électron circule et on obtient un courant électrique (Figure II.12).

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est donc basé sur trois mécanismes :

- Absorption des photons (dont l'énergie est égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite) et génération des paires électron-trou
- Séparation des porteurs de charges photogénérés par une jonction P-N.
- Collecte des électrons dans un circuit externe.

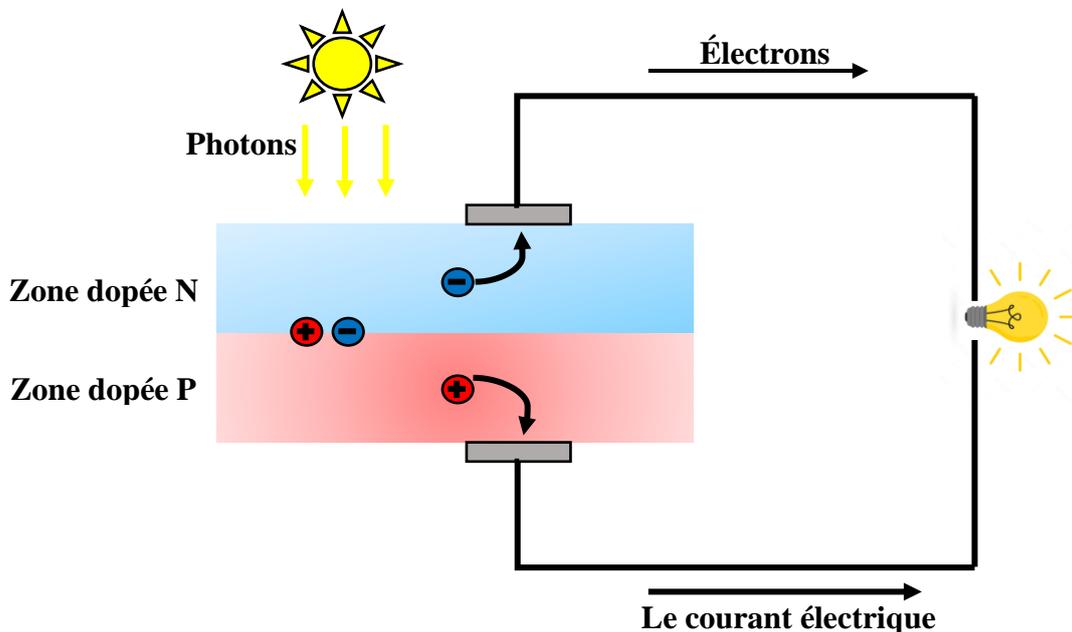


Figure II. 12 : Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

II.9.3 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption (α) d'un matériau est un terme représentatif qui permet de déterminer à quelle profondeur la lumière incidente pénètre dans ce matériau avant qu'elle ne soit absorbée [3]. Le flux lumineux est donné par la relation de Beer-Lambert :

$$\varphi(x) = \varphi_0 e^{-\alpha x} \quad (II.9)$$

Où :

φ_0 : est le flux lumineux à la surface.

α : est le coefficient d'absorption (cm^{-1})

x : est la distance parcourue par la lumière dans le matériau.

II.9.4 Efficacité quantique

L'efficacité quantique est une grandeur qui permet de savoir dans quelle gamme de longueurs d'onde la cellule photovoltaïque répond le mieux [40]. Il existe deux types d'efficacité quantique :

- 1) L'efficacité quantique externe (EQE) : définie par le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents pour chaque longueur d'onde.

$$EQE = \frac{\text{le nombre d'électrons collectés}}{\text{le nombre de photons incidents}} \quad (II.10)$$

$$EQE = \frac{J_{sc} \cdot E_{ph}(\lambda)}{\varphi(\lambda) \cdot q} = \frac{J_{sc} \cdot h \cdot c}{\varphi(\lambda) \cdot q \cdot \lambda} \quad (II.11)$$

- 2) L'efficacité quantique interne (EQI) est définie par le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons absorbés pour chaque longueur d'onde.

$$EQI = \frac{\text{le nombre d'électrons collectés}}{\text{le nombre de photons absorbés}} \quad (II.12)$$

$$EQI = \frac{EQE}{(1 - R(\lambda))} \quad (II.13)$$

Avec :

$\varphi(\lambda)$: le nombre de photons incidents.

$R(\lambda)$: le Coefficient de réflexion de la surface d'une cellule solaire.

En général, EQI est supérieur à EQE car le facteur $(1-R)$ est toujours inférieur à 1. Donc, la différence entre EQI et EQE est due principalement à la réflexion d'une partie de la lumière par la cellule.

II.9.5 Réflexion

La lumière incidente sur une interface entre deux matériaux ayant différents indices de réfraction va avoir une partie transmise et une partie réfléchie (Figure II.13).

La réfraction est régie par la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (II.14)$$

Où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux matériaux. θ_1 est l'angle d'incidence et θ_2 est l'angle de réfraction.

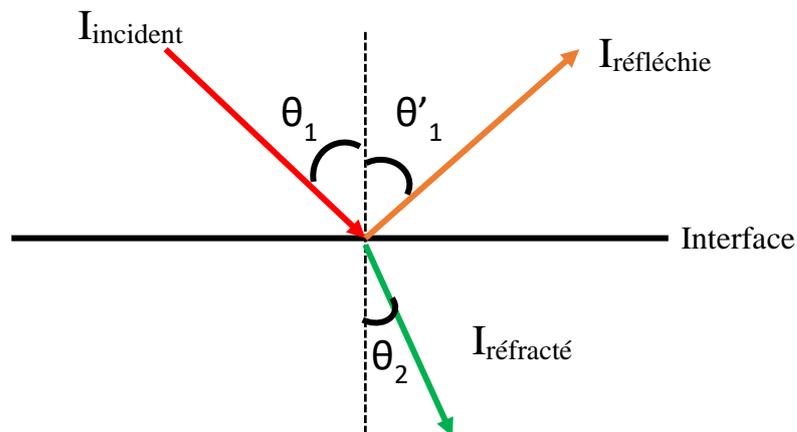


Figure II. 13: Schéma des trois rayons à l'interface.

La réflexion à la face avant de la cellule PV peut être réduite par le dépôt de couches antireflet (ARC) et/ou par texturation de la surface de la cellule PV.

II.9.6 Texturation

Les cellules photovoltaïques nécessitent une texturation de surface afin de réduire la réflexion de la lumière et d'améliorer le piégeage de la lumière, Comme montré dans la figure II.14.

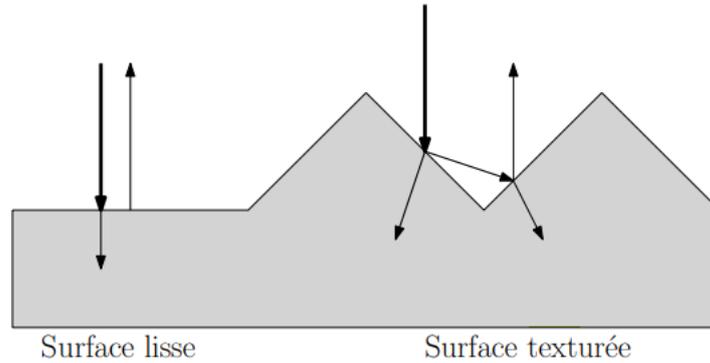


Figure II. 14: Schéma montrant la différence entre la réflexion sur une surface lisse et une surface texturée [40].

II. 10. La jonction Semiconducteur – Semiconducteur

La jonction semiconducteur-semiconducteur est une structure fondamentale dans l'électronique des semi-conducteurs. Elle permet de contrôler le flux de courant électrique dans de nombreux dispositifs et applications technologiques.

II.10.1 La jonction P-N

Une jonction P-N est la mise en contact d'un semiconducteur de type P et d'un semiconducteur de type N. Lorsque le contact est établi, les électrons majoritaires dans le matériau N (les trous majoritaires dans le matériau P) diffusent vers le matériau P (respectivement vers le matériau N) où ils sont minoritaires. Au voisinage local de la jonction, une zone dépourvue de porteurs libres se forme, connue sous le nom de la Zone de Charge d'Espace (ZCE), elle est présente avec des ions chargés positivement restant du côté de type N et des ions chargés négativement du côté P. La zone N devient chargée positivement, et la zone P devient chargée négativement. Ce phénomène établit un champ électrique à travers la zone de déplétion (ZCE) qui ralentira la diffusion ultérieure des charges jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi. Ce champ a tendance à repousser les électrons vers la zone N et les trous vers la zone P (il s'oppose au phénomène de diffusion). Une représentation d'une jonction P-N est montrée sur la Figure II.15 et ses caractéristiques associées sur la Figure II.16.

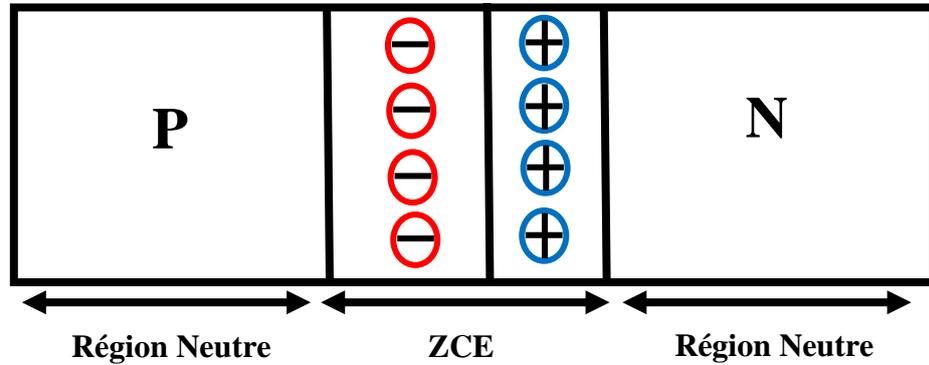


Figure II. 15 : Structure de la jonction P-N

Les caractéristiques de la jonction PN

En supposant que tous les donneurs et accepteurs sont ionisés, la charge d'espace s'écrit :

$$\rho(x) = e[N_D - N_A + p(x) - n(x)] \quad (II. 15)$$

En supposant que les concentrations d'électrons (n) et de trous (p) sont négligeables dans la zone de déplétion et que la ZCE est limitée par des frontières abruptes d'abscisses X_p et X_n . L'évolution de la densité de charge dans les différentes régions s'écrit dans ce cas :

$$\rho(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x < X_p \text{ et } x > X_n \\ -eN_A & \text{pour } X_p < x < 0 \\ eN_D & \text{pour } 0 < x < X_n \end{cases} \quad (II. 16)$$

Pour déterminer le champ électrique et le potentiel électrique V créée dans chaque région, il faut intégrer l'équation de Poisson :

$$\text{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} = \frac{q}{\epsilon}(p - n + N_D - N_A) \quad (II. 17)$$

Le champ électrique peut être écrit comme :

$$E(x) = \begin{cases} -\frac{eN_A}{\epsilon}(X + X_p) & X_p < X < 0 \\ \frac{eN_D}{\epsilon}(X - X_n) & 0 < X < X_n \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (II. 18)$$

Au point $x=0$, la continuité du champ électrique impose que :

$$\frac{eN_A}{\varepsilon}X_P = \frac{eN_D}{\varepsilon}X_N \Rightarrow N_AX_P = N_DX_N \quad (II.19)$$

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}V \quad (II.20)$$

$$\overrightarrow{grad}V = \left(\frac{\partial v}{\partial X}\right)\vec{U}_x + \left(\frac{\partial v}{\partial Y}\right)\vec{U}_y + \left(\frac{\partial v}{\partial Z}\right)\vec{U}_z \quad (II.21)$$

En considérant que le champ E est appliqué sur (ox) on aura :

$$\vec{E} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)\vec{U}_x \quad (II.22)$$

Donc :

$$v = - \int E \cdot dX \quad (II.23)$$

On obtient :

$$V(x) = \begin{cases} \frac{eN_A}{2\varepsilon}(X - X_P)^2 + V_p & X_P < X < 0 \\ -\frac{eN_D}{2\varepsilon}(X - X_N)^2 + V_n & 0 < X < X_N \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (II.24)$$

La tension de diffusion V_b qui représente la différence de potentiel entre la région N et la région P, est donnée par :

$$V_d = V_n - V_p = \frac{q}{2\varepsilon}(N_DX_N^2 + N_AX_P^2) \quad (II.25)$$

Avec :

$E(x)$: Le champ électrique (V/cm).

$\rho(x)$: La densité de charge (cm^{-3}).

N_A : La densité des accepteurs (cm^{-3}).

N_D : La densité des donneurs (cm^{-3}).

V_d : Le potentiel de diffusion (V).

ε : La permittivité électrique du semi-conducteur.

Le courant de diffusion est calculé par l'équation II.26:

$$\begin{cases} J_{Diff,n}(x) = qD_n \frac{dn(x)}{dx} \\ J_{Diff,p}(x) = -qD_p \frac{dp(x)}{dx} \end{cases} \quad (II.26)$$

Le courant de dérive peut être calculé par l'équation II.27.

$$\begin{cases} J_{Drift,n} = qn\mu_n E \\ J_{Drift,p} = qp\mu_p E \end{cases} \quad (II.27)$$

La densité total des électrons (J_n) et les trous (J_p) égale :

$$J_n(x) = qD_n \frac{dn(x)}{dx} + qn(x)\mu_n E \quad (II.28)$$

$$J_p(x) = -qD_p \frac{dp(x)}{dx} + qp(x)\mu_p E \quad (II.29)$$

Où n et p sont les concentrations des électrons et les trous, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, D_n et D_p sont les constantes de diffusion des électrons et des trous, et E est le champ électrique.

La figure II. 16 représente toutes les caractéristiques de la jonction PN.

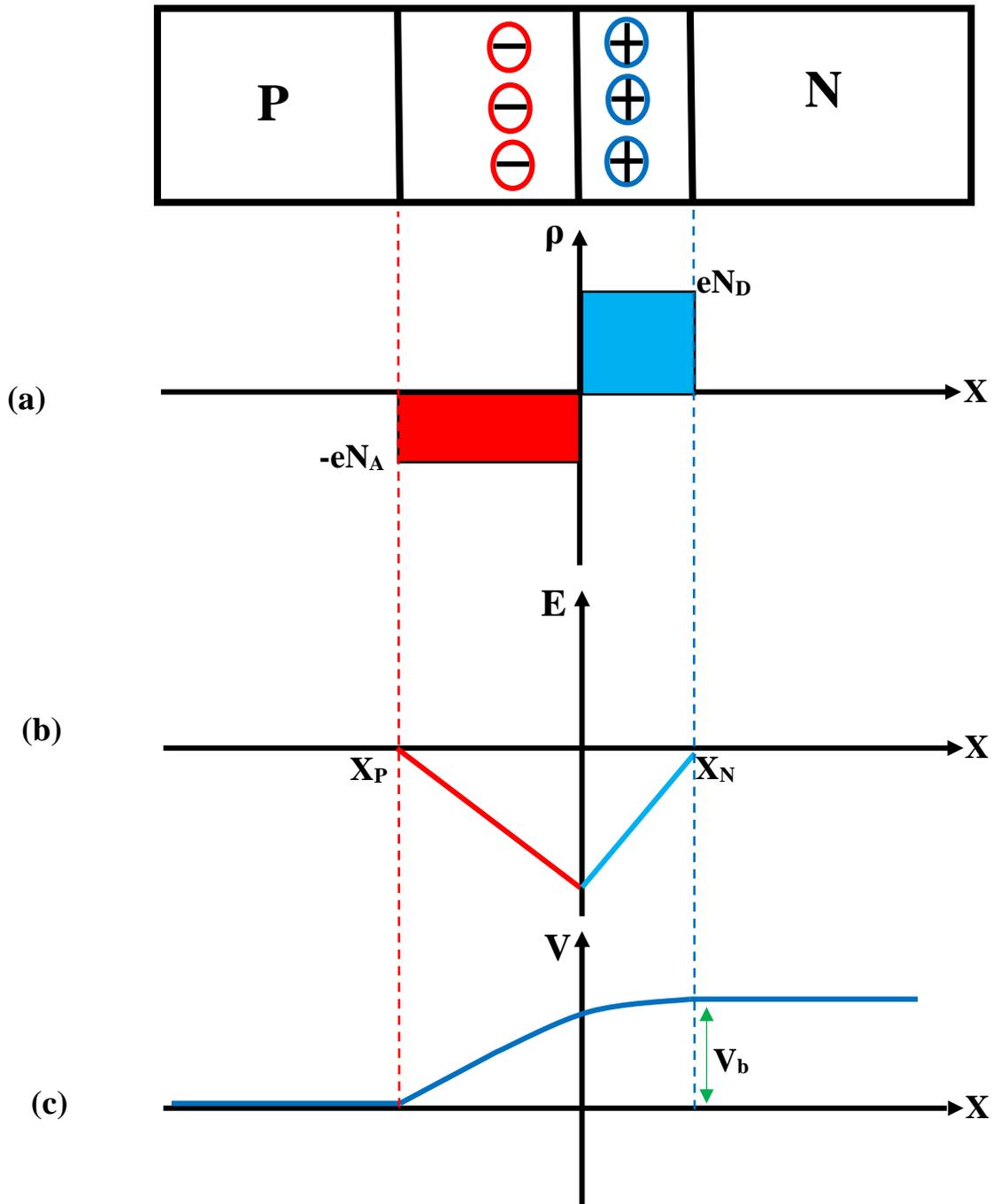


Figure II. 16: Structure de la jonction PN : a) Evolution de la densité de charge b) Le champ électrique c) Le potentiel

II.10.2 Le modèle d'Anderson

L'alignement du niveau du vide (N_{vide}) exprimé par la règle de l'affinité électronique, connu sous le nom de modèle Schottky ou Mott-Schottky pour les interfaces semi-conducteur/métal et comme modèle d'Anderson pour les hétérojonctions à semi-conducteurs

[41]. Le modèle d'Anderson est utilisé pour fournir une compréhension théorique des processus de transfert de charge aux interfaces entre différents matériaux semiconducteurs.

Il est très courant d'estimer l'alignement des bandes d'énergie en utilisant les travaux de sorties ϕ , les énergies de gap E_g et les affinités électroniques χ des matériaux, car ces valeurs sont accessibles pour la plupart des matériaux. La Figure II. 17 représente les diagrammes de bandes d'énergie de deux semiconducteurs avant leur contact.

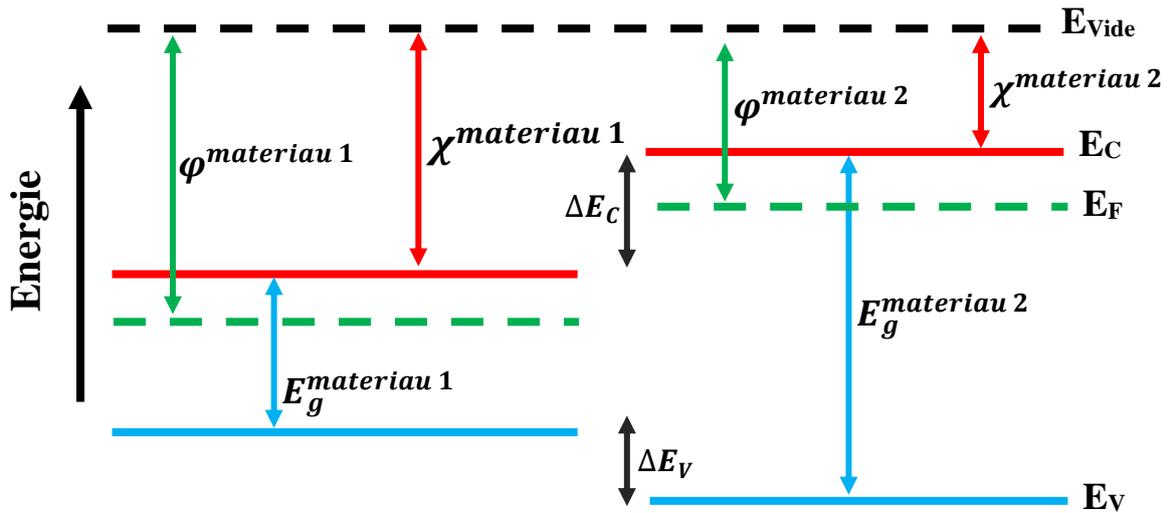


Figure II. 17: Diagramme schématique des bandes d'énergie référencées au niveau du vide (avant contact).

Lorsqu'une hétérojonction est formée entre deux semiconducteurs, les niveaux de fermi des deux doivent être alignés mais les autres niveaux d'énergie des bandes électroniques peuvent ne pas être alignés parfaitement. Cela crée des discontinuités dans les niveaux d'énergie à l'interface.

La Figure II. 18 représente l'alignement du niveau de fermi selon la règle d'Anderson (E_F) à l'équilibre thermodynamique :

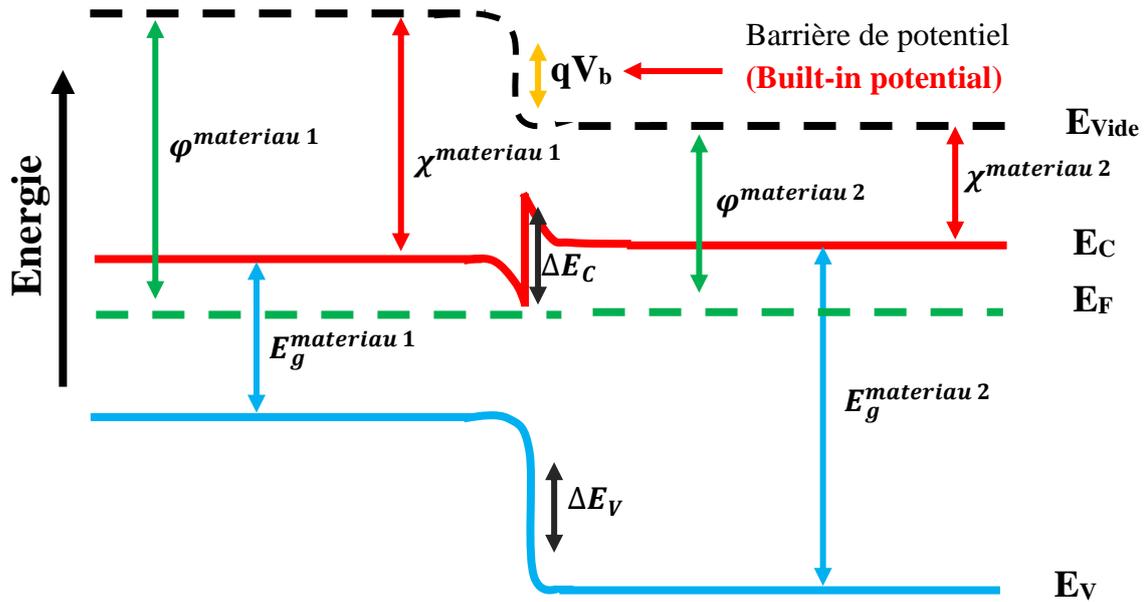


Figure II. 18 : Diagramme de bande d'énergie dans l'hétérojonction à l'équilibre (après l'alignement des niveaux de Fermi).

Comme nous pouvons le voir sur la Figure II. 17, la discontinuité énergétique au niveau de la bande de conduction entre les deux semiconducteurs :

$$\Delta E_C = \Delta \chi = \chi^{\text{matériau 1}} - \chi^{\text{matériau 2}} \quad (\text{II. 30})$$

La discontinuité énergétique au niveau de la bande de valence entre les deux matériaux :

$$\begin{aligned} \Delta E_V &= (E_g^{\text{matériau 2}} + \chi^{\text{matériau 2}}) - (\chi^{\text{matériau 1}} + E_g^{\text{matériau 1}}) \\ &= E_g^{\text{matériau 2}} - E_g^{\text{matériau 1}} - \Delta \chi \end{aligned} \quad (\text{II. 31})$$

II. 11. La jonction Métal/semiconducteur

Pour collecter les porteurs photogénérés dans les cellules solaires, nous utilisons des contacts métalliques. Il est donc très important d'étudier les propriétés de la jonction métal/semiconducteur.

Pour construire un diagramme de bande d'énergie du métal et du semi-conducteur, il est important d'aligner le niveau du vide, comme indiqué sur la Figure II. 19. À l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi du métal et le semiconducteur s'alignent. La hauteur

de la barrière Schottky ϕ_B est définie comme la différence entre l'énergie de Fermi du métal et le bord de la bande où résident les porteurs majoritaires (maximum de la BV/minimum de la BC).

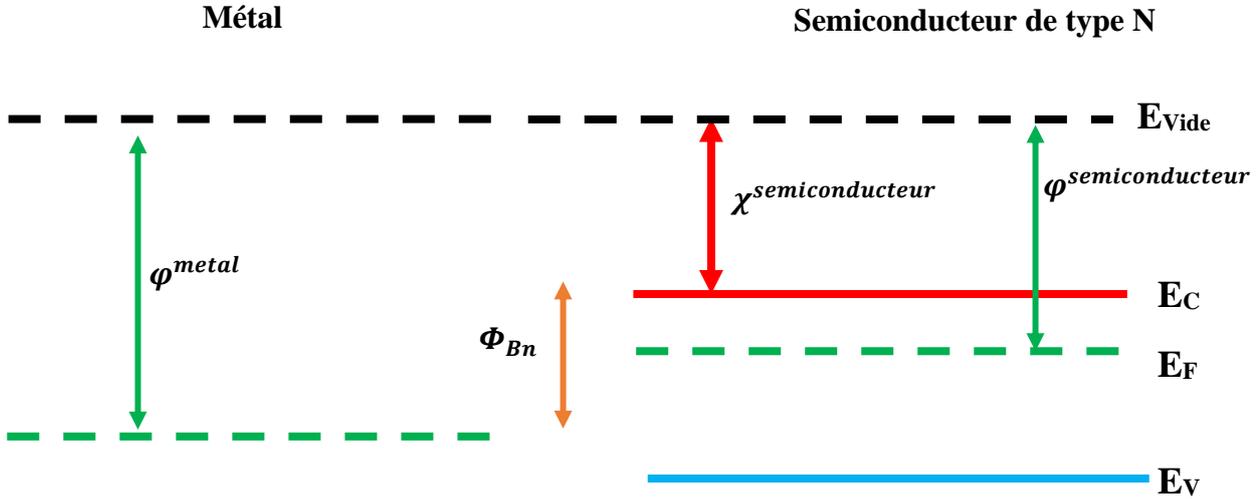


Figure II. 19: Diagramme de bandes d'énergie dans la jonction métal - semiconducteur (avant contact).

II.11.1 Contact Schottky

Les électrons se déplacent du semiconducteur dopé N vers le métal, des atomes chargés positivement restants dans la partie semi-conductrice créent une zone de déplétion. La barrière de potentiel (eV_b) représente la barrière qui empêche la diffusion ultérieure des électrons vers le métal. La barrière qui empêche le déplacement des électrons du métal vers le semiconducteur est appelée la barrière Schottky (ϕ_{Bn}).

D'après les Figures II. 19 et 20 (ici $\phi^{metal} > \phi^{semiconducteur}$), on trouve que pour les semiconducteurs de type N, la hauteur de cette barrière ϕ_{Bn} est donnée par :

$$e\Phi_{Bn} = (\phi^{metal} - \chi^{semiconducteur n}) \quad (II. 32)$$

Pour former une jonction Schottky de type P, il faut que $\phi^{metal} < \phi^{semiconducteur}$ la hauteur de la barrière Schottky ϕ_{Bp} dans ce cas est donnée par la différence entre le maximum de la bande de valence et l'énergie de niveau de Fermi (E_F) :

$$\Phi_{Bp} = (Eg + \chi^{semiconducteur p} - \phi^{metal}) \quad (II. 33)$$

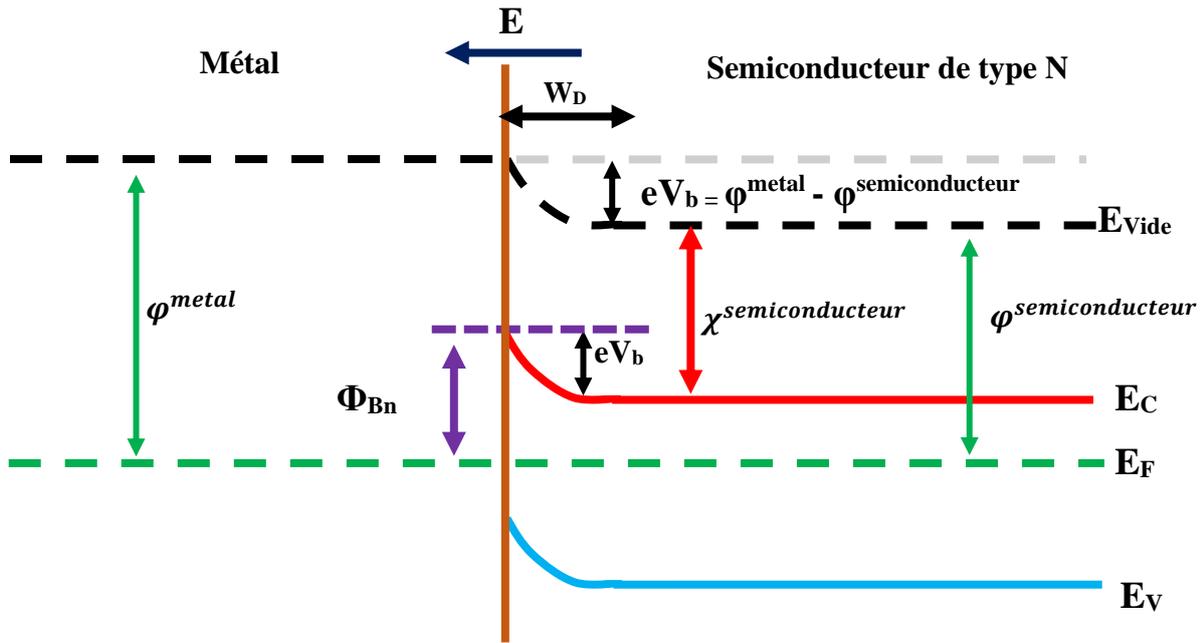


Figure II. 20: Diagramme de bandes d'énergie dans la jonction métal - semiconducteur à l'équilibre.

II.11.2 Contact Ohmique

Un contact ohmique est défini comme un contact dans lequel il y a un transfert facile de porteurs majoritaires d'un matériau à l'autre, les électrons peuvent réduire leur énergie en passant de la bande de conduction du semiconducteur vers le métal et vice versa [42]. Le diagramme de bandes à l'équilibre thermodynamique est illustré sur la Figure II.21.

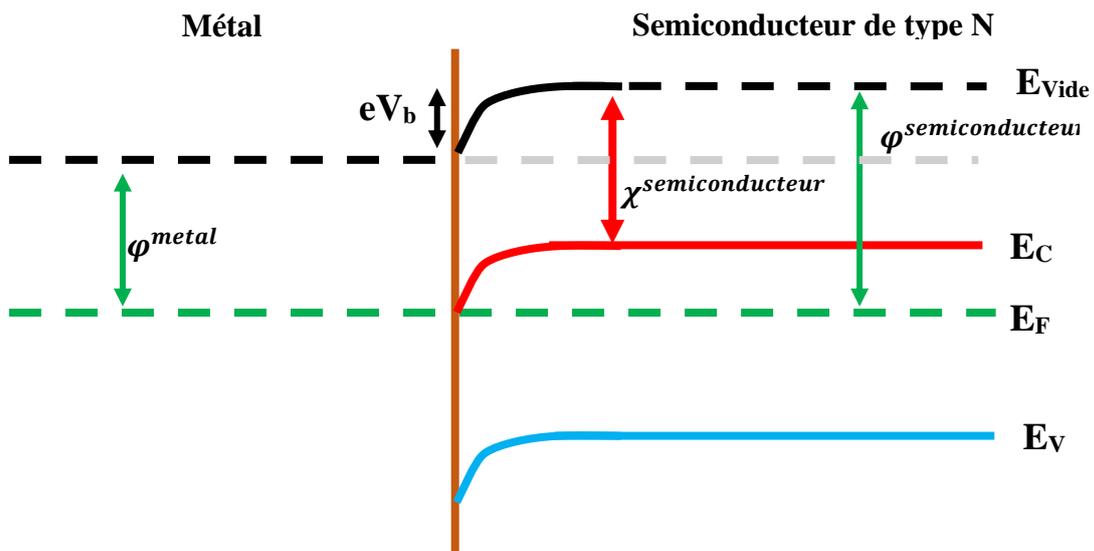


Figure II. 21 : Diagramme de bande d'énergie dans la jonction métal - semiconducteur (contact ohmique)

II. 12. Le transport de charge

Il y a quatre courants à considérer à l'interface entre deux matériaux. Ces quatre courants sont établis par l'émission thermoïonique, la diffusion, la dérive et l'effet tunnel.

a. **Le courant de diffusion** (I_D) existe en raison de la concentration plus élevée de porteurs dans une partie du semi-conducteur (gradient de concentration), ce qui entraîne un mouvement des particules pour obtenir une distribution uniforme sur l'ensemble du dispositif.

b. Le mouvement des charges dû à la présence d'une force externe, telle qu'un champ électrique, est appelé **courant de dérive** (I_{Drift}). Ce courant sera proportionnel à l'intensité du champ électrique, à la température et à la densité des porteurs de charge minoritaires.

c. **Le courant tunnel** se produit lorsqu'un porteur de charge sans énergie suffisante traverse une barrière d'énergie sans augmenter son énergie.

d. **Le courant d'émission thermoïonique** est le flux de porteurs de charge qui surmontent une barrière d'énergie en fournissant de l'énergie thermique.

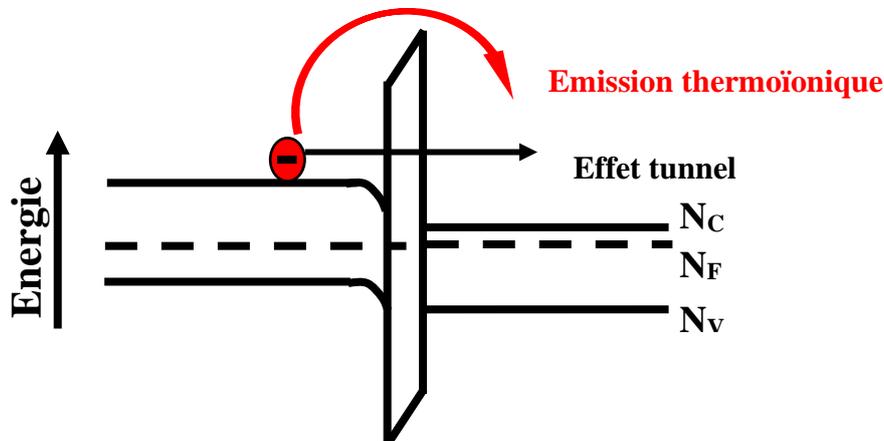


Figure II. 22: Diagramme de bandes d'énergie du transport des électrons à travers une barrière.

II. 13. Diagramme de bandes à l'interface

Les discontinuités de bandes sont essentielles pour le transport de charge, la génération et la recombinaison au niveau des interfaces dans les cellules solaires photovoltaïques. Le terme discontinuité de bande fait référence à la séparation des extrémités de bande entre les deux matériaux une fois qu'ils sont en contact.

II.13.1 Configuration de type Spike-like CBO

Si la bande de conduction du semiconducteur I est inférieure à celle du semiconducteur II, une discontinuité de type *Spike-like CBO* (Conduction Band Offset) se forme, et agit comme une barrière pour les électrons comme la montre la Figure II.23.

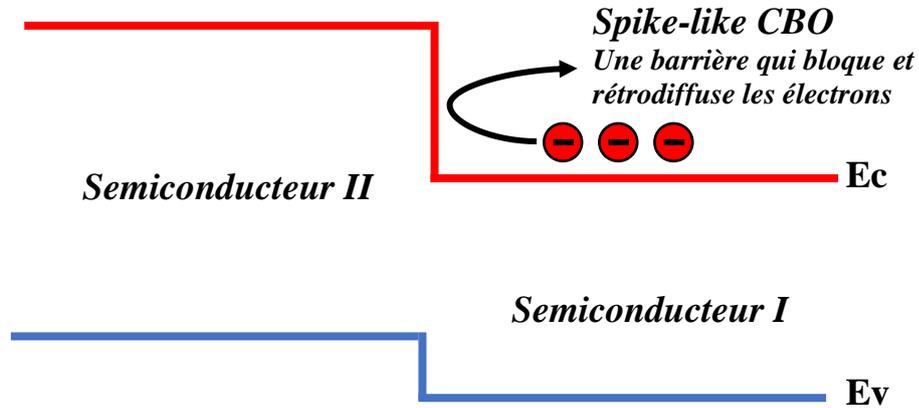


Figure II. 23 : Configuration de type Spike-like CBO

II.13.2 Configuration de type Cliff-like CBO

Si la bande de conduction du semiconducteur I est supérieure à celle du semiconducteur II, une discontinuité de type *Cliff-like CBO* se forme (Figure II.24).

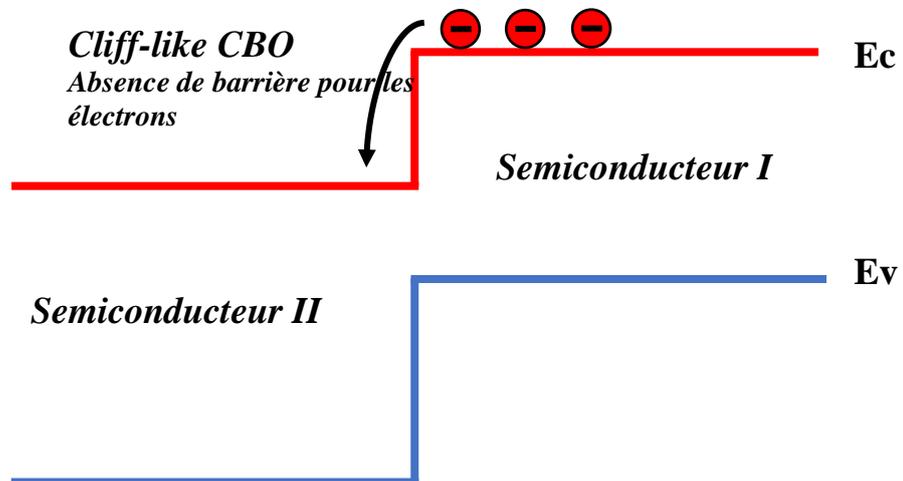


Figure II. 24: Configuration de type Cliff-like CBO

II. 14. Phénomènes de Génération - Recombinaison

La génération se produit lorsque de nouveaux porteurs de charge sont créés dans un matériau semi-conducteur. Cela peut se produire par thermogénération lorsque les électrons dans la bande de valence peuvent acquérir suffisamment d'énergie thermique pour franchir la bande interdite et passer dans la bande de conduction, ou par photogénération lorsque c'est la

lumière qui fournit l'énergie nécessaire pour exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Le mécanisme de recombinaison est le mécanisme inverse de la génération. Il se produit lorsque des porteurs de charge se recombinent et disparaissent, libérant ainsi de l'énergie sous forme de chaleur ou de lumière. Les paires électron-trou peuvent se recombiner de manière radiative, ou non radiative (Auger et Shockley-Read-Hall (SRH)). Les différents processus de recombinaisons sont représentés sur la Figure II.25.

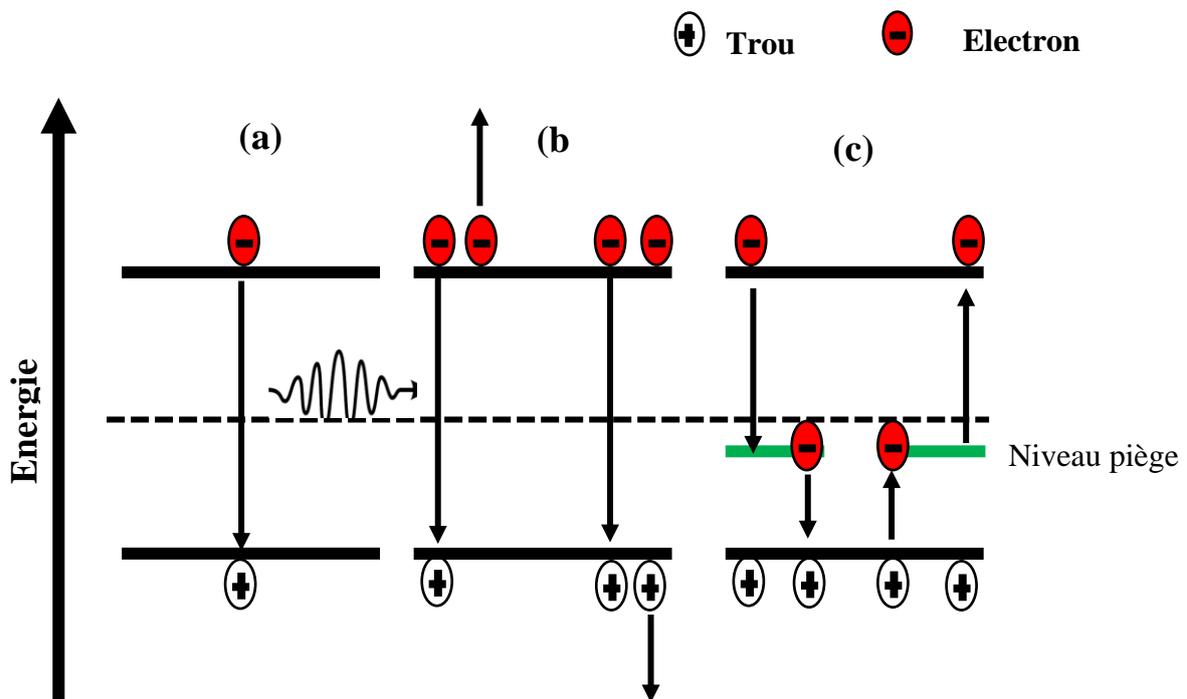


Figure II. 25: Processus de recombinaison des paires électron-trou, (a) radiatif, (b) Auger, (c) SRH.

- (a) Dans le cas de la recombinaison radiative (transition bande à bande), la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final de l'électron est émise sous la forme d'un photon.
- (b) La recombinaison Auger est un processus dans lequel un électron et un trou se recombinent dans une transition de bande à bande, mais l'énergie résultante est transmise à un autre électron ou trou.
- (c) La recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH), elle se produit lorsqu'un électron se recombine aux niveaux des défauts présents dans le matériau.

[43]. Ces défauts peuvent être des lacunes dans la structure cristalline ou des atomes étrangers introduits dans le réseau cristallin, ou d'autres irrégularités de la structure.

II. 15. Description du modèle de simulation (SCAPS-1D)

le département des systèmes Electroniques & Informatiques (ELIS) de l'Université de Gent, Belgique a créé le logiciel SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator) [33]. Il s'agit d'un programme pour simuler les caractéristiques électriques des cellules solaires à hétérojonction à couches minces. SCAPS a été développé initialement pour les cellules solaires Cu (In,Ga)Se₂ et CdTe. puis il a été testé et utilisé pour une variété d'autres types de cellules [12][13].

Le fonctionnement de SCAPS est basé sur la résolution des équations unidimensionnelles de Poisson et des équations de transport et de continuité [46]–[48]:

Equation de Poisson

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = -q \left(p - n + N_D^+ - N_A^- + \frac{\rho_{def}}{q} \right) \quad (II. 34)$$

Equations de continuité

$$\frac{dn(t)}{dt} = G_n - R_n - \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} \quad (II. 35)$$

$$\frac{dp(t)}{dt} = G_p - R_p - \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} \quad (II. 36)$$

Equations de transport

$$J_n = nq\mu_n E + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (II. 37)$$

$$J_p = pq\mu_p E - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (II. 38)$$

Il traite également certains mécanismes quantiques, tel que l'effet tunnel, de manière semi-classique. Afin de calculer la probabilité de l'effet tunnel, SCAPS utilise la méthode d'approximation WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) pour résoudre l'équation de Schrödinger, une bonne discussion sur l'approximation WKB peut être trouvée dans [44], [49], [50].

La fenêtre d'accueil du logiciel SCAPS est présentée sur la Figure II.26

The screenshot shows the SCAPS 3.3.10 Action Panel interface. It is divided into several functional areas:

- Working point:** Includes fields for Temperature (K), Voltage (V), Frequency (Hz), and Number of points.
- Series resistance / Shunt resistance:** Includes checkboxes for 'yes/no' and numerical input fields for R_s , R_{sh} , G_s , and G_{sh} .
- Illumination:** Includes options for 'Dark' or 'Light', 'Analytical model for spectrum', and 'Spectrum from file'. It also includes fields for 'Spectrum file name', 'Short wavel. (nm)', 'Long wavel. (nm)', 'Neutral Density', and 'Transmission (%)'. There are also fields for 'Incident (or bias) light power (W/m2)' and 'after cut-off'.
- Action list:** Includes buttons for 'Load Action List', 'Save Action List', 'Load all settings', and 'Save all settings'.
- Action configuration:** Includes checkboxes for 'I-V', 'C-V', 'C-f', and 'QE (IPCE)'. It also includes fields for V1 (V), V2 (V), f1 (Hz), f2 (Hz), WL1 (nm), and WL2 (nm). There are also fields for 'number of points', 'increment (V)', and 'points per decade'.
- Buttons and Results:** Includes a 'Set problem' button, a 'Calculate' section with options like 'single shot', 'batch', 'recorder', 'curve fitting', and 'Execute script'. There are also 'Continue', 'Stop', 'Batch set-up', 'Record set-up', 'Curve fit set-up', and 'Script set-up' buttons. A 'Results of calculations' section includes buttons for 'EB', 'G,R', 'AC', 'I-V', 'C-V', 'C-f', and 'QE'. There are also 'Recorder results', 'Curvefitting results', 'Script graphs', and 'Script variables' buttons. A 'Quit' button is at the bottom right.

Red annotations and arrows highlight specific areas:

- A box labeled "Indiquer les circonstances dans lesquelles la simulation est effectuée." points to the 'Action list' and 'All SCAPS settings' section.
- A box labeled "Indiquer les caractéristiques à simuler." points to the 'Action configuration' section.
- A box labeled "Définir le problème." points to the 'Set problem' button.
- A box labeled "Commencer les calculs." points to the 'Calculate' section.
- A box labeled "Afficher les courbes de simulation." points to the 'Results of calculations' section.

Figure II. 26: Panneau principal de démarrage de SCAPS-1D.

Le bouton ‘Set problem’ sur le panneau d’action permet d’accéder à une autre fenêtre importante, représentée dans la Figure II. 27, qui nous permet de configurer la structure de la cellule que nous désirons étudier.

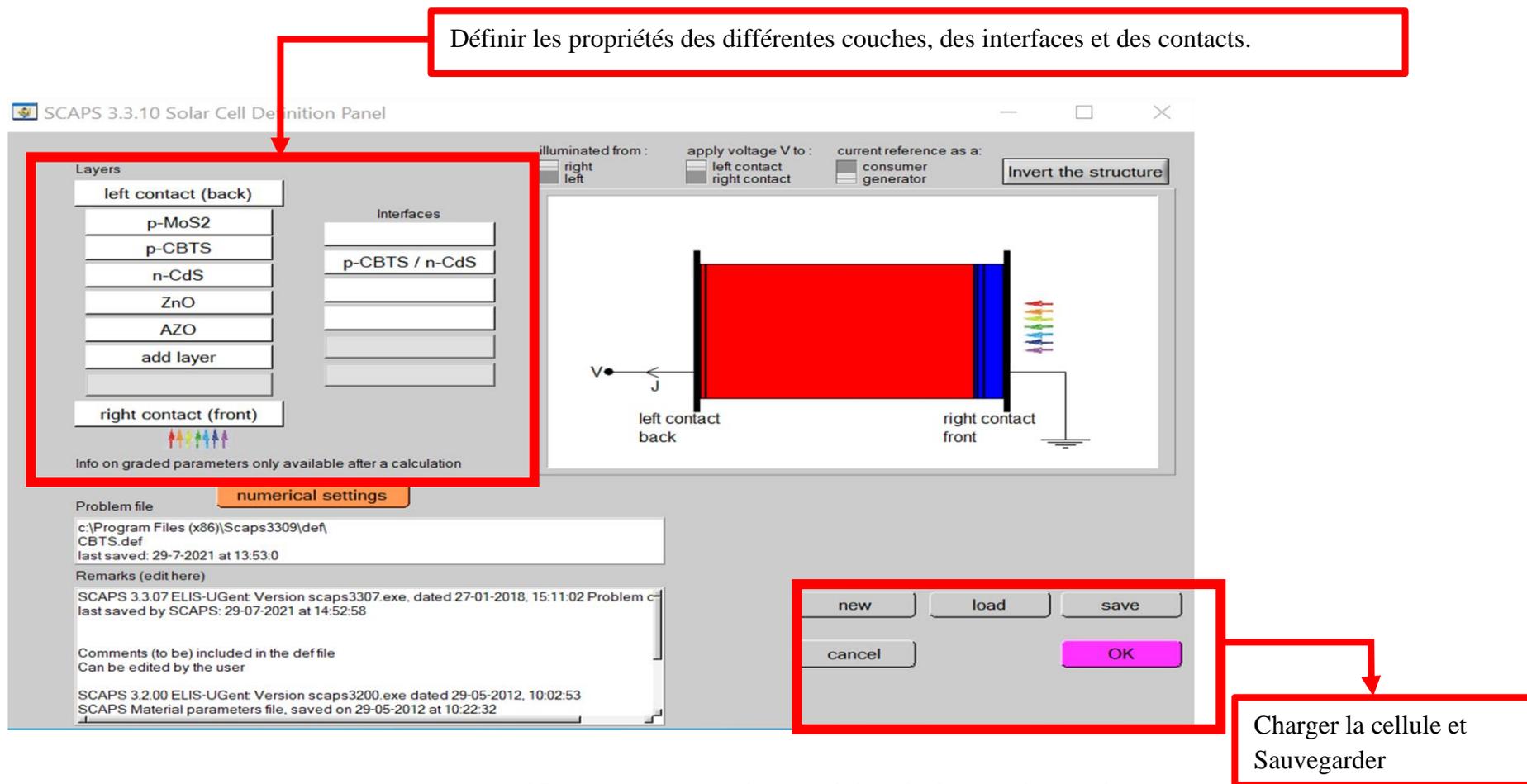


Figure II. 27: Fenêtre principale pour définir le dispositif à simuler

En cliquant sur le bouton 'add layer' ou bien sur le nom de la couche, une fenêtre (représentée sur la Figure II. 28) s'ouvre. Elle rassemble les différents paramètres du matériau à introduire ou à modifier.

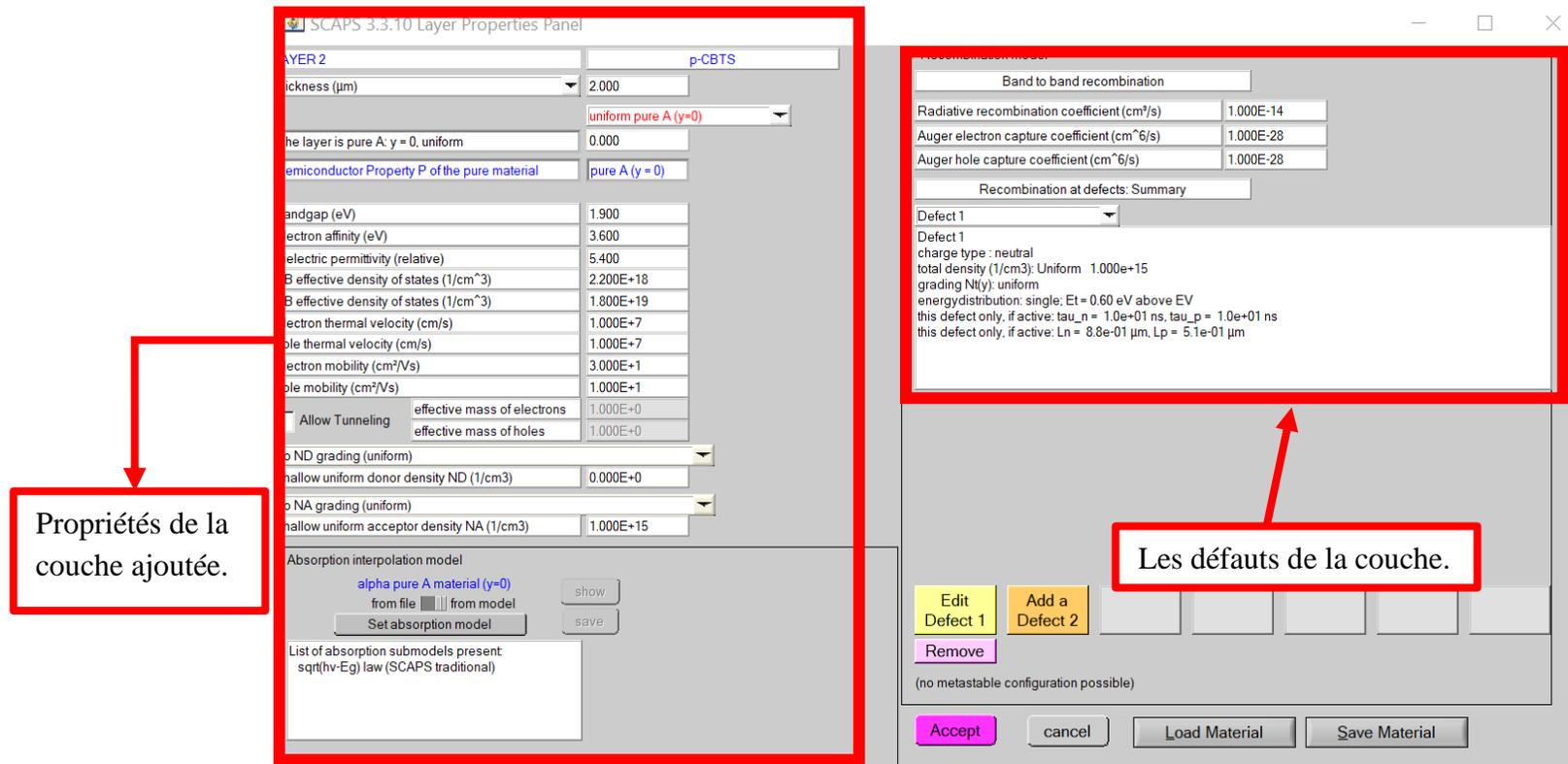


Figure II. 28: La fenêtre de paramétrage des couches constituant la cellule.

Dans le SCAPS, la prise en compte de l'effet tunnel peut être définie séparément pour chaque défaut d'interface dans le panneau des propriétés des défauts d'interface et pour chaque contact dans le panneau de configuration des contacts.

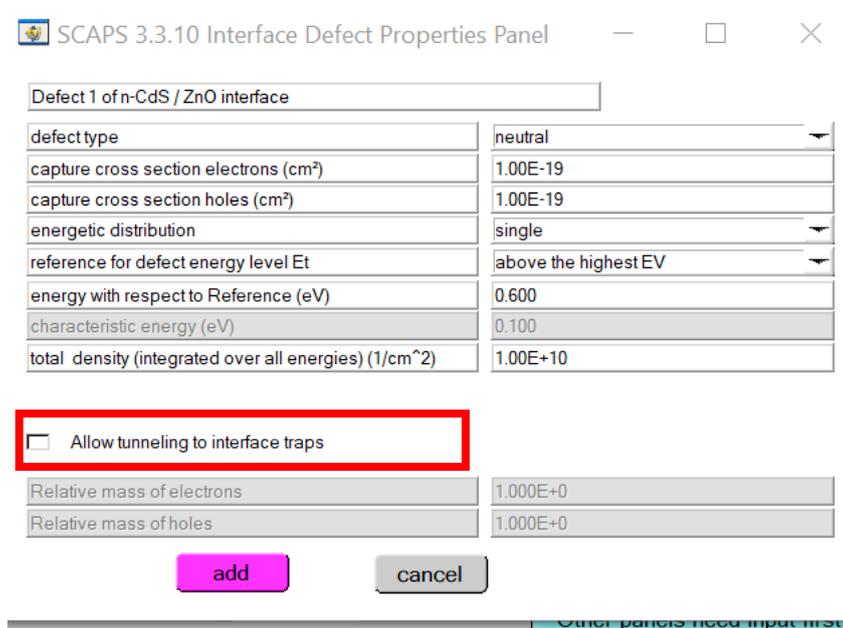


Figure II. 29 : Le panneau des propriétés des défauts d'interface.

Pour plus de détail sur ce logiciel, il est recommandé de se référer à la collection de manuels complémentaires qui décrivent en détails les nouveautés de chaque nouvelle version du logiciel :

<https://scaps.elis.ugent.be/SCAPS%20introduction.pdf>

<https://scaps.elis.ugent.be/Getting%20Started%202011.pdf>

<https://scaps.elis.ugent.be/SCAPS%20manual%20most%20recent.pdf>

II. 16. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases théoriques essentielles pour la compréhension approfondie du fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques. Nous avons commencé par présenter un aperçu sur le rayonnement solaire et ses caractéristiques, puis les fondements de la physique des cellules solaires photovoltaïques. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la jonction semiconducteur-semiconducteur (jonction PN) et à la jonction métal/semiconducteur. Les mécanismes de générations et de recombinaisons ont également été expliqués, ainsi que les divers phénomènes physiques qui influent sur le transport des porteurs photogénérés. Nous avons présenté les différents courants à prendre en considération à l'interface entre deux matériaux. Nous avons également essayé de comprendre

les facteurs qui limitent l'efficacité des cellules solaires puis nous avons détaillé le rôle et les caractéristiques des principales couches constituant les dispositifs photovoltaïques, tout en expliquant le rôle des paramètres PV dans l'évaluation de la performance de ces dispositifs. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation du logiciel SCAPS-1D que nous utiliserons dans les chapitres suivants pour réaliser nos simulations. Ce chapitre permet d'établir les bases nécessaires pour une meilleure compréhension des chapitres à venir.

Résultats et discussions

III. Modélisation de la cellule solaire à base de Cuivre Zinc Etain Soufre CZTS

III.1 Introduction

En raison des coûts élevés de l'expérimentation (Techniques de développement et de caractérisation), il est plus intéressant d'utiliser des simulateurs pour prédire le comportement de différents dispositifs et d'arriver à de meilleures performances. Dans le domaine du photovoltaïque, les résultats de simulation obtenus par les simulateurs (SCAPS-1D, PC1D, AMPS, ASDMP, ATLAS Silvaco, ...etc) sont de plus en plus précis et puissants et sont validés expérimentalement par plusieurs équipes scientifiques. Dans ce chapitre, nous allons commencer par modéliser une cellule solaire à base de Cuivre-Zinc-Etain-Soufre (CZTS), puis nous allons étudier l'effet des paramètres électriques, géométriques, et optiques de la couche tampon sur la densité de courant de court-circuit (J_{SC}), la tension en circuit ouvert (V_{OC}), le facteur de remplissage (FF), et le rendement énergétique (η). L'effet de ces paramètres sur les phénomènes électriques tels que le champ électrique (E), le taux de recombinaison (R), et le rendement quantique externe (EQE) est également étudié et évalué afin de comprendre la réponse des cellules PV à la variation de ces paramètres. Tous les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus à partir de calculs effectués à l'aide du logiciel SCAPS-1D.

III.2 Présentation de la cellule solaire étudiée

Dans notre étude, nous utilisons une cellule PV à base de CZTS ayant la structure (Mo/p-MoS₂/p-CZTS/n-CdS/n-ZnO/Al), où le Molybdène (Mo) et l'aluminium (Al) sont utilisés comme contact arrière et contact avant, respectivement. Le CZTS constitue la couche absorbante, le MoS₂ est utilisé comme BSF, le CdS comme couche tampon (émetteur), et le ZnO comme couche fenêtre. La structure de la cellule solaire étudiée est représentée sur la Figure III.1 et les paramètres de simulation utilisés sont listés dans le tableau III.1.

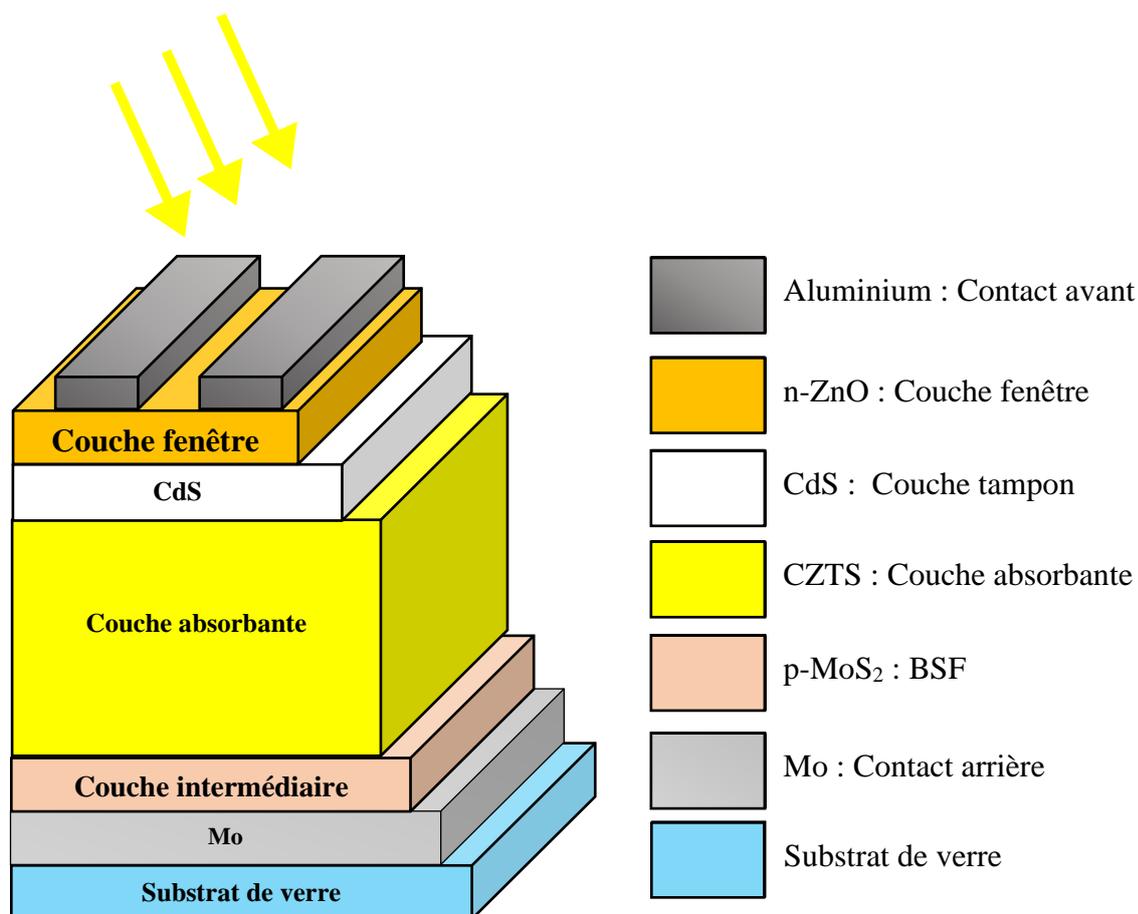


Figure III. 1 : La structure de la cellule CZTS étudiée.

Tableau III. 1 : Les paramètres utilisés dans cette simulation [51][52][53][54][55][56] .

Paramètres	p-CZTS	n-CdS	n-ZnO	p-MoS ₂
Epaisseur W (μm)	1.1	0.015-0.18	0.08	0.1
Energie de gap E _g (eV)	1.4	2.3-3.2	3.3	1.7
Affinité électronique χ (eV)	4.5	4.1	4.6	4.2
Permittivité diélectrique ε _r	10	10	9	13.6
Densité des états effective dans la Bande de Conduction N _c (cm ⁻³)	2.2×10 ¹⁸	1.8×10 ¹⁹	2.2×10 ¹⁸	2.2×10 ¹⁸
Densité des états effective dans la Bande de Valence N _v (cm ⁻³)	1.8×10 ¹⁹	2.4×10 ¹⁸	1.8×10 ¹⁹	1.8×10 ¹⁹
Vitesse thermique des électrons (cm/s)	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷
Vitesse thermique des trous (cm/s)	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷
Mobilité des électrons μ _e (cm ² /Vs)	100	100	100	100

Mobilité des trous μ_p (cm ² /Vs)	25	25	25	25
Densité du donneurs N_D (cm ⁻³)	0	5×10^{14} - 5×10^{21}	1×10^{18}	0
Densité de l'accepteur N_A (cm ⁻³)	1×10^{16}	0	0	1×10^{16}
Densité des défauts N_t (cm ⁻³)	5×10^{14}	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{14}

III.3 Optimisation de la couche tampon CdS

Le Sulfure de Cadmium (CdS) est le matériau le plus courant pour l'élaboration de la couche tampon dans les cellules solaires à couches minces, et a été largement étudié et utilisé pour les cellules PV à haut rendement à base de CIGS et CdTe [52][57]. Cependant, le CdS a une bande interdite d'environ 2.4 eV, ce qui provoque une absorption considérable dans la région des courtes longueurs d'onde, et par conséquent une diminution de l'efficacité du dispositif. Nous allons donc essayer d'optimiser les paramètres de cette couche (CdS) afin d'améliorer la performance des cellules solaire CZTS.

Il est important de noter que les paramètres (gap, dopage et épaisseur) des couches CZTS, ZnO et MoS₂ mentionnés dans le tableau 1 ont déjà été optimisés dans un travail antérieur. Les résistances série et parallèle ont été prises égale à 0.7 et $2.10^4 \Omega/\text{cm}^2$, respectivement.

III.3.1 L'effet du dopage du CdS

Nous avons fait varier la densité de dopage (N_D) de la couche CdS de 5×10^{14} à $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [58] [59] [60] [61], tandis que les autres paramètres ont été maintenus constants. La Figure III.2 montre l'effet de cette variation sur les paramètres de sortie de la cellule (V_{OC} , J_{SC} , FF, η). D'après cette figure, nous remarquons que le V_{OC} et le J_{SC} diminuent significativement avec l'augmentation du dopage alors que les valeurs du facteur de forme et du rendement augmentent jusqu'à une densité de dopage de $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ puis elles se stabilisent. Pour expliquer ces résultats nous avons tracé les figures 3 et 4 qui représentent l'effet de la densité de dopage du CdS sur le taux de recombinaisons et sur le champ électrique au niveau de la cellule, respectivement.

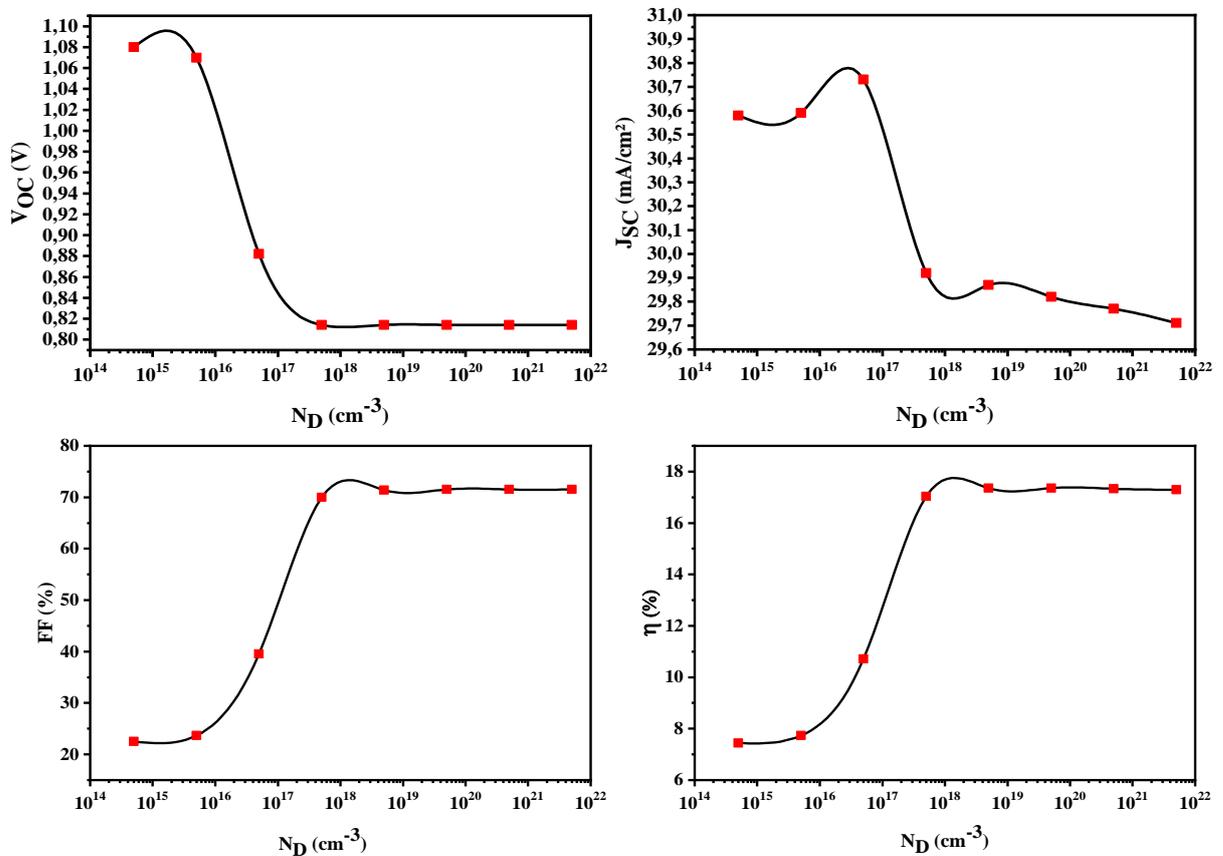


Figure III. 2 : Influence du dopage de l'émetteur sur les performances de la cellule solaire à base de CZTS.

Nous observons sur la Figure III. 3, une augmentation significative du taux de recombinaison dans la couche tampon (CdS) avec l'augmentation du dopage. En effet, lorsque la densité de dopage augmente, un grand nombre de pièges est généré, ce qui augmente la probabilité d'interaction des porteurs avec les pièges [62]. Comme la durée de vie des porteurs de charge est inversement proportionnelle à la concentration en pièges [63][52][62][64], le taux de recombinaison dans le CdS augmente fortement avec l'augmentation du dopage et donc le J_{SC} diminue de manière marquée pour une densité du dopage supérieure à $N_D = 5.10^{17}$ cm^{-3} .

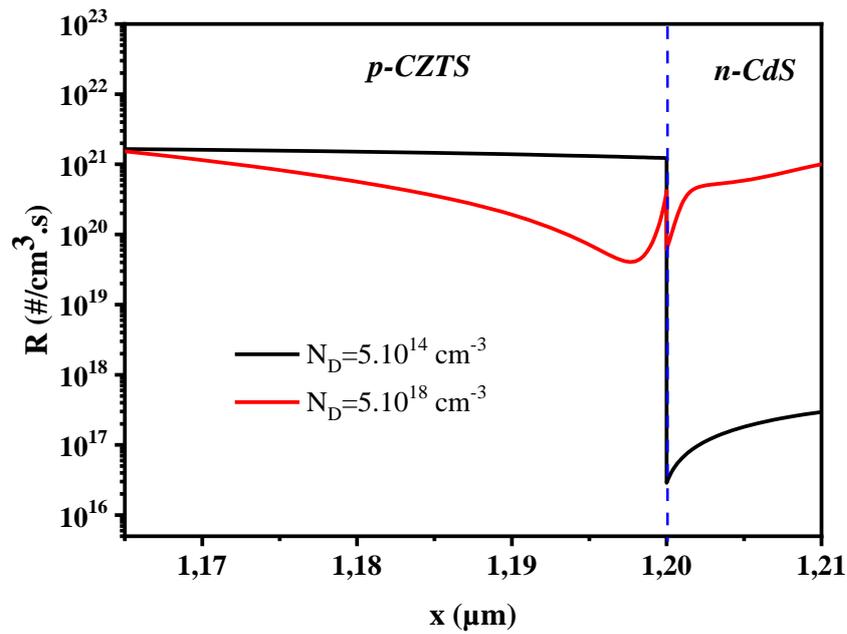


Figure III. 3 : L'effet du dopage de l'émetteur sur le taux de recombinaison.

Une forte concentration de dopage de l'émetteur induit un fort champ électrique au niveau de l'interface CZTS/CdS, ce qui explique la diminution du taux de recombinaison (R) dans la couche active (CZTS) près de la jonction métallurgique (Figure III.3). Cette diminution améliore le facteur de forme, qui passe de 22,54 % à plus de 71 % ainsi que le rendement énergétique qui passe de 7.44 % à 17.35 % lorsque la concentration de donneurs passe de 5×10^{14} à $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

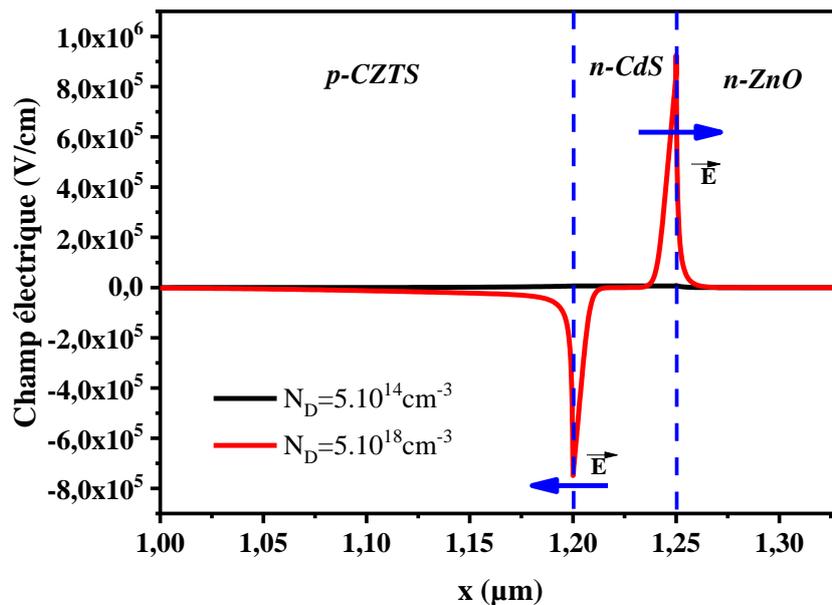


Figure III. 4 : L'effet du dopage de l'émetteur sur le champ électrique aux interfaces CZTS/CdS et CdS/ZnO

L'accroissement du champ électrique au niveau des interfaces CZTS/CdS et CdS/ZnO (Figure III. 4) entraîne une meilleure séparation des porteurs photo-générés, ce qui améliore la performance de la cellule, Cependant, au-delà d'une densité de dopage N_D de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, le rendement n'augmente plus et se stabilise aux alentours de 17.35% car le processus de recombinaison est amplifié par le processus de dopage et la probabilité de collecter les porteurs photo-générés se réduit.

III.3.2 L'effet de l'épaisseur du CdS

L'épaisseur des couches minces est un paramètre essentiel et a un effet important sur les dispositifs élaborés, particulièrement dans le domaine photovoltaïque. Lors du dépôt des couches minces, l'épaisseur peut être contrôlée et variée de quelques atomes à quelques micromètres, en fonction des techniques de dépôt utilisées. L'effet de l'épaisseur de la couche CdS sur les performances de la cellule solaire Mo/MoS₂/CZTS/CdS/n-ZnO/Al a été étudié en la faisant varier de 15 nm à 180 nm, tandis que la densité de dopage de la même couche a été réglée à la valeur optimale trouvée précédemment ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). La figure III.5 montre les différents effets de cette variation sur les paramètres photovoltaïques de la cellule.

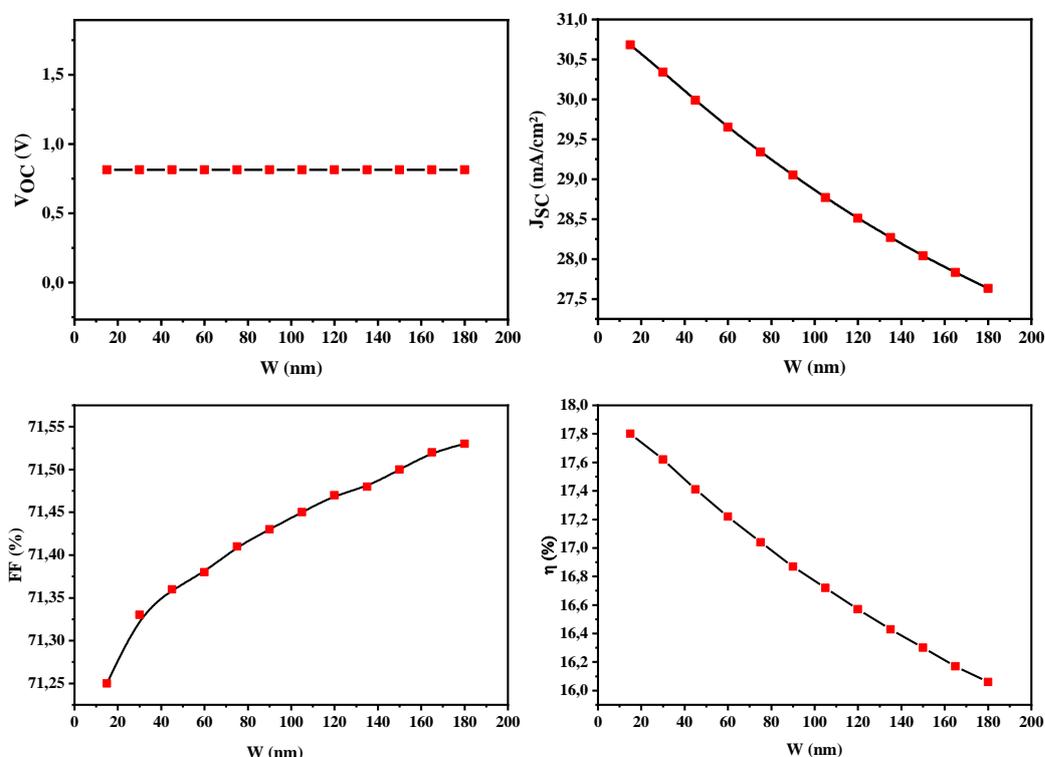


Figure III. 5 : L'effet de l'épaisseur de l'émetteur sur la performance de la cellule PV.

Comme nous pouvons clairement remarquer sur la Figure III. 5, la V_{OC} n'est pas affectée par la variation de l'épaisseur de l'émetteur, tandis que le FF augmente légèrement de 71.25% à 71.52% et le J_{SC} diminue de 30,68 à 27,63 mA/cm² lorsque l'épaisseur passe de 15 nm à 180 nm, générant une baisse de l'efficacité qui passe de 17,80 % à 16,06 %. Cette diminution s'explique par le fait que lorsque l'épaisseur de la couche tampon augmente, il se produit plus d'absorption dans la couche CdS, ce qui entraîne une diminution de l'absorption des photons dans la couche active. Par conséquent, le nombre de porteurs photogénérés actifs diminue et cela implique la réduction de J_{SC} .

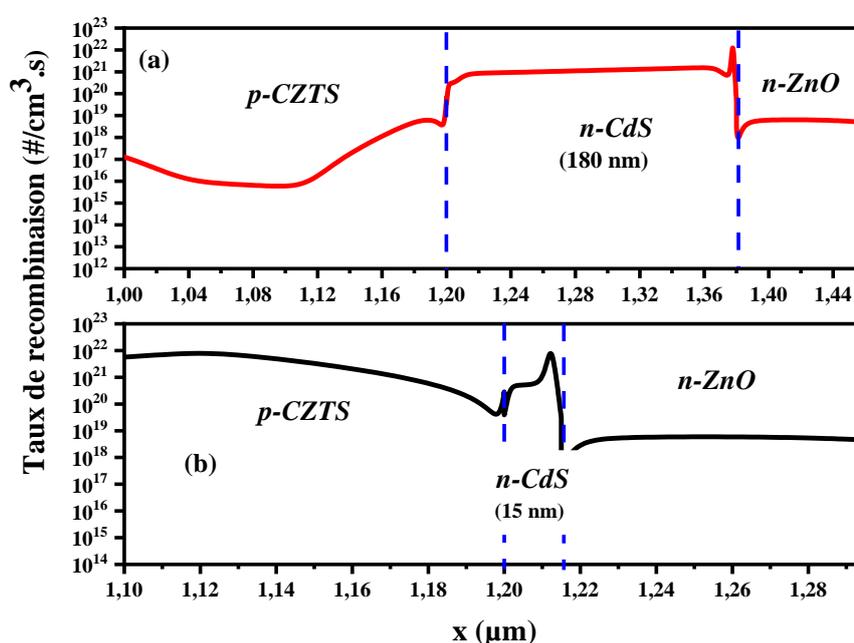


Figure III. 6 : L'effet de l'épaisseur de l'émetteur sur le taux de recombinaison (a) Pour une épaisseur de 180 nm, (b) Pour une épaisseur de 15 nm.

La Figure III. 6. montre le taux de recombinaison dans la cellule pour deux valeurs de l'épaisseur (15 nm et 180nm). Nous pouvons remarquer que lorsque l'épaisseur du CdS augmente, le taux de recombinaison dans CZTS diminue. Cette observation s'explique par le fait que la diminution de l'absorption dans le CZTS conduit à une réduction du nombre de porteur présents dans cette couche.

La figure III. 7 montre le rendement quantique externe (EQE) de la cellule pour deux valeurs de l'épaisseur (15 nm et 180nm). Nous pouvons remarquer que le rendement quantique est meilleur pour une faible épaisseur de l'émetteur pour les longueurs d'onde comprise entre 300 nm et 550 nm, car lorsque l'épaisseur de la couche CdS augmente, il y aura plus de photons

incidents qui seront absorbés dans cette couche et moins de photons seront capturés dans la couche absorbante (CZTS)[64]. Par conséquent, l'absorption de moins de photons dans la couche CZTS produira moins de paires électron-trou et conduira à un courant et une efficacité plus faibles [65].

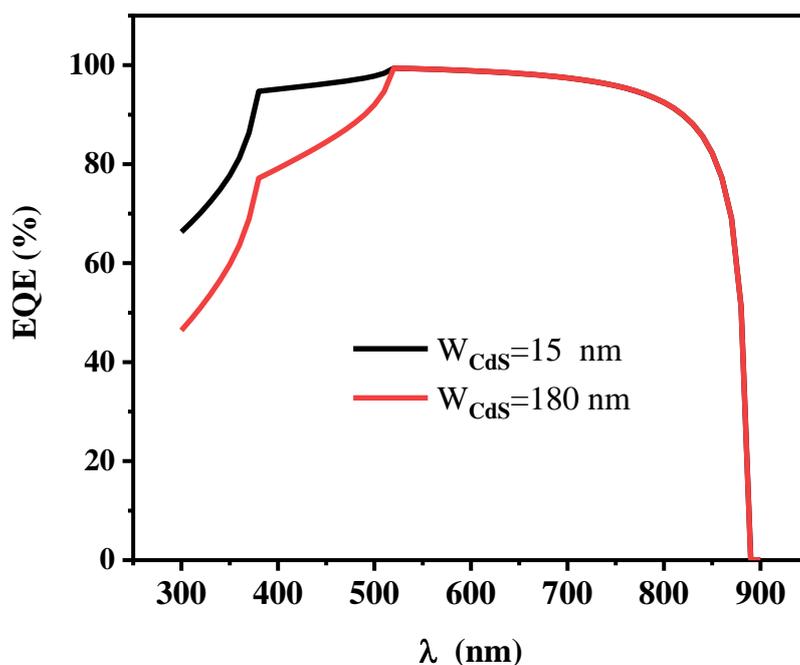


Figure III. 7 : La variation du rendement quantique externe pour deux valeurs de l'épaisseur du CdS.

La valeur optimale de l'épaisseur de la couche tampon a été prise égale à 15 nm. Cette faible épaisseur permet de réduire le coût de la production de la cellule PV, de plus, sachant que le cadmium est considéré comme toxique, l'utilisation d'une couche infime permet de réduire la quantité matière dangereuse utilisée.

III.3.3 L'effet de l'énergie de gap du CdS

Sur la Figure III. 8, nous présentons l'impact de la variation de l'énergie de gap de la couche tampon CdS de 2.3 à 3.2 eV [52]–[54] sur les paramètres de sortie de la cellule PV étudiée. Avec l'élargissement de la bande interdite de la couche tampon, aucun changement de la V_{OC} et du FF n'est observé. Cependant, une amélioration du J_{SC} et donc de l'efficacité en puissance est observée.

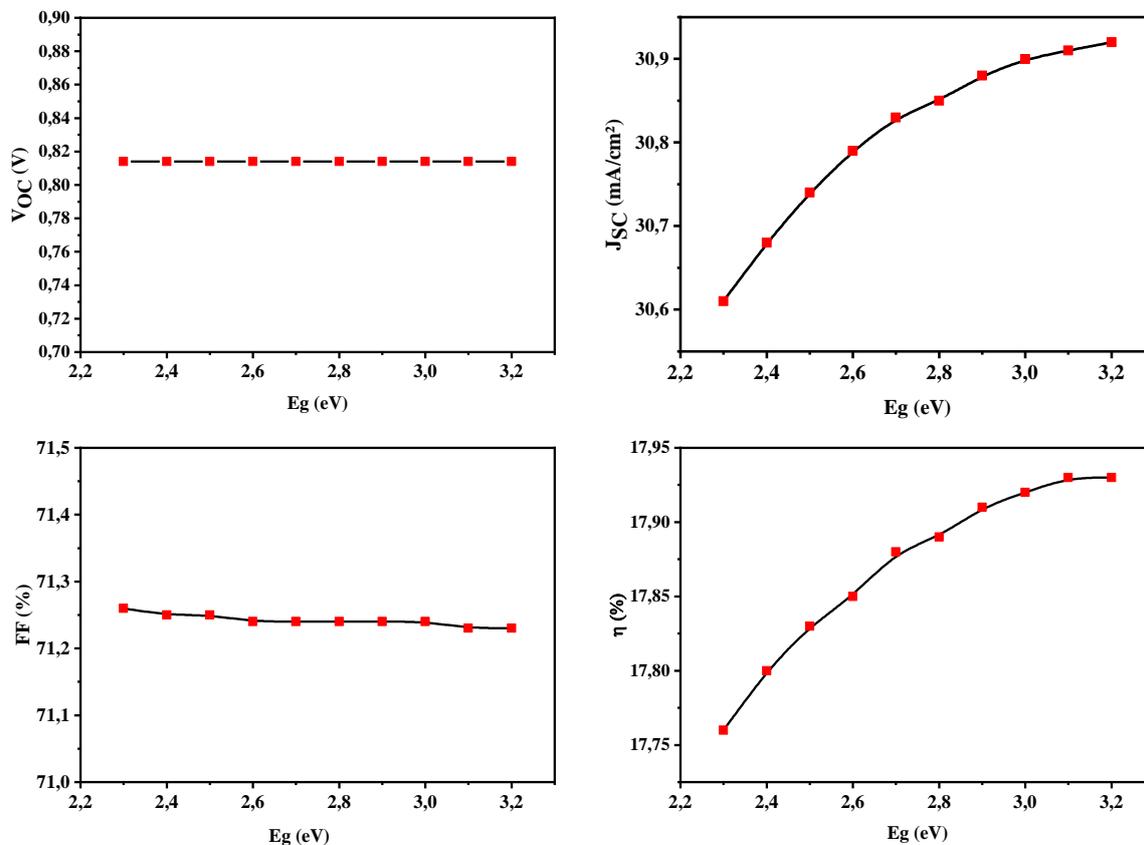


Figure III. 8 : L'effet de la variation de l'énergie de gap de CdS sur les paramètres PV de la cellule à base de CZTS.

Comme nous pouvons voir sur la Figure III.9, avec l'élargissement du gap de l'émetteur CdS, le taux de recombinaison diminue au niveau de cette couche. En effet, pour une large bande interdite du CdS, les photons de faible énergie ne seront pas absorbés dans la couche tampon (CdS), mais pourront passer vers la couche active où ils seront absorbés grâce au faible gap de l'absorbeur CZTS ($E_g = 1.4$ eV), et cela augmentera le nombre de porteurs photo-générés et générera ainsi un fort J_{SC} .

Afin de confirmer cela, nous avons tracé sur la figure III.10, le rendement quantique externe pour deux valeurs différentes de la bande interdite (2.3 eV et 3.2 eV). Nous pouvons conclure que le meilleur rendement est obtenu pour $E_g = 3.2$ eV particulièrement pour les faibles longueurs d'ondes. Par conséquent, il est important de choisir une couche tampon à large bande interdite pour obtenir les meilleures performances.

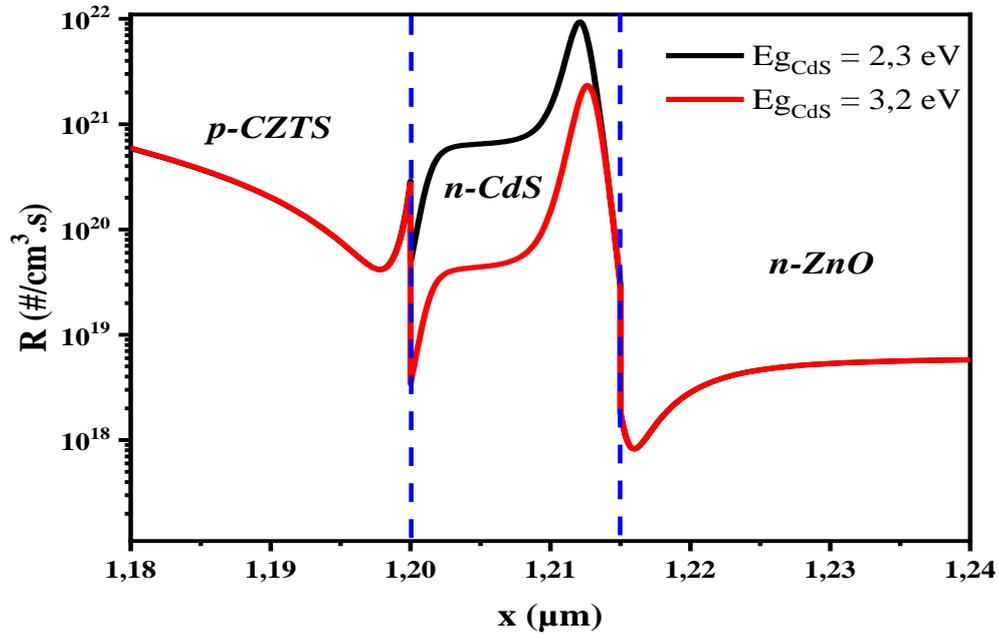


Figure III. 9 : L'influence de l'énergie de gap de CdS sur le taux de recombinaison.

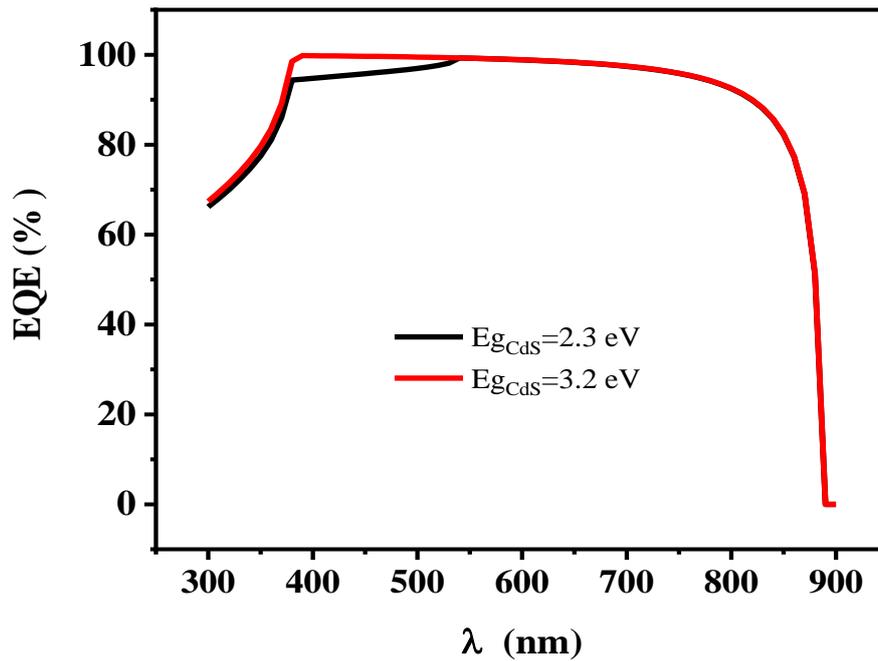


Figure III. 10 : La variation de rendement quantique en fonction de l'énergie de gap de l'émetteur.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des simulations numériques à l'aide du logiciel SCAPS-1D afin d'analyser l'effet du dopage, de l'épaisseur et du gap de l'émetteur sur la performance

d'une cellule solaire à base de CZTS ayant une structure standard (Mo/p-MoS₂/p-CZTS/n-CdS/n-ZnO/Al). Nous avons également interprété les résultats obtenus en analysant l'effet de la variation de ces paramètres sur les phénomènes physiques tel que le champ électrique et le taux de recombinaison. Nous avons d'abord montré qu'il est important de trouver un compromis dans le choix de la densité de dopage. En effet, une forte concentration de donneurs dans l'émetteur entraîne une amélioration significative du champ électrique permettant une meilleure séparation des porteurs photo-générés. Toutefois, elle engendre également une grande concentration de pièges responsable d'un fort taux de recombinaisons et par conséquent de la diminution de la densité de courant de court-circuit. Ensuite, nous avons trouvé qu'une épaisseur de l'émetteur de 15 nm est suffisante pour former une meilleure qualité de la jonction pn. Cette faible épaisseur permet aussi de réduire la quantité de Cadmium, considéré comme toxique, utilisé pour l'élaboration de ce type de cellules solaires. Enfin, le gap de l'émetteur doit être large pour minimiser l'absorption dans la couche tampon et pour ainsi favoriser l'absorption dans la couche active. Nous avons trouvé un gap optimal de 3.2 eV pour le CdS, cette valeur de gap (3.2 eV) peut être obtenu expérimentalement en dopant le CdS par l'oxygène (CdS :O) [52][53][66]. Cette étude nous a permis d'optimiser la couche tampon de la cellule solaire ayant la structure Mo/p-MoS₂/p-CZTS/n-CdS/n-ZnO/Al et d'obtenir un rendement de 17.93%.

IV. Modélisation de la cellule solaire à base de Cuivre Manganèse Etain Soufre CMTS

IV.1 Introduction

Malgré les nombreuses recherches pour développer les cellules solaires à base de CZTS telles que la proposition des nouvelles structures et l'optimisation des différentes couches, le meilleur rendement obtenu à ce jour pour les cellules solaires à base de CZTS n'a pas dépassé 13 %.

Pour remédier aux défauts présents dans la technologie CZTS, des efforts récents se sont concentrés sur le remplacement du Zinc par d'autres matériaux et cela ouvre la possibilité d'explorer les matériaux CXTS (X=Mn, Ba, Mg, Co, ...etc). Le Manganèse (Mn) se distingue comme un substitut potentiel du Zinc (Zn) car il est plus abondant que le Zn. Par conséquent, le composé Cuivre Manganèse Etain Soufre (CMTS) est un candidat prometteur pour remplacer le CZTS, il présente un coefficient d'absorption similaire à celui du CZTS ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) et une bande interdite qui s'étend de 1.3 à 1.6 eV.

L'effet photovoltaïque dans les films minces à base de CMTS a été démontré par Prabhakar et al. en (2015) [28]. Ils ont rapporté le succès de la fabrication de la première cellule solaire à couche mince à base de CMTS (surface du dispositif de 0.15 cm^2) de la structure AZO/ZnO /CdS/CMTS/Mo/SLG.

Un des problèmes qui empêche l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de CXTS (X=Zn, Mn, Ba, Mg, Co, ...etc) est l'apparition d'une couche de disulfure de Molybdène (MoS_2) lors du dépôt de la couche de l'absorbeur sur le Molybdène (Mo). Le MoS_2 est un composé inorganique formé inévitablement pendant le processus de sulfuration en combinant du molybdène (contact arrière) et du soufre (de la couche absorbante CXTS). Il a été remarqué pour la première fois par Johnson *et al.* en 2010 dans des couches minces à base de CZTS [67], [68].

Le mécanisme de formation du MoS_2 à l'interface CXTS/Mo est résumé par les équations IV.1 et IV.2 où $X = \text{Zn, Ba, Mn, ...etc}$:



Cependant, les expérimentateurs n'ont pas pu établir de manière concluante le comportement électrique du MoS_2 [69] et ils ont des difficultés à contrôler les propriétés structurales et électriques de cette couche qui se crée involontairement. Ils ont rapporté que les films minces MoS_2 peuvent avoir une conductivité de type n ou de type p. Néanmoins, ils ont indiqué que la plupart des films minces MoS_2 sont de type n à cause de la présence de défauts natifs de lacunes de Soufre (S) qui agissent comme des donneurs profonds [69]–[72].

Compte tenu de tous les points cités ci-dessus, les chercheurs ont proposé l'insertion d'une couche intermédiaire, appelée champ de surface arrière (Back Surface Field), entre l'absorbeur et le contact arrière pour éviter la formation du MoS_2 [73]–[75]. Ils ont montré que les performances des cellules solaires à couches minces peuvent être améliorées en utilisant cette couche BSF.

Le Cu_2O est un semiconducteur non toxique, qui présente une bande interdite adaptée de 2.2 eV, un coefficient d'absorption élevé, et une conductivité intrinsèque de type p [76], [77], [78]. De plus, il peut être déposé en utilisant des techniques de fabrication simples et peu coûteuses [79]–[81], ce qui le rend intéressant pour les applications photovoltaïques.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au nouveau matériau CMTS ($\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$) qui sera utilisé comme absorbeur dans un dispositif photovoltaïque que nous allons modéliser à l'aide de SCAPS-1D. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de l'épaisseur et de la concentration des donneurs N_D de la couche interfaciale n- MoS_2 sur la performance de la cellule solaire ayant la structure $\text{Mo/n-MoS}_2/\text{CMTS}/\text{CdS/n-ZnO}/\text{AZO}/\text{Al}$. Nous utiliserons cette cellule comme dispositif de référence. Par la suite, nous proposerons la couche p- Cu_2O comme couche BSF et étudions son effet sur les paramètres de sortie (J_{SC} , V_{OC} , FF , η) de la cellule PV. Tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus à partir de calculs effectués à l'aide du logiciel SCAPS-1D.

IV.2 Présentation de la cellule solaire étudiée

Dans cette étude, nous avons modélisé une cellule PV à base de CMTS ayant la structure Mo/p-MoS₂/p-CZTS/n-CdS/n-ZnO/Al, où le molybdène (Mo) est utilisé comme contact métallique arrière avec un travail de sortie de 4,9 eV et l'aluminium (Al) est utilisé comme contact avant avec un travail de sortie de 4,5 eV. Le CMTS comme couche absorbante, le MoS₂ (Cu₂O) comme couche intermédiaire (BSF), le CdS comme couche tampon, le ZnO :Al, et le n-ZnO comme double couche fenêtre. La structure de la cellule solaire étudiée est représentée sur la figure IV.1 et les paramètres de simulation utilisés sont listés dans le tableau IV.1.

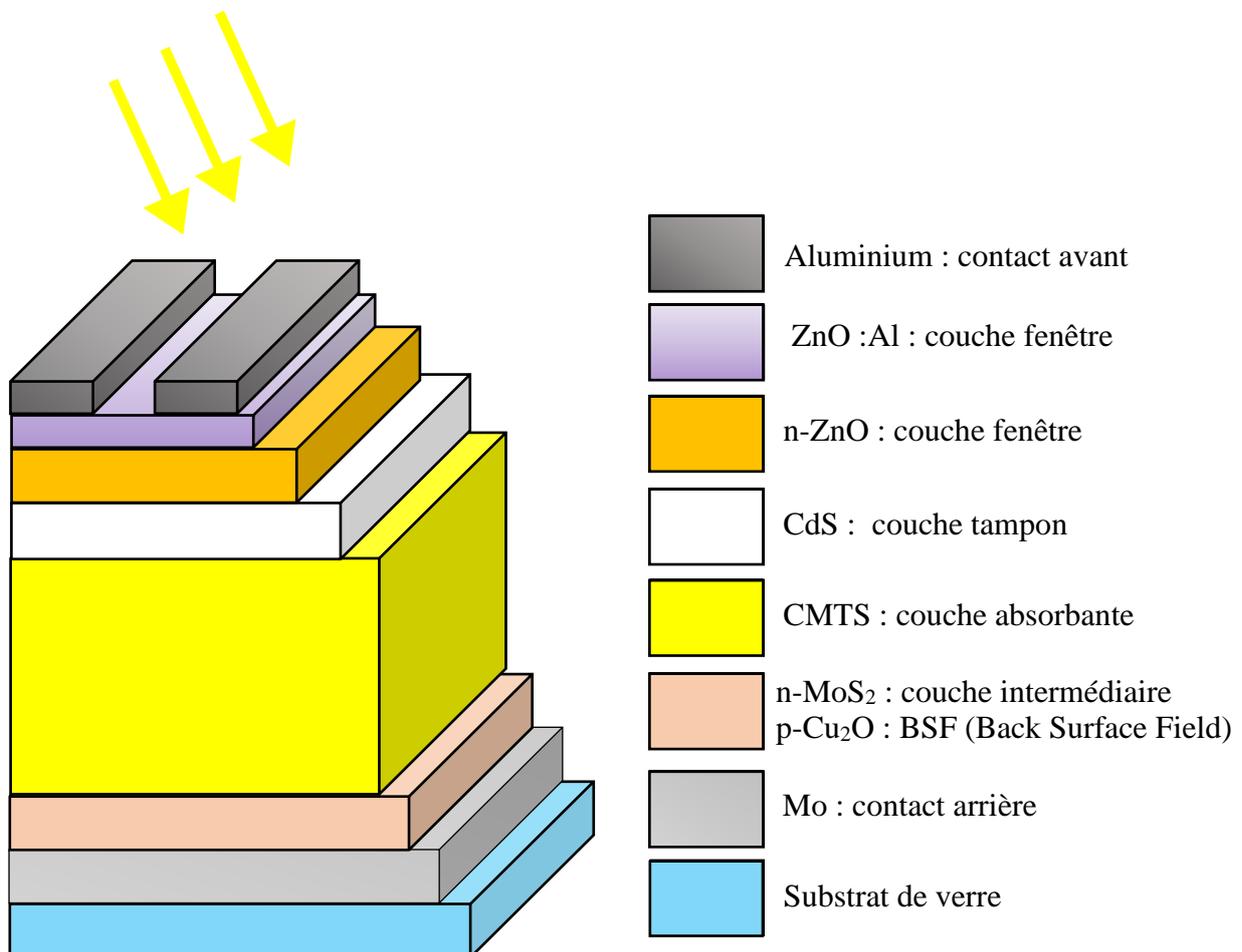


Figure IV. 1 : Présentation de la structure générale de la cellule CMTS étudiée.

Tableau IV. 1 : paramètres utilisés dans la simulation des cellules solaires à base de CMTS.

<i>Paramètres</i>	p-Cu ₂ O [79][82][83]	n-MoS ₂	p-CMTS [84]	n-CdS	n-ZnO	n-AZO [30]
<i>W (μm)</i>	0.1-0,6	0.1-0,6	1.5	0.1 [84]	0.05 [75]	0.2
<i>Eg (eV)</i>	2.2 [82]	1.3 [30]	1.6	2.42 [84]	3.3 [75]	3.6 [85][86]
<i>χ (eV)</i>	3.2 [79]	4.5 [87]	4.35	4.5 [84]	4.4 [75]	4.6
<i>ε_r</i>	7.1 [79]	13.6 [88][89]	9	8.28 [90]	9 [75]	9
<i>N_c (cm⁻³)</i>	2.5×10 ¹⁸	7.5×10 ¹⁷ [30]	2.2×10 ¹⁸	3.1×10 ¹⁸ [90]	2.2×10 ¹⁸ [30]	2.2×10 ¹⁸
<i>N_v (cm⁻³)</i>	1.1×10 ¹⁹ [79]	1.8×10 ¹⁸ [30]	1.8×10 ¹⁹	1.8×10 ¹⁹ [30]	1.8×10 ¹⁹ [30]	1.8×10 ¹⁹
<i>μ_e (cm²/Vs)</i>	2.0×10 ² [79]	1.0×10 ² [30]	1.6×10 ⁻¹	1.0×10 ² [86]	1.0×10 ² [30]	1.0×10 ²
<i>μ_p (cm²/Vs)</i>	0.8×10 ² [79]	1.5×10 ² [30]	1.6×10 ⁻¹	2.5×10 ¹ [86]	2.5×10 ¹ [30]	2.5×10 ¹
<i>N_D (cm⁻³)</i>	0 [79]	1.0×10 ¹⁵ - 1.0×10 ¹⁹ [30]	0	1.0×10 ¹⁹	1.0×10 ¹⁸ [30]	1.0×10 ²⁰
<i>N_A (cm⁻³)</i>	1.0×10 ¹⁵ -1.0×10 ¹⁹	0 [30]	1.0×10 ¹⁶	0 [86]	0 [30]	0
<i>N_t (cm⁻³)</i>	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵ [30]	1.0×10 ¹³	1.0×10 ¹⁶ [86]	1.0×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴
<i>δ_e (cm²)</i>	1.0×10 ⁻¹⁴	1.0×10 ⁻¹⁴	1.0×10 ⁻¹⁵	1.0×10 ⁻¹⁵	1.0×10 ⁻¹⁵	1.0×10 ⁻¹⁵
<i>δ_h (cm²)</i>	1.0×10 ⁻¹⁴	1.0×10 ⁻¹⁴	1.0×10 ⁻¹⁵	1.0×10 ⁻¹⁵	1.0×10 ⁻¹⁵	1.0×10 ⁻¹⁵

IV.3 Investigation de l'effet de la couche n-MoS₂ sur les paramètres PV de la cellule :

Nous allons d'abord nous intéresser à la couche n-MoS₂, qui se forme spontanément lors du dépôt de la couche absorbante CMTS sur le molybdène. En effet, le soufre présent dans le CMTS diffuse vers le molybdène pour former une couche semi-conductrice de MoS₂. Cette couche peut également être déposée volontairement pendant l'élaboration de la cellule afin de pouvoir contrôler ses propriétés.

La Figure IV.2 représente le diagramme de bandes d'énergie de la cellule solaire étudiée. Nous pouvons percevoir que la courbure de la bande de conduction au niveau de l'interface n-MoS₂/CMTS est négative (cliff-like CBO). Cela est considéré comme un alignement de bande

défavorable puisqu'il facilite le passage des électrons du CMTS vers le contact arrière qui collecte des trous, constituant ainsi une gêne pour le bon fonctionnement de la cellule.

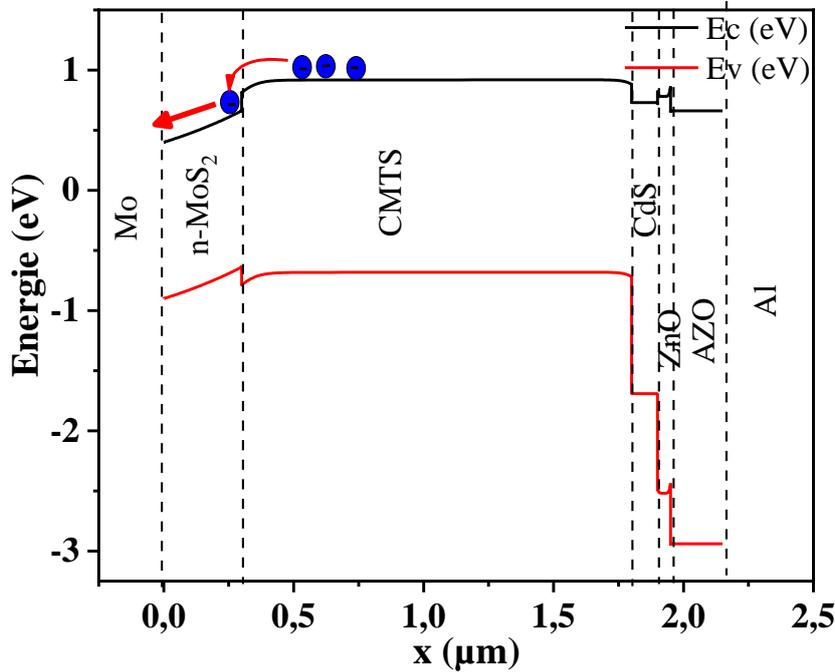


Figure IV. 2: Diagramme de bandes d'énergie de la cellule solaire à hétérojonction Mo/n-MoS₂/CMTS/CdS/n-ZnO/AZO/Al.

IV.3.1 L'effet de l'épaisseur du n-MoS₂

Il a été montré par plusieurs équipes que l'épaisseur de la couche interfacial MoS₂ est considérée comme un point essentiel pour l'optimisation des cellules solaires [6] [30]. A cet effet, nous avons varié son épaisseur de 0,1 μm à 0,6 μm pour étudier son effet sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base de CMTS.

La Figure IV.3 regroupe la variation des paramètres PV en fonction de l'épaisseur du n-MoS₂. Lorsque l'épaisseur (W) de MoS₂ augmente de 0,1 à 0,3 μm , nous pouvons constater une augmentation considérable de la tension en circuit ouvert (V_{OC}), de la densité de courant de court-circuit (J_{SC}), du facteur de forme (FF) et du rendement (η) passant respectivement de 0,663 V à 0,751 V, de 23,22 mA/cm² à 23,32 mA/cm², de 75,63 % à 77,78 % et de 11,64 % à 13,62 %. Cependant, lorsque l'épaisseur de la couche n-MoS₂ est plus importante (> 0,3 μm), le taux de recombinaison que nous avons représenté sur la figure IV.4 s'accroît, ce qui entraîne une baisse des paramètres PV et par conséquent de la performance de la cellule. Lorsque l'épaisseur de la couche n-MoS₂ augmente, les trous photo-générés ne peuvent pas passer facilement du p-CMTS au contact Mo pour être collectés et donc cela réduit le courant

de trous. Les meilleures performances de la cellule solaire CMTS sont obtenues lorsque l'épaisseur de n-MoS₂ est de 0,3 µm.

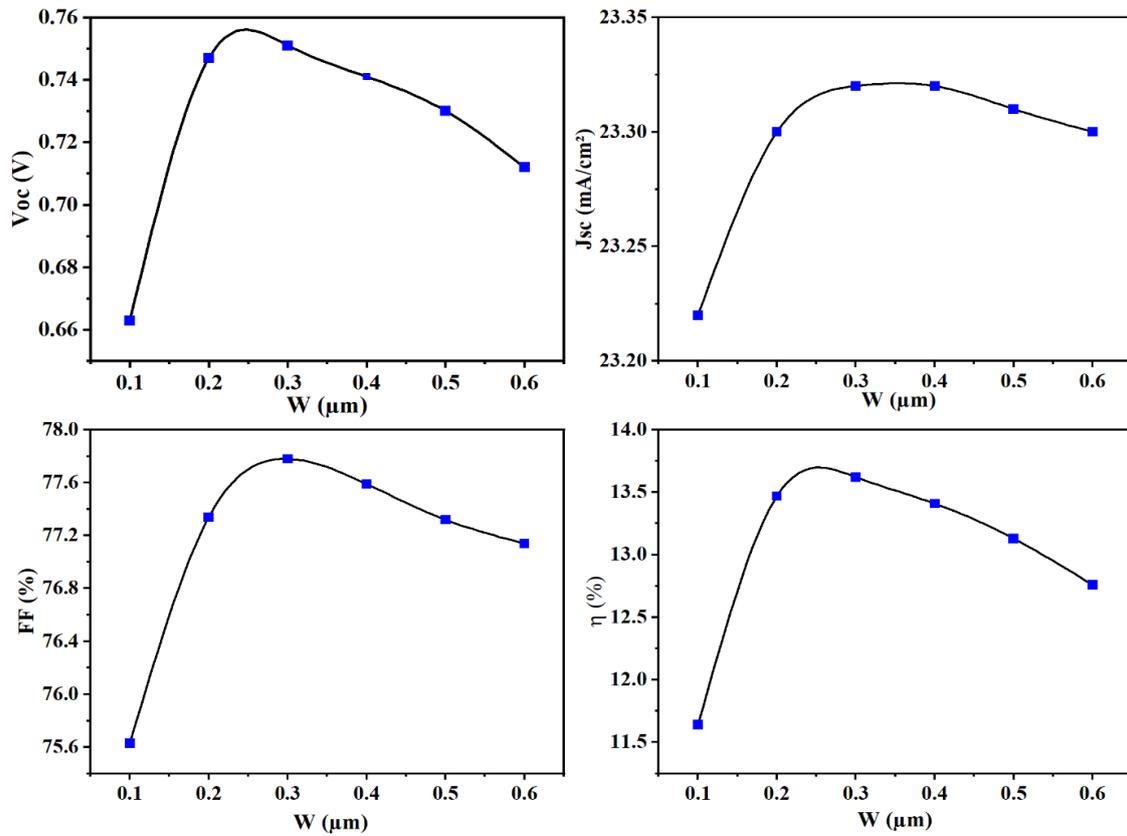


Figure IV. 3: : Effet de l'épaisseur de n-MoS₂ sur les paramètres de sortie de la cellule.

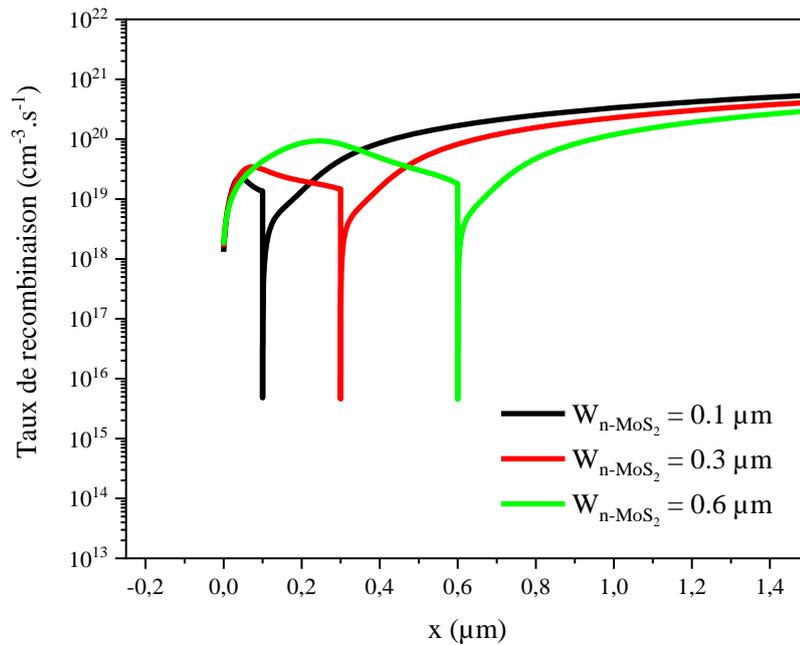


Figure IV. 4: Effet de l'épaisseur du n-MoS₂ sur le taux de recombinaison.

IV.3.2 L'effet de la variation de la densité de donneurs du n-MoS₂

Pour étudier l'influence de la densité de donneurs sur les paramètres de la sortie de la cellule PV à base de CMTS, nous avons fait varier N_D de 1.10^{15} à $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, tout en maintenant l'épaisseur du n-MoS₂ à $0,3 \mu\text{m}$ (valeur optimale). Comme illustré sur la Figure IV.5, avec l'augmentation du dopage, tous les paramètres PV tels que V_{OC} , J_{SC} , FF et η diminuent considérablement de 0.751 à 0.121 V , 23.32 à 14.85 mA/cm^2 , 77.78 à 37.86% et 13.62 à $0,68 \%$, respectivement, lorsque la densité de dopage passe de 1.10^{15} à $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

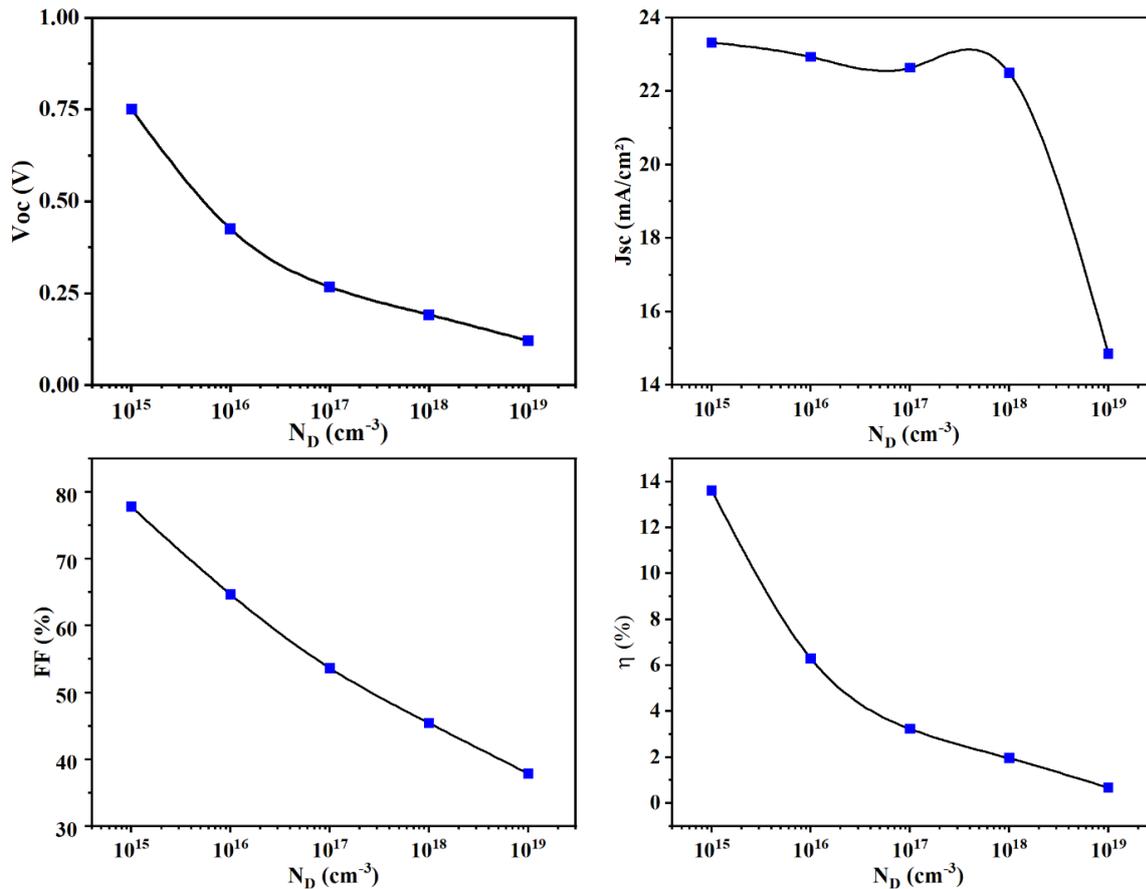


Figure IV. 5: Effet de la densité de dopage du n-MoS₂ sur les performances de la cellule.

Pour expliquer ces résultats, nous avons tracé sur la figure IV. 6, le taux de recombinaison pour deux différentes concentrations de dopage de la couche n-MoS₂ (10^{15} et 10^{19} cm^{-3}). Dans le n-MoS₂ fortement dopé, beaucoup de pièges à porteurs sont générés, ce qui entraîne des recombinaisons plus élevées. D'un autre côté, l'énergie de la bande de conduction du CMTS est supérieure à celle du MoS₂, ce qui forme un alignement de bande en forme de Cliff au niveau de l'interface n-MoS₂/p-CMTS pour les électrons minoritaires qui se trouvent dans la couche absorbante (Figure IV. 2), ce qui entraîne un taux de recombinaison significativement plus élevé dans la couche n-MoS₂. En d'autres termes, le passage des électrons

du p-CMTS vers le n-MoS₂ est facilité grâce à la courbure de bande, ce qui augmente les recombinaisons de paires électron-trou au niveau de la couche n-MoS₂.

Le meilleur rendement en puissance η est de 13,62 % lorsque la concentration des donneurs dans le n-MoS₂ est de 10^{15} cm^{-3} et l'épaisseur égale à $0,3 \mu\text{m}$.

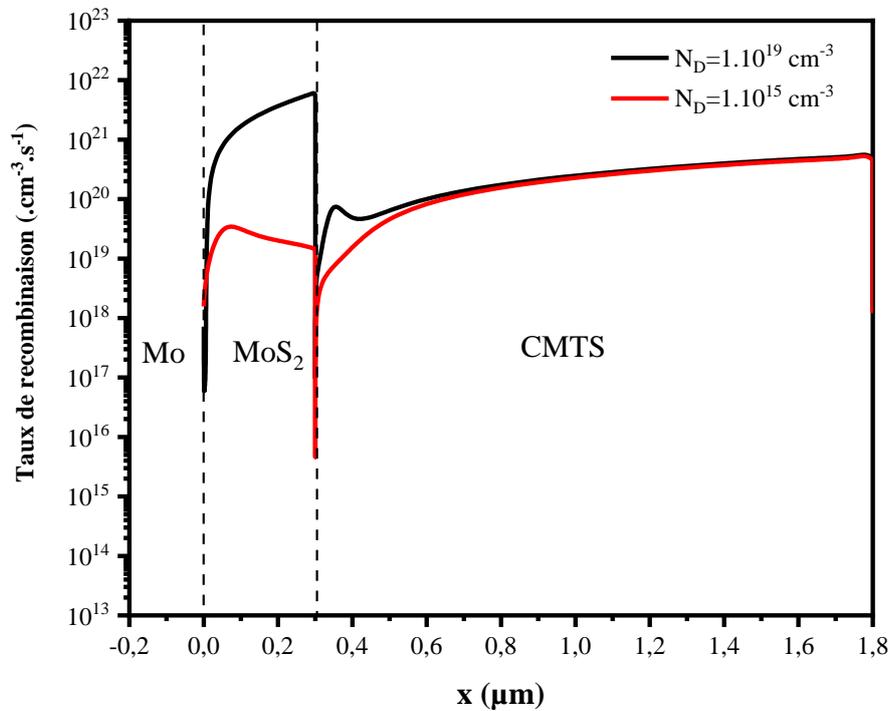


Figure IV. 6: Influence de la concentration des donneurs dans la couche n-MoS₂ sur le taux de recombinaison.

IV.4 Impact de l'ajout d'un champ de surface arrière (BSF) à base de Cu₂O sur la performance de la cellule

Afin d'éviter la formation spontanée de la couche n-MoS₂, nous proposons l'ajout d'une couche de Cu₂O comme champ de surface arrière sur le molybdène. Nous avons tracé sur la Figure IV.7, le diagramme de bande de la structure en utilisant le Cu₂O comme couche BSF. En analysant le diagramme, nous pouvons prévoir qu'en ajoutant la couche de p-Cu₂O à la structure, les performances obtenues seront plus élevées en raison de la grande barrière (Spike) créée au niveau de la bande de conduction (CBO) à l'interface CMTS/Cu₂O. Cette barrière rétrodiffuse les porteurs minoritaires (électrons) présents dans la couche p-CMTS vers le contact avant (Al) pour les collecter, et les empêcher de se recombiner à la face arrière de la cellule.

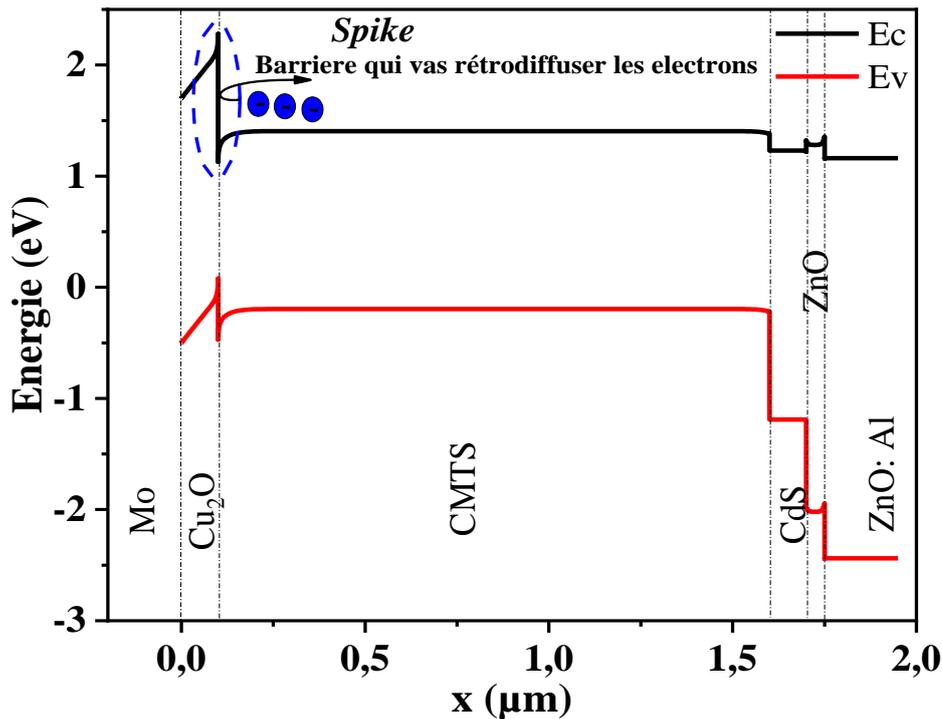


Figure IV. 7: Diagramme de bande d'énergie de la cellule solaire proposée avec Cu_2O comme couche BSF.

IV.4.1 L'effet de l'épaisseur de la couche Cu_2O

Dans cette section, l'effet de l'épaisseur du BSF à base de Cu_2O sur les paramètres de sortie de la cellule PV (V_{OC} , J_{SC} , FF et η) a été étudié. L'épaisseur a été variée dans la plage de 0,1 à 0,6 μm et les résultats de simulations sont représentés sur la Figure IV. 8. La tension en circuit ouvert V_{OC} et la densité de courant de court-circuit J_{SC} restent constants à 1,26 V et 24,41 mA/cm^2 , respectivement, tandis que le facteur de forme FF et le rendement en puissance η diminuent progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche Cu_2O .

Le rendement passe de 19,53 % à 19,17 % lorsque l'épaisseur de la couche BSF varie de 0,1 à 0,6 μm et il présente une allure similaire à celle de facteur de forme qui diminue de 63,67 % à 62,49 %. La baisse du FF avec l'augmentation de l'épaisseur du Cu_2O revient à l'introduction d'éléments résistifs dans cette couche. En effet, pour un BSF épais, les trous photo-générés doivent traverser des distances supérieures à leur longueur de diffusion, impliquant un taux de recombinaison plus élevé. C'est ce que l'on peut vérifier sur la figure IV. 9, qui représente le taux de recombinaison dans la cellule en fonction de la position pour deux valeurs extrêmes de l'épaisseur.

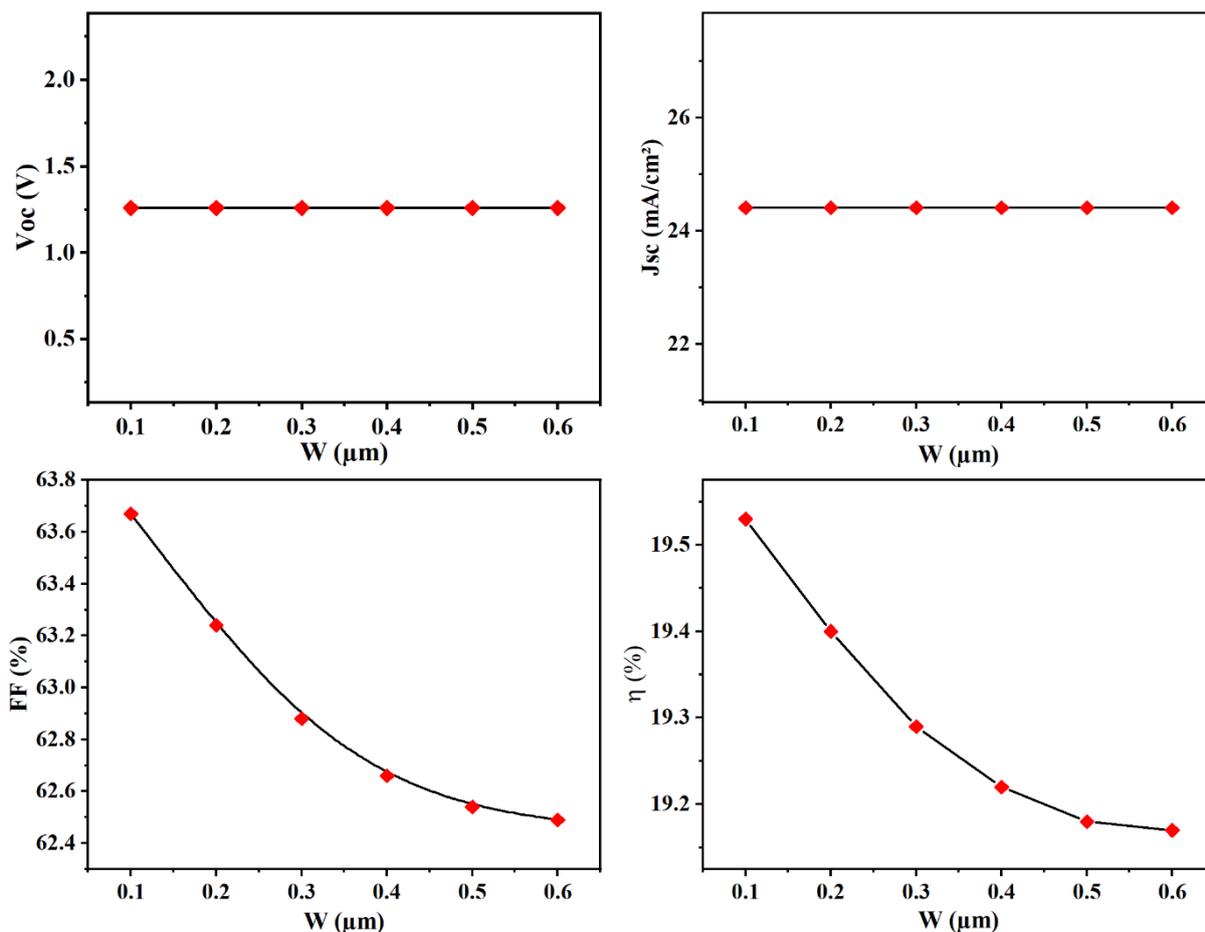


Figure IV. 8: Effet de l'épaisseur de la couche Cu_2O sur les paramètres PV de la cellule.

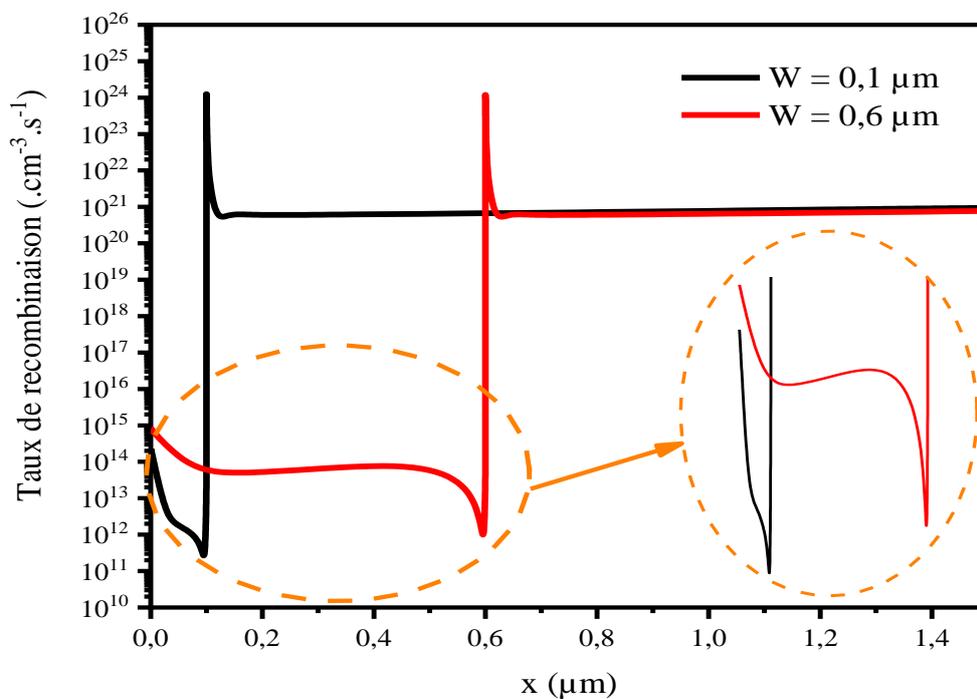


Figure IV. 9: Effet de l'épaisseur du Cu_2O sur le taux de recombinaison.

IV.4.2 L'effet de la densité de dopage N_A du p-Cu₂O

Afin d'analyser l'influence de la densité de dopage N_A de la couche BSF en Cu₂O, des simulations couvrant une large gamme de dopage allant de 10^{15} à 10^{19} cm⁻³ [61] [91] ont été réalisées. Les résultats de cette analyse sont représentés dans la Figure IV.10, montrant la relation entre la densité de concentration d'accepteurs et les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire étudiée.

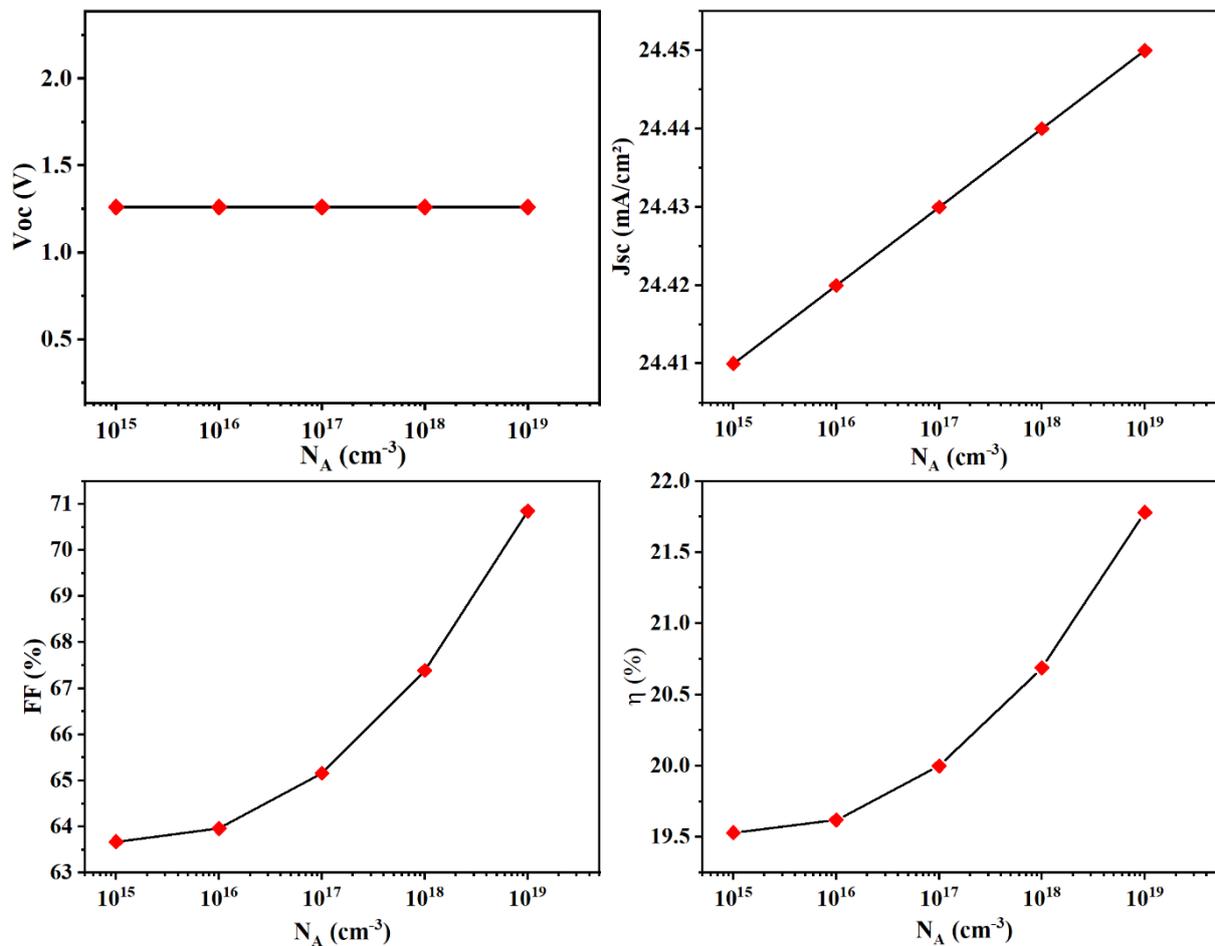


Figure IV. 10: Effet de N_A du Cu₂O sur les paramètres PV de la cellule.

L'augmentation des paramètres J_{SC} , FF et η est principalement attribuée à l'augmentation du champ électrique, tandis que la V_{OC} reste constante. Car le gradient de concentration de porteurs à l'interface Cu₂O/CMTS produit une barrière de potentiel qui bloque le passage des porteurs minoritaires (les électrons dans CMTS) vers la couche BSF (Cu₂O). En d'autres termes, lorsque le champ électrique à l'interface Cu₂O/CMTS devient plus fort, la collecte des porteurs devient plus efficace.

L'accroissement du rendement peut être attribué à l'augmentation du champ électrique à l'interface Cu₂O/CMTS grâce à la forte densité de dopage dans la couche de Cu₂O. Un champ

électrique puissant conduit à une meilleure efficacité de collecte des porteurs photogénérés, ce qui participe à l'amélioration de la densité du courant de court-circuit et par conséquent de l'efficacité globale de la cellule. Cela montre le rôle déterminant de la densité de dopage du Cu_2O dans l'augmentation des performances du dispositif photovoltaïque.

Le meilleur rendement en puissance atteint est de 21.78 % lorsque la densité de dopage de la couche Cu_2O est de 10^{19} cm^{-3} et son épaisseur égale à $0,1 \mu\text{m}$.

Le rendement quantique externe (EQE) est également un bon indicateur de la qualité de la cellule. Nous l'avons tracé sur la Figure IV.11 pour les structures $\text{Al}/\text{AZO}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CMTS}/\text{n-MoS}_2/\text{Mo}$ et $\text{Al}/\text{AZO}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CMTS}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Mo}$. Pour la structure avec la couche n-MoS₂ non optimisée ($N_D=10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $W=0.3\mu\text{m}$), le EQE représenté en vert est extrêmement faible et traduit un nombre de porteurs collecté très faible.

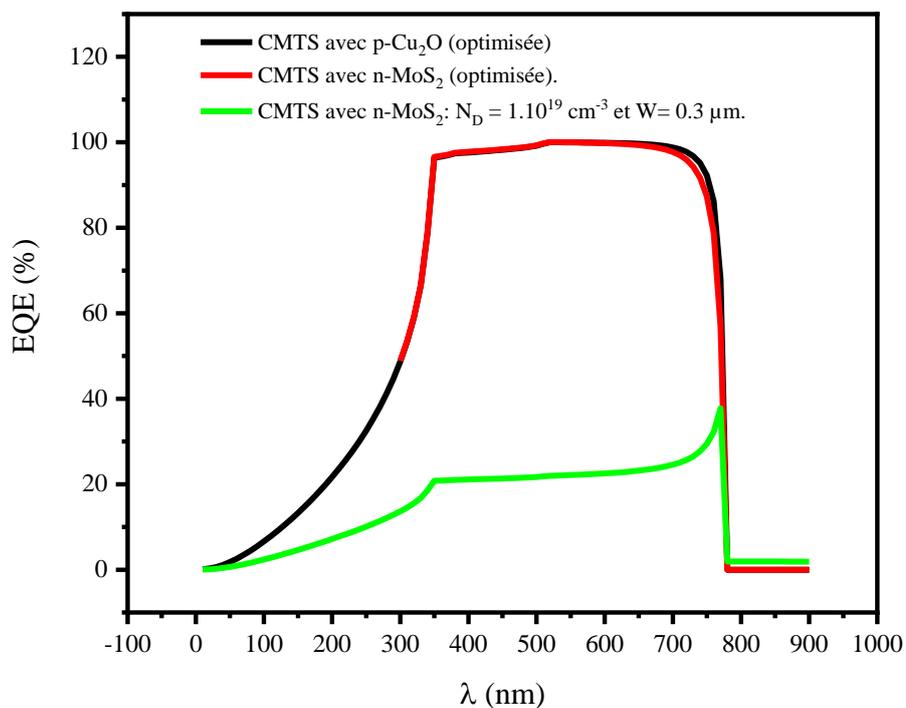


Figure IV. 11: Le rendement quantique externe de la cellule solaire CMTS en fonction de la longueur d'onde (avec et sans la couche BSF Cu_2O).

En rajoutant le Cu_2O en tant que couche BSF, nous avons pu observer une nette amélioration des performances de la cellule. Une augmentation similaire des paramètres de performance (J_{SC} , FF , η) avec l'augmentation de la concentration de dopage de la couche BSF a été rapportée dans des travaux antérieurs [92][93]. Une comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques (provenant de la littérature) est donnée dans le Tableau IV.2. Nous constatons que nos résultats sont en bon accord avec les résultats de simulation précédents. De

plus, les résultats que nous avons obtenus confirment que l'ajout de la couche Cu_2O comme BSF dans la cellule améliore fortement le rendement en puissance du dispositif.

Tableau IV. 2: Comparaison de nos résultats avec d'autres travaux rapportés sur les cellules solaires basées sur le CMTS.

Type	Structure de la cellule PV	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)	Références
<i>E</i>	Mo/ CMTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al	0.289	1.59	29.9	0.14	[94]
<i>E</i>	Mo/CMTS/CdS/i-ZnO+AZO	0.354	5.8	40	0.83	[95]
<i>S</i>	Mo/CMTS/CdS/i-ZnO/FTO	0.88	24.10	77.90	16.5	[84]
<i>S</i>	Mo/CMTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al	1.11	26.26	61.08	17.81	[90]
<i>S</i>	Pt/SnS/CMTS/CdS/i-ZnO/AZO/Cu	1.07	36.21	81.04	31.4	[96]
<i>S</i>	Mo/MoS ₂ /CMTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al	0.751	23.32	77.78	13.62	Notre travail
<i>S</i>	Mo/Cu ₂ O/CMTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al	1.26	24.45	70.85	21.78	Notre travail

Remarque : E = Expérimental, S = Simulation

D'après ce tableau, on constate que de nombreux défis subsistent dans le développement des cellules solaires à base de CMTS en expérimentation. Nous pensons que la principale raison des très faibles performances des cellules solaires CMTS expérimentales est la formation incontrôlable de films n-MoS₂. Afin d'empêcher la création de cette couche, nous proposons le dépôt d'une couche de Cu₂O directement sur le molybdène, ce qui va permettre de créer un champ de surface arrière bénéfique pour le transport des porteurs de charge. Un rendement de conversion de 21.78% a pu être atteint avec l'insertion d'une couche de Cu₂O de 0.1 μm d'épaisseur et une densité de dopage de 10^{19}cm^{-3} . Il est également possible de déposer une couche de MoS₂ comme couche BSF afin de pouvoir contrôler ses propriétés et obtenir de bonnes performances de la cellule. Nous avons pu obtenir un rendement de conversion de 13.62% avec une couche BSF en MoS₂ optimisée.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux cellules solaires à base de Cu₂MnSnS₄ (CMTS) qui est un matériau nouveau. A notre connaissance, il n'existe que trois études de simulation sur l'optimisation des cellules solaires CMTS présentées dans les références

[96][90][97]. Ce manque de recherche met en évidence la nouveauté et l'importance potentielle de l'étude de ce type de dispositif. Nous avons commencé par optimiser la cellule solaire ayant la structure Mo/MoS₂/CMTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al à l'aide du logiciel SCAPS-1D, puis nous nous sommes focalisés sur la couche MoS₂ et son rôle dans le fonctionnement et la performance de la cellule étudiée. Nous avons évalué l'effet de l'épaisseur et de la densité de dopage de la couche MoS₂ sur les paramètres PV de la cellule à base de CMTS. Après avoir optimisé l'épaisseur à 0.3 μm et la concentration de donneurs à 10¹⁵ cm⁻³, nous avons obtenu un rendement de conversion de 13.62 %. D'un côté, nous avons constaté que de légères variations des paramètres du MoS₂ affectent considérablement les performances de la cellule. D'un autre côté, nous avons montré que la densité de dopage du MoS₂ doit être la plus faible possible, ce qui est en contradiction avec le rôle même du BSF. En effet le BSF doit être fortement dopé pour remplir sa mission de champ de surface arrière, mais comme le MoS₂ est de conductivité N, le champ électrique est dirigé de la face arrière de la cellule vers le CMTS, ce qui n'est pas favorable au transport et à la collecte des porteurs de charges photogénérés. Nous proposons donc de déposer une couche de MoS₂ avec une faible densité de dopage afin réduire le champ électrique arrière et améliorer le comportement de la cellule.

Dans le but d'éviter l'effet néfaste de la couche MoS₂ sur les performances de la cellule solaire à base de CMTS, nous avons proposé une structure différente (Mo/Cu₂O/CMTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al) visant à éliminer la couche MoS₂. Nous avons donc remplacé la couche MoS₂ par une couche d'oxyde de cuivre (Cu₂O) et avons optimisé les paramètres physiques de cette dernière (épaisseur de 0,1 μm et dopage de 10¹⁹ cm⁻³).

Les résultats de simulation obtenus sont très prometteurs, puisque nous avons réussi à atteindre un rendement 21.78 %. Cela montre que le remplacement de la couche de MoS₂ par du Cu₂O est une solution intéressante pour atteindre une bonne efficacité énergétique pour toutes cellules photovoltaïques à couches minces de type CXTS, car le phénomène de formation involontaire de la couche MoS₂ est un problème commun à ce type de cellules.

V. Modélisation de la cellule solaire à base de Cuivre Baryum Etain Soufre CBTS

V.1 Introduction

La présence de trois cations (Cu^+ , Zn^{2+} , Sn^{4+}) ayant le même rayon ionique et le même nombre de coordination dans le matériau CZTS augmente la probabilité d'interaction mutuelle et, par conséquent, la production d'un grand nombre de défauts entraînant un taux de recombinaisons non radiatives très élevé dans l'absorbeur.

Récemment, de nombreux efforts ont été faits pour concevoir de nouveaux matériaux avec un faible ratio de défauts antisites en comparaison avec le CZTS. En utilisant des éléments à grand rayon ionique, tels que le Ba pour remplacer le Zn, le CBTS est l'un de ces nouveaux matériaux [30].

Le matériau $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (CBTS) est proposé en tant qu'alternative au CZTS en raison de l'inhibition de la formation de défauts antisites [98]. De plus, il présente un gap direct accordable de 1.9 à 2.1 eV, et un coefficient d'absorption élevé de 10^4 cm^{-1} [98]. De nombreuses études sur les cellules solaires CBTS ont été rapportées, par exemple :

Shin et al. (2016) ont rapporté le succès de la fabrication de la première cellule solaire à couche mince à base de CBTS (surface du dispositif de 0.425 cm^2) de la structure Ni-Al/ITO/ZnO/CdS/CBTS/Mo/SLG. Elle présente une tension de circuit ouvert (V_{OC}) de 713 mV, une densité de courant de court-circuit (J_{SC}) de 4.11 mA/cm^2 , un facteur de forme (FF) de 0.55 et un rendement de conversion (η) de 1.62 % [99].

Ge et al. (2017) ont développé les meilleures cellules solaires à base de CBTS comme absorbeur en élaborant la structure FTO/CBTS/CdS:O/CdS/ZnO/AZO. Cette cellule présente une tension de circuit ouvert (V_{OC}) de 930 mV, une densité de courant de court-circuit (J_{SC}) de 5.08 mA/cm^2 , un facteur de forme (FF) de 0.43 et un rendement de conversion (η) de 2.03 % [100]. L'ajout de sélénium pour obtenir du CBT(S, Se) a permis d'atteindre un rendement de plus de 5 % [101].

Luo et al. (2020) ont réussi à obtenir une cellule solaire à base de CBTS avec une tension de circuit ouvert (V_{OC}) de 510 mV, une densité de courant de court-circuit (J_{SC}) de 6.05 mA/cm², un facteur de forme (FF) de 0.6 et un rendement de conversion (η) de 1.99 % (Figure V.1) [102].

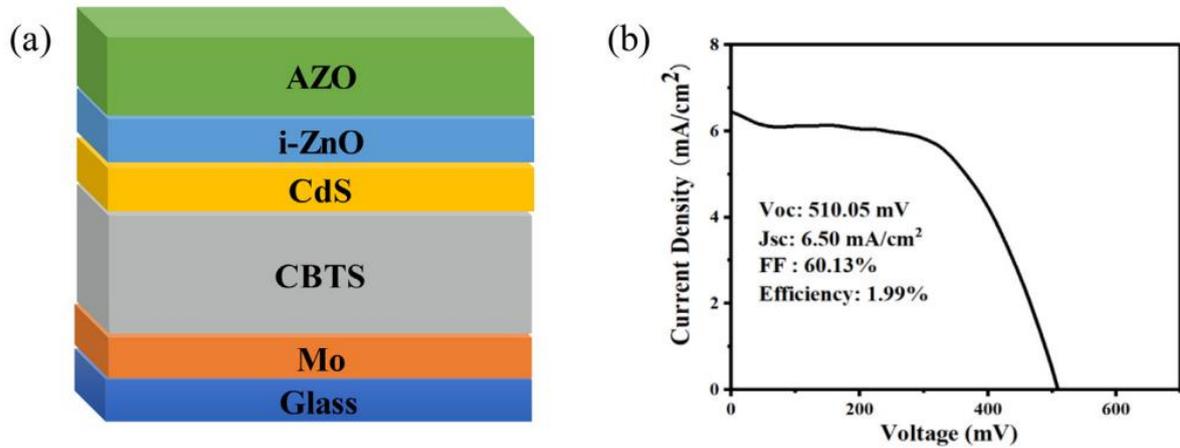


Figure V. 1 (a) Structure de la cellule PV à base de CBTS, (b) $J(V)$ de la cellule CBTS [102].

Selon la limite de Shokley-Queisser, un rendement de conversion maximal de 25 % est possible pour une cellule CBTS.

Parmi les facteurs clés contribuant à la faible performance des cellules photovoltaïques à couches minces, nous pouvons citer les défauts aux niveaux des interfaces, l'alignement indésirable entre l'absorbeur/émetteur.

Compte tenu de ces défis, plusieurs chercheurs ont proposé l'insertion d'une couche intermédiaire, appelée la couche de passivation, entre l'absorbeur et la couche tampon pour réduire les défauts à l'interface. Ils ont montré que les performances des cellules solaires à couches minces peuvent être nettement améliorées en utilisant une couche de passivation entre l'absorbeur et l'émetteur.

De manière générale, deux stratégies peuvent être envisagées pour réduire les recombinaisons à l'interface par passivation : la passivation chimique et la passivation par effet de champ .La première approche vise à réduire la densité de défauts à l'interface en satisfaisant les liaisons pendantes qui engendrent des niveaux de défauts dans la bande interdite, la deuxième approche se fait par la réduction de la densité d'électrons ou de trous à l'interface via la répulsion coulombienne résultant de la charge fixe présente dans le matériau de passivation [103], [104].

L'oxyde d'Aluminium (Al_2O_3) se distingue comme un excellent isolant électrique et a récemment émergé en tant que matériau utilisé pour la passivation. Il présente d'une manière

unique une combinaison de passivation par effet de champ grâce à des charges fixes négatives, une faible densité de défauts à l'interface, une stabilité adéquate pendant le traitement ainsi que la capacité d'utiliser des films ultraminces jusqu'à quelque nanomètres d'épaisseur [104].

Certains expérimentateurs ont introduit une couche fine de Al_2O_3 dans plusieurs dispositifs PV entre la couche absorbante et la couche tampon afin d'assurer un bon alignement entre elles et ont pu obtenir une réduction de la densité de défauts d'interface. [103], [105]–[109]. Bien que le Al_2O_3 soit un isolant, il est possible que les porteurs de charge puissent le traverser par un effet de la mécanique quantique connu sous le nom d'effet tunnel. En effet, lorsque deux semiconducteurs sont séparés par une couche isolante ultramine, le courant peut circuler entre les deux couches semiconductrices par effet tunnel car les électrons ont une probabilité non nulle de se retrouver de l'autre côté de barrière de potentiel créée par la couche isolante, même si leur énergie est inférieure à l'énergie de la barrière. Ils passeront à travers la barrière en conservant leur énergie d'origine.

Erkan et al. (2016) ont étudié la passivation de l'interface CZTSSe/CdS en déposant une couche de Al_2O_3 d'une épaisseur d'environ 1 nm par la technique ALD (Atomic Layer Deposition). Les auteurs ont démontré que l'insertion de la couche ALD- Al_2O_3 réduit la densité des défauts de type accepteurs à l'interface CZTSSe/CdS. Leur étude indique la possibilité d'augmenter la V_{OC} par l'insertion de la couche Al_2O_3 comme couche de passivation [103].

Ojeda-Durán et al. (2020) ont démontré qu'une couche ultramine de Al_2O_3 peut être utilisé comme couche de passivation pour l'hétérojonction CZTS/CdS et ils ont mis en évidence une amélioration du V_{OC} et du FF [106].

Dans ce chapitre, nous allons modéliser un dispositif à base de CBTS avec l'architecture standard Mo/MoS₂/CBTS/CdS/ ZnO/AZO/Al similaire à celle de Luo et al.[6], Ensuite, nous utilisons cette cellule comme dispositif de référence. Par la suite, nous allons introduire la couche Al_2O_3 comme couche de passivation entre l'absorbeur et l'émetteur et étudier l'effet de l'épaisseur de cette couche sur les paramètres de sortie (J_{SC} , V_{OC} , FF , η). Une comparaison entre les résultats que nous avons obtenus et les paramètres PV de la cellule de référence sera effectuée. Tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus à partir de calculs effectués à l'aide du logiciel SCAPS-1D.

V. 2 Présentation de la cellule solaires étudiée

Dans cette étude, nous utilisons une cellule PV à base de $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (CBTS) ayant la structure Mo/p-MoS₂/p-CBTS/n-CdS/ZnO/ZnO :Al/Al, où le Mo et Al sont utilisés comme contact arrière

et contact avant, respectivement. Le $p\text{-MoS}_2$ est utilisé comme couche intermédiaire, le CBTS comme couche absorbante, le CdS comme couche tampon.

Au-dessus de la couche tampon est déposée la couche fenêtre qui est composée d'une couche de haute résistance à base d'oxyde de zinc ZnO et d'une couche d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium AZO formant le TCO afin d'établir un contact ohmique à l'avant de la cellule.

La structure de la cellule solaire proposée est représentée sur la Figure V.2.

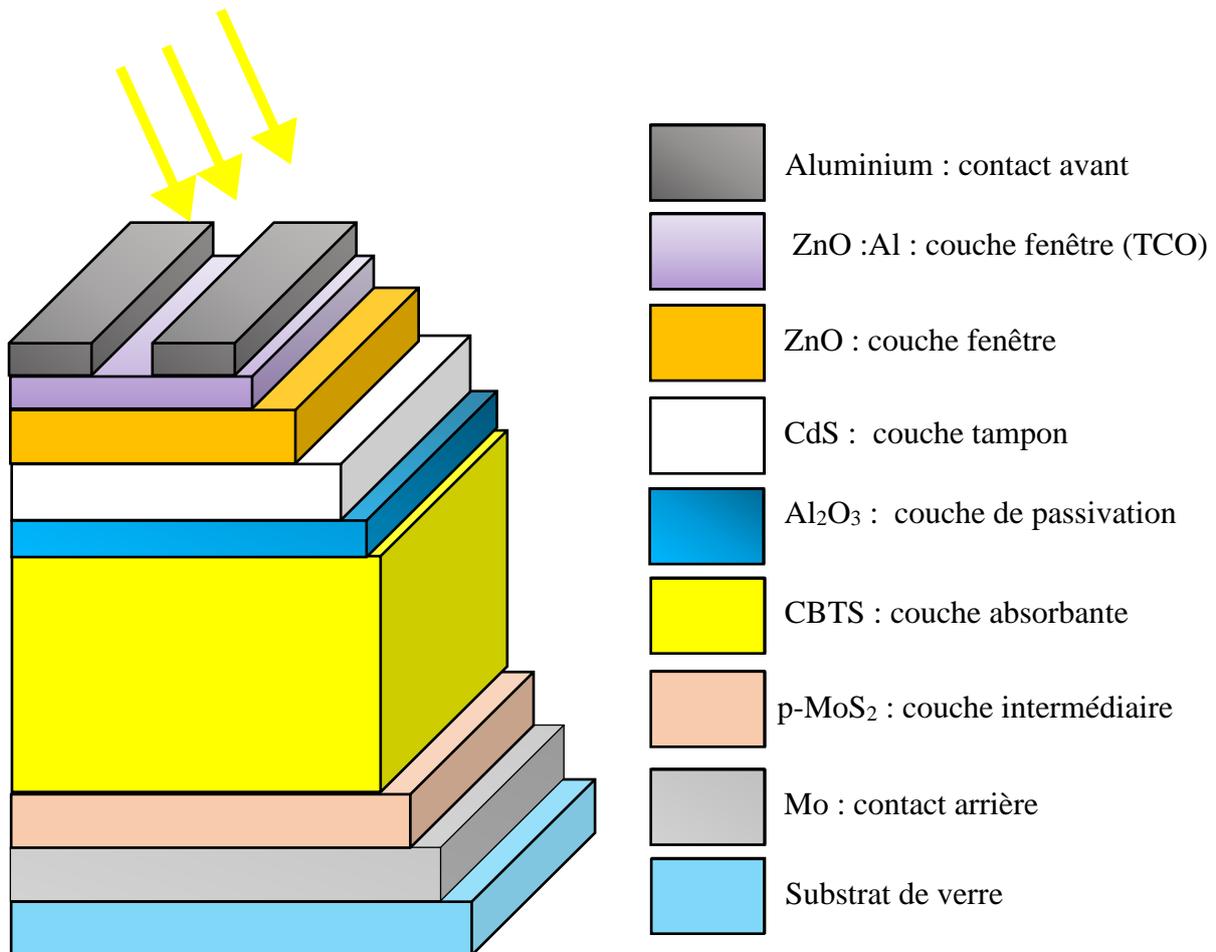


Figure V. 2: Présentation de la structure de la cellule proposée.

Les paramètres électriques, optiques et géométriques des matériaux utilisés pour les simulations sont listés dans le Tableau V.1, et les paramètres concernant les interfaces sont représentés dans le Tableau V.2.

Tableau V. 1: Les paramètres de simulations de chaque matériau constituant la cellule.

	p-MoS₂	p-CBTS [30] [110]	Al₂O₃	n-CdS [30]	ZnO [30]	AZO [30]
<i>W</i> (μm)	0.1 [88]	2	0.003	0.02	0.05	0.1 [85]
<i>E_g</i> (eV)	1.7 [88]	1.9	7 [103]	2.42	3.37	3.6 [85]
<i>χ</i> (eV)	4.1	3.6	2.5 [111]	4.1	4.5	4.6
<i>ε_r</i>	13.6 [88]	5.4	9.8 [112]	9	9	9
<i>N_C</i> (cm^{-3})	7.5×10^{17} [30]	2.2×10^{18}	1.0×10^{12}	1.8×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
<i>N_V</i> (cm^{-3})	1.8×10^{18} [30]	1.8×10^{19}	1.0×10^{12}	2.4×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
<i>V_{th, e}</i> (cm/s)	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7
<i>V_{th, h}</i> (cm/s)	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7 [103]	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7
<i>μ_e</i> (cm^2/Vs)	1.0×10^2 [30]	3.0×10^1	2.47×10^2	1.6×10^2	1.5×10^2	1.5×10^2
<i>μ_p</i> (cm^2/Vs)	1.5×10^2 [30]	1.0×10^1	2.47×10^2	5×10^1	2.5×10^1	2.5×10^1
<i>N_D</i> (cm^{-3})	0 [30]	0	0	5.0×10^{18}	1.0×10^{17}	1.0×10^{20}
<i>N_A</i> (cm^{-3})	1.0×10^{16}	5.0×10^{15}	0	0	0	0
<i>N_t</i> (cm^{-3})	1×10^{14}	1×10^{15}	2.10^{15}	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{17}

Tableau V. 2 : Densités de défauts aux interfaces.

Propriétés	CBTS/CdS [110]	CBTS/Al₂O₃	CdS/Al₂O₃
Densité des défauts de l'interface N_{it} (cm⁻²)	1.10^{15}	1.10^{15}	1.10^{11} [110]
Section efficace de capture des électrons δ_e (cm²)	2.10^{-15}	2.10^{-15}	2.10^{-15}
Section efficace de capture des trous δ_h (cm²)	2.10^{-15}	2.10^{-15}	2.10^{-15}

V. 3 Investigations sur l'effet de la couche Al_2O_3

V.3.1 L'effet de l'insertion de la couche Al_2O_3

Nous avons d'abord modélisé la structure de la cellule solaire CBTS avec et sans la couche Al_2O_3 , en utilisant les valeurs données dans le tableau V.1. Cela nous permettra d'analyser comment l'ajout de cette couche d'isolant peut affecter les paramètres de sortie de la cellule. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.3 et permettent de comparer les figures de mérites des deux cellules (avec et sans la couche Al_2O_3).

Tableau V. 3: Les Paramètres PV de la cellule étudiée avec et sans la couche Al_2O_3 .

Cellule PV	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
CBTS/CdS	0.69	15.09	64.84	6.75
CBTS/ Al_2O_3 /CdS	1.08	15.45	71.41	11.89

Selon les résultats présentés dans le tableau V.3, l'ajout de la couche Al_2O_3 à la structure de la cellule PV présente une augmentation considérable de tous les paramètres photovoltaïques (V_{oc} , J_{sc} , FF et efficacité).

Pour interpréter ces résultats, nous avons tracé sur la Figure V.3 le champ électrique au niveau des interfaces avant et arrière pour les deux cellules (avec et sans la couche Al_2O_3).

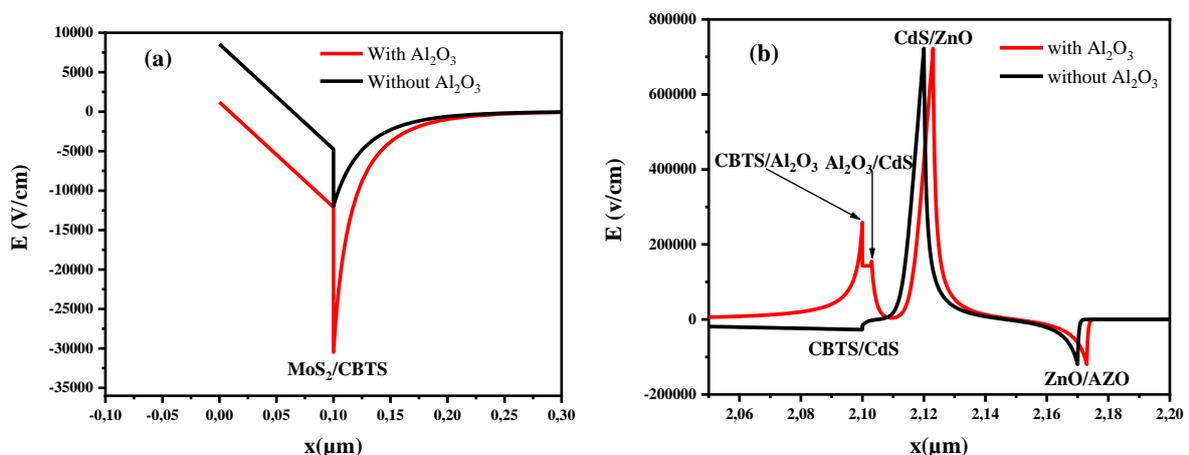


Figure V. 3 : Le champ électrique généré au niveau des interfaces : (a) MoS_2/CBTS , (b) $\text{CBTS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdS}$, CdS/ZnO et ZnO/AZO .

L'augmentation du V_{OC} et FF dans le dispositif CBTS/ Al_2O_3 /CdS revient à l'accroissement du champ électrique généré aux niveaux des interfaces MoS_2 /CBTS, CBTS/ Al_2O_3 et Al_2O_3 /CdS (Figure V.3). Comme nous le savons, le champ électrique déplace les électrons minoritaires du p-CBTS vers la couche tampon (n-CdS), permettant une meilleure séparation des porteurs photogénérés et favorisant ainsi une collecte plus efficace.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure V.4, l'alignement des bandes à l'interface CBTS/CdS sans la présence de la couche Al_2O_3 est de type *Cliff-like* CBO (Conduction Band Offset), ce qui favorise l'accumulation des électrons dans la couche tampon (CdS) ainsi que le processus de recombinaison à l'interface entre les porteurs majoritaires (trous) de la couche absorbante et les électrons accumulés dans la couche tampon [113]. Donc, Le taux de recombinaison devient dominant ce qui conduit à une dégradation du V_{OC} .

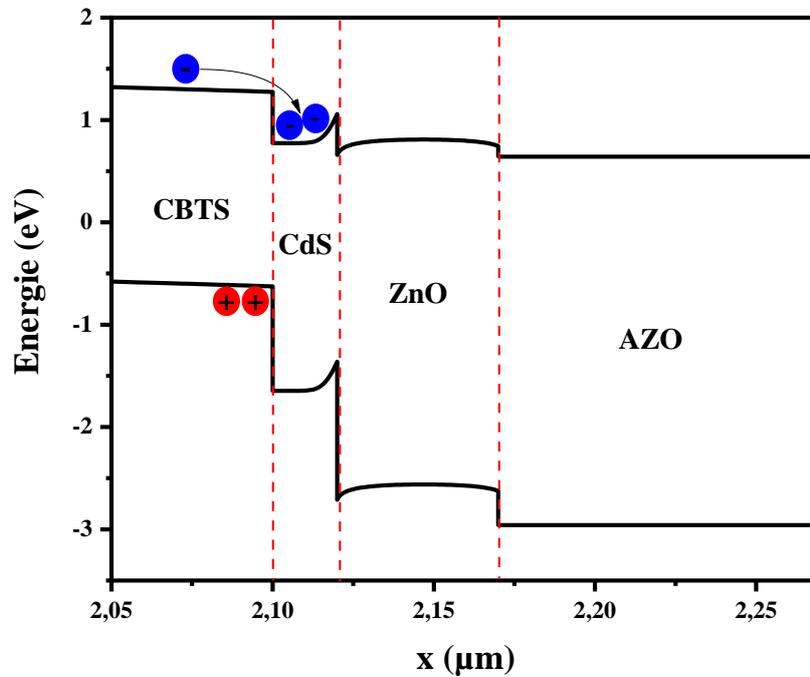


Figure V. 4: Le diagramme de bande d'énergie de la cellule CBTS standard (sans la couche Al_2O_3)

Selon la Figure V.5, avec l'insertion d'une couche ultrafine de Al_2O_3 dans l'hétérojonction CBTS/CdS, un grand *Spike-like* CBO se forme aux interfaces CBTS/ Al_2O_3 et Al_2O_3 /CdS au niveau de la bande de conduction. Les valeurs de ces deux *Spikes* sont d'environ 1,2 eV et 1,6 eV respectivement.

De grandes valeurs du CBO_{spike} entraînant un V_{OC} plus élevé bénéfique pour l'amélioration de l'efficacité de la cellule. Ainsi, nous remarquons qu'au niveau de la bande de valence, il existe

une barrière de potentiel de ~ 4 eV pour $\text{CBTS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui va bloquer et rétrodiffuser les trous majoritaires dans la zone P et qui veulent diffuser vers la zone N. Cette barrière est bénéfique pour la cellule car elle permet de réduire les recombinaisons et d'améliorer ainsi la performance du dispositif.

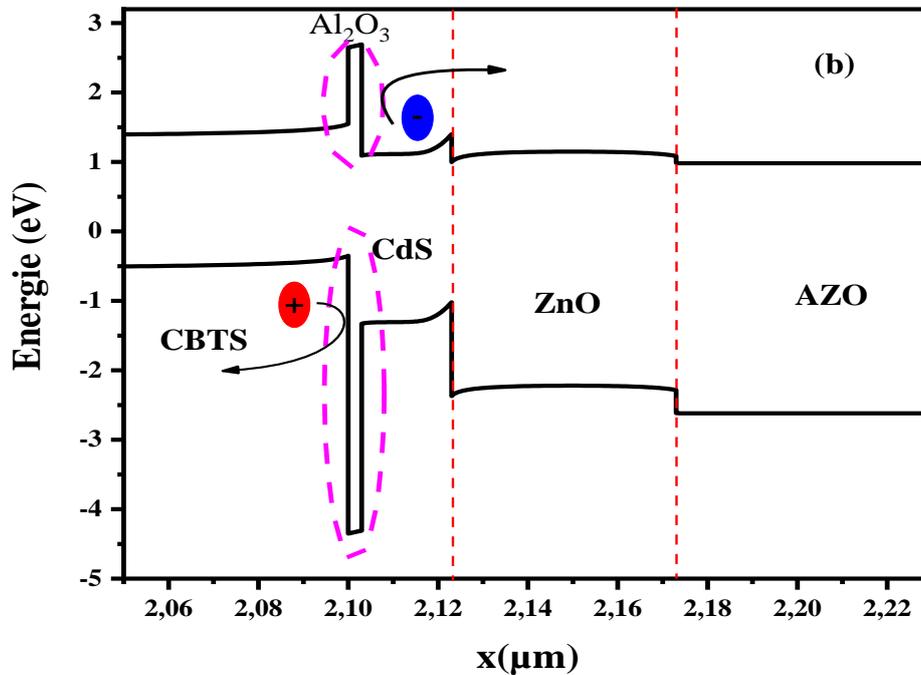


Figure V. 5: Le diagramme de bande d'énergie de la cellule CBTS proposée (avec la couche Al_2O_3)

Il est avantageux d'avoir des électrons (porteurs majoritaires) bloqués à l'avant de la cellule afin qu'ils ne puissent pas atteindre la couche p-CBTS ainsi que les trous (porteurs majoritaires) rétrodiffusés à l'arrière afin qu'ils ne puissent pas atteindre la couche n-CdS. Cela conduit à une meilleure collection des porteurs photogénérés et explique la meilleure efficacité quantique pour le dispositif $\text{CBTS}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ (Figure V.6).

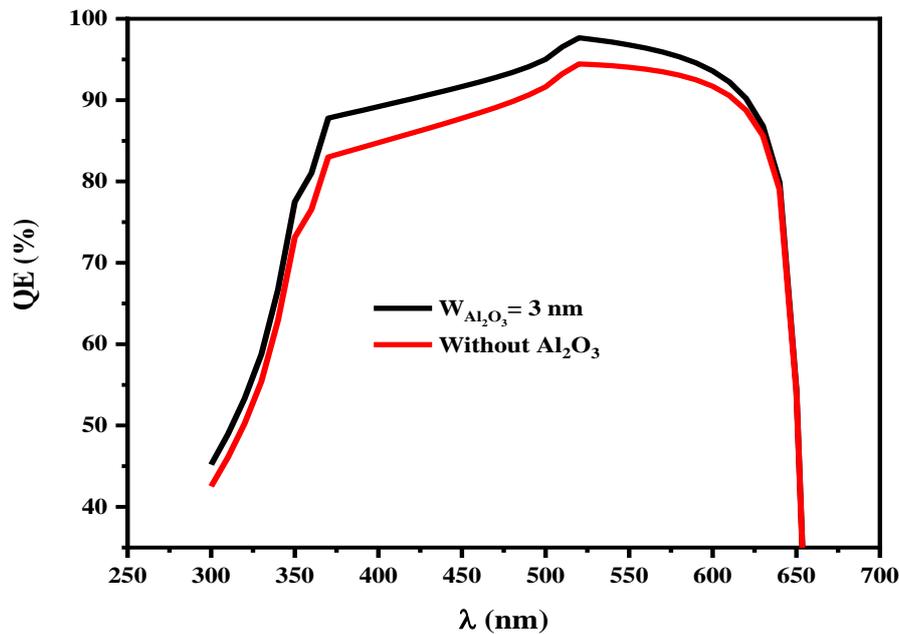


Figure V. 6 : Le rendement quantique externe vs. la longueur d'onde (avec et sans la couche Al_2O_3)

Nous avons tracé le rendement quantique externe pour le dispositif $Mo/MoS_2/CBTS/CdS/ZnO/AZO/Al$ et le dispositif $Mo/MoS_2/CBTS/Al_2O_3/CdS/ZnO/AZO/Al$ et nous remarquons que la couche Al_2O_3 affecte positivement l'EQE dans la plage de 300 à 650 nm. Indiquant aussi que la hauteur de la barrière à l'interface $CBTS/ Al_2O_3$ (Al_2O_3/CdS) aide à empêcher les porteurs majoritaires de traverser vers le côté n (côté p), ce qui peut être considéré comme la raison principale de l'augmentation du courant de collecte.

V.3.2 Optimisation de l'épaisseur de la couche Al_2O_3

L'effet de l'épaisseur de la couche Al_2O_3 sur les paramètres photovoltaïques (V_{OC} , J_{SC} , FF, η) de la cellule solaire $Mo/MoS_2/CBTS/ Al_2O_3/CdS/ZnO/AZO/Al$ sous éclairement a été étudié en variant celle-ci de 1 à 19 nm.

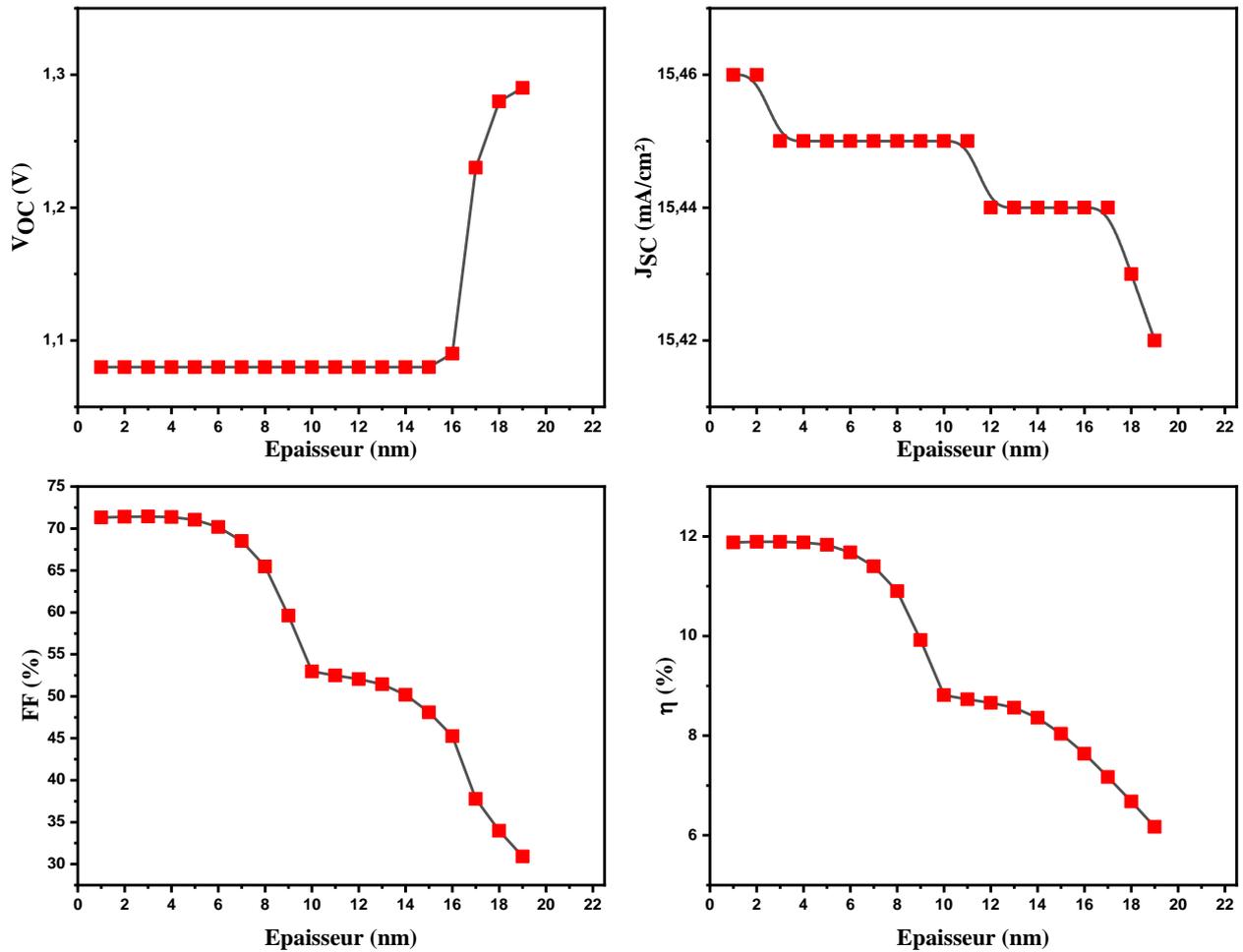


Figure V. 7: Effet de l'épaisseur de la couche tunnel Al_2O_3 sur les paramètres PV.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure V.7, le J_{SC} diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche Al_2O_3 . Cela est dû au fait que lorsque l'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 augmente, les porteurs minoritaires (électrons) au p-CBTS ne peuvent pas facilement franchir cette barrière (Al_2O_3) pour être collectés (Figure V.8). En d'autres termes, avec l'augmentation de l'épaisseur de l' Al_2O_3 , la hauteur et la largeur de la barrière atteignent une limite telle que les électrons photo-générés n'ont pas l'énergie et le temps pour la traverser par effet tunnel [65].

Sur la Figure V.9, nous montrons l'influence de l'épaisseur de Al_2O_3 sur la densité de courant tunnel. Il est clair que plus l'épaisseur de Al_2O_3 est fine, plus la densité de courant tunnel est élevée. Il est également évident que le courant tunnel des trous est négligeable par rapport au courant tunnel des électrons.

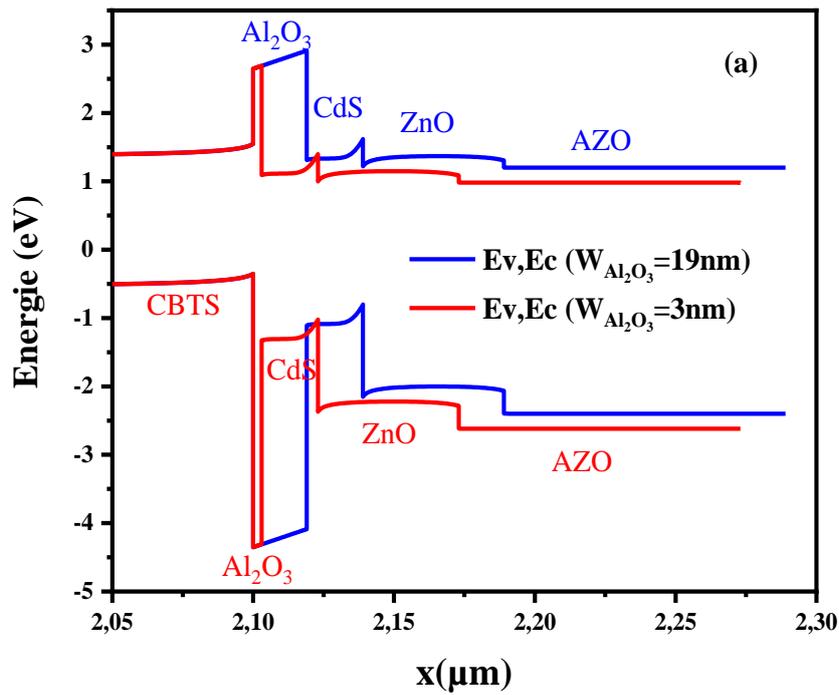


Figure V. 8: Effet de l'épaisseur de Al_2O_3 sur le diagramme de bande d'énergie.

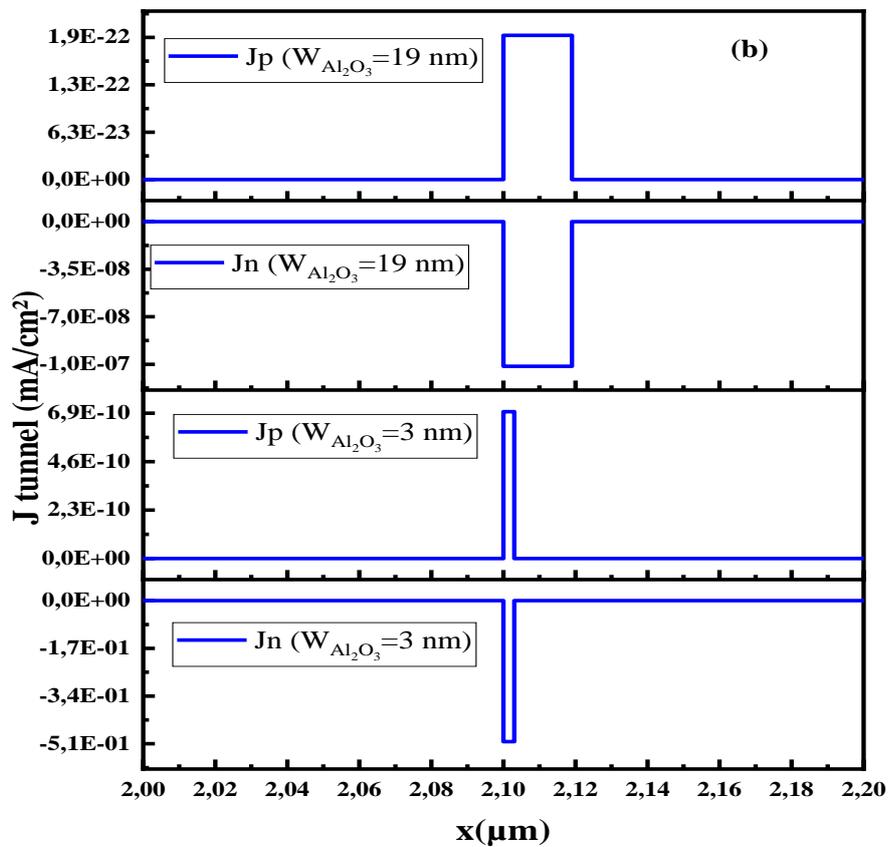


Figure V. 9: Effet de l'épaisseur de Al_2O_3 sur la densité de courant tunnel.

Comme le montre la Figure V.7, le V_{OC} n'est pas affecté par la variation de l'épaisseur de Al_2O_3 dans la plage de 1 à 15 nm, sa valeur reste aux alentours de 1,08 V. Après avoir augmenté l'épaisseur de la couche Al_2O_3 de 15 à 19 nm, il y a eu une augmentation de la V_{OC} de la cellule solaire de 1,08 V à 1,29 V.

L'allure du rendement (η) est similaire à celle de facteur de remplissage (FF), ce qui implique que l'impact majeur sur la diminution de l'efficacité est associé à une forte réduction de FF. La baisse du facteur de remplissage avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche isolante Al_2O_3 revient à l'augmentation de la résistance à l'effet tunnel. La Figure V.10 montre comment l'épaisseur d' Al_2O_3 affecte la courbe J (V).

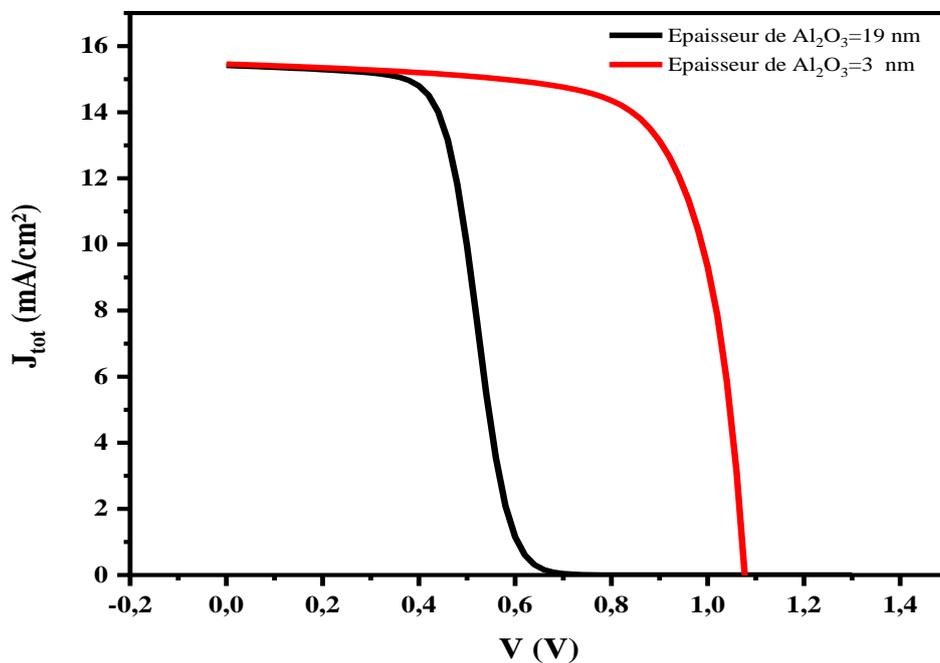


Figure V. 10: Effet de l'épaisseur d' Al_2O_3 sur la courbe J-V.

Nous avons obtenu une épaisseur optimale de la couche tunnel Al_2O_3 de 3 nm pour laquelle nous avons obtenu un rendement de 11,89 %. Ainsi, l'efficacité de la cellule solaire est considérablement détériorée de 11,89 % à 6,17 % lorsque l'épaisseur augmente de 3 à 19 nm.

Nous avons trouvé que nos résultats sont en bien accord avec les travaux expérimentaux des autres chercheurs concernant l'optimisation de l'épaisseur (Tableau V.4).

Tableau V. 4: Comparaison du paramètres PV de cette étude avec les paramètres PV des autres travaux.

Structure	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Epaisseur Optimale Al ₂ O ₃	Réf
Mo/CZTSSe/Al ₂ O ₃ /CdS/i-ZnO/AZO/Ni-Al	0.336	13.8	29.14	1.35	1 nm	[103]
Mo /CZTS/ CdS/Al ₂ O ₃ / ITO	0.515	32.1	69.2	11.5	1 nm	[107]
Mo/ Al ₂ O ₃ / CZTSSe /CdS/AZO/Ni-Al	0.364	35.35	55.46	7.13	5 nm	[114]
Mo/MoS ₂ /CZTS/Al ₂ O ₃ /CdS/ZnO/ITO	0.669	15.7	58.0	6.1	3 nm	[106]
Mo/MoS ₂ /CBTS/Al ₂ O ₃ /CdS/ZnO/AZO/ Al	1.08	15.45	71.41	11.89	3 nm	Notre travail [115]

V. 4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux cellules solaires à base de CBTS avec la structure Mo/MoS₂/CBTS/ Al₂O₃/CdS/ZnO/AZO/Al que nous avons modélisé en nous appuyant sur des données expérimentales.

A partir des résultats de simulation obtenus, nous avons constaté que l'alignement des bandes d'énergie à l'interface CBTS/CdS présente une discontinuité de type Cliff-like, qui favorise les recombinaisons non radiatives au niveau de cette interface. Pour remédier à ce problème, nous avons proposé l'insertion d'une couche de passivation de Al₂O₃ et nous avons étudié son apport à ce type de cellule. Nous avons constaté que l'ajout de cette couche d'isolant induit un bon alignement des bandes d'énergie de type *Spike-like* CBO aux interfaces CBTS/Al₂O₃ et Al₂O₃/CdS. De grandes valeurs de CBO_{spike} ont été trouvées entraînant une tension en circuit ouvert plus élevée, ce qui bénéficie pour l'amélioration de l'efficacité de la cellule.

Nous avons également remarqué qu'au niveau de la bande de valence, il existe une importante barrière de potentiel au niveau de l'interface CBTS/Al₂O₃ qui va bloquer et rétrodiffuser les trous vers le contact arrière de la structure. Cette barrière de potentiel est bénéfique pour le fonctionnement de la cellule solaire car elle réduit les recombinaisons et améliore ainsi la performance du dispositif. Après avoir optimisé la couche Al₂O₃, nous avons conclu qu'une épaisseur de 3 nm est suffisante pour faciliter le mécanisme de l'effet tunnel, car si la couche est plus épaisse, cela bloquerait le déplacement des porteurs photogénérés.

Expérimentalement, le dépôt d'une couche d' Al_2O_3 de 3nm d'épaisseur est facilement réalisable par la technique ALD (Atomic Layer Deposition) qui est couramment utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour créer des barrières diélectriques de haute qualité.

VI. Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal des recherches en énergie photovoltaïque est d'améliorer les performances des cellules solaires, en particulier leur efficacité de conversion, tout en réduisant les coûts de production et en simplifiant les procédés de fabrication. Actuellement, le marché photovoltaïque est dominé à plus de 80% par les cellules en silicium cristallin qui ont de bons rendements mais qui présentent quelques inconvénients tels que le coût de l'extraction et du traitement du silicium, la rigidité et la fragilité de ce type de cellules ainsi que leur forte sensibilité à la luminosité et au changement de température. Cela a incité la recherche à se tourner vers d'autres types de cellules, particulièrement celles à couches minces.

Le travail de recherche présenté dans cette thèse vise à modéliser et optimiser par simulation de nouvelles structures de cellules solaires à couches minces, utilisant des matériaux innovants, réalisables par des techniques d'élaboration simples et peu coûteuses. Cette approche repose sur des simulations faites par le logiciel SCAPS-1D qui permettent de prédire le comportement des cellules solaires à base de matériaux CXTS ($X=\text{Zn, Mn, Ba}$) en fonction de la variation de différents paramètres.

Le premier chapitre de cette thèse a fourni le contexte du travail réalisé. Nous avons présenté l'état actuel de la technologie des cellules solaires à couches minces, mettent en évidence les défis liés aux cellules solaire à base de CIGS et CdTe. Nous avons introduit le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) comme un matériau prometteur en raison de ses caractéristiques pour remplacer les technologies existantes. Ensuite, nous avons identifié les obstacles liés au CZTS qui limitent son efficacité, justifiant ainsi notre orientation vers les matériaux CBTS et CMTS. Enfin, nous avons expliqué notre objectif qui vise à obtenir de meilleures performances des cellules solaires à base de CXTS ($X=\text{Zn, Mn et Ba}$) en tant qu'absorbeurs.

Le deuxième chapitre de ce travail a été consacré à établir une base théorique sur les phénomènes physiques qui se produisent au sein d'une cellule PV. Nous avons présenté les concepts fondamentaux du fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques, les paramètres PV nécessaires à l'évaluation de la performance d'une cellule solaire. Les matériaux utilisés et les mécanismes de génération et de recombinaison des porteurs de charges dans les

semiconducteurs. Nous avons également présenté et expliqué le principe de fonctionnement du logiciel de simulation SCAPS-1D. Ce chapitre est considéré comme essentiel pour la compréhension du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Dans le troisième chapitre de cette thèse, nous avons utilisé le simulateur numérique SCAPS-1D pour étudier l'impact du dopage, de l'énergie de gap et de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur les paramètres PV (V_{OC} , J_{SC} , FF et η) de la cellule solaire à base de CZTS. Nous avons constaté qu'un compromis sur la densité de dopage du CdS est essentiel, car une concentration de donneurs élevée améliore le champ électrique, qui permet une séparation efficace des porteurs de charge, mais elle augmente également la densité de pièges qui contribue au fort taux de recombinaison. Nous avons montré qu'une épaisseur de 15 nm est suffisante pour former une bonne qualité de la jonction avec le CZTS et cette épaisseur permet aussi de réduire la quantité de Cadmium qui est considéré comme toxique. Nous avons également constaté qu'une large bande interdite du CdS ($E_g=3.2$ eV) permet une absorption plus efficace dans la couche active CZTS et donc un meilleur rendement de conversion. Enfin, cette étude nous a permis d'atteindre un rendement de 17.93 % pour la structure optimisée Mo/MoS₂/CZTS/CdS/ZnO/Al.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés aux cellules solaires à absorbeurs CMTS. Nous avons mis en évidence le problème de la formation involontaire d'une couche MoS₂ entre l'absorbeur CMTS et le contact arrière Mo. Les propriétés électriques du MoS₂ telles que le dopage, le type de conductivité, l'épaisseur, et l'énergie de gap ne peuvent pas être contrôlées lors des dépôts expérimentaux. Dans la première étape, nous avons simulé à l'aide de SCAPS-1D une cellule solaire CMTS avec la structure Mo/n-MoS₂/CMTS/CdS/ZnO/ZnO :Al/Al (cellule référence). Notre objectif n'était pas d'optimiser cette cellule car il est très difficile de la contrôler lors de l'expérience mais d'illustrer comment une légère variation dans les paramètres du MoS₂ peuvent affecter significativement le rendement ($\eta= 0,68$ % pour $N_D=1.10^{19}$ cm⁻³) et donc de montrer l'importance d'empêcher la formation de cette couche. Dans un second temps, nous avons proposé le Cu₂O comme couche BSF entre l'absorbeur et le contact arrière pour empêcher la formation de MoS₂ et aussi pour améliorer la performance de la cellule PV à base de CMTS. Lors de l'optimisation des paramètres physiques de la couche Cu₂O, nous avons pu atteindre un rendement de 21,78 %.

Dans le cinquième chapitre, nous nous sommes intéressés au CBTS qui est un matériau prometteur pour le photovoltaïque. Après avoir modélisé une cellule standard à base de ce matériau Mo/p-MoS₂/CBTS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Al à partir de données expérimentales, nous avons proposé l'insertion d'une couche de passivation Al₂O₃ entre l'absorbeur CBTS et la couche tampon CdS en utilisant le simulateur numérique SCAPS-1D. Nous avons décrit l'effet de cette couche (Al₂O₃) sur le comportement d'une cellule PV à base de CBTS. A partir des résultats de simulation obtenus, nous avons trouvé que pour les cellules standards, l'alignement des bandes d'énergie à l'interface CBTS/CdS présente une discontinuité de type *Cliff-like*, ce qui engendre des recombinaisons non radiatives importantes à cette interface alors qu'avec l'insertion d'une couche de Al₂O₃, un alignement des bandes d'énergie de type *Spike-like* CBO aux interfaces CBTS/Al₂O₃ et Al₂O₃/CdS est formé, entraînant un V_{OC} plus élevé et par conséquent un meilleur rendement. Ainsi, nous avons remarqué une grande barrière de potentiel au niveau de la bande de valence à l'interface CBTS/Al₂O₃ qui va bloquer et rétrodiffuser les trous de la zone P vers le contact arrière ce qui rend cette barrière bénéfique pour l'amélioration de la performance de la cellule. Après avoir optimisé la couche Al₂O₃, qui est une couche isolante, nous avons constaté qu'une épaisseur de 3 nm est adéquate pour faciliter le mécanisme de l'effet tunnel et qu'une couche épaisse de Al₂O₃ bloquerait le déplacement des porteurs photogénérés. Cette étude nous a permis d'atteindre un rendement de 11.89 % pour la nouvelle structure Mo/p-MoS₂/CBTS/Al₂O₃/CdS/ZnO/ZnO:Al/Al.

Le travail présenté dans ce dernier chapitre est considéré comme le premier travail numérique, sous SCAPS-1D, qui a réussi à insérer une couche isolante avec un gap de 7 eV dans une cellule solaire et à simuler son fonctionnement sous éclairage tout en prenant en considération le passage du courant par effet tunnel à travers cette couche d'isolant. Cela ouvre la voie pour d'autres travaux de simulation utilisant des matériaux à large gap pour des structures PV à hauts rendements.

Cette étude dans son ensemble présente divers concepts et interprétations pour décrire les phénomènes physiques qui se produisent dans les cellules solaires à hétérojonction et leurs impacts sur les paramètres de sortie de ces dispositifs. Ainsi, elle a ouvert la voie à de nouvelles potentialités dans le domaine des cellules photovoltaïques à couche minces à base de CXTS.

Dans le cadre de l'amélioration de ce travail, il serait intéressant de modéliser l'effet de l'insertion d'une couche Al₂O₃ comme couche de passivation entre l'absorbeur et le contact arrière et d'étudier son effet les paramètres PV. De plus, il est également recommandé de valider

expérimentalement les résultats obtenus concernant l'insertion du Cu_2O comme BSF dans les cellules solaires à base de CMTS.

Les matériaux CMTS et CBTS sont très peu étudiées du fait de leur nouveauté, il est donc nécessaire d'approfondir expérimentalement la connaissance des paramètres physiques et électroniques de ces matériaux afin d'exploiter leur potentiel et offrir des opportunités intéressantes pour l'amélioration des performances des cellules solaires à couches minces.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. L. Holechek, H. M. E. Geli, M. N. Sawalhah, and R. Valdez, “A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050?,” *Sustainability*, vol. 14, no. 8, 2022. doi: 10.3390/su14084792.
- [2] A. Srivastava, A. Mannodi-Kanakkithodi, T. R. Lenka, G. Palai, and S. K. Tripathy, “First principles investigations for structural, electronic, optical and elastic properties of $\text{Ag}_2\text{BeSn}(\text{S}/\text{Se})_4$ chalcogenide in kesterite and stannite phases with theoretical SLME calculations,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 650, p. 414563, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414563>.
- [3] M. J. Shin *et al.*, “Semitransparent and bifacial ultrathin $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells via a single-stage process and light-management strategy,” *Nano Energy*, vol. 82, no. October 2020, p. 105729, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105729.
- [4] H. Katagiri *et al.*, “Development of CZTS-based thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2455–2460, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2008.11.002.
- [5] H. Nozaki, T. Fukano, S. Ohta, Y. Seno, H. Katagiri, and K. Jimbo, “Crystal structure determination of solar cell materials: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using X-ray anomalous dispersion,” *J. Alloys Compd.*, vol. 524, pp. 22–25, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.01.134.
- [6] K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri, and K. B. Thapa, “Current challenges and future prospects for a highly efficient ($>20\%$) kesterite CZTS solar cell: A review,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 196, no. July 2018, pp. 138–156, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.03.001.
- [7] I. M. El Radaf, “Intensive studies on the structural, optical, and optoelectrical properties of a novel kesterite $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ thin films,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 272, p. 170358, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170358>.
- [8] F. Ozel, E. Aslan, B. Istanbulu, O. Akay, and I. Hatay Patir, “Photocatalytic hydrogen evolution based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ nanocrystals,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, pp. 67–73, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.053.
- [9] K. Ramasamy, M. A. Malik, and P. O’Brien, “Routes to copper zinc tin sulfide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a potential material for solar cells,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 46, pp. 5703–5714, 2012, doi: 10.1039/c2cc30792h.
- [10] S. Abermann, “Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 94, pp. 37–70, 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.04.017.
- [11] M. P. Suryawanshi *et al.*, “CZTS based thin film solar cells: A status review,” *Mater. Technol.*, vol. 28, no. 1–2, pp. 98–109, 2013, doi: 10.1179/1753555712Y.00000000038.
- [12] H. Azimi, Y. Hou, and C. J. Brabec, “Towards low-cost, environmentally friendly printed chalcopyrite and kesterite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 1829–1849, 2014, doi: 10.1039/c3ee43865a.
- [13] Kentaro Ito and T. Nakazawa., “Electrical and optical properties of stannite-type

Bibliographie

- quaternary,” *Japanese J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 11, pp. 2094–2097, 1988.
- [14] C. Yan *et al.*, “Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment,” *Nat. Energy*, vol. 3, no. 9, pp. 764–772, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0206-0.
- [15] M. A. Green *et al.*, “Solar cell efficiency tables (Version 61),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 31, no. 1, pp. 3–16, Jan. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.3646>.
- [16] W. Wang *et al.*, “Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301465, May 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>.
- [17] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [18] M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, and O. Vigil-Galán, “Loss mechanisms influence on Cu₂ZnSnS₄/CdS-based thin film solar cell performance,” *Solid. State. Electron.*, vol. 111, pp. 243–250, 2015, doi: 10.1016/j.sse.2015.05.038.
- [19] H. Sun *et al.*, “Defect Engineering for Efficient Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells via Moisture-Assisted Post-Deposition Annealing,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 10, no. 18, p. 2200607, Sep. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.202200607>.
- [20] R. A. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir, and K. H. Kim, “Single step preparation of quaternary Cu₂ZnSnSe₄ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 10, pp. 1908–1913, 2007, doi: 10.1016/j.jpcs.2007.05.022.
- [21] S. Kim, J. S. Park, and A. Walsh, “Identification of Killer Defects in Kesterite Thin-Film Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 496–500, 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.7b01313.
- [22] S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, “Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 16, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1002/adma.201806692.
- [23] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, and Q. Qiao, “Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 11, pp. 3134–3159, 2015, doi: 10.1039/c5ee02153g.
- [24] S. Chen, A. Walsh, X. G. Gong, and S. H. Wei, “Classification of lattice defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ earth-abundant solar cell absorbers,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 11, pp. 1522–1539, 2013, doi: 10.1002/adma.201203146.
- [25] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, “The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1421–1436, 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2010.11.028.
- [26] R. Chen and C. Persson, “Electronic and optical properties of Cu₂XSnS₄ (X = Be, Mg, Ca, Mn, Fe, and Ni) and the impact of native defect pairs,” *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 20, p. 1REVIEW, 2017, doi: 10.1063/1.4984115.

Bibliographie

- [27] J. Li, D. Wang, X. Li, Y. Zeng, and Y. Zhang, "Cation Substitution in Earth-Abundant Kesterite Photovoltaic Materials," *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 4, 2018, doi: 10.1002/advs.201700744.
- [28] R. R. Prabhakar *et al.*, "Photovoltaic effect in earth abundant solution processed Cu₂MnSnS₄ and Cu₂MnSn(S,Se)₄ thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 157, pp. 867–873, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.07.006.
- [29] S. Varku, K. P. Pradhan, and S. Routray, "Performance limitation of Cu₂FeSnS₄ solar cell: Understanding impact of density of defect states," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 133, p. 112885, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112885>.
- [30] H. Luo, Y. Zhang, and H. Li, "Effect of MoS₂ interlayer on performances of copper-barium-tin-sulfur thin film solar cells via theoretical simulation," *Sol. Energy*, vol. 223, pp. 384–397, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.05.074>.
- [31] A. C. Green and D. C. Whiteman, *Solar Radiation*. 2009. doi: 10.1093/acprof:oso/9780195149616.003.0016.
- [32] M. MAHAMMEDI and B. DEGLA, "Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base d'hétérojonction de structure HIT : a-Si:H (n) / a-Si:H (i) / c-Si (p)," 2019.
- [33] I. Meslem and B. Bouyousfi, "Amélioration du rendement des cellules solaires à base de CZTSSe," 2020.
- [34] G. Conibeer, "Third-generation photovoltaics," *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 42–50, 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70278-X.
- [35] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, "Thin-film solar cells: An overview," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 69–92, 2004, doi: 10.1002/pip.541.
- [36] N. TOUAFEK, "Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂," thèse de doctorat, Université Des Frères Mentouri - Constantine, 2015.
- [37] O. SAKET, "Caractérisation électrique des nanofils de semi-conducteurs III-V pour des applications photovoltaïques," Thèse de doctorat, l'Université Paris-Saclay, 2020.
- [38] "Best Research-Cell Efficiencies," 2023. Best Research-Cell Efficiency Chart %7C Photovoltaic Research %7C NREL (accessed Sep. 13, 2023).
- [39] G. Amoyal, "Développement d'un imageur gamma hybride pour les applications de l'industrie nucléaire," 2020.
- [40] W. El-huni, "Modélisation de cellules solaires multi-tandem bas coût et très haut rendement à base de nitrures des éléments de III-V," 2016.
- [41] A. Klein, "Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 10, pp. 3721–3728, 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.10.055.
- [42] R. Younas, "Computational Analysis of Tunnel Oxide Passivated Contact Solar Cells

- (Topcon),” 2020. doi: 10.13140/RG.2.2.27872.92162.
- [43] M. Mauguet, “Etude de la génération d’événements singuliers par excitation laser impulsif dans des composants silicium utilisés en environnement radiatif,” 2019. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2019ISAT0012/document>
- [44] J. Verschraegen and M. Burgelman, “Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15 SPEC. ISS., pp. 6276–6279, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.049.
- [45] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, “Modelling polycrystalline semiconductor solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 527–532, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00825-1.
- [46] K. Decock and M. Burgelman, “Getting started with MAP 3.0,” *Manuf. Syst.*, vol. 7, no. 4, pp. 20–21, 1989.
- [47] K. Decock and M. Burgelman, “SCAPS 3.0 An introduction,” *J. Anal. Psychol.*, vol. 55, no. 5, pp. 617–635, 2010, doi: 10.1111/j.1468-5922.2010.01872_2.x.
- [48] K. Decock, A. Niemegeers, and J. Verschraegen, “SCAPS manual most recent (1).pdf,” 2021.
- [49] K. H. Gundlach and J. G. Simmons, “Range of validity of the WKB tunnel probability, and comparison of experimental data and theory,” *Thin Solid Films*, vol. 4, no. 1, pp. 61–79, 1969, doi: 10.1016/0040-6090(69)90021-2.
- [50] E. Burstein and S. Lundqvist, *Tunneling phenomena in solids*. 1968. doi: 10.1007/978-1-4684-1752-4.
- [51] Y. H. Khattak, F. Baig, S. Ullah, B. Marí, S. Beg, and H. Ullah, “Enhancement of the conversion efficiency of thin film kesterite solar cell,” *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 10, no. 3, 2018, doi: 10.1063/1.5023478.
- [52] C. Ou, K. Shen, Z. Li, H. Zhu, T. Huang, and Y. Mai, “Bandgap tunable CdS:O as efficient electron buffer layer for high-performance Sb₂Se₃ thin film solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 194, no. October 2018, pp. 47–53, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.01.043.
- [53] D. M. Meysing *et al.*, “Properties of oxygenated cadmium sulfide (CdS:O) and their impact on CdTe device performance,” *2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014*, pp. 964–967, 2014, doi: 10.1109/PVSC.2014.6925073.
- [54] J. Ge *et al.*, “Oxygenated CdS Buffer Layers Enabling High Open-Circuit Voltages in Earth-Abundant Cu₂BaSnS₄ Thin-Film Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 6, p. 1601803, Mar. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201601803>.
- [55] R. Mahbub, M. Saidul Islam, F. Anwar, S. Sarwar Satter, and S. Mahmud Ullah, “Simulation of CZTS thin film solar cell for different buffer layers for high efficiency performance,” *South Asian J. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 52, pp. 1–10, 2016.
- [56] W. Henni, W. L. Rahal, D. Rached, and H. MADANI YSSAAD, “COMPREHENSION DES PHENOMENES ELECTRIQUES PERMETTANT L’OPTIMISATION DE LA COUCHE ACTIVE DES CELLULES SOLAIRES

- CZTS.,” no. 24, pp. 6–12, 2021.
- [57] R. Prasad, R. Pal, and U. P. Singh, “Performance optimization of single graded CIGS absorber and buffer layers for high efficiency: A numerical approach,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 161, p. 107094, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107094>.
- [58] A. Khadir, “Thin film solar cell efficiency enhancement using a gradient doping absorbent layer,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 108, no. August, p. 110443, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110443.
- [59] T. Alzoubi and M. Moustafa, “Numerical optimization of absorber and CdS buffer layers in CIGS solar cells using SCAPS,” *Int. J. Smart Grid Clean Energy*, vol. 8, no. 3, pp. 291–298, 2019, doi: 10.12720/sgce.8.3.291-298.
- [60] F. Baig, Y. H. Khattak, S. Ullah, B. M. Soucase, S. Beg, and H. Ullah, “Numerical analysis a guide to improve the efficiency of experimentally designed solar cell,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 7, p. 0, 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1877-x.
- [61] D. A. Fentahun, A. Tyagi, and K. K. Kar, “Numerically investigating the AZO/Cu₂O heterojunction solar cell using ZnO/CdS buffer layer,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 228, no. May 2020, p. 166228, 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.166228.
- [62] B. Abd El Halim, A. Mahfoud, and D. Mohammed Elamine, “Numerical analysis of potential buffer layer for Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) solar cells,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 204, no. December 2019, 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.164155.
- [63] A. I. Oliva, O. Solís-Canto, R. Castro-Rodríguez, and P. Quintana, “Formation of the band gap of CdS thin films growth by different techniques,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 15, no. 17–19, pp. 671–674, 2001, doi: 10.1142/S0217984901002269.
- [64] O. K. Simya, A. Mahaboobbatcha, and K. Balachander, “A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS simulation program,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 82, pp. 248–261, 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2015.02.020.
- [65] S. Enayati Maklavani and S. Mohammadnejad, “Enhancing the open-circuit voltage and efficiency of CZTS thin-film solar cells via band-offset engineering,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 52, no. 2, pp. 1–22, 2020, doi: 10.1007/s11082-019-2180-6.
- [66] D. M. Meysing *et al.*, “Evolution of oxygenated cadmium sulfide (CdS:O) during high-temperature CdTe solar cell fabrication,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 157, pp. 276–285, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.05.038.
- [67] N. Kumari and S. Ingole, “Enhancement of CZTS photovoltaic device performance with silicon at back-contact: A study using SCAPS-1D,” *Sol. Energy*, vol. 236, pp. 301–307, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.03.005>.
- [68] J. . Johnson *et al.*, “Effects of 2nd phases, stress, and Na at the Mo/Cu₂ZnSnS₄ interface,” vol. 1268, pp. 3–8, 2010, doi: <https://doi.org/10.1557/PROC-1268-EE03-03>.
- [69] M. T. Ferdaous *et al.*, “Elucidating the role of interfacial MoS₂ layer in Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by numerical analysis,” *Sol. Energy*, vol. 178, no. November 2018,

- pp. 162–172, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2018.11.055.
- [70] B. Akdim, R. Pachter, and S. Mou, “Theoretical analysis of the combined effects of sulfur vacancies and analyte adsorption on the electronic properties of single-layer MoS₂,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 18, p. 0, 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/18/185701.
- [71] K.-J. Yang *et al.*, “Effects of Na and MoS₂ on Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 23, no. 7, pp. 862–873, Jul. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.2500>.
- [72] Z. Wei *et al.*, “Engineering of a Mo/SiNx Diffusion Barrier to Reduce the Formation of MoS₂ in Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 2749–2757, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00401.
- [73] W. Li, J. Chen, H. Cui, F. Liu, and X. Hao, “Inhibiting MoS₂ formation by introducing a ZnO intermediate layer for Cu₂ZnSnS₄ solar cells,” *Mater. Lett.*, vol. 130, pp. 87–90, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.05.089.
- [74] M. S. Rana, M. M. Islam, and M. Julkarnain, “Enhancement in efficiency of CZTS solar cell by using CZTSe BSF layer,” *Sol. Energy*, vol. 226, no. May, pp. 272–287, 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.08.035.
- [75] A. Ghobadi, M. Yousefi, M. Minbashi, A. H. A. Kordbacheh, A. H. Abdolvahab, and N. E. Gorji, “Simulating the effect of adding BSF layers on Cu₂BaSnS₃ thin film solar cells,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 107, no. February, p. 109927, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.109927.
- [76] M. H. Tran, J. Y. Cho, S. Sinha, M. G. Gang, and J. Heo, “Cu₂O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu₂O,” *Thin Solid Films*, vol. 661, pp. 132–136, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.07.023.
- [77] A. Lakshmanan, Z. C. Alex, and S. R. Meher, “Cu₂O thin films grown by magnetron sputtering as solar cell absorber layers,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 148, p. 106818, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106818>.
- [78] E. Güneri, D. Aker, J. Henry, C. A. Billur, and B. Saatçi, “Cu₂O thin films prepared by chemical bath deposition: An improved method,” *Phase Transitions*, vol. 95, no. 10, pp. 679–690, Oct. 2022, doi: 10.1080/01411594.2022.2104161.
- [79] A. S. Mathur *et al.*, “Role of absorber and buffer layer thickness on Cu₂O/TiO₂ heterojunction solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 233, pp. 287–291, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.01.047>.
- [80] G. Wisz, P. Sawicka-Chudy, R. Yavorskyi, P. Potera, M. Bester, and Ł. Głowa, “TiO₂/Cu₂O heterojunctions for photovoltaic cells application produced by reactive magnetron sputtering,” *Mater. Today Proc.*, vol. 35, pp. 552–557, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.054>.
- [81] M. Ugalde-Reygadas, V. D. Moreno-Regino, C. G. Torres-Castanedo, M. J. Bedzyk, R. Castanedo-Pérez, and G. Torres-Delgado, “Cu₂O thin films deposited by spray pyrolysis using diethanolamine and L-ascorbic acid as reducing agents,” *Mater. Today Commun.*, vol. 32, p. 103999, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103999>.

Bibliographie

- [82] M. K. Hossain, M. H. K. Rubel, G. F. I. Toki, I. Alam, M. F. Rahman, and H. Bencherif, "Effect of Various Electron and Hole Transport Layers on the Performance of CsPbI₃-Based Perovskite Solar Cells: A Numerical Investigation in DFT, SCAPS-1D, and wxAMPS Frameworks," *ACS Omega*, vol. 7, no. 47, pp. 43210–43230, Nov. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05912.
- [83] H. Siddiqui, P. Ramzan, Parra Mohammad Pandey, N. Singh, M. S. Qureshi, and F. Z. Haque, "A Review: Synthesis, Characterization and Cell Performance of Cu₂O Based Material for Solar Cells," *Orient. J. Chem.*, vol. 28, no. i, pp. 1533–1545, 2012.
- [84] Y. H. Khattak, F. Baig, B. Marí, S. Beg, and S. Ahmed, "Baseline for the Numerical Analysis of High Efficiency Copper Manganese Tin Sulfide Cu₂MnSnS₄ Based Thin Film Solar Cell," *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, vol. 13, no. 11, pp. 1678–1684, Nov. 2018, doi: 10.1166/jno.2018.2421.
- [85] M. Boumaour *et al.*, "Numerical Study of TCO/Silicon Solar Cells with Novel Back Surface Field," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 8, pp. 3929–3934, 2016, doi: 10.1007/s11664-016-4419-3.
- [86] S. Sharbati, I. Gharibshahian, and A. A. Orouji, "Designing of Al_xGa_{1-x}As/CIGS tandem solar cell by analytical model," *Sol. Energy*, vol. 188, no. February, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.05.074.
- [87] E. Coleman *et al.*, "Investigating interface states and oxide traps in the MoS₂/oxide/Si system," *Solid. State. Electron.*, vol. 186, no. June, p. 108123, 2021, doi: 10.1016/j.sse.2021.108123.
- [88] W. Henni, W. L. Rahal, and D. Rached, "Path Toward High-Efficiency CZTS Solar Cells with Buffer Layer Optimization," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 142, no. 4, pp. 445–449, 2022, doi: 10.12693/APhysPolA.142.445.
- [89] S. Çetinkaya, "Study of electrical effect of transition-metal dichalcogenide-MoS₂ layer on the performance characteristic of Cu₂ZnSnS₄ based solar cells using wxAMPS," *Optik (Stuttg.)*, vol. 181, no. December 2018, pp. 627–638, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.12.122.
- [90] T. Pansuriya, R. Malani, and V. Kheraj, "Investigations on the effect of buffer layer on CMTS based thin film solar cell using SCAPS 1-D," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 126, p. 112150, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112150>.
- [91] M. Abdelfatah, W. Ismail, N. M. El-Shafai, and A. El-Shaer, "Effect of thickness, bandgap, and carrier concentration on the basic parameters of Cu₂O nanostructures photovoltaics: numerical simulation study," *Mater. Technol.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1080/10667857.2020.1793092.
- [92] A. Bag, R. Radhakrishnan, R. Nekovei, and R. Jeyakumar, "Effect of absorber layer, hole transport layer thicknesses, and its doping density on the performance of perovskite solar cells by device simulation," *Sol. Energy*, vol. 196, no. November 2019, pp. 177–182, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.12.014.
- [93] M. Atowar Rahman, "Enhancing the photovoltaic performance of Cd-free Cu₂ZnSnS₄ heterojunction solar cells using SnS HTL and TiO₂ ETL," *Sol. Energy*, vol. 215, no. December 2020, pp. 64–76, 2021, doi: 10.1016/j.solener.2020.12.020.

Bibliographie

- [94] W. Wang *et al.*, “A general oxide-based preparation strategy for Cu₂MnSnS₄ (M: Zn, Mn, Cd) thin films and relevant solar cells,” *Mater. Lett.*, vol. 214, pp. 170–173, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2017.12.001.
- [95] A. Le Donne, S. Marchionna, M. Acciarri, F. Cernuschi, and S. Binetti, “Relevant efficiency enhancement of emerging Cu₂MnSnS₄ thin film solar cells by low temperature annealing,” *Sol. Energy*, vol. 149, pp. 125–131, 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.03.087.
- [96] A. Isha *et al.*, “High efficiency Cu₂MnSnS₄ thin film solar cells with SnS BSF and CdS ETL layers: A numerical simulation,” *Heliyon*, vol. 9, no. 5, p. e15716, 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e15716.
- [97] Y. H. Khattak, F. Baig, H. Toura, S. Beg, and B. M. Soucase, “CZTSe Kesterite as an Alternative Hole Transport Layer for MASnI₃ Perovskite Solar Cells,” *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 9, pp. 5723–5733, 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07374-5.
- [98] H. Guo *et al.*, “The fabrication of Cu₂BaSnS₄ thin film solar cells utilizing a maskant layer,” *Sol. Energy*, vol. 181, pp. 301–307, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.007>.
- [99] D. Shin, B. Saporov, T. Zhu, W. P. Huhn, V. Blum, and D. B. Mitzi, “BaCu₂Sn(S,Se)₄: Earth-Abundant Chalcogenides for Thin-Film Photovoltaics,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 4771–4780, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01832.
- [100] J. Ge *et al.*, “Oxygenated CdS Buffer Layers Enabling High Open-Circuit Voltages in Earth-Abundant Cu₂BaSnS₄ Thin-Film Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 6, 2017, doi: 10.1002/aenm.201601803.
- [101] D. Shin, T. Zhu, X. Huang, O. Gunawan, V. Blum, and D. B. Mitzi, “Earth-Abundant Chalcogenide Photovoltaic Devices with over 5% Efficiency Based on a Cu₂BaSn(S,Se)₄ Absorber,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 24, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/adma.201606945.
- [102] H. Luo *et al.*, “Controlled synthesis of high efficiency Cu₂BaSnS₄ solar cells via a solution processed method,” *Mater. Lett.*, vol. 270, p. 127750, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127750>.
- [103] M. E. Erkan, V. Chawla, and M. A. Scarpulla, “Reduced defect density at the CZTSSe/CdS interface by atomic layer deposition of Al₂O₃,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 19, 2016, doi: 10.1063/1.4948947.
- [104] G. Dingemans and W. M. M. Kessels, “Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells,” vol. 040802, no. May, 2014, doi: 10.1116/1.4728205.
- [105] X. Cui *et al.*, “Cd-Free Cu₂ZnSnS₄ solar cell with an efficiency greater than 10% enabled by Al₂O₃ passivation layers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 9, pp. 2751–2764, 2019, doi: 10.1039/c9ee01726g.
- [106] E. Ojeda-Durán *et al.*, “CZTS solar cells and the possibility of increasing VOC using evaporated Al₂O₃ at the CZTS/CdS interface,” *Sol. Energy*, vol. 198, no. January, pp. 696–703, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.02.009.

Bibliographie

- [107] Y. S. Lee *et al.*, “Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide for Interface Passivation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 12, pp. 2–6, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600198.
- [108] W. Septina *et al.*, “In situ Al_2O_3 incorporation enhances the efficiency of $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ solar cells prepared from molecular-ink solutions,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 16, pp. 10419–10426, 2021, doi: 10.1039/d1ta00768h.
- [109] Y. Sun *et al.*, “Defect Control for High-Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells by Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 on Precursor Film,” *Sol. RRL*, vol. 5, no. 7, pp. 30–33, 2021, doi: 10.1002/solr.202100181.
- [110] Y. H. Khattak, F. Baig, H. Toura, S. Beg, and B. M. Soucase, “Efficiency enhancement of $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ experimental thin-film solar cell by device modeling,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 24, pp. 14787–14796, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03942-6.
- [111] M. L. Huang *et al.*, “Energy-band parameters of atomic-layer-deposition $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InGaAs}$ heterostructure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 1, pp. 53–56, 2006, doi: 10.1063/1.2218826.
- [112] Y. Liu, Y. Wang, and J. S. Ma, “Dielectric Properties of LTCC System of Al_2O_3 and Borosilicate Glass,” *Key Eng. Mater.*, vol. 336–338, pp. 783–785, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.336-338.783.
- [113] A. Ghobadi, M. Yousefi, M. Minbashi, A. H. A. Kordbacheh, A. R. H. Abdolvahab, and N. E. Gorji, “Simulating the effect of adding BSF layers on $\text{Cu}_2\text{BaSnSSe}_3$ thin film solar cells,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 107, p. 109927, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109927>.
- [114] J. Kim, S. Park, S. Ryu, J. Oh, and B. Shin, “Improving the open-circuit voltage of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells via interface passivation,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 25, no. 1, pp. 308–317, 2017, doi: 10.1002/pip.2864.
- [115] W. Henni, W. L. Rahal, D. Rached, and A. Boukortt, “Effect of introducing Al_2O_3 as a tunnelling layer into p-CBTS/n-CdS heterojunction solar cells,” *J. Comput. Electron.*, vol. 22, no. 3, pp. 897–905, 2023, doi: 10.1007/s10825-023-02031-x.
- [116] R. K. Kothandaraman, “Development of four-terminal devices utilising thin-film solar cells Radha Krishnan Kothandaraman.”

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS

Henni, W., W. L. Rahal, and D. Rached. "Path Toward High-Efficiency CZTS Solar Cells with Buffer Layer Optimization." Acta Physica Polonica, A. 142.4 (2022). <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.142.445>

Henni, W., Rahal, W.L., Toki, G.F.I., Mohammed, M.K.A., Farhat, L.B., Ezzine, S., Pandey, R., Boukortt, A., Hossain, M.K. « Effect of Adding Cu₂O as a Back Surface Field Layer on the Performance of Copper Manganese Tin Sulfide Solar Cells ». Sustainability, 15, 14322 (2023). <https://doi.org/10.3390/su151914322>

Henni, W., Rahal, W.L., Rached, D., Boukortt, A. « Effect of introducing Al₂O₃ as a tunnelling layer into p-CBTS/n-CdS heterojunction solar cells ». J Comput Electron 22, 897–905 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10825-023-02031-x>

COMMUNICATIONS

Internationales

Henni, W., Rahal, W.L., Rached, D. « Optimization of CdS buffer for high efficiency CZTS solar cells » The 1st International Conference On Renewable Materials And Energies Icrme2022, October 26-27, 2022, Ouargla-Algeria

Henni, W., Rahal, W.L., Rached, D., Boukortt, A. « Thickness optimization of Al₂O₃ tunneling layer in CBTS solar cells using SCAPS software » International Exchange and Innovation Conference on Engineering & Sciences Kyushu, October 19-20, 2023 University, Fukuoka, Japan

Nationales

Henni, W., Rahal, W.L., Rached, D. « Effet de l'énergie de gap de la couche absorbante sur les cellules solaires CZTS » 1st National Conference on Photovoltaic Materials and Devices organized by the Faculty of Exact Sciences of the University TAHRI Mohamed – Bechar, 14-15 Décembre 2021, Béchar

Henni, W., Rahal, W.L., Rached, D. « Optimisation de l'épaisseur de l'absorbeur des cellules solaires à couche mince CZTS » 1ère conférence national sur la physique des matériaux LPM et leurs applications, U.S.T.H.B, Alger, 4-5 Décembre 2021, Alger.