

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie Electrique



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et technologies

Filière : Electrotechnique

Spécialité : Matériaux électrotechnique

Présenté par :

Belalem Abdeldjabar

Sandali Walid

Thème:

**Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à
base de $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$**

Soutenu publiquement

Le :06/06/2017

Devant le jury :

M^f Louazene Mohamed Lakhdar

MC (B)

Président

UKM Ouargla

M^f Benmir Abdelkader

MC (B)

Encadreur/rapporteur

UKM Ouargla

M^f Djafour Ahmed

MC (A)

Examineur

UKM Ouargla

Année universitaire 2016/2017

Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier le bon dieu qui ma amené jusqu'à la fin de mes études.

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, mes chers frères je dédie ce mémoire.

A ma chère mère qui m'a tout donné pour que je suis tel que je sois.

A tout les personne qui mon aider par ses conseils ou bien Ses poussées.

Belalem Abdeldjabar

Dédicace

*Je dédie ce travail en signe de respect et
de reconnaissance :*

A mes parents.

*A toute ma famille sans
exception.*

A tous mes ami (es).

*A ceux qui ont m'aidé de loin ou de
prés durant ma carrière.*

S. WALID

Remerciements

Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

*Nous exprimons toute nos profonde gratitude, nos profonde reconnaissance et nos sincères remerciements à **M. BENMIR Abdelkader** pour nous avoir encadré tout le long de notre travail, qui par ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.*

Nous remercions chaleureusement les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

Résumé

Le but de ce travail est de faire une optimisation par simulation de l'épaisseur et le dopage de la couche tampon en CdS ainsi que l'épaisseur, le gap et le dopage de la couche absorbeur en CZTSSe d'une cellule solaire photovoltaïque en couches minces. La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SCAPS. Nous avons trouvé que, les performances de la cellule augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbeur à une valeur optimale de 3 μm . Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon CdS ne fait que réduit les performances de la cellule, d'où une valeur optimale de l'épaisseur de cette couche de 50 nm. En revanche, l'élargissement du gap optique augmente les performances de la cellule ce qui donne une valeur optimale de 1.5 eV. Une valeur optimale du dopage de 10^{16} cm^{-3} a été obtenue pour la couche absorbeur. Pour la couche tampon, nous avons trouvé une valeur optimale du dopage de 10^{17} cm^{-3} .

Mots Clés: Cellule solaire, photovoltaïque, couches minces, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, simulation, SCAPS.

Listes de figures

page

Figure (I.1) : Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre.....4

Figure (I.2) : Spectre solaire.....5

Figure (I.3) :Structure de la jonction P-N6

Figure (I.4):le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque7

Figure (I.5): Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.....9

Figure (I.6) : Les courbes $I = f(V)$10

Figure(I.7) : Différent technologie des cellules photovoltaïques.....10

Figure(I.8):Etape de fabrication des cellules.....11

Figure(I. 12): cellule mono cristalline et poly cristalline12

Figure (II.1) Techniques de dépôt des couches minces.....19

Figure(II.2): la maille élémentaire de CZTS22

Figure(II.3): Schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces
à base de CZTS23

Figure (III.1): Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces en CZTS.....29

Figure III.2: Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur
(CZTSSe).....30

Figure III 3: Effet Performances de la cellule solaire en fonction du gap de l'absorbeur
(CZTSSe).....31

Figure. III.4: Performances de la cellule en fonction du dopage Na de la couche absorbeur
(CZTSSe).....32

Figure. III.5: Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (CdS)
.....33

Figure. III.6: Performances de la cellule en fonction du dopage de la couche tampon (CdS)
.....34

Listes des tableau

Tableau III.1: Paramètres des matériaux utilisés dans la simulation.....29

Liste de symboles

E :	Energie.
$E(x)$:	Champ électrique.
Eg :	Largeur de la bande interdite (gap).
n :	Concentration des électrons et des trous respectivement
n_0, p_0 :	Concentration des électrons et des trous à l'équilibre respectivement
j_n, j_p :	Densité de courant des électrons et des trous respectivement
J_s :	Densité de courant de saturation inverse
J_{ph} :	Densité de courant de photo génération
J :	Densité de courant de sortie de la cellule
J_{sc} :	Courant de court circuit
N_a, N_d :	Concentration des atomes accepteurs et des atomes donneurs respectivement
μ_n, μ_p :	Mobilité des électrons et des trous respectivement
D_n, D_p :	Constante de diffusion des électrons et des trous respectivement.
T :	Température de la cellule
Q :	Facteur de qualité
n_i :	Concentration intrinsèque
S_n, S_p :	Vitesse de recombinaison des électrons et des trous à la surface respectivement
ϵ, ϵ_0 :	Permittivité du vide, permittivité relative et permittivité totale respectivement
R_s :	Résistance série
R_{sh} :	Résistance parallèle
q :	Charge de l'électron
$U_t = kT/q$:	Potentiel thermodynamique
V_d :	Potentiel de diffusion
V :	Tension de sortie de la cellule.
V_{co} :	Tension de circuit ouvert
FF :	Facteur de forme
$SR(\lambda)$:	Réponse spectrale
λ :	Longueur d'onde du spectre solaire
$F(\lambda)$:	Flux solaire au sol
$R(\lambda)$:	Coefficient de réflexion
η :	Rendement de conversion
P_m :	Puissance maximale
W_p :	Epaisseur de la couche CZTS
W_n :	Epaisseur de la couche CdS

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I: Généralité sur les cellules photovoltaïques	
I. 1. Introduction	3
I. 2. Historique.....	3
I. 3. Le rayonnement solaire	3
I. 3. 1. Masse d'air	4
I. 3. 2. Spectre de référence.....	4
I. 4. Les Semi conducteur.....	5
I. 4.1 Différent types de dopage.....	5
a). Semi conducteur dopé n.....	5
b). Semi conducteur dopé p.....	6
I. 4.2 la jonction P-N.....	6
a) .Jonction abrupte.....	6
b).jonction graduelle.....	7
I. 5. Cellule solaire photovoltaïque.....	7
I. 5. 1. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	7
I. 5. 2. Cellule solaire idéale.....	8
I. 5.3. Cellule solaire réelle.....	8
I. 5.4. Les différentes caractéristiques d'une cellule solaire.....	9
a). Courant de court circuit I_{sc}	9
b). Tension de circuit ouvert V_{co}	9
c). Réponse spectrale SR	9
d). Puissance maximale P_m	9
e). Facteur de forme FF	10
f). Rendement de conversion η	10
I. 6. Les différentes technologies des cellules photovoltaïques.....	10
I.6. 1. première génération: Silicium cristallin (mono et poly).....	11
a). Silicium monocristallin.....	11
b) Silicium poly cristallin.....	12
I. 6.2. Deuxième génération: CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin.....	12
a). CdTe / CdS	13
b) .Cu(In)Se ₂ /Cu ₂ ZnSnS ₄	13
c).CZTS.....	14
I. 6. 3. Troisième génération Technologies photo-électro-chimiques (Dye Sensitise Cell et Organic PV).....	14
I. 7. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque	15
I. 7. 1. Avantages	15
I. 7. 2. Inconvénients.....	15
I.8.Conclusion.....	15
I.9.Bibliographie	16

Chapitre II : Cellule solaire photovoltaïque à base de CZTSSe

II. 1. Introduction.....	17
II. 2. Les couches minces.....	17
II. 2.1. Propriétés des couches minces.....	17
II. 2.2. Avantages des technologies photovoltaïques en couches minces	18
II. 2.3. Techniques de dépôt des couches minces	18
a) Méthodes chimiques.....	19
1) Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).....	19
2) Spray pyrolyse.....	19
3) Voie sol-gel.....	19
b) Méthodes physiques.....	20
1) Dépôts physiques en phase vapeur.....	20
2) L'évaporation.....	20
3) Epitaxie par jet moléculaire (EJT) (MBE:Moléculaire Beam Epitaxy).....	20
4) La pulvérisation cathodique.....	20
5).Ablation Laser.....	20
II. 2. 3.méthodes de préparation de couches minces de Cu ₂ -II-IV-S ₄	21
a) Les approches à base de vide.....	21
b) Les approches non-vides.....	21
II. 3. Cellules Photovoltaïques a base des Composes CZTS.....	21
II. 3.1 Généralité.....	21
II. 3.2. Structure cristalline.....	22
II. 4. Différents composants de la cellule.....	23
II. 4.1. Un substrat.....	23
II. 4.2. Un contact ohmique arrière.....	23
II. 4.3. Une couche absorbeur.....	23
II. 4.4. Une couche tampon (buffer layer).....	24
II. 4.5. Une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).....	24
II. 4.6. Un contact ohmique supérieur (grille métallique).....	24
II.5. Conclusion.....	24
II.6. Bibliographie.....	25

Chapitre III : Simulation d'une Cellule solaire photovoltaïque à base de CZTSSe

III.1. Introduction.....	27
III.2. Equations fondamentales dans les semi-conducteurs.....	27
a) Equation de Poisson.....	27
b) Equations de continuité.....	27
III.3. Simulation par Logiciel SCAPS.....	28
III.4. Structure de la cellule à étudier.....	29
III.5.Résultats et discussion.....	30
III.5.1.Effet de l'épaisseur de la couche absorbeur CZTS (W_{CZTS}).....	30
III.5.2. Effet de l'énergie de gap de la couche absorbeur CZTS ($E_{g_{CZTS}}$).....	31
III. 5. 3. Effet du dopage (N_A) de la couche absorbeur CZTSSe.....	32
III. 5. 4. Effet de l'épaisseur (W_n) de la couche tampon CdS	32
III. 5. 5. Effet du dopage (N_d) de la couche tampon CdS	34
III.5. Conclusion.....	35
III.6. Bibliographies.....	35
Conclusion générale.....	36

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie est listée comme la première priorité de l'humanité pour les années prochaines. Elle est largement utilisée dans l'industrie, le transport, la communication, l'agriculture et la vie quotidienne. Elle provient sous multiple formes divisées en deux catégories principales. La première est la catégorie des énergies dites non renouvelables extraient du charbon, du gaz, du pétrole et d'Uranium. La deuxième est celle des énergies appelés renouvelables comme l'éolienne, la biomasse, la géothermique, l'hydroélectrique et le solaire thermique et photovoltaïque.

L'inconvénient des énergies non renouvelables est qu'ils sont des ressources de disponibilité limitée d'une part et leur combustion est l'une des causes principales de la pollution de l'environnement d'autre part. Ainsi que, vu les risques d'accidents que présente, l'énergie nucléaire nécessite une commande et une sécurité très élevée pour son utilisation.

Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque (PV) est la seule source d'énergie qui peut fournir de l'énergie de l'échelle de milliwatts à plusieurs mégawatts à partir d'une technologie modulaire. Elle est en outre, élégantes, non polluante, silencieuse et sans pièces rotatives. Cette énergie est l'énergie électrique produite de la conversion directe du rayonnement solaire à l'aide des cellules solaires photovoltaïques.

Selon leur technologie de fabrication, les cellules solaires photovoltaïques se subdivisent en trois générations. La deuxième génération ou la technologie photovoltaïque dite en couches minces se base sur trois matériaux principaux tels que le silicium amorphe hydrogéné (a-Si: H), le tellure de cadmium (CdTe) et le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS).

Cependant, Le CIGS et le CdTe sont composés des éléments coûteux et rares (par exemple In, Ga, Te) et toxiques (par exemple Cd). D'où, la nécessité d'explorer de nouveaux matériaux absorbeurs solaires constitués d'éléments respectueux de l'environnement, moins cher et abondants sur la crotte terrestre. Le Cuivre-Zinc-Étain

Sulfure/Sélénium $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) est le remplacement le plus approprié du CIGS et CdTe.

En parallèle avec les travaux expérimentaux, et avec le développement remarquable des outils informatiques, la simulation des cellules solaires est devenue un outil indispensable à l'optimisation de la conception de tout type des cellules solaires efficaces.

Le but de ce travail est d'optimiser par simulation :

- L'épaisseur et le dopage de la couche tampon en CdS ;
- L'épaisseur, le gap et le dopage de la couche absorbeur en CZTSSe ;
- Le travail de sortie des contacts avant et arrière de la cellule.

La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SCAPS.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre on fait rappel aux notions générales sur les cellules solaires photovoltaïques ;
- Le deuxième chapitre est consacré aux cellules solaires photovoltaïques à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$;
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les équations du modèle d'une cellule solaire photovoltaïque et nous discutons les résultats obtenus ;
- On termine par une conclusion générale et perspective.

Chapitre I

Généralité sur les cellules solaires photovoltaïques

I. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les notions fondamentales à comprendre dans le domaine de cellules solaires photovoltaïques pour entamer le sujet de recherche.

I. 2. Historique

- En 1839, Antoine-César Becquerel constate les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile.
- En 1905, Einstein découvre que l'énergie de ces quanta de lumière est proportionnelle à la fréquence de l'onde électromagnétique.
- L'utilisation des cellules solaires débute dans les années quarante. Le domaine spatial a besoin d'une énergie sans combustible embarqué. La recherche s'intensifie sur le photovoltaïque.
- En 1954, réalisation de la première cellule photovoltaïque avec un rendement de 4% par les laboratoires BELL.
- L'espace devient le banc d'essai de la technologie photovoltaïque. Les coûts de fabrication élevés des cellules et leurs rendements médiocres ne leur permettent pas encore une exploitation à grande échelle. Il faudra attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque.

I. 3. Le rayonnement solaire

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Une moyenne de 1350 watts atteint chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre (pour une distance moyenne Terre-soleil de 150 Millions de km), c'est ce que l'on appelle constante solaire hors atmosphère égale à 1350W/m^2 [1].

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

I. 3. 1. Masse d'air

Pour tenir compte de la longueur effective parcourue à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct, on introduit la notion de masse d'air (AM_x). Elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement à l'aplomb [2].

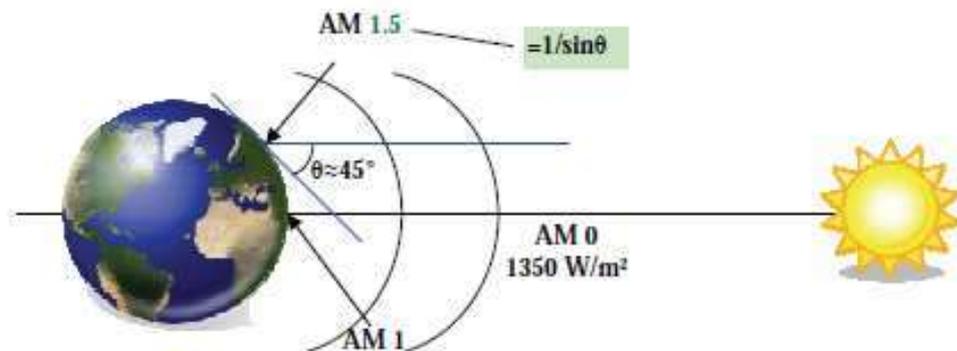


Figure (I.1) : Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par l'Équation I-1 :

$$AM = \frac{1}{\sin \theta} \quad (\text{I. 1})$$

I. 3. 2. Spectre de référence

Hors atmosphère, l'amplitude et la distribution du spectre du rayonnement solaire sont parfaitement définies. Il n'en est pas de même au niveau du sol ou en raison de multiples paramètres atmosphériques, cette amplitude et cette distribution spectrale peuvent varier. Il est donc nécessaire de définir un spectre de référence, qui puisse être adopté au niveau international pour que des mesures comparatives soient possibles [3].

Le spectre représenté sur la figure I.2 donne en fonction de la longueur d'onde l'irradiance spectrale, c'est-à-dire la puissance associée au rayonnement par tranche de longueur d'onde et par unité de surface.

Ce spectre de référence correspond, à la traversée par le rayonnement d'une couche atmosphérique de référence spectre AM_{1,5}.

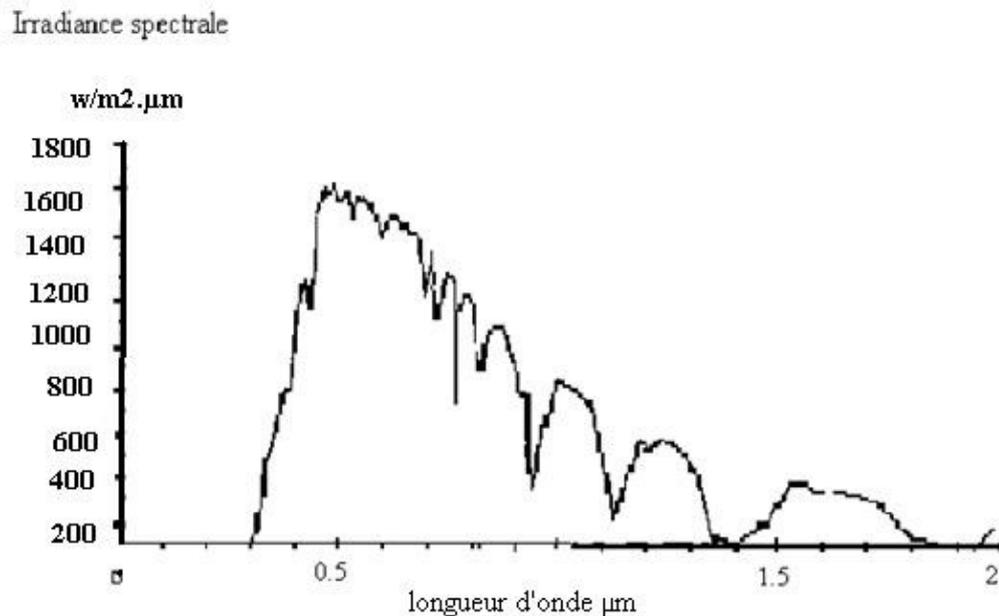


Figure (I.2) : Spectre solaire

I. 4. Les semi-conducteurs

On appelle semi-conducteur un matériau électriquement intermédiaire entre isolant et conducteur. En effet, les valeurs usuelles de la conductivité (σ) des isolants sont comprises entre 1×10^{-11} et 1×10^{-19} S/cm et celles des conducteurs entre 6×10^7 et 1×10^4 S/cm. Il existe pourtant des corps qui ont une résistivité intermédiaire comprise entre 1×10^3 et 1×10^{-6} S/cm, on les appelle des semi-conducteurs.

I. 4. 1. Différent types de dopage

Les semi conducteurs intrinsèques n'ont pas une grande utilité en tant que tels ; Ils servent de base aux semi conducteurs dopés : on y rajoute des impuretés pour modifier leur comportement. Il existe deux types de semi conducteurs extrinsèques [4].

a). Semi-conducteur dopé n

Matériau dopé n est un semi-conducteur dont la concentration en électrons est largement supérieure à la concentration en trous. La concentration de donneurs sera donc supérieure à la concentration d'accepteurs ($N_d - N_a > 0$). Ce qui correspond à la définition d'un semi-conducteur dopé n.

A la température ambiante pratiquement, tous les donneurs sont ionisés et si la concentration en atomes donneurs est N_d , la densité de porteurs libres du semi-conducteur sera :

$$n = n_0 + N_d \quad (\text{I. 2})$$

b). Semi-conducteur dopé p

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

De la même façon que pour le semi-conducteur dopé n, la concentration en trous du semi-conducteur sera :

$$p = p_0 + N_a \quad (\text{I. 3})$$

I. 4. 2. La jonction P-N

Parmi tous les dispositifs à semi conducteur, la jonction P-N est un composant essentiel à la fois pour ses applications directes et parce que la compréhension de sa physique permet la compréhension de nombreux autres dispositifs. Une jonction P-N est constituée par un cristal semi-conducteur dont la concentration en impuretés profondes varie avec x pour passer d'une région de type P à une région de type N.

Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau N diffusent dans le matériau P. La zone initialement dopée N devient chargée positivement, et la zone initialement dopée P chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone N et les trous vers la zone P. Une jonction (dite P-N) a été formée. la zone où la charge n'est pas nulle porte le nom de zone de charge d'espace (ZCE).

En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue.

La structure de la jonction P-N peut être [5] :

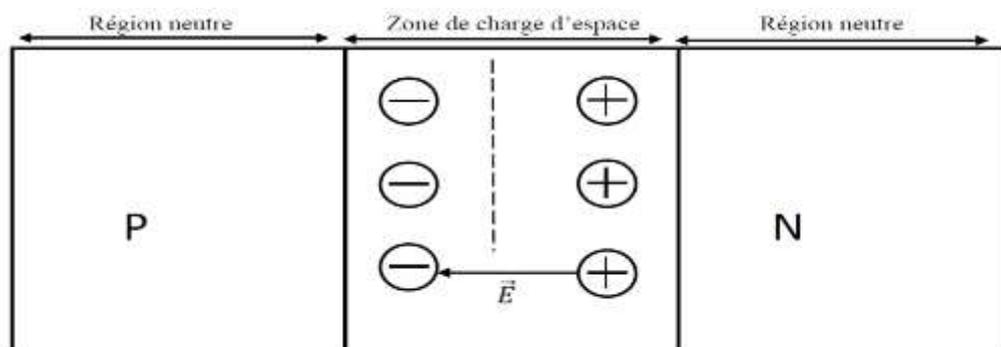


Figure (I.3) : Structure d'une jonction P-N

a). Jonction abrupte

Une jonction P-N est de type abrupte si la quantité $N_d - N_a$ est constante et positive dans la zone P et elle constante et négative dans la zone N.

b). Jonction graduelle

Une jonction est dite progressive linéaire si la quantité $N_d - N_a$ suit la loi linéaire suivante :

$$N_d - N_a = C.x \quad (I. 4)$$

Où : C est une constante positive et x est l'épaisseur de zone de charge d'espace (ZCE).

I. 5. Cellule solaire photovoltaïque

I. 5. 1. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule solaire photovoltaïque est un composant semiconducteur (jonction P-N) qui convertit directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en énergie électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste à l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération de par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction [6].

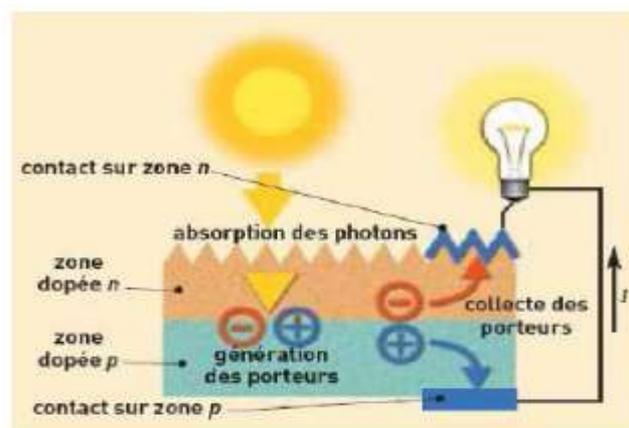


Figure (I.4) : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [6]

Le principe de son fonctionnement photovoltaïque est le suivant :

1. Les "grains de lumière"- les photons - heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposé en cellules ou en couche mince.
2. Ils transfèrent leur énergie aux porteurs de charge présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière.

3. Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectés les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante.

I. 5. 2. Cellule solaire idéale

Si la caractéristique de la jonction est de la forme : $I = I_s \left(e^{\frac{qV}{nKT}} - 1 \right)$, on peut admettre qu'en présence de lumière il y a apparition d'un photocourant supplémentaire, I_{ph} dont le sens est opposé au courant direct. En branchant un circuit extérieur sur la cellule claire, on recueille ce courant. Le courant sous lumière vaut [7] :

$$I = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{qV}{nKT}} - 1 \right) \quad (I. 5)$$

et la tension V est donnée par :

$$V = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph} - I}{I_s} + 1 \right) \quad (I.6)$$

n : est le facteur d'idéalité de la diode ($1 < n < 2$).

I. 5. 3. Cellule solaire réelle

La figure. I-5 présente le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle, où deux résistances parasites sont introduits dans ce schéma, elles vont influencer la caractéristique $I(V)$ de la cellule. La premier est la résistance série R_s , cette résistance est liée de l'impédance des électrodes et de la base, il en résulte que la tension V aux bornes de la cellule est différente de la tension aux bornes de la jonction.

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

L'équation de la caractéristique $I-V$ de la cellule photovoltaïque compte tenu des résistances R_s et R_{sh} s'écrit donc [7] :

$$I(V) = I_{ph} - I_d - I_{sh} \quad (I. 7)$$

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{q(V+R_s)}{nKT}} - 1 \right) - \frac{V+R_s}{R_{sh}} \quad (I. 8)$$

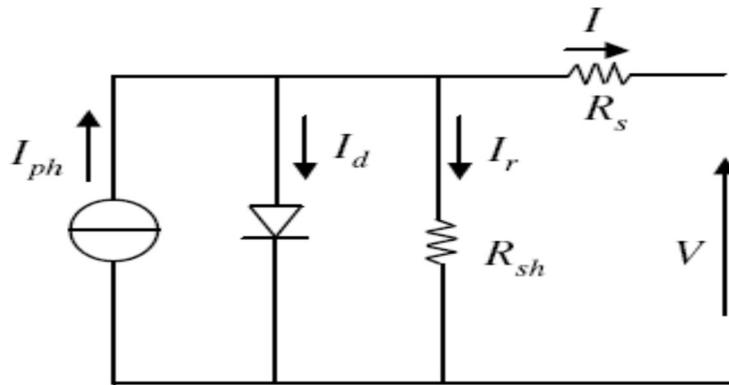


Figure (I.5) : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

I. 5. 4. Différentes caractéristiques d'une cellule solaire

a). Courant de court circuit I_{sc}

Le courant de court circuit est le courant débité par la cellule sous éclairage en court circuitant la sortie. C'est-à-dire que : $I_{sc} = I(V = 0)$. Pour une cellule solaire idéale le courant de court circuit est égal au courant photovoltaïque I_{ph} .

b). Tension de circuit ouvert V_{co}

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

$$V_{co} = \frac{nKT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \approx V_{co} = \frac{nKT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (\text{I. 9})$$

c). Réponse spectrale, SR (λ)

La réponse spectrale est donnée par :

$$SR(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{qF(\lambda)(1-R(\lambda))} \quad (\text{I. 10})$$

d). Puissance maximale P_m

La puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit $V.I$ est maximum. Si V_m et I_m sont la tension et le courant pour les quels on a ce maximum, la puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de côté V_m et I_m qu'on peut inscrire sous la courbe $I(V)$.

$$P_m = (I.V)_{max} \quad (\text{I. 11})$$

e). Facteur de forme FF :
$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{co}} \tag{I. 12}$$

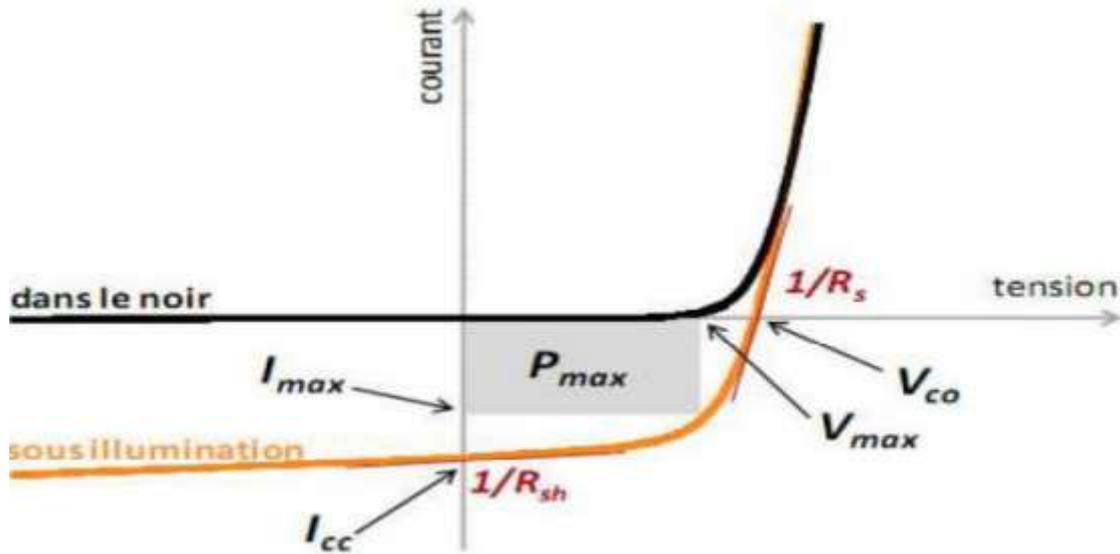


Figure (I.6) : Caractéristique $I = f(V)$ de la cellule à l'obscurité et sous illumination

f). Rendement de conversion η :
$$\eta = \frac{P_m}{P_i}$$

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

I. 6. Les différentes technologies des cellules photovoltaïques

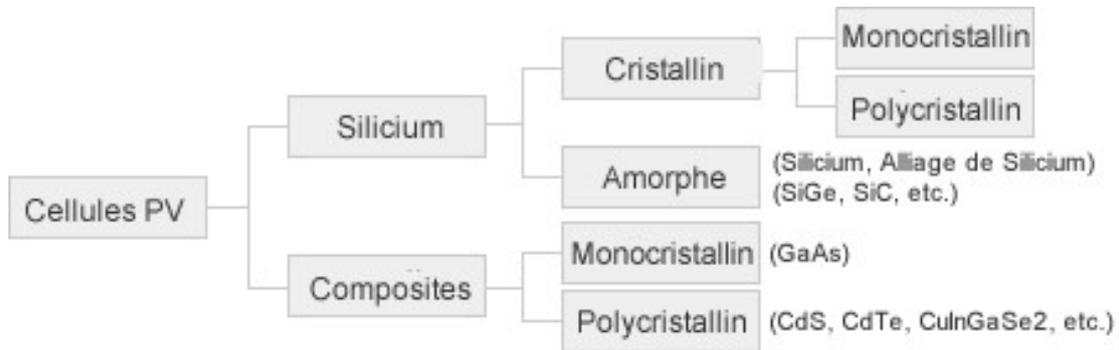


Figure (I.7) : Les différentes technologies des cellules photovoltaïques.

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque. Beaucoup sont encore en phase de recherche et développement [8].

Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont : le silicium mono ou polycristallin (plus de 80% de la production mondiale) et le silicium en couche mince à base de silicium amorphe ou CIGS ou CdTe.

I. 6. 1. Première génération: Silicium cristallin (mono et poly)

Les cellules cristallines se subdivisent en 2 catégories : mono- et poly- cristalline selon le type de structure. Ces deux types de cellules proviennent de procédé de purification et de solidification différents (processus Czochralski (Cz) et processus Siemens). Les procédés de purification Cz et Siemens ont des structures d'approvisionnement différentes et sont généralement réalisées par des industries différentes.



Figure (I. 8) : Etape de fabrication des cellules : (1) minerai de Silicium – (2) raffinage (pour augmenter la pureté) –(3) Silicium en fusion donnant des lingots (4) après solidification – (5) wafer obtenu par sciage du lingot –(6) traitement de surface par procédés physico chimiques et (7) cellule finie avec électrodes.

a). Silicium monocristallin

L'oxyde utilisé dans l'industrie photovoltaïque est le silane (SiH_4). Son réalisation à partir des plaquettes de silicium qui sont produites à partir des lingots de silicium fabriqués selon le procédé de croissance Czochralski.[9]

Cette cellule a :

Les avantages : Semiconducteur intrinsèque, La meilleure efficacité (14-16eV), longue durée de vie des cellules, Rendement maximal de 24.7 et rendement des cellules commerciales de 17-20 %.

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

b). Silicium polycristallin

Se présente comme une alternative au Si monocristallin. Il est généralement obtenu par refonte des chutes de silicium de l'industrie de la microélectronique. Il a un rendement d'une cellule : 20.3 % au laboratoire et : entre 10 et 12 % à l'industrie.

Son inconvénient est le gap de 1.1eV inférieur au gap idéal (1.5eV) [10].

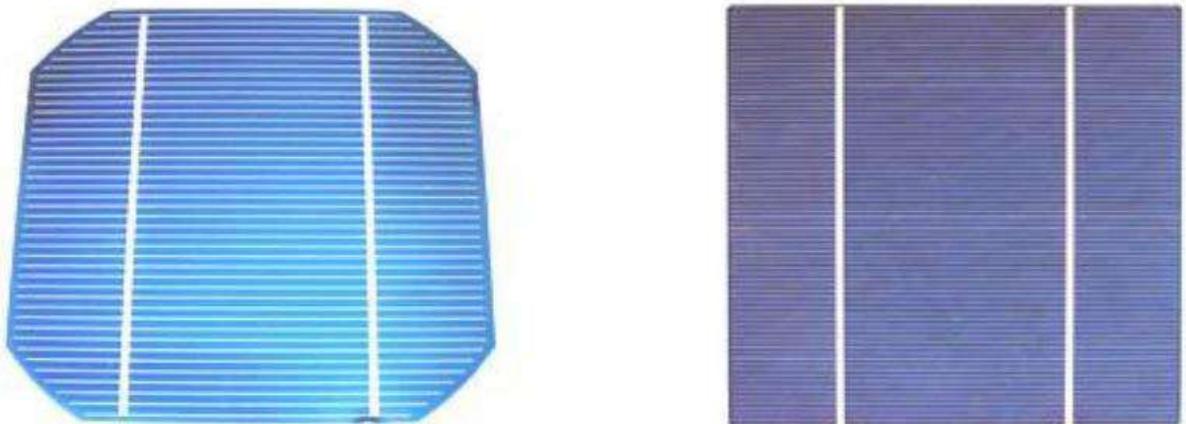


Figure (I. 9) : Cellule monocristalline et polycristalline

I. 6. 2. Deuxième génération: CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin

Cette génération de cellule repose sur la déposition de matériaux semiconducteurs en couches minces (*thin film*). Ces matériaux sont déposés par des procédés tels que PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) sur un substrat. L'épaisseur de la couche varie entre quelques nanomètres à des dizaines de micromètres.

Ces technologies qui étaient initialement chères étaient réservées aux applications spatiales (en raison de leur poids par watt crête plus faible) et aux technologies de concentration. Avec l'augmentation des volumes de production, le prix de revient de ces technologies a baissé pour devenir compétitif avec les technologies cristallines de la première génération.

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

a). CdTe / CdS [11]

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

Les avantages de cette cellule sont :

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

Et ses inconvénients sont :

- Les films CdTe de type p ont une résistance électrique relativement élevée, ce qui nuit aux rendements.
- Sensibilité de la cellule à la vapeur d'eau.
- Cadmium est un métal lourd donc polluant. \Rightarrow protection des employés durant la fabrication des cellules \Rightarrow Etude des impacts sur l'homme et l'environnement des panneaux : actuellement aucun effet néfaste n'a été rapporté. \Rightarrow Recyclage en fin de Vie.
- la quantité existante de cadmium est limitée.

b). Cu(In)Se₂/Cu₂ZnSnS₄

Une cellule CIS (Di Séléniure de Cuivre Indium) est composée d'un monocristal CuInSe de conductivité de type p sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 μm d'épaisseur est déposée. Ces cellules CIS peuvent être améliorées par les cellules CIGS(Cu (In, Ga) Se₂) [11].

Ce type a les avantages suivants :

- Ajustement du gap en adaptant le rapport Atomique In/Ga \Rightarrow optimisation de l'absorption des spectres lumineux.
- Le CIS a le meilleur coefficient d'absorption dans le domaine visible 99% des photons, incidents sont absorbés dans le premier micron du matériau d'où la faible épaisseur de la couche de CIS (1,5-2 μm)
- Rendement : 19.2% [12]

- Leur efficacité de conversion énergétique est la plus élevée à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces : 12%.

Et les Inconvénients suivants :

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

c). CZTS

Le film mince à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) comme absorbeur est très prometteur. Ce film semi-conducteur peut être obtenue en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans CuInS_2 chalcopyrite par le zinc, et en remplaçant l'autre moitié avec de l'étain. [11]

Les avantages de CZTS sont :

- Un gap de 1,5 eV.
- L'indice de réfraction est de 2,07.
- Le coefficient d'absorption et de la photoconductivité et de l'ordre de 10^4 .
- Des éléments constitutifs de CIGS sont chers (In en Ga) et toxiques (Se). En revanche CZTS est un matériau semi-conducteur comprenant à base d'éléments abondants et donc à faible coût et non-toxiques.

I. 6. 3. Troisième génération Technologies photo-électro-chimiques (Dye Sensitised Cell et Organic PV)

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

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

Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient du faible coût des semi-conducteurs organiques et des simplifications potentielles dans le processus de fabrication.

I. 7. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

I. 7. 1. Avantages

- 1). Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs.
- 2). Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- 3). Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt.
- 4). Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- 5). La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique, car le produit final est non polluant, silencieux, peu de déchet.

I. 7. 2. Inconvénients

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

I. 8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons familiarisé sur les différentes terminologies de base dans le domaine des cellules solaires.

I. 9. Bibliographie

- [1] Energie solaire photovoltaïque.doc / B. Flèche - D. Delagnes / juin 07.
- [2] Hassina Derbal-Habak «Cellules solaires photovoltaïques plastique nanostructures». UNIVERSITE D'ANGERS 2009 N° 929.
- [3] B.Equer « *Energie solaire photovoltaïque* », physique et technologie de la conversion photovoltaïque, volume1, 2007.
- [4] [5] H. Mathieu. «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», Dunod, Paris, 2009.
- [6] Le photovoltaïque–Module 3 – Fonctionnement et Technologies Novembre 2010 page 3,4,5,6/10.
- [7] S. M. Sze, Physics of semiconductor Devices, second edition, Copyright. C.1981 by John, Wiley and Son, Inc.
- [8] A. Luque, Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)-2012.
- [9] http://www.bulletins-electroniques.com/rapports/smm06_054.htm.
- [10] http://www.palais-decouverte.fr/fileadmin/fichiers/infos_sciences/revue/complements/344_345_jan_fev_07/344_345_conversion_photovoltaique.pdf.
- [11] M.Fassi Ramzi « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ». Mémoire de Magister », 2010. Université Mentouri de CONSTANTINE .2012.
- [12] A.bouraiou, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe_2 par Electrodeposition", thèse de doctorat, université Constantine, (2009).

Chapitre II

Cellule solaire photovoltaïque à base de
CZTSSe

II. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous commencerons par une définition des couches minces, puis nous décrirons les techniques classiques utilisées pour leurs synthèses.

Nous exposerons ensuite le matériau Cuivre Zinc Etain soufre CZTS et son utilisation dans une cellule photovoltaïque.

II. 2. Les couches minces

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

II. 2. 1. Propriétés des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile et peu coûteuse) [2].

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible. Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs. L'aire totale des grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince. En général, les couches minces utilisées dans les applications pratiques sont polycristallines ; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins enrichis par des défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés. Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince.

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

d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente.

II. 2. 2. Avantages des technologies photovoltaïques en couches minces

- 1). Elles utilisent souvent des matériaux semi-conducteurs qui ont une bande interdite directe, et donc ont des coefficients d'absorption très élevés. Par conséquent, seule une faible épaisseur, généralement de quelques micromètres, est suffisante pour absorber la totalité de la lumière incidente sur la couche absorbante. Celle-ci permet d'importantes économies dans le coût des matériaux.
- 2). Elles peuvent utiliser les matériaux rares et coûteux, en raison de la faible dimension du matériau actif de la cellule solaire.
- 3). Elles utilisent une variété de techniques relativement peu coûteuses de dépôt sous vide pour le traitement des cellules solaires à couches minces. Ce qui réduit les coûts de traitement.
- 4). Des films minces peuvent être déposés sur des substrats flexibles, substrats légers, ce qui rend les cellules viables pour une plus grande variété d'applications [3].

II. 2. 3. Techniques de dépôt des couches minces

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

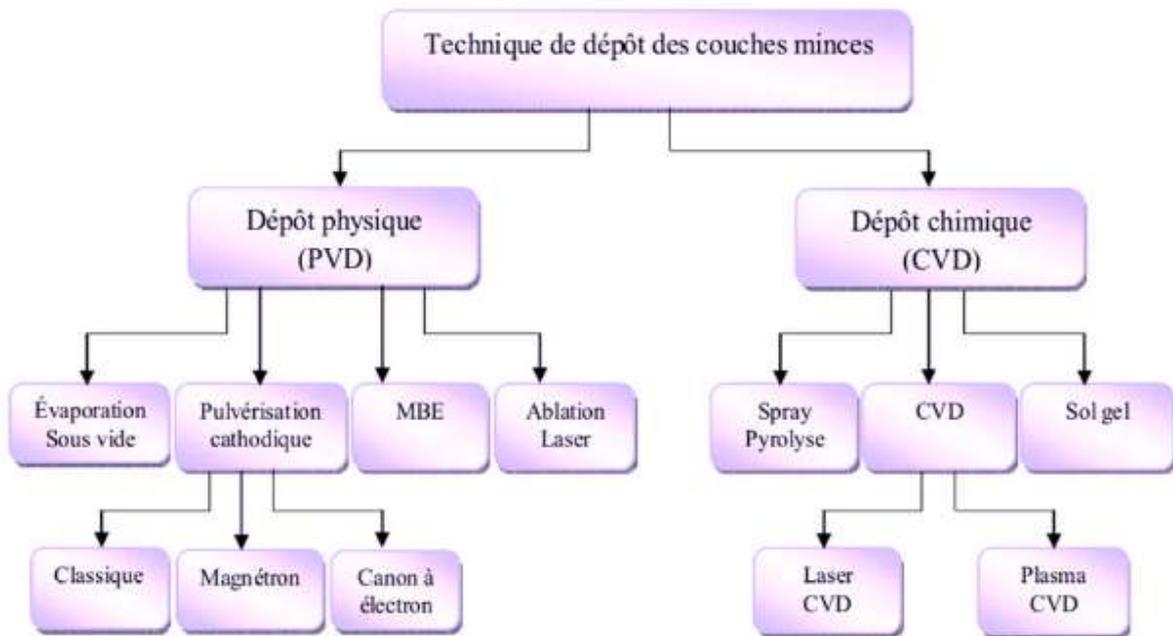


Figure (II.1). Techniques de dépôt des couches minces [4]

a). Méthodes chimiques

1). Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [5].

2). Spray pyrolyse

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

3). Voie sol-gel

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme

en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

b). Méthodes physiques

1). Dépôts physiques en phase vapeur

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

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

2). L'évaporation

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

3). Epitaxie par jet moléculaire (EJT) (MBE : Moléculaire Beam Epitaxy)

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

4). La pulvérisation cathodique

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

5). Ablation Laser

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur

de l'enceinte, c'est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

II. 2. 3. Méthodes de préparation de couches minces de $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$

Divers processus de fabrication des semi-conducteurs quaternaires $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ en couches minces ont attiré l'attention des chercheurs, nous citons les différentes méthodes suivantes :

a). Les approches à base de vide

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

b). Les approches non-vides

- L'électrodéposition
- Pulvérisation par pyrolyse

II. 3. Cellules Photovoltaïques à base des Composés CZTS

II. 3. 1. Généralité

Le cuivre, le zinc, l'étain, le soufre et le sélénium forment ensemble un matériau semi-conducteur de choix, puisqu'il est fait d'éléments courants et non toxiques. De nouvelles cellules sont déjà en cours de développement en prévision de la pénurie probable d'indium. Cependant, remplacer les cellules au CIGS représente un véritable défi tant cet absorbant est efficace. Une alternative exploitant le principe de la jonction p-n se démarque néanmoins depuis la fin des années 2000: la cellule CZTS. Cuivre-zinc-étain-soufre (CZTS) est un semi-conducteur avec d'excellentes propriétés photovoltaïques tels que gap direct-bande, le coefficient d'absorption élevé, et possède une énergie de bande optimale de 1.4 à 1.5 eV fortement souhaitée en matière photovoltaïque.

En outre, les cellules utilisent CZTS abondante (terres rares métaux libres) matériau non toxique et peu coûteux. La disponibilité de cuivre, de zinc, de l'étain et du soufre sur la croûte

de notre terre sont de 50 ppm, 75 ppm, 2,2 ppm et 260 ppm respectivement. Pendant ce temps, la disponibilité de l'indium est de 0,049 ppm sur la croûte de la terre qui est relativement très faible par rapport au zinc et de l'étain [6].

II. 3. 2. Structure cristalline [7].

CZTS est un composé $I_2-II-IV-VI_4$ quaternaire, on peut l'obtenir par la substitution du CZTS trivalent In / Ga avec un bivalent Zn et Sn tétravalent qui se forme dans la structure kesterite. Certains rapports de la littérature ont identifié CZTS dans la structure stannite connexe, mais les conditions dans lesquelles une structure stannite peuvent se produire ne sont pas encore claires.

La maille élémentaire de CZTS est donnée par la figure II.2..

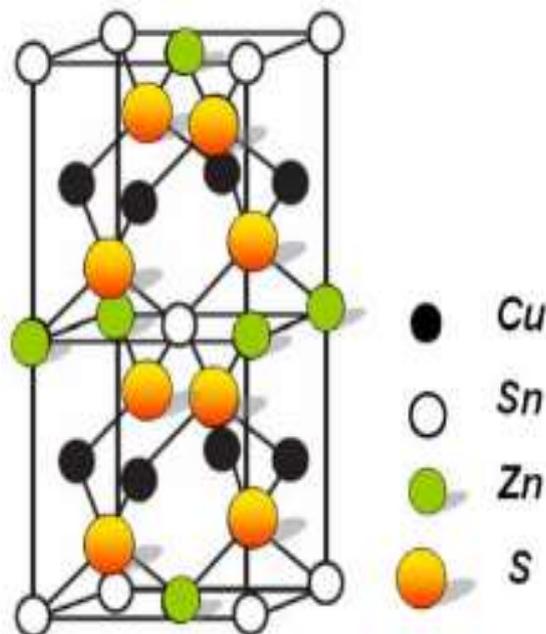


Figure (II.2) : Maille élémentaire de CZTS [8].

II. 4. Différents composants de la cellule

La technologie à base de CZTS utilise des matériaux facilement disponibles à un coût moindre et le principal objectif est de créer la prochaine génération de la technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité, l'énergie solaire permettant de devenir une alternative aux sources d'énergie polluantes. La Figure II.3 représente un schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [9].

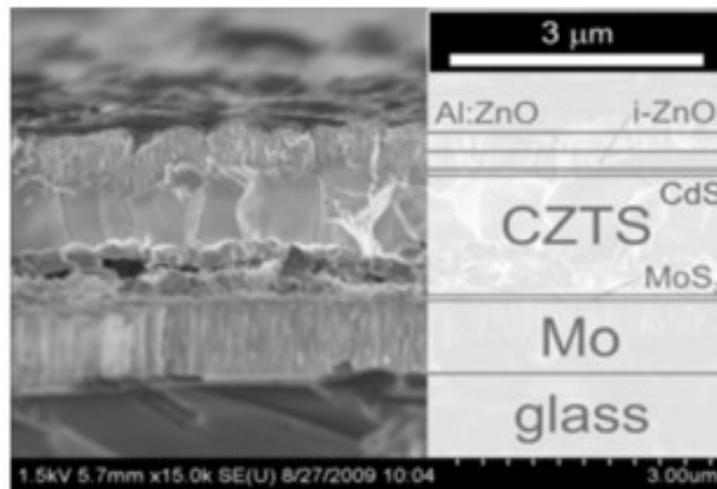


Figure (II.3) : Schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de CZTS [9].

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

II. 4. 1. Un substrat : le plus utilisé est une couche de verre sodé, ainsi que des substrats flexibles ou métalliques sont utilisés, d'épaisseur allant de 1 à 3 mm.

II. 4. 2. Un contact ohmique arrière : constitué d'une fine couche de molybdène (Mo) d'environ 0.2-1 µm.

II. 4. 3. Une couche absorbeur : elle est souvent composé d'un semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de 1 à 3 µm et doit être caractérisée par :

1. Un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible (CZTS – 10^4 cm^{-1} [10])
2. Une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1-1.7 eV (CZTS-1.5 eV [11].
3. Une conductivité de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

II. 4. 4. Une couche tampon (buffer layer)

Il est préférable d'introduire une fine couche (10-50 nm), dite couche tampon (ou fenêtre optique), entre les deux composés (une jonction semi-conducteur absorbant/oxyde) pour optimiser les performances de la cellule. Elle doit être caractérisée par :

1. un gap d'une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV permettant une transition souple entre la bande interdite de la couche absorbante et celle de la couche d'oxyde transparent conducteur.
2. une conductivité de type n de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ plus faible que celle de la couche absorbante pour former la jonction avec la couche absorbante.
3. une morphologie très homogène afin d'éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

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

II. 4. 5. Une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

Cette couche est constituée d'un matériau transparent et conducteur avec une conductivité supérieure à $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ de telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces formées de matériaux binaires de SnO₂ et In₂O₃, connue sous le nom ITO plus de ZnO [12]. La couche ITO qui est conductrice peut remplacer le contact ohmique supérieur.

II. 4. 6. Un contact ohmique avant (grille métallique)

Généralement, c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3 μm et parfois une couche antireflet (MgF₂) est ajoutée [13].

Conclusion

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

Bibliographie

- [1] Selma MOSTEFA KARA, « étude et simulation de cellules photovoltaïques a couches minces a base de CIS et CIGS » Mémoire de Magister, 2012.
- [2] Sarah MENAKH, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO » Mémoire de Magister, 2010.
- [3] Pushkaraj Panse « Copper Gallium Diselenide Solar Cells: Processing, Characterization and Simulation Studies ». Thèse de doctorat à l'université de South Florida, 2003.
- [4] S. Ismat Shah, D. Glocker, « Handbook of Thin Film Process Technology », Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, 1995.
- [5] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films 186,259-262 ; 1990.
- [6] Mme. D Ouarda. « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ». Thèse de doctorat. Université Mentouri de CONSTANTINE 1.2013.
- [7] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei (2009). Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights ». Applied Physics Letters 94 (4): 041903. Bibcode 2009, ApPhL..94d1903C. doi:10.1063/1.3074499.http://people.bath.ac.uk/aw558/publications/2009/apl_czts_09.
- [8] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co-evaporation", Phys. Status Solidi (C) 3, pp. 2844–2847, 2006.
- [9] [http://www.La recherche dans le photovoltaïque : matériau CZTS et photovoltaïque troisième génération](http://www.La_recherche_dans_le_photovoltaique_matériau_CZTS_et_photovoltaique_troisième_génération).
- [10] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, "Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique", Appl. Phys. Express 1 041201, pp. 2, 2008.
- [11] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, "Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique", Thin Solid Films 515, pp. 5949-5952, 2007.
- [12] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de magister, université Constantine, 2010.
- [13] <http://www.fruitymag.com/inconv%C3%A9nients-d%27avantages-50178.htm>.

Chapitre III

Simulation d'une Cellule solaire photovoltaïque à base de CZTSSe

III. 1. Introduction

Pour améliorer les performances d'une cellule solaire photovoltaïque, une optimisation de ses paramètres est nécessaire. L'optimisation par simulation nous permet de prédire facilement les paramètres optimaux de fabrication d'une cellule avec les meilleures performances.

Dans ce chapitre, on va présenter en premier temps les équations de base de modélisation des cellules solaires. Puis, à travers les résultats obtenus et leurs discussions, nous allons optimiser par simulation l'épaisseur et le dopage de la couche tampon en CdS ainsi que l'épaisseur, le gap et le dopage de la couche absorbeur en CZTSSe. Nous allons aussi optimiser le travail de sortie des contacts avant et arrière de la cellule. La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SCAPS.

III. 2. Equations fondamentales dans les semi-conducteurs

III. 2. 1. Equation de Poisson

L'équation de Poisson s'exprime par :

$$\operatorname{div} \varepsilon \nabla \psi = -\rho \quad (\text{III.1})$$

Où : ψ représente le potentiel électrostatique.

ε la permittivité électrique ($\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, ε_0 est la permittivité du vide et ε_r est la permittivité relative du matériau). ρ est la densité volumique nette de charges libres.

Le champ électrique est donné par la relation :

$$E = -\operatorname{grad} \psi \quad (\text{III. 2})$$

III. 2. 2. Equations de continuité

Les équations de continuité décrivent la vitesse de variation en fonction du temps des concentrations des porteurs. Les causes de la variation des concentrations des trous ou des électrons sont :

- ❖ Les générations dues aux agents externes (qui sont souvent la création de paires électron-trou) ;
- ❖ les générations-recombinaisons internes ;
- ❖ Les phénomènes de transport (par la présence des courants de conduction ou diffusion). L'équation de continuité s'exprime par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (\text{III.4})$$

G_n et G_p sont les taux de génération pour les électrons et les trous respectivement, R_n et R_p sont respectivement les taux de recombinaisons pour les électrons et les trous, J_n et J_p sont les densités des courants des électrons et des trous respectivement.

III. 3. Simulation par Logiciel SCAPS

Dans notre étude nous avons modélisé une structure de cellule solaire réalisée à base de couches minces $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}$ et nous avons simulé ses paramètres physiques et électriques par le logiciel SCAPS.

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

Il a été développé par la compagnie "Lab Windows / CVI" software [1] afin de simuler spécialement les cellules solaires à base de CdTe et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

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

Avec SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre définis de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires ainsi que les contacts avant et arrière), avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des niveaux donneurs ou accepteurs donnés, dans le volume et aux interfaces pour un spectre de lumière arbitraire [2]. En effet, SCAPS possède une base de données contenant plusieurs types de cellules solaires, fichier data, d'extension « def » dont on peut modifier leurs différents paramètres (largeur, dopage...).

Le logiciel peut être téléchargé gratuitement du site [2] : <http://scaps.elis.ugent.be/>

Pour plus de détails sur l'utilisation du logiciel SCAPS voir Annexe. A

III. 4. Structure de la cellule et paramètres de simulation

La Figure III.1 représente la structure de la cellule qu'on a simulé par le logiciel SCAPS.

Cette structure est la suivante : ZnO /CdS /CZTS

Les paramètres à simuler sont :

Pour la couche Absorbeur CZTSSe :

- L'épaisseur W_p : de 1 à 5 μm ;
- Le gap E_g : de 1 à 1.5 eV ;
- Le dopage N_a : de 10^{14} - 10^{17} cm^{-3} .

Pour la couche tampon CdS :

- L'épaisseur W_n : de 10 à 100 nm ;
- Le dopage N_d : de 10^{14} - 10^{19} cm^{-3} .

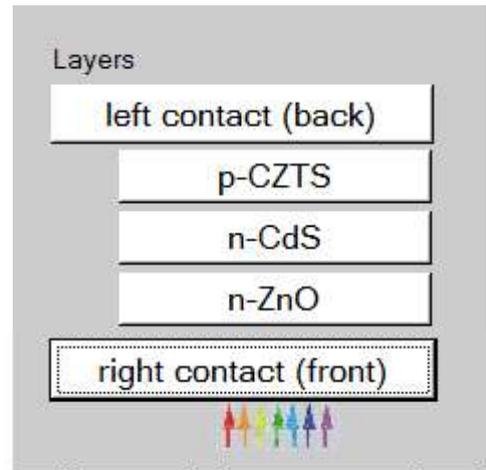


Fig. III.1: Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces en CZTS

Le tableau III.1 contient les données les paramètres des matériaux utilisés dans la simulation.

Matériau	n-CdS	p-CZTSSe	n-ZnO
Epaisseur de la couche (nm), paramètre de base	50(10-100)	3(1-5) μm	50
Affinité électronique, χ (eV)	4.2	4.5	4.45
Permittivité relative, ϵ_r	10	13.6	9
Mobilité des électrons μ_n (cm/V.s)	100	100	100
Mobilité des trous μ_p (cm/V.s)	25	25	2.5
Concentration des atomes accepteurs, N_A (cm^{-3}) paramètre de base	–	2×10^{16} (10^{14} - 10^{17})	1
Concentration des atomes donneurs, N_D (cm^{-3}) paramètre de base	10^{17} (10^{14} - 10^{19})	–	10^{18}
Energie du gap, E_g (eV) paramètre de base	2.4	1.5(1-1.5)	3.3
Densité, N_C (cm^{-3})	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
Densité, N_V (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Vitesse thermique des électrons, (cm/s)	10^7	10^7	10^7
Vitesse thermique des trous, (cm/s)	10^7	10^7	10^7

Tableau III.1: Paramètres des matériaux utilisés dans la simulation.

III. 5. Résultats et discussion

III. 5. 1. Effet de l'épaisseur (W_p) de la couche absorbeur CZTSSe

La figure (III.2) illustre la dépendance des performances de la cellule de l'épaisseur w_p de la couche absorbeur en CZTSSe de type P pour :

$$W_n = 50 \text{ nm}, E_{gCZTS} = 1.5 \text{ eV}, N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ et } N_a = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

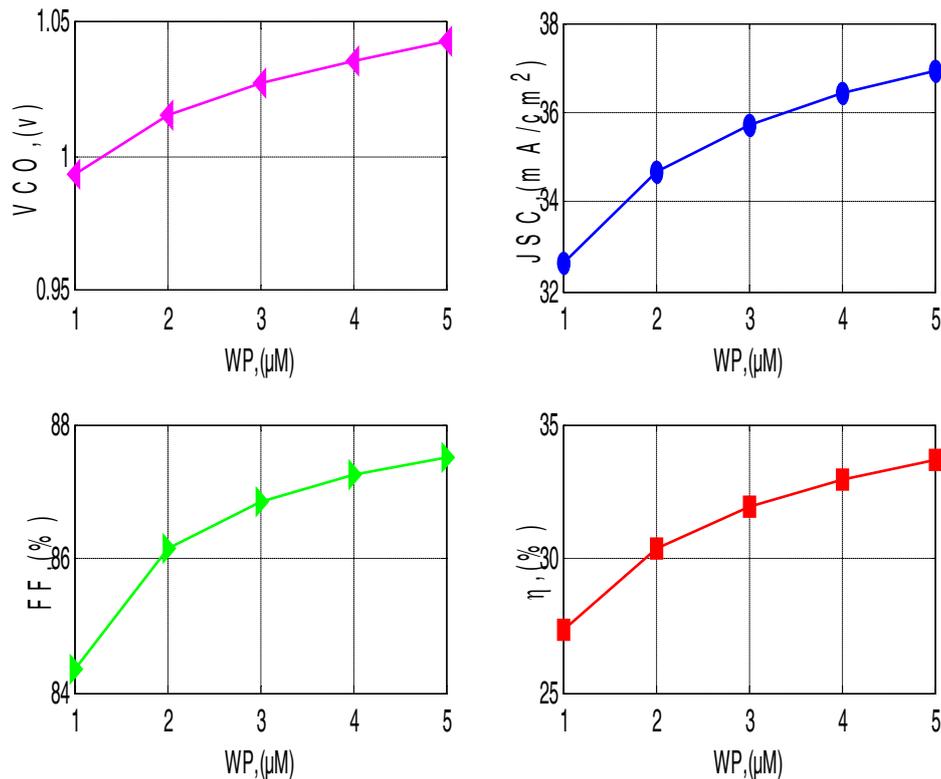


Fig. (III. 2) : Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur (CZTSSe)

Sur la figure, on constate une augmentation du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CZTS. On remarque que, le changement de la valeur du rendement quand l'épaisseur dépasse 3 μm est très faible. Alors, on va choisir 3 μm comme valeur optimale qui correspond un rendement maximal de 31.90 %.

III. 5. 2. Effet de l'énergie du gap (E_g) de la couche absorbeur CZTSSe

La figure (III.3) représente la variation des différentes caractéristiques de la cellule causé par la variation de l'énergie du gap E_g de la couche absorbeur pour :

$$W_p = 3\mu\text{m}, W_n = 50\text{ nm}, N_d = 10^{17}\text{cm}^{-3} \text{ et } N_a = 2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}.$$

Dans ce cas, on remarque que l'augmentation de l'énergie du gap E_g de la couche absorbeur permet d'augmenter tous les paramètres linéairement tels que la tension de circuit ouvert; le courant de court circuit et le rendement.

Donc, on peut dire que la valeur optimale du gap est égale 1.5 eV qui correspondent à un rendement de 29,18 % .

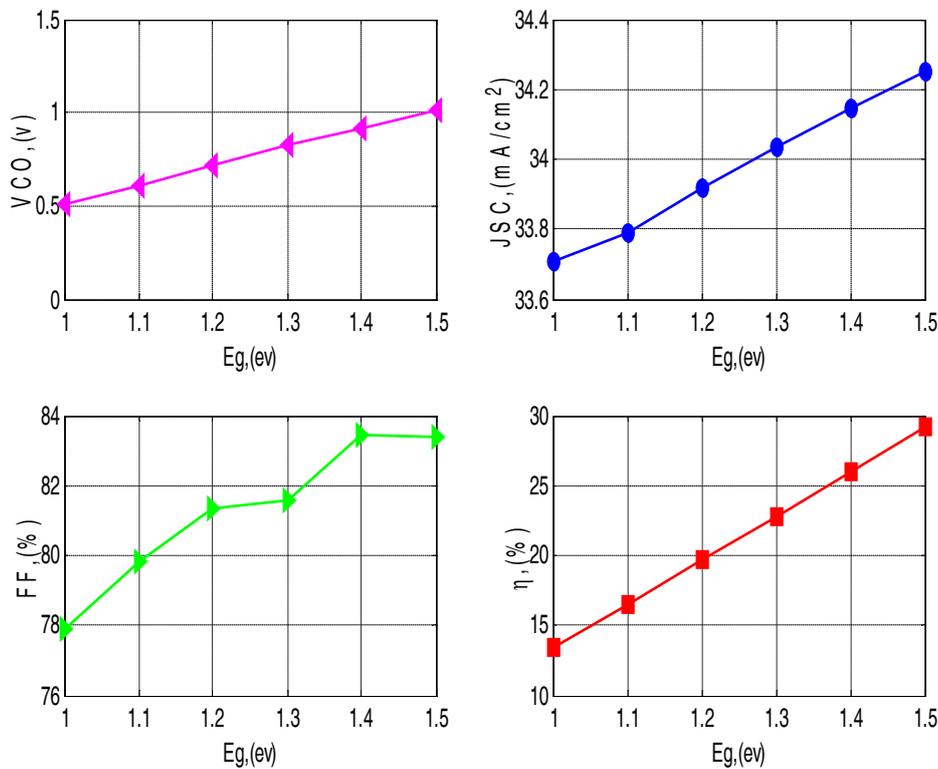


Figure (III.3) : Performances de la cellule solaire en fonction du gap de l'absorbeur (CZTSSe)

III. 5. 3. Effet du dopage (N_A) de la couche absorbeur CZTSSe

L'influence du dopage N_a de la couche absorbeur en CZTSSe sur les performances de la cellule est représentée sur la figure (III.4) où :

$$W_p = 3\mu\text{m}, W_n = 50\text{ nm}, E_{g\text{CZTS}} = 1.5\text{ eV et } N_d = 10^{17}\text{ cm}^{-3}.$$

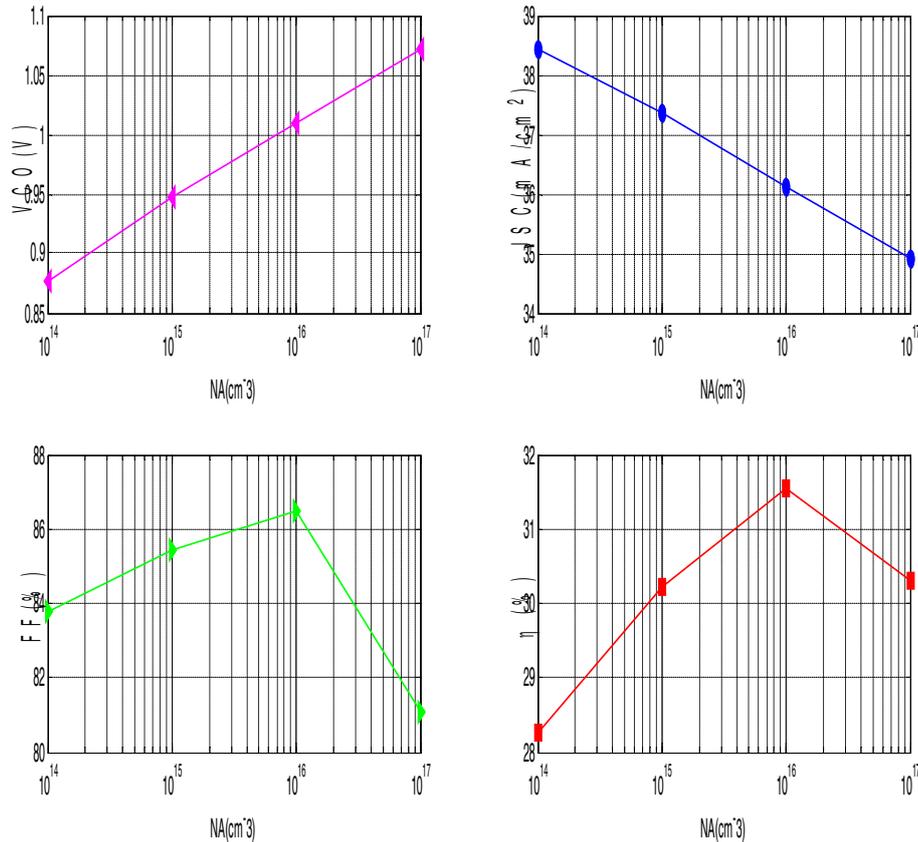


Fig. (III. 4) : Performances de la cellule en fonction du dopage N_a de la couche absorbeur (CZTSSe)

Nous remarquons aussi que Le rendement a une valeur importante pour la valeur de $N_a = 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. Donc, on peut dire que la valeur optimale du N_a est égale 10^{16} cm^{-3} qui correspondent à un rendement de 31.54 %.

III. 5. 4. Effet de l'épaisseur (W_n) de la couche tampon CdS

La figure (III.5) représente l'effet de l'épaisseur W_n de la couche tampon en CdS de type N sur les performances de la cellule pour :

$$W_p = 3\mu\text{m}, E_{g\text{CZTS}} = 1.5\text{ eV}, N_d = 10^{17}\text{ cm}^{-3}\text{ et } N_a = 2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}.$$

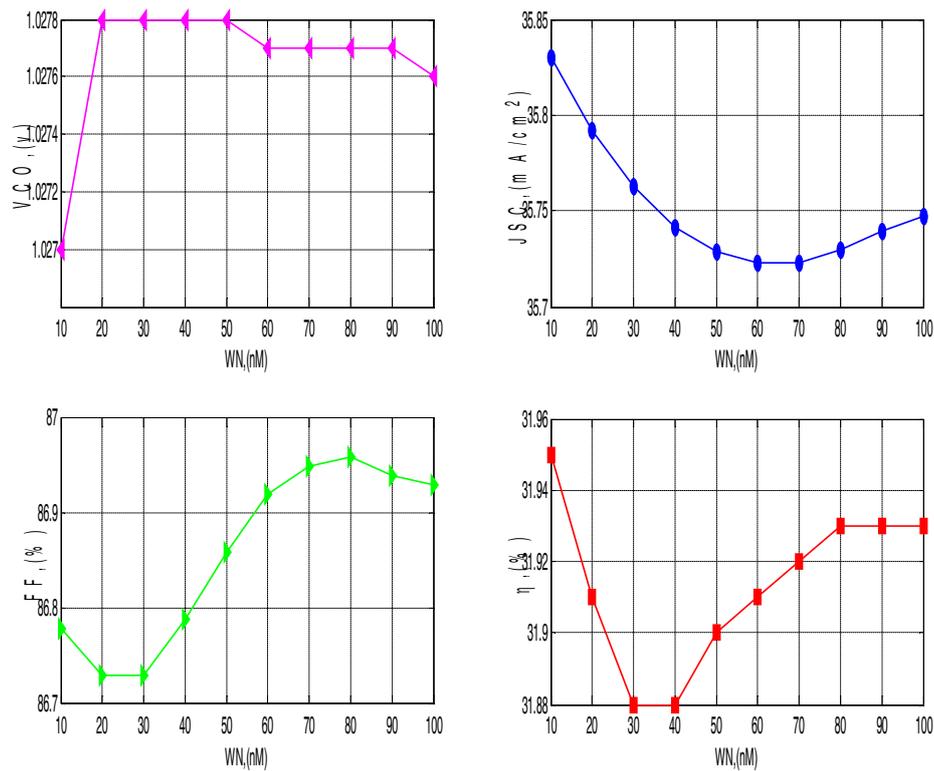


Figure (III.5) : Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (CdS)

Nous remarquons sur la figure (III.5) que l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon CdS diminue les différentes caractéristiques photovoltaïques de la cellule.

Puisque l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon permet d'augmenter nombre de photons absorbés dans cette couche avant d'être arrivé à la couche absorbeur. Ce qui a comme effet de diminuer l'absorption dans l'absorbeur et par suite la densité de courant.

D'où, un rendement maximal de 31.90% obtenu pour la petite épaisseur de CdS de 50 nm. Donc, l'épaisseur optimale de la couche tampon est $W_n = 50$ nm.

III. 5. 5. Effet du dopage (Nd) de la couche tampon CdS

La figure (III.6) illustre l'influence du dopage de la couche tampon en CdS de type N sur les performances de la cellule pour :

$$W_p = 3 \mu\text{m}, W_n = 50 \text{ nm}, E_{g\text{CZTS}} = 1.5 \text{ eV} \text{ et } N_a = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

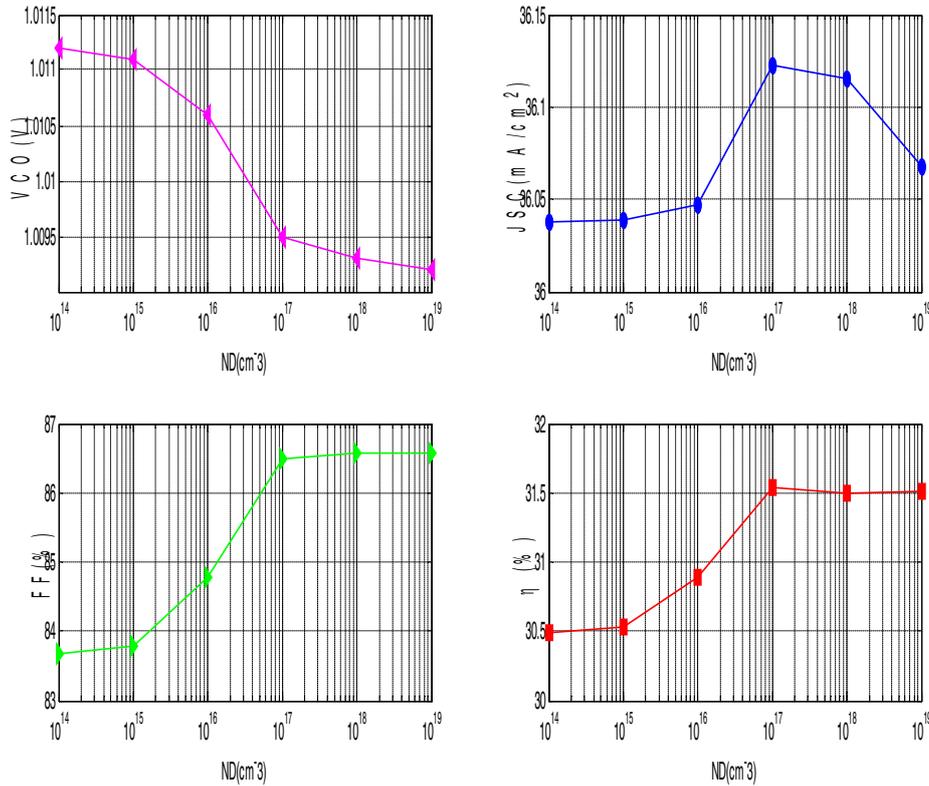


Figure (III.6) : Performances de la cellule en fonction du dopage de la couche tampon (CdS)

Nous remarquons que si le dopage Nd augmente le rendement augmente. Cette augmentation du rendement est due à cause de l'élargissement de la zone de charge d'espace dans la couche absorbeur CZTSSe avec l'augmentation du dopage Nd. Ce qui permet d'augmenter la collection des porteurs générés et par la suite l'augmentation du courant. Par conséquent et d'après la courbe du rendement, la valeur optimale du Nd est égale à 10^{17} cm^{-3} qui correspondent à un rendement de 31.54 %

Conclusion

Dans ce travail, nous avons fait une optimisation par simulation d'une cellule solaire à base de Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Séléniure ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$), ayant une structure CdS(n)/CZTS(p).

Les paramètres optimaux obtenus sont :

Les valeurs optimales obtenues donnant un rendement meilleur de l'ordre de 31.9 % sont :

$$W_p = 3 \mu\text{m}, E_{g\text{CZTS}} = 1.5 \text{ eV}, N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}, W_n = 50 \text{ nm et } N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Bibliographies

- [1] Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline M. Gloeckler, a.l.fahrenbruch, and j. r. sites physics department, Colorado State University, ft. collins, co 80523 USA.Simulation.

Conclusion générale
et
perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de mémoire, nous avons fait une optimisation par simulation de quelques paramètres physiques et géométriques des deux couches formant l'hétérojonction : Tampon (CdS) / Absorbeur $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, d'une cellule solaire photovoltaïque en couches minces. La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SCAPS.

À travers la caractéristiques (J-V) de la cellule nous avons obtenir les différentes caractéristiques photovoltaïques de la cellule à savoir : le courant de court-circuit J_{sc} , la tension de circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η .

Les paramètres qui ont subit à l'opération d'optimisation sont l'épaisseur et le dopage de la couche tampon en CdS ainsi que l'épaisseur, le gap optique et le dopage de la couche absorbeur en $(\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$.

Les résultats obtenus ont montré que :

- ❖ Les performances de la cellule augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbeur CZTS.
- ❖ Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon CdS ne fait que réduit les performances de la cellule.
- ❖ En revanche, l'élargissement du gap optique augmente les performances de la cellule.
- ❖ Une valeur optimale du dopage de 10^{16} cm^{-3} a été obtenue pour la couche absorbeur CZTSSe.
- ❖ Pour la couche tampon, nous avons trouvé une valeur optimale du dopage de 10^{17} cm^{-3} .

D'où ; les valeurs optimales donnant un rendement meilleur de l'ordre de 31.9 % sont :

$$W_p = 3 \mu\text{m}, E_{g\text{CZTS}} = 1.5 \text{ eV}, N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}, W_n = 50 \text{ nm et } N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Comme perspective, nous souhaitons optimiser plus de paramètres comme : Les paramètres électriques et optiques des contacts métalliques avant et arrière; ainsi que réaliser et caractériser cette cellule expérimentalement avec ces paramètres optimaux.

Utilisation du logiciel SCAPS

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

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

a). Menu principal (Action panel)

Après le lancement du logiciel et l'ouverture de la fenêtre d'exécution on modifie les paramètres : la température, la résistance série et parallèle et les paramètres d'illumination.

On peut à n'importe quel moment accéder aux deux autres fenêtres, fenêtre de conception de dispositif et fenêtre des résultats comme le montre les figures ci-dessous.

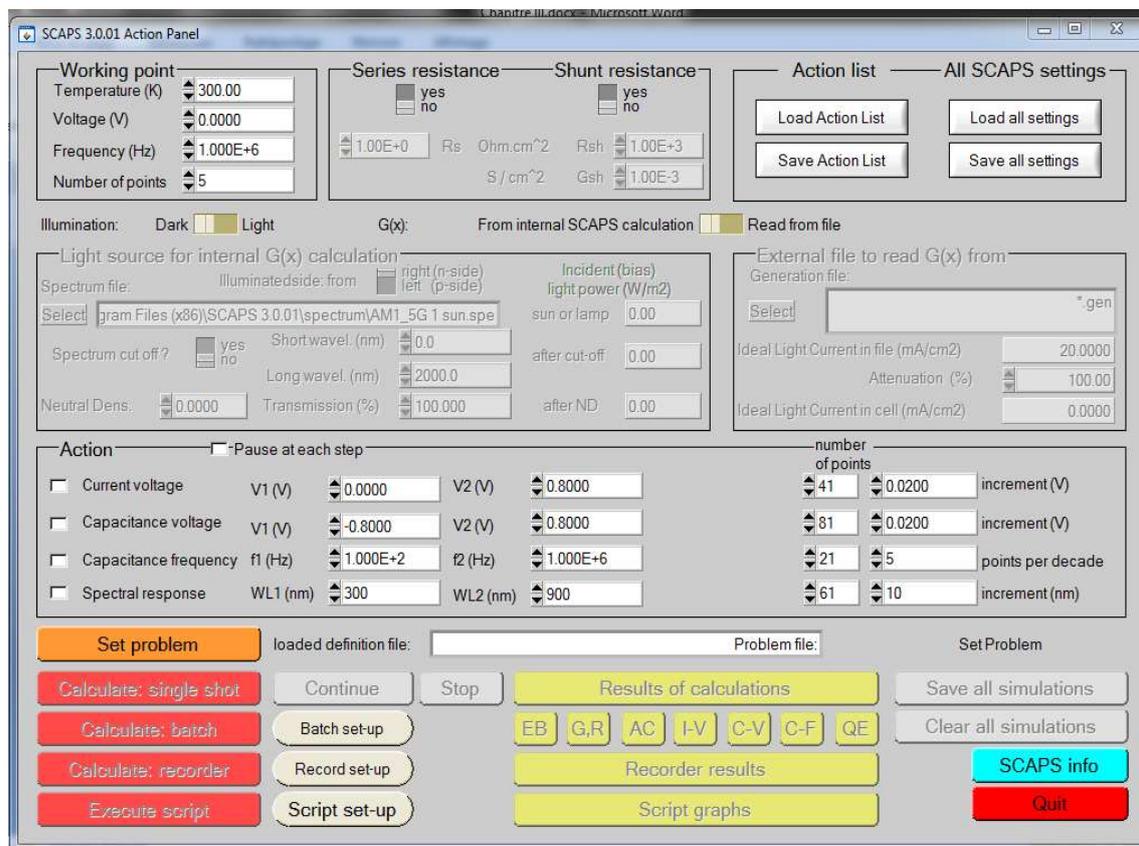


Figure. A.1. Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

b). Choix de la cellule

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

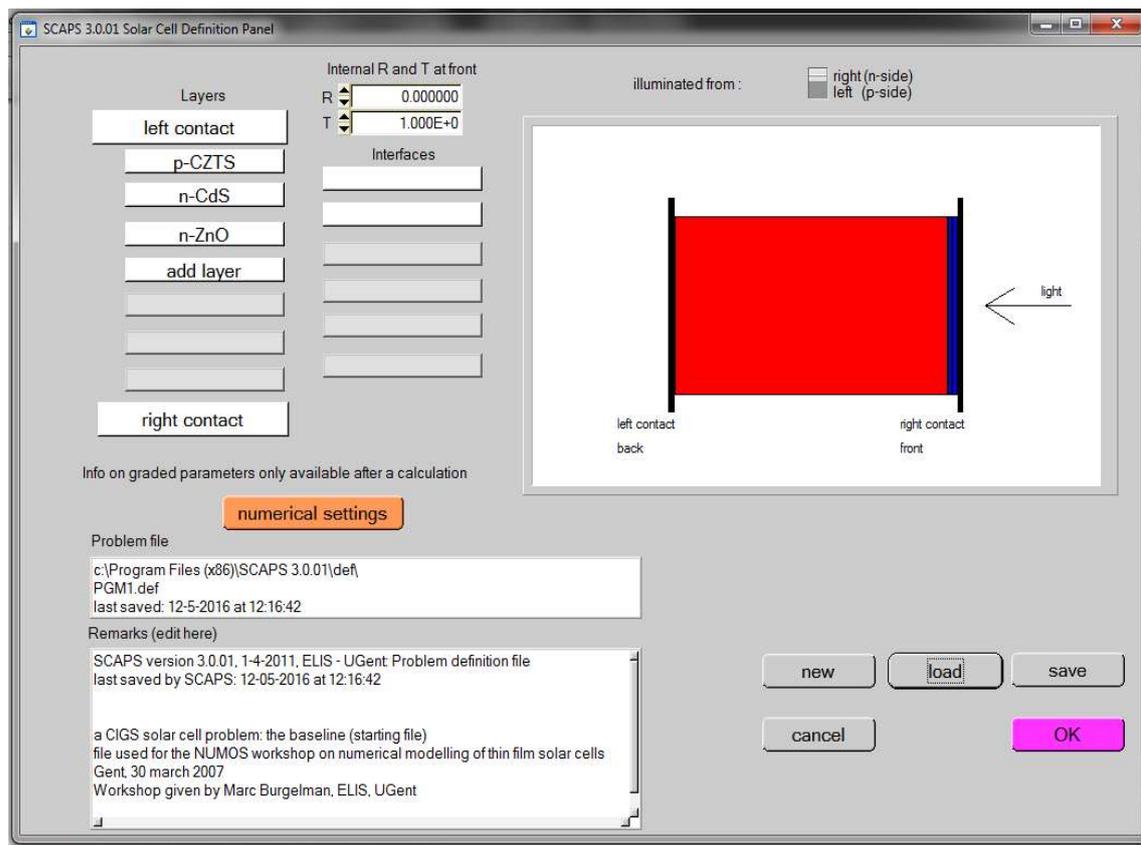


Figure A. 2. Définition de la structure d'une cellule solaire.

c). Les propriétés des couches

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

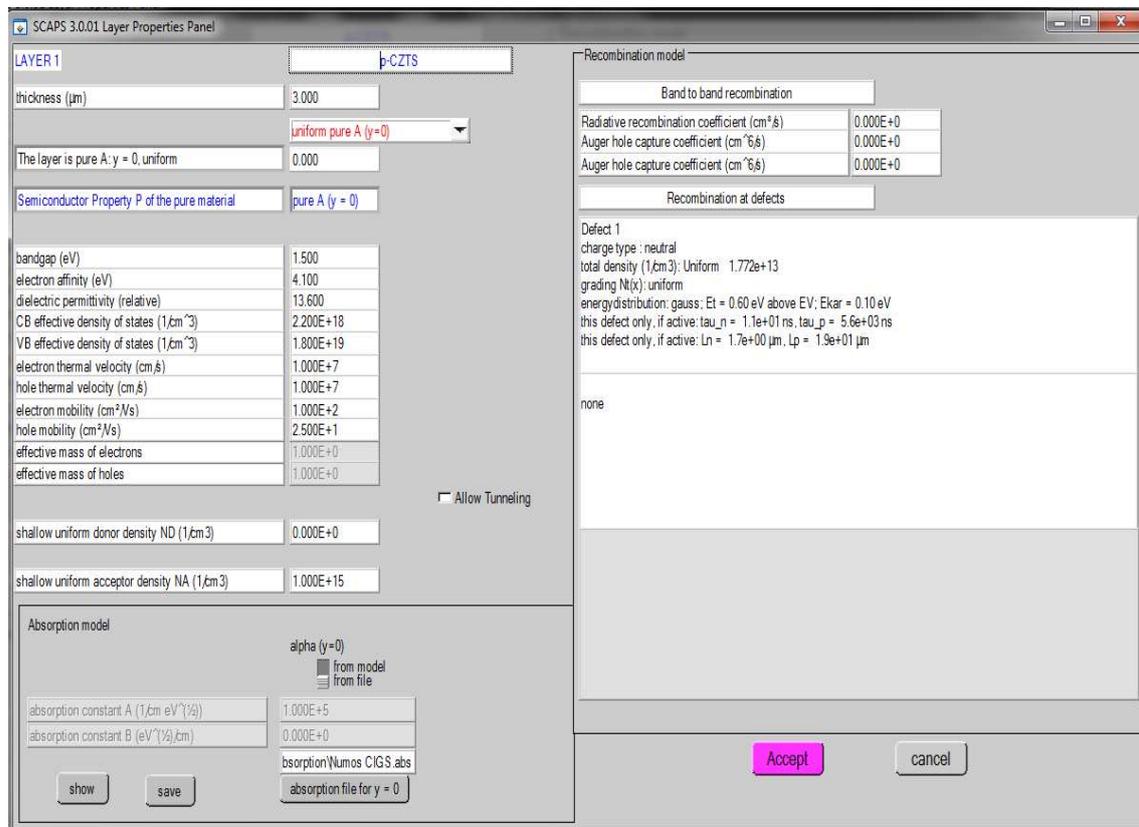


Figure A. 3 : Paramètres d'une couche (absorbeur CZTS) d'une cellule.

d). Résultat de la simulation (Caractéristique I(V))

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

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

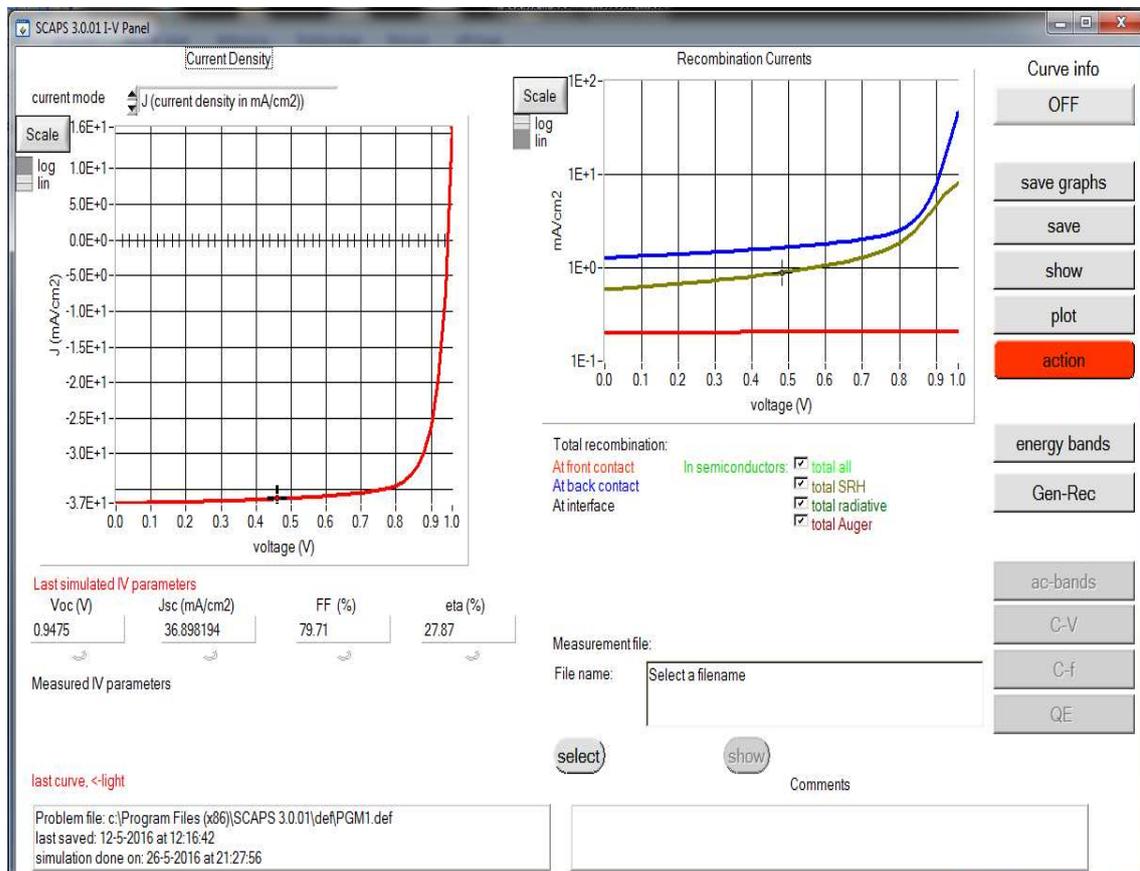


Figure A. 4 : Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et en éclairage.