

# RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



## UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière  
Département de Physique

N° d'ordre : .....

N° de série : .....

### THÈSE

Présentée

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat ès Sciences en Physique

Option: Physique Energétique

Par : **BENMIR Abdelkader**

### THÈME

**Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couche  
mince à hétérojonction : CdS/CIGS et CdS/CZTS**

Soutenu Le : 27 / 04 / 2017 devant le jury composé de :

<b>Hamza BOUGUETTAIA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Kasdi Merbah Ouargla</b>	<b>Président</b>
<b>Ferhat REHOUMA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Hama Lakhdar d'El-Oued</b>	<b>Examineur</b>
<b>Abdelouahab OUAHAB</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mohamed Kheither Biskra</b>	<b>Examineur</b>
<b>Fethi KHELFAOUI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Kasdi Merbah Ouargla</b>	<b>Rapporteur</b>

# Dédicaces

*Je dédie ce travail à :*

*Ma grand-mère et mon père que dieu leur accorde sa miséricorde.*

*Ma mère.*

*Ma femme.*

*Mon fils Houssam et mes filles : Chaima, Romaiissa et Amira.*

*Toute ma famille et mes amis.*



# Remerciements

Tout d'abord, je remercie, notre dieu **ALLAH** l'Omniscient, le Sage.

Ce travail de thèse est réalisé au sein du Laboratoire de Génie Électrique, Université Kasdi Merbah Ouargla.

Je tiens à exprimer ma gratitude tout particulièrement à Monsieur **Mohamed Salah Aida**, Professeur à l'Université de Constantine pour avoir accepté d'être mon premier encadreur. Je lui adresse mes vifs remerciements de la confiance de travailler sous l'ombre de : son soutien permanent, ses conseils et ses encouragements. C'est grâce à lui que j'ai connu le domaine des cellules solaires photovoltaïques.

Je tiens également à remercier infiniment Monsieur **Fethi Khelfaoui**, Professeur à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, deuxième encadreur de cette thèse, pour la confiance, l'acceptation, l'assurance et le suivi de manière agréable l'achèvement de ce travail. Ses conseils, ses compétences scientifiques, sa disponibilité et sa gentillesse ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Hamza Bouguettaia**, Professeur à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, de m'avoir fait l'honneur d'accepté de présider le jury.

Mes respectueux remerciements s'adressent également à Monsieur **Ferhat Rehouma**, Professeur à l'Université Hama Lakhdar d'El-Oued et à Monsieur **Abdelouahab Ouahab**, Professeur à l'Université Mohamed Kheither Biskra de m'avoir fait l'honneur d'accepté de faire partie du jury.

Mes vifs remerciements et mes reconnaissances s'adressent aux deux Messieurs suivants, pour l'accueil au sein de leurs laboratoires où j'ai eu l'occasion pour la première fois de voir de proche les techniques de dépôts et de caractérisations pour la réalisation des cellules solaires photovoltaïques à base de silicium :

- Monsieur **Pere Roca i Cabarrocas**, Professeur, chercheur CNRS et directeur du laboratoire LPICM, école polytechnique, Palaiseau, France.
- Et Monsieur **Julio Cárabe**, Docteur chercheur et Superviseur à l'Unité d'énergie solaire photovoltaïque, département d'énergie, centre de recherche CIEMAT, Madrid, Espagne.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au succès de ce travail de thèse.

## **Résumé :**

L'objectif de ce travail est de faire une simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couche mince à hétérojonction : Tampon (CdS) (n) / Absorbeur (p), permettant de relier les caractéristiques de cette cellule aux paramètres des matériaux en vue d'améliorer ses performances. La simulation est effectuée en suivant un modèle mathématique à l'aide du langage de programmation MATLAB. Deux types d'absorbeurs sont pris comme exemples d'études, le premier est le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  CIGS et le deuxième est le Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Séléniure  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  CZTSSe. Il est trouvé que, les performances de la cellule sont presque invariables tant que l'épaisseur de la couche fenêtre est inférieure ou égale à la largeur de la zone de charge d'espace. Mais, dès qu'elle dépasse cette largeur, une légère réduction de ces performances est observée. Cependant, l'épaisseur de la couche absorbeur doit avoir une valeur au moins égale à la largeur de la zone de déplétion de son côté et au maximum égale à la somme cette largeur de la zone de déplétion et la longueur de diffusion des électrons. Une valeur optimale du gap de l'absorbeur de 1.5 eV est obtenue. Cette valeur est le compromis entre la diminution de la densité de courant de court-circuit et l'augmentation de la tension de circuit ouvert avec l'augmentation du gap. Une valeur optimale de la densité de défauts est de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  pour le CIGS et  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour le CZTSSe. Cela conduit à un rendement maximal de la cellule de 30.5 % pour le CIGS et 12.1% pour le CZTSSe. Nous avons aussi trouvé pour les cellules à base de CIGS que, les meilleures cellules sont celles ayant une résistance série et un facteur de qualité les plus faibles possibles ainsi qu'une résistance shunte qui dépasse  $10^3 \Omega\text{-Cm}^2$ .

**Mots-Clés :** Cellule solaire en couche mince, Simulation,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ , Optimisation

# TABLE DES MATIÈRES

<i>Dédicaces</i> .....	I
<i>Remerciements</i> .....	II
<i>Résumé</i> .....	III
<i>Table des matières</i> .....	IV
<i>Liste des figures</i> .....	VIII
<i>Liste des tableaux</i> .....	IX
<i>Liste des symboles</i> .....	X
<i>Constantes physiques</i> .....	XI
<i>Liste des abréviations</i> .....	XII

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## CHAPITRE I : Notions fondamentales sur les cellules solaires photovoltaïques

<i>I. 1. Introduction</i> .....	10
<i>I. 2. Définition d'une cellule solaire PV</i> .....	10
<i>I. 3. Historique</i> .....	10
<i>I. 4. Rayonnement solaire</i> .....	11
<i>I. 5. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire PV</i> .....	14
<i>I. 6. Cellule solaire idéale</i> .....	17
<i>I. 7. Cellule solaire réelle</i> .....	17
<i>I. 8. Différentes caractéristiques d'une cellule solaire</i> .....	19
1). Courant de court circuit, $I_{sc}$ .....	19
2). Tension de circuit ouvert, $V_{co}$ .....	19
3). Réponse spectrale, $SR(\lambda)$ .....	20
4). Puissance maximale, $P_m$ .....	20
5). Facteur de forme, $FF$ .....	20
6). Rendement de conversion, $\eta$ .....	20

<b>I. 9. Pertes limitant le rendement de conversion des cellules solaires PVs</b> .....	<b>21</b>
a) Pertes physiques .....	21
b) Pertes technologiques .....	22
<b>I. 10. Différents technologies des cellules solaires photovoltaïques</b> .....	<b>24</b>
I. 10. 1. Première génération PV .....	25
I. 10. 2. Deuxième génération PV .....	26
I. 10. 3. Troisième génération PV .....	26
<b>I. 11. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque</b> .....	<b>30</b>
I. 11. 1. Avantages de l'énergie photovoltaïque .....	30
I. 11. 2. Inconvénients de l'énergie photovoltaïque .....	31
<b>I. 12. Conclusion</b> .....	<b>31</b>
<b>I. 13. Références du chapitre I</b> .....	<b>32</b>

## **CHAPITRE II : Les cellules solaires PVs en couches minces à hétérojonction**

<b>II. 1. Introduction</b> .....	<b>34</b>
<b>II. 2. Les cellules solaires en couches minces</b> .....	<b>34</b>
<b>II. 3. Hétérojonction</b> .....	<b>36</b>
<b>II. 4. Différents types d'hétérojonction</b> .....	<b>37</b>
<b>II. 5. Intérêt des cellules à hétérojonction</b> .....	<b>39</b>
<b>II. 6. Diagramme de bande d'une hétérojonction</b> .....	<b>40</b>
<b>II. 7. Modèle d'une hétérojonction</b> .....	<b>41</b>
❖ <i>Modèle d'Anderson (Anderson's rule: vacuum level)</i> .....	41
<b>II. 8. Choix des paires d'hétérojonction dans les cellules solaires en couches minces</b> .....	<b>42</b>
<b>II. 9. Les constituants de base d'une cellule photovoltaïque chalcopyrite</b> .....	<b>42</b>
II. 9. 1. Substrat .....	43
II. 9. 2. Contact arrière .....	46
II. 9. 3. Matériaux absorbeurs .....	47
II. 9. 4. Couche tampon .....	47
II. 9. 5. Couche fenêtre .....	48
II. 9. 6. Contact avant .....	49
<b>II. 10. Conclusion</b> .....	<b>49</b>
<b>II. 11. Références du chapitre II</b> .....	<b>50</b>

## **CHAPITRE III : Modèle de simulation d'une cellule solaire PV en couches minces à hétérojonction**

<b>III. 1. Introduction</b> .....	<b>53</b>
<b>III. 2. Modélisation, simulation et optimisation</b> .....	<b>53</b>
III. 2. 1. Définition de la modélisation .....	53
III. 2. 2. Intérêt de la modélisation .....	53
III. 2. 3. Optimisation .....	54
III. 2. 4. Simulation .....	55
III. 2. 5. Optimisation par simulation .....	55
<b>III. 3. Logiciels de simulation des cellules solaires photovoltaïques</b> .....	<b>56</b>
<b>III. 4. Les équations de base de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques à     semiconducteurs</b> .....	<b>57</b>
III. 4. 1. Photoexcitation et absorption .....	57
III. 4. 2. Génération .....	58
III. 4. 3. Recombinaison .....	59
III. 4. 4. Equations de courants .....	66
III. 4. 5. Equation de Poisson .....	68
III. 4. 6. Equations de continuités .....	69
<b>III. 5. Model de simulation d'une cellule solaire PV en couches minces à hétérojonction</b> .....	<b>70</b>
III. 5. 1. Structure de la cellule .....	70
III. 5. 2. Propriétés optiques de la cellule .....	71
III. 5. 3. Calcul de la densité de photocourant, $J_{ph}(\lambda)$ .....	72
III. 5. 4. Caractéristique courant-tension (J-V) .....	74
<b>III. 6. Conclusion</b> .....	<b>75</b>
<b>III. 7. Références du chapitre III</b> .....	<b>75</b>

## **CHAPITRE IV : Simulation d'une cellule solaire PV en couche mince à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>**

<b>IV. 1. Introduction</b> .....	<b>77</b>
<b>IV. 2. Modèle de simulation</b> .....	<b>79</b>
<b>IV. 3. Paramètres de simulation</b> .....	<b>80</b>

<b>IV. 4. Résultats et discussion</b> .....	<b>81</b>
IV. 4. 1. Coefficient d'absorption .....	81
IV. 4. 2. Distributions des densités de courant dans les régions N, ZCE et P.....	82
IV. 4. 3. Effet de l'épaisseur de la couche tampon .....	82
IV. 4. 4. Effet de l'épaisseur de la couche absorbeur.....	84
IV. 4. 5. Effet du gap optique de la couche absorbeur .....	85
IV. 4. 6. Effet de la densité de défauts de la couche absorbeur .....	87
IV. 4. 7. Effet de la résistance série, $R_s$ .....	88
IV. 4. 8. Effet de la résistance parallèle (ou shunt), $R_{sh}$ .....	89
IV. 4. 9. Effet du facteur de qualité, $Q$ .....	91
<b>IV. 5. Conclusion</b> .....	<b>92</b>
<b>IV. 6. Références du chapitre IV</b> .....	<b>93</b>

**CHAPITRE V : Simulation d'une cellule solaire PV en couche mince  
à base de  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$**

<b>V. 1. Introduction</b> .....	<b>96</b>
<b>V. 2. Modèle de simulation</b> .....	<b>99</b>
<b>V. 3. Paramètres de simulation</b> .....	<b>99</b>
<b>V. 4. Résultats et discussion</b> .....	<b>101</b>
V. 4. 1. Effet de l'épaisseur de la couche tampon .....	101
V. 4. 2. Effet de l'épaisseur de la couche absorbeur .....	102
V. 4. 3. Effet du gap optique de la couche absorbeur .....	103
V. 4. 4. Effet de la densité de défauts de la couche absorbeur .....	105
<b>V. 5. Conclusion</b> .....	<b>106</b>
<b>V. 6. Références du chapitre V</b> .....	<b>107</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>111</b>
<b>Annexe. A : Calcul de la densité de photocourant totale, <math>J_{phT}</math></b> .....	<b>A-1</b>



# LISTE DES FIGURES

N° de figure	Titre	N° de page
Int-1	Exemples d'applications du PV, des grandes aux petites dimensions	3
Int-2	Répartition du programme algérien des énergies renouvelables par filière technologique	4
I-1	Cellule solaire PV comme dispositif de conversion de l'énergie solaire	10
I-2	Définition de la norme air masse AM	12
I-3	Irradiance ou spectre solaire à la surface de l'atmosphère terrestre (AM0) et au sol (AM1.5D et AM1.5G)	14
I-4	Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque	16
I-5	Diagramme de bande d'une jonction P-N éclairée	16
I-6	Schéma équivalent d'une cellule solaire a)-Idéale ; b)-Réelle	18
I-7	Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire éclairée	18
I-8	Pertes optiques et électroniques réduisant le photocourant dans une cellule solaire de structure : ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	24
I-9	Statut et perspectives de la technologie photovoltaïque	25
I. 10	Structures de base des dispositifs des principales approches des cellules solaires en couches minces : (a) CdTe, (b) a-Si :H/ $\mu$ c-Si, (c) CIGS/CZTS, (d) OPV, and (e) DSSC	28
I- 11	Capacité de production PV actuelle et prévue des différentes technologies des cellules solaires	28
I-12	Évolution de rendements record des cellules photovoltaïques obtenus en différents laboratoires	29
I-13	Structure d'une cellule solaire PV de type PERL	30
II-1	a) Fabrication de cellules en couches minces par procédé roll-to-roll. b) Cellule flexible à base de CIGS	35
II-2	Schéma d'une interconnexion monolithique entre cellules en couches minces	35
II-3	Structure de base d'une cellule solaire PV à hétérojonction avec un absorbeur de type p, reliée à une charge	37
II-4	Classification des hétérojonctions (a) Type-I ou hétérojonction à gap chevauchants (straddling heterojunction) (b) Type-II ou hétérojonction à gaps décalée (staggered heterojunction) (c) type-III ou hétérojonction à gaps brisés (broken-gap heterojunction)	38
II-5	Deux configurations possibles pour les cellules solaires en couches minces: superstrat (côté gauche) et substrat (côté droite)	39
II-6	Diagramme de bande à l'équilibre pour une hétérojonction : Fenêtre (n) / Absorbeur (p)	40
II-7	Structure standard d'une cellule solaire en couches minces à hétérojonction de structure chalcopyrite	43
III-1	Schéma du rôle de la modélisation dans l'amélioration des cellules solaires	54
III-2	Absorption d'un faisceau Lumineux par un solide	57
III-3	Principaux mécanismes de recombinaison dans un semiconducteur : Shockley-Read-Hall (SRH), radiatives et Auger	61
III-4	Dimensions et différents régions d'une hétérojonction à base d'un absorbeur de type p	70
III-5	a). Irradiance et b). Flux solaire au sol	71
IV-1	Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS	77
IV-2	Variation du coefficient d'absorption $\alpha$ en fonction de la longueur d'onde pour le CdS et le CIGS	81
IV-3	Densités de courant $J_p$ , $J_n$ , $J_z$ et $J_{ph}$ en fonction de $\lambda$	82
IV-4	Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (CdS)	83

IV-5	Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur (CIGS)	84
IV-6	Caractéristique J-V de la cellule en fonction du gap de la couche absorbeur (CIGS)	86
IV-7	Performances de la cellule en fonction du gap de la couche absorbeur (CIGS)	86
IV-8	Performances de la cellule en fonction de la densité de défauts $N_t$ de la couche absorbeur (CIGS)	87
IV-9	Caractéristique J-V de la cellule en fonction de la résistance série $R_s$	88
IV-10	Performances de la cellule en fonction de la résistance série $R_s$	89
IV-11	Caractéristique J-V de la cellule en fonction de la résistance parallèle $R_{sh}$	90
IV-12	Performances de la cellule en fonction de la résistance parallèle $R_{sh}$	90
IV-13	Caractéristique J-V de la cellule en fonction du facteur de qualité $Q$	91
IV-14	Performances de la cellule en fonction du facteur de qualité $Q$	92
V-1	Représentation schématique des structures chalcopyrites, stannites et kesterites	96
V-2	Contenu et prix du commerce mondial des éléments utilisés dans les absorbeurs solaires CdTe, CZTSSe, CIS.	97
V-3	Evolution du rendement record des cellules solaires CZTS	98
V-4	Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (CdS)	101
V-5	Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur (CZTS)	103
V-6	Caractéristique J-V de la cellule en fonction du gap de la couche absorbeur (CZTS)	104
V-7	Performances de la cellule solaire en fonction du gap de l'absorbeur (CZTSSe)	105
V-8	Performances de la cellule en fonction de la densité de défauts $N_t$ de la couche absorbeur (CZTSSe)	106

## LISTE DES TABLEAUX

N° de Tableau	Titre	N° de page
IV-1	Valeurs des données utilisées dans la simulation	80
V-1	Valeurs des données utilisées dans la simulation	100

# LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Description
$\lambda$	Longueur d'onde du spectre solaire.
$\nu$	Fréquence d'onde.
$\theta$	Angle.
$x$	Position dans la cellule ou la couche.
$\chi$	Affinité électronique.
$E$	Energie.
$E(x)$	Champ électrique.
$V(x)$	Potentiel électrique.
$E_c$	Énergie minimal de la bande de conduction.
$E_v$	Énergie maximal de la bande de valence.
$\delta_1, \delta_2$	Niveaux de dopage du semiconducteur 1 et 2 respectivement.
$\epsilon_r, \epsilon$	Permittivité relative et permittivité totale respectivement.
$D(x)$	vecteur déplacement.
$E_g$	Largeur de la bande interdite (gap).
$\rho(x)$	Densité de charges électriques.
$\alpha(\lambda)$	Coefficient d'absorption.
$G(\lambda, x)$	Taux de génération des paires électron-trou.
$I_{rd}(\lambda)$	Irradiance ou Eclairage solaire au sol.
$\Phi(E)$	Flux de photons solaire.
$F(\lambda)$	Flux de photons solaire à $x = 0$ .
$F_0(\lambda)$	Flux solaire à $x = -w_{ZnO}$ .
$F(x)$	flux des porteurs
$n, p$	Concentration des électrons et des trous respectivement.
$n_0, p_0$	Concentration des électrons et des trous à l'équilibre respectivement.
$I$	Courant de sortie de la cellule.
$I_d$	Courant de la diode.
$I_{sh}$	Courant shunte.
$J_n, J_p$	Densité de courant des électrons et des trous respectivement.
$J_s$	Densité de courant de saturation inverse.
$J_{00}$	Constant qui dépende de la température.
$J_{ph}$	Densité de courant de photogénération.
$J$	Densité de courant de sortie de la cellule.
$J_{sc}$	Courant de court circuit.
$S_{m\acute{e}tal}$	Surface du contact métallique avant.
$A$	Surface éclairée de la cellule.
$A, B$	Constantes.
$b$	paramètre de "bowing".
$\sigma$	Conductivité électrique.
$\rho$	Résistivité électrique.
$N_a, N_d$	Concentration des atomes accepteurs et des atomes donneurs respectivement.

$N_c, N_v$	Les densités d'états effectives des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence respectivement
$\tau_n, \tau_p$	Durée de vie des électrons et des trous respectivement.
$N_t$	Densité de défauts
$\sigma_e, \sigma_h$	Section efficace de capture des électrons et des trous respectivement.
$v_{th}$	vitesse thermique
$\mu_n, \mu_p$	Mobilité des électrons et des trous respectivement.
$D_n, D_p$	Constante de diffusion des électrons et des trous respectivement.
$L_n, L_p$	Longueur de diffusion des électrons et des trous respectivement.
$U_n, U_p$	Taux de recombinaison des électrons et des trous respectivement.
$T$	Température de la cellule.
$Q$	Facteur de qualité.
$n_i$	Concentration intrinsèque.
$S_n, S_p$	Taux de recombinaison des électrons et des trous à la surface respectivement.
$s_n, s_p$	Vitesse de recombinaison des électrons et des trous à la surface respectivement.
$R(\lambda)$	Coefficient de réflexion.
$R_s$	Résistance série.
$R_{sh}$	Résistance shunte ou parallèle
$U_t=KT/q$	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.
$P_m$	Puissance maximale.
$P_i$	Puissance incidente du rayonnement solaire au sol
$\eta$	Rendement de conversion.
$w_1$	Épaisseur de la zone de charge d'espace coté couche N
$w_2$	Épaisseur de la zone de charge d'espace coté couche P
$w_p$	Épaisseur de la couche P.
$w_n$	Épaisseur de la couche N.
$H$	Épaisseur totale de la cellule.
$H'$	Épaisseur de la zone neutre de l'absorbeur de type P.
$x_n$	Épaisseur de la zone neutre de la couche Tampon de type N.
$P$	Matériau ou couche semiconducteur de type P.
$N$	Matériau ou couche semiconducteur de type N.

### Constantes physiques :

$q = e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$	Charge de l'électron
$\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$	Permittivité du vide
$c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$	Vitesse de la lumière dans le vide
$K_B = 1.3806568 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	Constante de Boltzmann
$h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Constante de Planck

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

PV	Photovoltaïque
NREL	National Renewable Energy Laboratory
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg Center for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg
UNSW	University of New South Wales
PERL	Passivated Emitter Rear Locally diffused structure
AM	Air mass
ASTM E-490	Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables
ASTM G173	Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface
R & D	Recherche et Développement
DSSC	Dye-sensitized solar cell
UV	Ultra-Violet
ZCE	Zone de charge d'espace
TCO	Transparent conducting oxide
CBD	Chemical Bath Deposition
SLG	Verre sodocalcique (Soda-Lime Glass)
a-Si :H	Silicium amorphe hydrogéné
CIGS	Diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium $Cu(Ga,In)Se_2$
CZTSSe	Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Séléniure $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$
ITO	Indium Tin Oxide
AZO	Aluminum doped Zinc Oxide
IBM	International Business Machines

# ***Introduction générale***

## Introduction générale

Depuis sa création, l'homme cherche toujours à améliorer le mode de sa vie en la rendant la plus confortable possible. Au cours du temps et au fur et à mesure de développement de la science et de la technologie, une multitude des appareils et des machines d'usage personnel ou publique sont fabriqués. Afin de satisfaire les besoins en énergie de plus en plus élevés de ces appareils et machines, et selon le type de la technologie de leur fabrication, une diversité de sources d'énergie sont exploitées.

La consommation mondiale de l'énergie est actuellement de l'environ de 15 térawatts (TW). Comme la population mondiale augmente continuellement de façon exponentielle, les besoins en énergie augmentent également et il est prévu qu'ils seraient le double de ceux d'aujourd'hui pour atteindre le 30 TW en 2050 [1].

Le besoin en énergie est en grande partie satisfait par les énergies fossiles et fissiles qui sont des ressources de disponibilité limitée. Sur la base des consommations actuelles et des taux de croissance, l'AIE a prédit la date prévisible de l'extinction des ressources stock: 2040 pour le gaz et le pétrole, 2080 pour le nucléaire classique et 2200 pour le charbon [2].

La combustion des combustibles fossiles crée également la pollution de l'environnement par échappement des gaz tels que : CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, etc. Ce qui est responsable des pluies acides et du réchauffement de la planète, et le nucléaire présente des risques d'accidents graves (Tchernobyl en 1986 et Fukushima en 2011).

Le protocole de Kyoto (1997) vise à réduire les émissions de gaz à effet de serre (parmi lesquels CO<sub>2</sub>) des pays développés dans la période de 2008-2012 d'au moins 5 % par rapport au niveau de 1990 [3]. Le Conseil Européen de l'environnement ainsi déclaré en Mars 2005, que le groupe des pays développés (industrialisés) devrait envisager les voies de réduction de gaz à effet de serre de 15-30 % d'ici 2020 et de 60-80 % d'ici 2050 par rapport aux niveaux de 1990 [4].

Par conséquent, la nécessité de l'heure est de trouver et d'exploiter des sources d'énergie renouvelables, non polluantes, qui remplacent les sources d'énergie conventionnelles. Ces sources d'énergies renouvelables existent sous multiples formes : éolienne, solaire thermique et photovoltaïque, hydroélectrique, biomasse et géothermique. Excepté l'énergie géothermique qui provient de la chaleur des profondeurs de la Terre, ces sources d'énergies proviennent directement ou indirectement du Soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment.

En effet, pendant chaque heure, le soleil fournit à la terre une énergie qui est presque équivalente à toute la consommation énergétique mondiale pendant un an [5]. Il n'y a pas d'autre source d'énergie qui peut fournir sans cesse une puissance de 120 000 TW comme le soleil [6]. Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque (PV) est l'énergie électrique résultat de la conversion directe du rayonnement solaire moyennant un dispositif appelé "Cellule solaire photovoltaïque" basé sur un effet dit "Effet photovoltaïque".

Les cellules solaires photovoltaïques (PVs) présentent beaucoup d'avantages. Elles sont élégantes, non polluantes, silencieuses et sans pièces rotatives. En outre, l'énergie solaire 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.

La production de l'électricité photovoltaïque répond actuellement à moins de 0,1% de la demande mondiale d'électricité [7]. Ceci est dû principalement à la différence du coût entre les technologies solaires et les technologies les plus conventionnelles à base de carbone.

Aujourd'hui, les applications de l'énergie solaire PV sont devenues nombreuses, elles peuvent être divisées en deux grandes catégories :

- ▶ Les applications autonomes, c'est-à-dire non-raccordées à un réseau électrique comme les satellites artificiels, les appareils portables, les relais de télécommunications, les balises maritimes et l'électrification rurale des sites isolés.
- ▶ Les applications raccordées au réseau public de distribution d'électricité comme les systèmes attachés à un bâtiment consommateur, les parcs (centrales) photovoltaïques au sol etc....



Des exemples d'applications des cellules solaires sont illustrés sur la Figure Int-1.

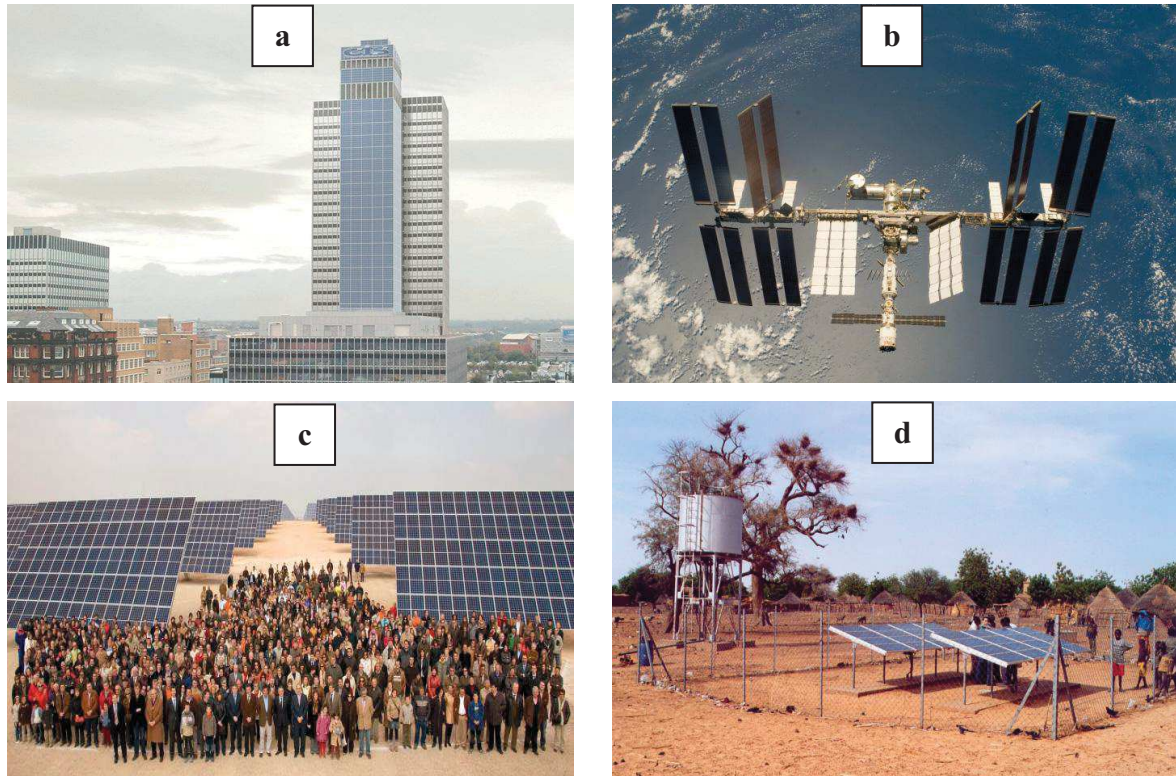


Fig. Int-1 : Exemples d'applications du PV :  
(a) Intégré à la construction, (b) Espace, (c) Centrale, (d) Pompage

Vue sa localisation géographique, l'Algérie dispose de l'un des gisements solaires les plus élevés au monde.

Actuellement, l'Algérie a lancé un programme de développement des énergies renouvelables. La consistance de ce programme à réaliser pour les besoins du marché national sur la période 2015-2030 est de 22 GW répartie par filière comme l'indique la figure. Int-2 [8]. Où, d'ici 2030, une part de 27 % de la production d'électricité destinée à la consommation nationale, sera d'origine renouvelable dont plus de 4.5 GW sera réalisé d'ici 2020 [8].

Il est clair, d'après la figure Int-2, que l'énergie solaire photovoltaïque occupe la plus grande part de ce programme.

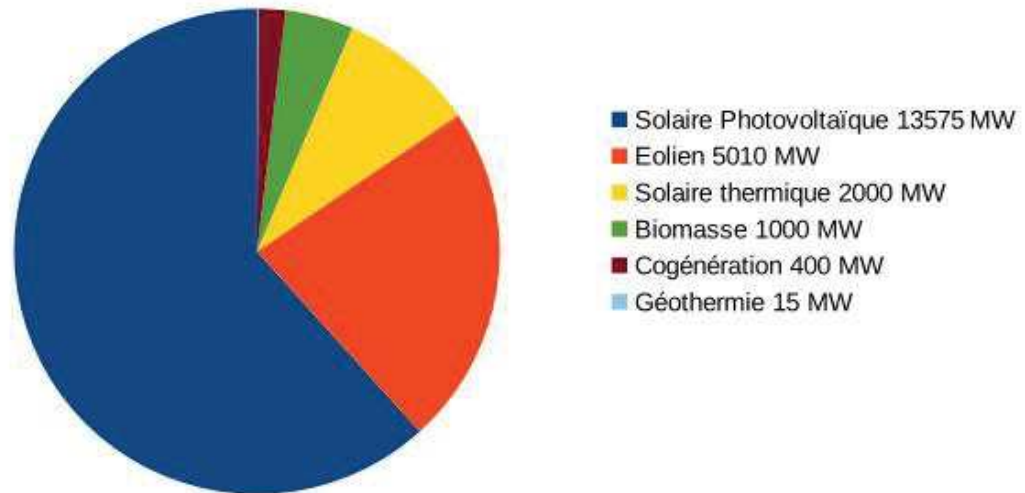


Fig. Int-2 : Répartition du programme algérien des énergies renouvelables par filière technologique (source : <http://portail.cder.dz>)

Plusieurs centrales des énergies renouvelables sont réalisées entre 2011 et 2014.

Durant la période 2016-2020 et selon leur éligibilité à l'implantation de centrales photovoltaïques et éoliennes, 76 sites dans huit (08) wilayas sont sélectionnés. Parmi lesquels notre wilaya Ouargla est choisit pour contenir 18 sites [8].

Comme résultat de cette opération, un projet d'aménagement de la ville nouvelle de Hassi Messaoud (Ouargla) a été adopté. Cette nouvelle ville sera une oasis de conception urbaine basée sur les fondements du bioclimatique et l'utilisation des énergies nouvelles et renouvelables et du solaire, en particulier [9].

C'est ainsi que l'une des plus importantes priorités à suivre est de posséder le savoir-faire dans le domaine de la technologie de fabrication des panneaux solaires PV et plus précisément la technologie de dépôt des cellules solaires PV.

Plus de 85% de l'industrie photovoltaïque (PV) est actuellement dominée par la technologie à base de silicium monocristallin et polycristallin (multicristallin) dite de

première génération [7], vu la stabilité et le rendement record de cellules solaires PV à base de ces deux matériaux semiconducteurs de l'ordre 25,0% et 21,3% respectivement [10], ainsi que le haut développement de la physique et la technologie du silicium notamment en microélectronique.

Cependant, cette technologie repose sur un matériau absorbant à bande interdite indirecte, nécessitant ainsi une couche épaisse pour absorber une fraction importante du rayonnement solaire incident (entre 100  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$  en supposant qu'il n'y a pas de piégeage de la lumière incorporée dans la conception de la cellule). En outre, puisque les joints de grains sont actifs en tant que centres de recombinaison dans les technologies à base de Si, des substrats monocristallins parfaits sont nécessaires pour obtenir des modules solaires de haut rendement, ce qui contribue à l'élévation du coût de ces dispositifs photovoltaïques. D'où, comme une alternative à ces technologies photovoltaïques, les développements PV récents ont tendance de se concentrer sur les technologies photovoltaïques en couches minces.

Ces technologies photovoltaïques en couches minces dites de deuxième génération s'appuient sur des matériaux à bande interdite directe, ce qui correspond à un coefficient d'absorption élevé entre  $10^4$  et  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  et par conséquent, une épaisseur de 1 à 5  $\mu\text{m}$  étant généralement suffisante pour absorber la majeure partie du rayonnement solaire incident. Des exigences réduites pour la qualité cristalline du film permettent également de réduire le coût de déposition de ces couches.

Les cellules solaires en couches minces ont une structure p-i-n pour le silicium amorphe (a-Si), ou une structure p-n à hétérojonction pour les polycristallines : tellure de cadmium (CdTe) et diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium ( $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$  CIGS).

Les cellules à base de CIGS ont récemment atteint un rendement près de 20 % par les laboratoires (NREL et ZSW) [11, 12] et un rendement record de 22.3% par le producteur japonais de CIGS Solar Frontier [10]. Tandis que ceux à base de CdTe possède actuellement un rendement record de 22.1% [10], alors que ceux en a-Si ont un rendement entre 10 et 13.6% [10].

Cependant, l'utilisation des éléments relativement coûteux et rares tels que l'indium, le gallium et le sélénium ainsi que le tellure limite la production de la prochaine

génération à l'échelle térawatt de ces cellules solaires [13]. En outre, la toxicité du cadmium et le sélénium en raison de leurs impacts environnementaux entrave leur viabilité pour la production de masse [14].

Par conséquent, il est nécessaire d'explorer de nouveaux matériaux absorbeurs solaires constitués d'éléments respectueux de l'environnement, moins cher et abondants sur la croûte terrestre. Parmi ces matériaux, le Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Séléniure  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) a été largement utilisé comme couche absorbeur dans les cellules solaires en couches minces et il est considéré comme le remplaçant le plus approprié du CIGS et CdTe [15].  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  est un matériau semiconducteur composé quaternaire  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  de type p ayant une structure de cristal kesterite, similaire de la structure chalcopyrite de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  [16,17]. Plus récemment, un rendement record mondial de 12,6% a été rapporté pour le sulfo-séléniure CZT mixte (S,Se) [18,10].

Dans les laboratoires de recherche, après l'étape de réalisation de la cellule par déposition de ses différentes couches vient l'étape de caractérisation optique et électrique de la cellule. La caractérisation est une étape nécessaire pour s'informer sur les paramètres des différentes couches constituant la cellule ainsi que sur les caractéristiques photovoltaïques de la cellule considérée comme étant un dispositif. Ensuite, Afin d'améliorer les performances de cette cellule, il est nécessaire de l'optimiser soit expérimentalement ou soit par simulation. L'optimisation expérimentale a l'avantage d'être réelle mais elle est fastidieuse, ennuyeuse et coutant chère. En plus, nous n'avons pas accès à certain paramètres de la cellule. Tandis que l'optimisation par simulation, vu qu'elle suive un modèle mathématique proche du système réel, elle est facile, ne coutant pas chère et elle permet d'accéder à n'importe quel paramètre de la cellule.

Ce travail de thèse porte sur une optimisation par simulation de quelques paramètres physiques et géométriques des deux couches formant l'hétérojonction : Tampon (CdS) / Absorbeur, d'une cellule solaire photovoltaïque en couches minces. Deux types d'absorbeurs sont pris comme exemples d'études, le premier est le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  CIGS et le deuxième est le Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Séléniure  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ . En suivant un modèle mathématique, la simulation est effectuée à l'aide du langage de programmation MATLAB.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

- Le premier chapitre servira comme une entrée afin de se familiariser sur le domaine photovoltaïque. Où, nous commencerons par une définition d'une cellule solaire PV et son historique. Puis, nous décrirons le rayonnement solaire et ensuite, nous expliquerons le principe de fonction d'une cellule solaire PV avec ses différentes caractéristiques PVs. Et après, nous essayerons de savoir d'où viennent les pertes physiques et technologiques limitant son rendement. Ainsi, nous donnons une description des différentes générations des cellules PVs. Une citation des avantages et des inconvénients de l'énergie photovoltaïque sera fournie en fin du chapitre.
- Vu leur intérêt essentiel comme étant un dispositif de conversion PV, dans le deuxième chapitre, nous détaillons d'avantage les cellules solaires en couches minces et les hétérojonctions. Nous terminerons ce chapitre par une description des différents éléments constituant d'une cellule solaire PV à hétérojonctions à base d'un absorbeur de type  $p$ .
- Dans le troisième chapitre, nous aborderons d'une manière générale les bases indispensables de la modélisation et de la simulation des cellules solaires en couche mince à hétérojonction. Des définitions comme la modélisation, la simulation et l'optimisation d'une cellule PV seront présentées dans un premier temps. Ensuite, nous présentons les équations de base de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques à semiconducteurs. À la fin, nous présentons le modèle de simulation d'une cellule solaire PV à hétérojonctions à base d'un absorbeur de type  $p$ . C'est ce modèle qui sera utilisé dans le chapitre IV et le chapitre V.
- En utilisant le modèle de simulation présenté dans le chapitre III, le quatrième chapitre est réservé à l'optimisation de différents paramètres physiques et géométriques d'une cellule solaire en couche mince à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

pour améliorer ses performances. À travers l'interprétation des différents résultats obtenus, la valeur optimale de chaque paramètre sera déduite.

- Le cinquième chapitre est le même que le chapitre IV, mais il concerne une cellule solaire en couche mince à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ .
- Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous présenterons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives indiquant les futures continuités du sujet de recherche.

### Bibliographie de l'introduction générale

- [1] The US Department of Energy's International Energy Outlook, (2013).
- [2] Alain RICAUD ; Modules photovoltaïques – Filières technologiques ; Dossier Techniques de l'Ingénieur, 10/05/(2005).
- [3] <http://www.unfccc.de> (UNFCCC signifie United Nations Framework Convention on Climate Change).
- [4] jrc reference report; Spain (2007) (<http://www.jrc.ec.europa.eu>).
- [5] Meena Dhankhar, Om Pal Singh, V. N. Singh ; Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods ; Renewable and Sustainable Energy Reviews, **40** (2014) 214–223.
- [6] Oliver Morton ; A New Day Dawning ? ; Nature Vol. **443**, 7 september (2006) 19-22.
- [7] 2010 Solar Technologies Market Report ; US Department of Energy ; NREL (2011) 1-136.
- [8] <http://www.energy.gov.dz/francais/uploads/2016/Energie/energie-renouvelable.pdf>.  
Consulté le : 05 / 06 / 2017.
- [9] <http://www.energy.gov.dz/francais/index.php?mact=News,cntnt01,detail,0&cntnt01articleid=13&cntnt01returnid=1058>. Consulté le : 05 / 06 / 2017.
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop ; Solar cell efficiency tables (version 48) ; Prog. Photovolt: Res. Appl., **24** (2016) 905–913.
- [11] I. Repins and M. A. Contreras ; 19.9%-efficient  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$  solar cell with 81.2% fill factor ; Prog. Photovolt. Res. Appl., **16** (2008) 235–239.



- [12] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla ; Compositional investigation of potassium doped Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 20.8% ; *Phys. Status Solidi – Rapid Res. Lett.*, **8** (2014) 219–222.
- [13] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. Kellock, J. Chey, S.J.V. Deline and A.G. Schott ; A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device ; *Adv. Mater.*, **20** (2008) 3657–3662.
- [14] A. Zuser and H. Rechberger ; Considerations of resource availability in technology development strategies: the case study of photovoltaics ; *Resour. Conserv. Recycl.*, **56** (2011) 56–65.
- [15] T. Todorov, O. Gunawan, S. J. Chey, T. G. de Monsabert, A. Prabhakar and D. B. Mitzi ; Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells ; *Thin Solid Films*, **519** (2011) 7378–7381.
- [16] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei ; Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> ; *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 021902–1-021902-3.
- [17] K. Ito and T. Nakazawa ; Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) 2094–2097.
- [18] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu and D. B. Mitzi ; Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency ; *Adv. Energy Mater.*, **4** (1301465) (2014) 1–5.

# **Chapitre I**

***Notions fondamentales sur les cellules  
solaires photovoltaïques***



# Chapitre I : Notions fondamentales sur les cellules solaires photovoltaïques

## I. 1. Introduction

Dans ce premier chapitre nous faisons appel à quelques notions utiles dans le domaine photovoltaïque (PV). Pour cela, nous commencerons tout d'abord par une définition d'une cellule solaire PV et son historique. Puis, nous donnons un aperçu sur le rayonnement solaire, élément porteur de l'énergie d'entrée de la cellule solaire PV. Ensuite, nous détaillons le principe de fonctionnement de cette cellule, son schéma équivalent et ses caractéristiques PVs principales. Et après, nous essayons de savoir d'où viennent les pertes physiques et technologiques limitant son rendement. Ainsi, nous donnons une description des différentes générations des cellules PVs. Une citation des avantages et des inconvénients de l'énergie photovoltaïque sera fournie en fin de ce chapitre.

## I. 2. Définition d'une cellule solaire PV

Une cellule solaire PV est un dispositif qui convertit directement une énergie électromagnétique (rayonnement solaire) en énergie électrique continue directement utilisable.

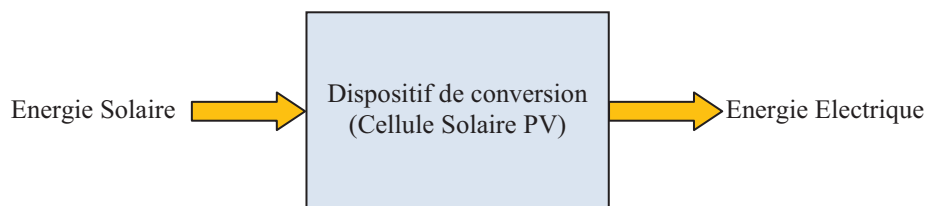


Fig. I-1 : Cellule solaire PV comme dispositif de conversion de l'énergie solaire

## I. 3. Historique

L'effet photovoltaïque, a été découvert par le physicien Alexandre Edmond Becquerel en 1839, dans une jonction formée entre un électrode et électrolyte lorsque celle-ci était exposée à la lumière [1]. En 1877, Adams et Day ont discuté dans une publication l'effet de la lumière solaire sur le sélénium [2], et plus tard en 1883, un

électricien Charles Edgar Fritts de New York a conçu une cellule prototype très peu efficace (1 à 2 %) qui est similaire aux cellules typiques utilisées aujourd'hui [3].

L'explication physique de l'effet photoélectrique est découverte par Einstein en 1905 [3]. En 1954 au sein des laboratoires Bell, la première cellule solaire à jonction p-n en silicium cristallin avec un rendement de 6 % a été réalisée par Chapin, Fuller et Pearson [4]. L'utilisation des cellules solaires dans le domaine spatial débute en 1958 pour l'alimentation des engins spatiaux (satellites Vanguard I, Vanguard II, Sputnik III, ...) [2,3].

La première application terrestre a été installée en 1963 pour alimenter un phare au Japon avec une puissance de 242W [3]. Jusqu'au milieu des années 70, les cellules solaires PVs étaient vraiment trop chères pour être économiquement utilisées sur terre [3].

La première maison photovoltaïque, Solar One, est construite à l'université de Delaware en USA en 1973 [2,3]. Ce n'est qu'au cours des années 80, que la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales PVs [2]. En 1983, une voiture de Solar Trek alimenté par 1 kW a participé à la course de conduite de l'Australie. Elle parcourt une distance de 4 000 km pendant 20 jours avec une vitesse moyenne de 24 km h<sup>-1</sup> et une vitesse maximale de 72 km h<sup>-1</sup> [3].

Depuis les années 1990, l'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandissant et de nombreuses avancées technologiques [2]. En 1997, le véhicule de General Motors Sunracer a gagné la course à travers l'Australie appelé le Défi solaire mondial Pentax avec une vitesse moyenne de 71 km h<sup>-1</sup> [3]. Plusieurs sociétés et entreprises d'activité industrielle PV sont apparues à travers le monde en États-Unis, en Japon et en Europe et plus tard en Chine qui est actuellement le plus grand producteur PV dans le monde [2,3].

#### **I. 4. Rayonnement solaire**

Nous pouvons dire que la vie sur terre est impossible sans une source d'énergie comme le soleil.

En règle générale, les cellules solaires sont produites pour être exposées à la lumière du soleil. L'optimisation du rendement de conversion photovoltaïque se base donc sur le spectre solaire.

Le soleil est une gigantesque étoile au sein du quel se font des réactions de fusion thermonucléaire continuellement entretenues entre l'hydrogène et l'hélium. Ce qui engendre une énergie thermique au cœur du soleil à une température de plusieurs dizaines de millions de degrés. Le spectre lumineux du rayonnement solaire qui atteint les limites de l'atmosphère terrestre correspond à celui du rayonnement d'un corps noir chauffé à une température de 5800 K [5].

En traversant les différentes couches de notre atmosphère, certaines longueurs d'ondes du rayonnement solaire sont atténuées, voire absorbées par certains composants tels que l'ozone (absorption des rayons UV) ou les vapeurs d'eau (absorption des rayons infrarouges). Le spectre diffère donc entre l'espace et la surface du globe, il diffère également à la surface de la Terre en fonction de la météo, la saison, le lieu et le temps. On le caractérise de façon globale par un coefficient "Air Mass" (masse atmosphérique), AMx avec  $x=1/\cos\Theta$  où  $\Theta$  correspond à l'angle entre le zénith et la direction du rayonnement solaire (Voir Figure I-2) [6].

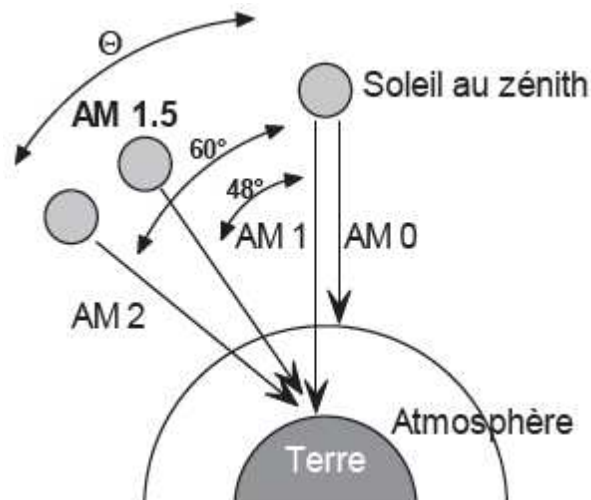


Fig. I-2 : Définition de la norme air masse AM

Le rayonnement solaire reçu à la surface de la terre est un rayonnement électromagnétique (Voir Figure I-3). Sa particularité tient au fait que l'essentiel du rayonnement est composé de lumière visible 48% dans la gamme de longueur d'onde  $\lambda$  qui va de 0.38 à 0.78  $\mu\text{m}$ , 37% de rayonnement infrarouge ( $\lambda > 0.78 \mu\text{m}$ ) et d'un peu de rayonnement ultraviolet 8% ( $\lambda < 0.38 \mu\text{m}$ ) [6].

Ainsi, le spectre AM0 (basé sur le standard ASTM E 490) correspond au spectre solaire hors atmosphère utile pour les applications spatiales, il ne tient pas compte de l'absorption de l'atmosphère terrestre. La densité de puissance correspondant au spectre AM0 est de  $1367 \text{ W/m}^2$  [7].

Les spectres au sol AM1, AM1.5 sont plus pauvres en UV. Le spectre AM1.5D (basé sur le standard ASTM G 173) est utilisé dans les applications terrestres mais il contient seulement les radiations Directes. La densité de puissance qui lui est correspondant est égale à  $888 \text{ W/m}^2$  [7]. Tandis que, le spectre AM1.5G (aussi basé sur le standard ASTM G 173) est généralement le plus utilisé car il est plus proche des conditions de répartition spectrale de nos latitudes et tient compte des radiations directes et diffuses (Globales).

Le spectre AM1.5G représente un spectre standard de teste afin de comparer les différentes cellules solaires fabriquées dans les laboratoires mondiales.

La densité de puissance correspondant au spectre AM1.5G a une valeur de  $1000 \text{ W/m}^2$  pour une température  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [7].

Enfin, afin de comparer la production photovoltaïque avec les autres sources d'énergie, la littérature utilise souvent l'unité Watt crête ( $W_c$  ou  $W_p$  en anglais pour peak Watt). Elle correspond à la puissance nominale d'une cellule ou d'un module photovoltaïque dans des conditions d'ensoleillement standard (AM1.5G). Des simulateurs solaires peuvent reproduire ces différents spectres.

Le pyranomètre mesure le rayonnement Global (Direct + Diffus) alors que le Pyrhéliomètre mesure le rayonnement direct [5,8]

Le rayonnement Global (Direct + Diffus) au sol sur une surface horizontale est mesuré par un appareil appelé Pyranomètre qui reçoit tout le rayonnement de l'hémisphère supérieure. Tandis que, le rayonnement direct est mesuré par un appareil nommé Pyrhéliomètre [5,8].

À chaque longueur d'onde est associé un photon d'énergie  $E(\text{eV}) = h.v = h.c / \lambda = 1.24 / \lambda$  où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière,  $v$  la fréquence et  $\lambda$  la longueur d'onde ( $\mu\text{m}$ ).

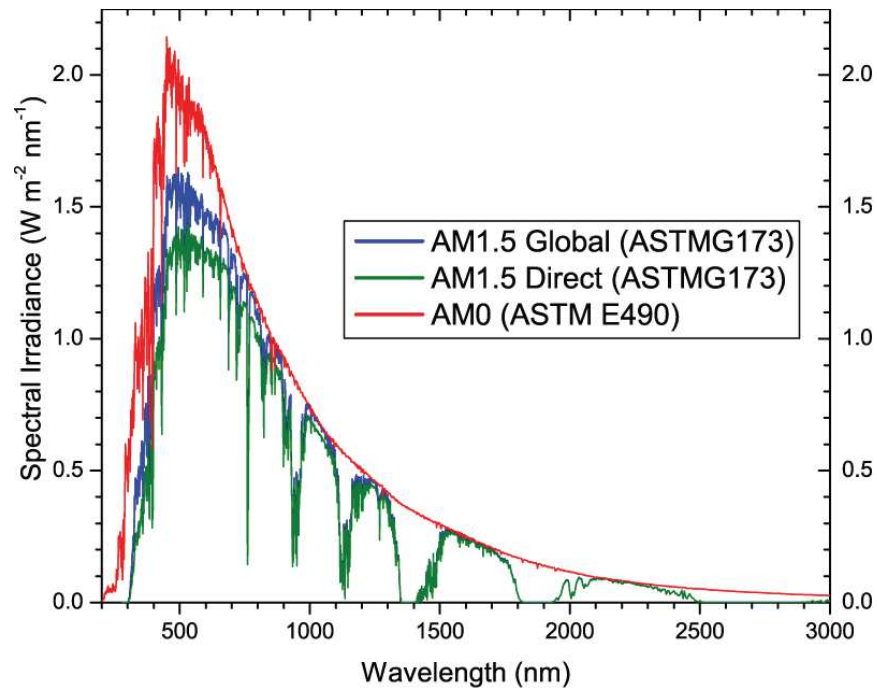


Fig. I-3 : Irradiance ou spectre solaire à la surface de l'atmosphère terrestre (AM0) et au sol (AM1.5D et AM1.5G) (Source : NREL)

### I. 5. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire PV

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

Les semiconducteurs dont la concentration des charges libres est relativement faible par rapport aux métaux, sont des matériaux photoconducteurs. Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence ou niveaux donneurs) devienne libre dans un semi-conducteur et participe à la conduction du courant, il faut lui fournir une énergie minimale pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction ou niveaux accepteurs). C'est l'énergie du gap,  $E_g$ . Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur. Elle est de 1,12 eV pour le silicium cristallin (c-Si) et entre 1eV et 1.7 eV pour le  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$  et entre 1eV et 1.5 eV pour le  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se}_4)$ .

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

Un photon absorbé dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap va libérer un

électron, laissant un trou de charge positif derrière lui. Pour être utilisables, les paires électron-trous doivent être dissociées dans le volume du matériau et il faut une structure de collecte qui puisse drainer les électrons vers une face de la plaquette et les trous en sens inverse. Pour ce faire, on crée un champ électrique interne  $E$  en instituant une barrière de potentiel permanente dans le matériau. On peut réaliser cette modification de différentes manières [8] :

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

Les trous dans la région N et les électrons dans la région P, sont des porteurs minoritaires qui s'accélèrent, à la différence des porteurs majoritaires, par le champ électrique interne  $E$ .

Une part de ces porteurs minoritaires, qui sont créés à une distance de la zone de charge d'espace inférieure à la longueur de diffusion et n'ont pas eu le temps de se recombiner, diffusent jusqu'à l'intérieur de la zone où ils sont balayés par le champ électrique  $E$  (Fig. I-4). Dès que les porteurs de charge se trouvent dans une zone de leur type, ils ne risquent plus de se recombiner autrement que par les défauts du réseau ou de la surface. Ils sont alors collectés par une grille métallique où ils peuvent circuler sans contrainte.

Il en résulte l'apparition d'une charge excédentaire négative dans la région N et positive dans la région P. Ceci est montré sur la figure I-5(a). Les porteurs séparés créent un champ électrique  $E'$  qui est opposé au champ  $E$ . Le champ résultant est donc  $E - E'$ , ce qui veut dire que la différence de potentiel électrostatique entre le côté P et le côté N est réduite de  $V_d$  à  $V_d - V$  comme le montre la figure I-5(b) [9]. Ceci va conduire à une auto-polarisation dans le sens passant de la diode.

La tension  $V$  est la même tension qu'il faudrait appliquer dans le sens passant de la diode non éclairée pour qu'elle laisse passer un courant,  $I_d$ , égal au photocourant,  $I_{ph}$  [8].

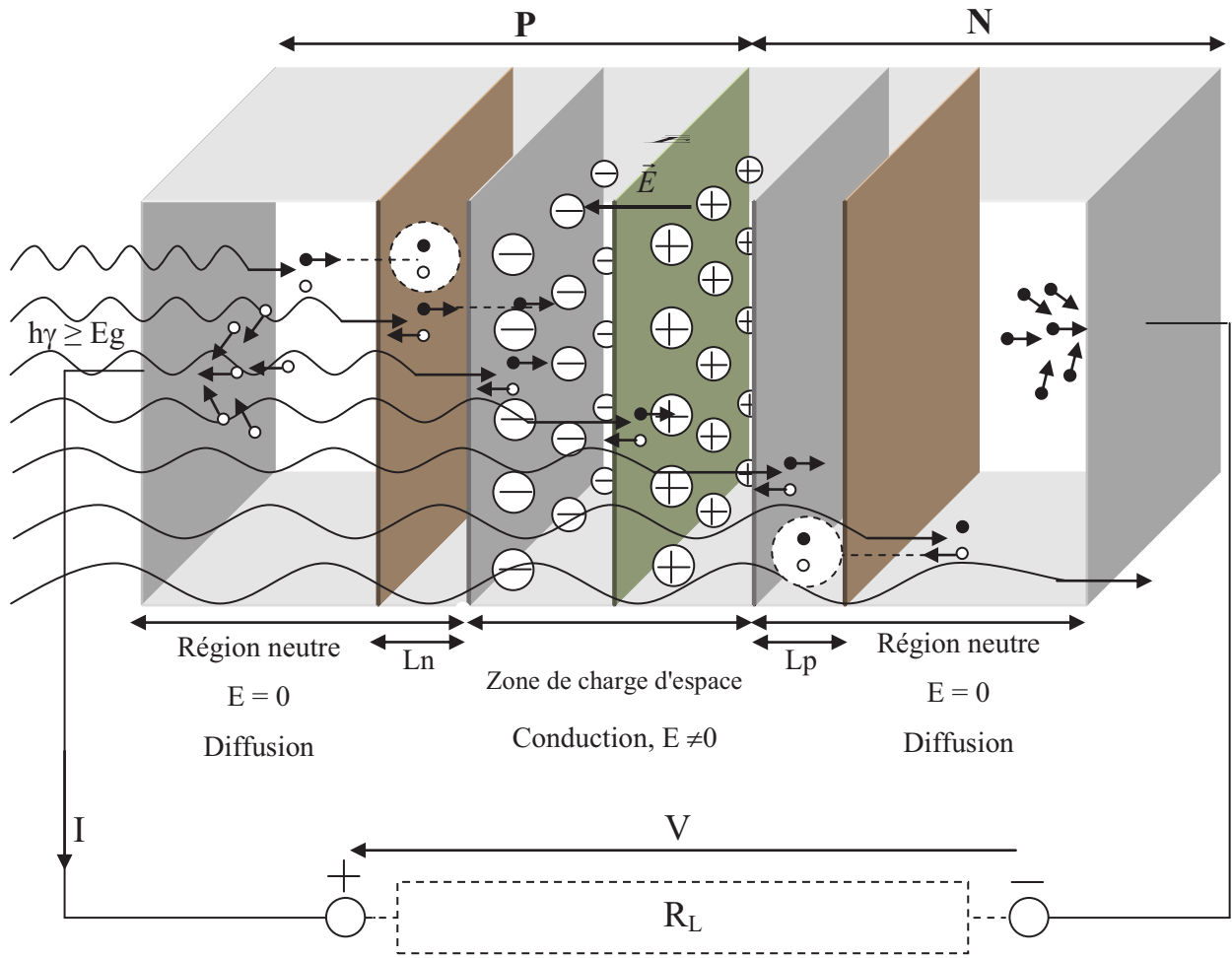


Fig. I-4 : Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

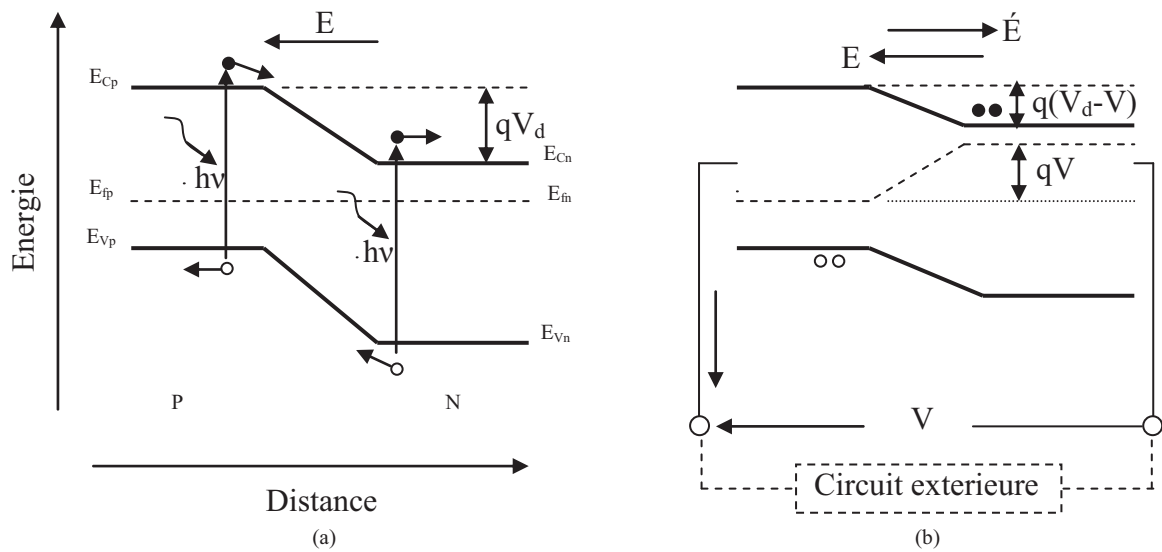


Fig. I-5 : Diagramme de bande d'une jonction P-N éclairée

Le résultat global étant la création d'une différence de potentiel,  $V$ , aux bornes de la jonction. L'apparition de cette tension aux bornes d'une jonction illuminée porte le nom " Effet photovoltaïque ". La valeur maximale de  $V$  est  $V_d$ , elle-même inférieure à  $\frac{E_g}{q}$  [9].

$$V_d = \frac{E_g}{q} + \frac{KT}{q} \log\left(\frac{N_a N_d}{N_c N_v}\right). \quad (\text{I. 53})$$

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

### I. 6. Cellule solaire idéale

Si la caractéristique de la jonction est de la forme :  $I_d = I_s \left( e^{\frac{qV}{QKT}} - 1 \right)$ ; 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 [9]. En branchant un circuit extérieur sur la cellule éclairée, on recueille ce courant (Fig. I-6(a)).

Le courant sous lumière vaut [10] :

$$I = I_{ph} - I_s \left( e^{\frac{qV}{QU_t}} - 1 \right); \quad (\text{I. 54})$$

et la tension  $V$  est donnée par :

$$V = QU_t \ln\left(\frac{I_{ph} + I_s - I}{I_s}\right); \quad (\text{I. 55})$$

Où:  $U_t = \frac{KT}{q}$ ;  $Q$  est le facteur de qualité;  $I_s$  est le courant de saturation inverse de la diode.

La caractéristique courant-tension d'une cellule solaire éclairée est montrée sur la figure I-7.

### I. 7. Cellule solaire réelle

La figure I-6(b) présente le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle, où deux résistances parasites sont introduites dans ce schéma, elles vont influencer sur la caractéristique I-V de la cellule [11].



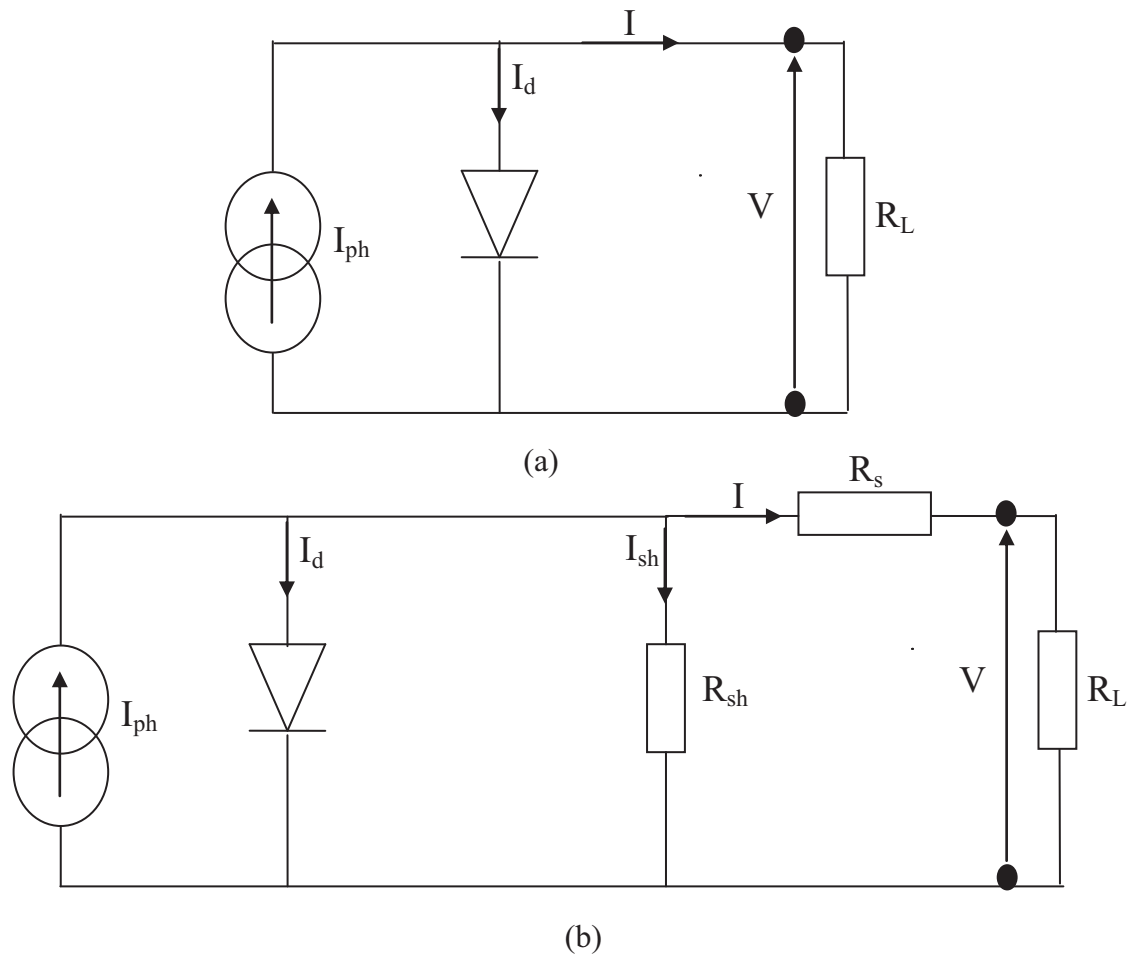


Fig. I-6 : Schéma équivalent d'une cellule solaire

a)-Idéale ; b)-Réelle

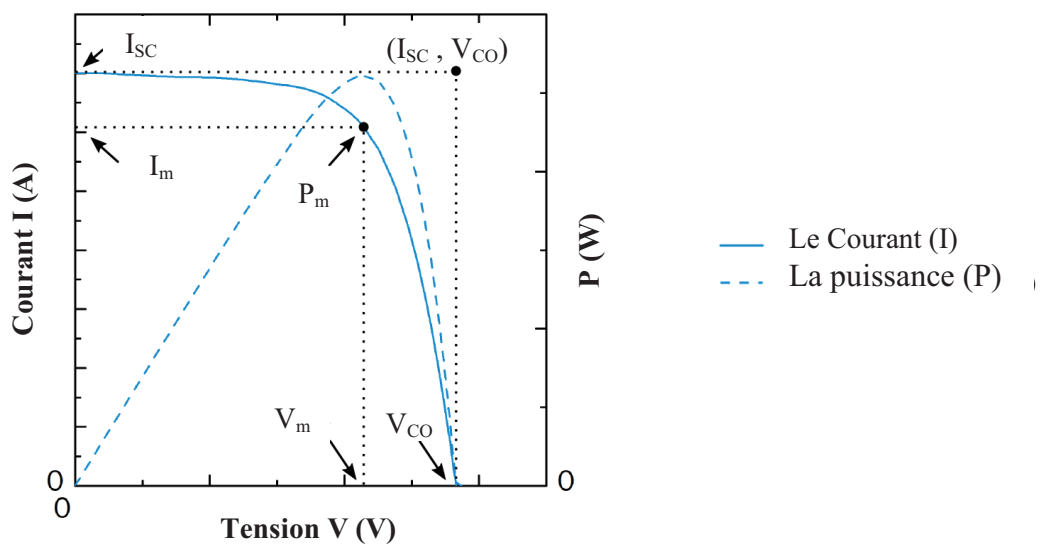


Fig. I-7 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire éclairée

La première est la résistance série,  $R_s$ , cette résistance est liée à l'impédance des électrodes et des matériaux [11], 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,  $R_{sh}$  est une résistance de fuite entre les deux zones n et p de la jonction qui correspond aux pertes dans la surface et pertes dues aux défauts dans le matériau [11], il en résulte qu'une partie du courant  $I_{ph}$  sera dérivée par cette résistance et ne pourra être délivrée à la charge.

Ces résistances série et shunt dépendent de la technologie de fabrication des jonctions et des électrodes. Il faut minimiser  $R_s$  et faire en sorte que  $R_{sh}$  ne soit pas trop faible.

L'équation de la caractéristique I-V de la cellule photovoltaïque compte tenu des résistances parasites  $R_s$  et  $R_{sh}$  s'écrit donc [10] :

$$I(V) = I_{ph} - I_d - I_{sh} ; \quad (\text{I. 56})$$

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left[ e^{\frac{V+R_s I}{QU_i}} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (\text{I. 57})$$

## I. 8. Différentes caractéristiques d'une cellule solaire

### 1). Courant de court circuit, $I_{sc}$

Le courant de court circuit est le courant débité par la cellule sous éclairnement en court-circuitant la sortie. C'est à dire que :  $I_{sc} = I(V = 0)$  ;

### 2). Tension de circuit ouvert, $V_{co}$

La tension de circuit ouvert est la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule lorsque la sortie est en circuit ouvert. C'est à dire :  $V_{co} = V(I = 0)$  ;

### 3). Réponse spectrale, $SR(\lambda)$

La réponse spectrale d'une cellule solaire est le rapport du courant total généré par la cellule au courant qui peut être généré pour chaque longueur d'onde du spectre incident.

Elle renseigne sur la réaction de la cellule à la radiation incidente et elle permet de fixer la gamme d'utilisation de la cellule [10].

$$SR(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{qF(\lambda)(1 - R(\lambda))}. \quad (\text{I. 59})$$

### 4) Puissance maximale, $P_m$

La puissance débitée par une cellule solaire est maximale 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 cotés  $V_m$  et  $I_m$  qu'on peut inscrire sous la courbe  $I(V)$  (Fig. I-8).

$$P_m = (IV)_{\max} = I_m V_m \quad (\text{I. 60})$$

### 5) Facteur de forme, $FF$

On appelle facteur de forme, le rapport de la puissance maximale au produit  $I_{sc}V_{co}$ . Le facteur de forme indique la qualité de la cellule, il traduit l'influence des pertes par les deux résistances parasites  $R_s$  et  $R_{sh}$  [10].

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} V_{co}} ; \quad (\text{I. 61})$$

### 6). Rendement de conversion, $\eta$

Le rendement de conversion d'une cellule solaire est le rapport de la puissance maximale pouvant être extraite à la puissance du rayonnement incident [10].

$$\eta = \frac{P_m}{A.P_i} = \frac{I_{sc}.V_{co}.FF}{A.P_i} ; \quad (\text{I. 62})$$

Où :  $P_i$  est la puissance incidente du rayonnement solaire au sol. Dans les conditions standard (AM1.5G et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $P_i = 100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  [7].  $A$  est la surface éclairée de la cellule.

D'après l'équation (I. 62), la puissance maximale délivrée par la cellule est :

$$P_m = I_{sc} \cdot V_{co} \cdot FF = \eta \cdot A \cdot P_i \quad (\text{I. 63})$$

Donc, afin d'augmenter  $P_m$  il faut augmenter le rendement  $\eta$  par augmentation des trois caractéristiques de la cellule (Le courant de court-circuit  $I_{sc}$ , la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  et le facteur de forme  $FF$ ) où une optimisation est nécessaire. Ou, augmenter le produit  $A \cdot P_i$ , ce qui signifie d'augmenter la surface éclairée  $A$  et ou la puissance incidente  $P_i$  par utilisation des concentrateurs optiques.

## I. 9. Pertes limitant le rendement de conversion des cellules solaires PVs

Le rendement de conversion photovoltaïque peut être exprimé en tenant compte des facteurs de pertes [12] :

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} p(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} p(\lambda) d\lambda} \times \frac{E_g \int_0^{\lambda_g} N(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} p(\lambda) d\lambda} \times \frac{qV_{co}}{E_g} \times FF \times (1-R) \times \frac{S - S_{\text{métal}}}{S} \times \eta_a \times \eta_{col} \quad (\text{I. 7})$$

**Facteurs :**

1	2	3	4	5	6	7	8
Pertes Physiques			Pertes technologiques				

Les différents facteurs de pertes sont dus soit aux restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Ces pertes sont :

### a) Pertes physiques

#### 1. Pertes par les photons de faible énergie

Une part importante des photons dont l'énergie  $E$  est inférieure au gap du semiconducteur  $E_g$  ( $E < E_g$ ) est perdue à cause de leur transmission à travers la cellule sans

absorption. Donc, ces photons ne peuvent pas contribuer à la génération de paires électron-trou et par suite au photocourant [12].

Afin de minimiser ces pertes, un concept de cellule appartient aux cellules de troisième génération basé sur un phénomène dit de «up-conversion» est utilisé. Ce phénomène consiste à transformer plusieurs photons de faible énergie non-absorbés par l'absorbeur en un photon absorbé [13].

## 2. Pertes due à l'énergie excédentaire des photons

Un photon absorbé possédant une énergie  $E > E_g$  génère seulement une paire électron-trou. L'excès d'énergie supérieur à la largeur de bande interdite est principalement dissipé sous forme de chaleur [8].

De même que les pertes précédentes, un concept de cellule appartient aux cellules de troisième génération qui se base sur un phénomène dit de «down-conversion» est utilisé pour réduire ces pertes. Ce phénomène a comme but de transformer un photon trop énergétique en plusieurs photons d'énergie  $h\nu$  supérieure au gap de l'absorbeur [13].

## 3. Facteur de tension de circuit ouvert, $qV_{co}/E_g$

Le facteur de tension est le rapport de la tension de circuit ouvert de la cellule ( $V_{co}$ ) par la tension correspondant au gap ( $E_g/q$ ) [12].

### b) Pertes technologiques

#### 1. Facteur de forme, $FF$

La courbe  $I(V)$  ne peut avoir une forme rectangulaire et, même dans le cas d'une cellule idéale. Ce terme dépend fortement des paramètres technologiques modélisés par la résistance série, la résistance shunt et le facteur d'idéalité [8, 12].

#### 2. Réflexion, $(1-R)$

Une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface non métallisée de la cellule. Les pertes par réflexion peuvent être minimisées par des traitements de surface convenables (texturisation et ou couche antireflet) [8, 12].

### 3. Taux d'ombrage de la surface active par les grilles de collecte, $(S - S_{\text{métal}})/S$

$S - S_{\text{métal}}$  est la superficie de la face avant non couverte par le contact métallique et  $S$  est l'aire totale. Les contacts métalliques (de surface  $S_{\text{métal}}$ ) présents sur la face avant afin de collecter les porteurs entraînent des pertes de puissance puisqu'ils couvrent en partie la surface  $S$  de la cellule.

Le taux d'ombrage est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance série, liée à la largeur de la métallisation. Ces pertes peuvent être réduites si l'on utilise des matériaux hautement conducteurs [8, 12].

### 4. Rendement d'absorption, $\eta_a$

À cause de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable de photons ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbés. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules très fines [12].

### 5. Rendement de Collecte, $\eta_{col}$

C'est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. En effet, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule, ce phénomène dépendant directement de la durée de vie des porteurs minoritaires [8, 12].

La figure I.8 illustre un aperçu sur les pertes optiques et électroniques influençant la génération du photocourant dans une cellule solaire de haut rendement à hétérojonction ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [14], où une densité de courant incident de 41,7 mA / cm<sup>2</sup> est obtenue. Cette densité de courant correspond à la plage du spectre solaire AM 1,5 qui a une énergie de photon supérieure à l'énergie de la bande interdite  $E_g = 1,155$  eV de l'absorbeur en Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

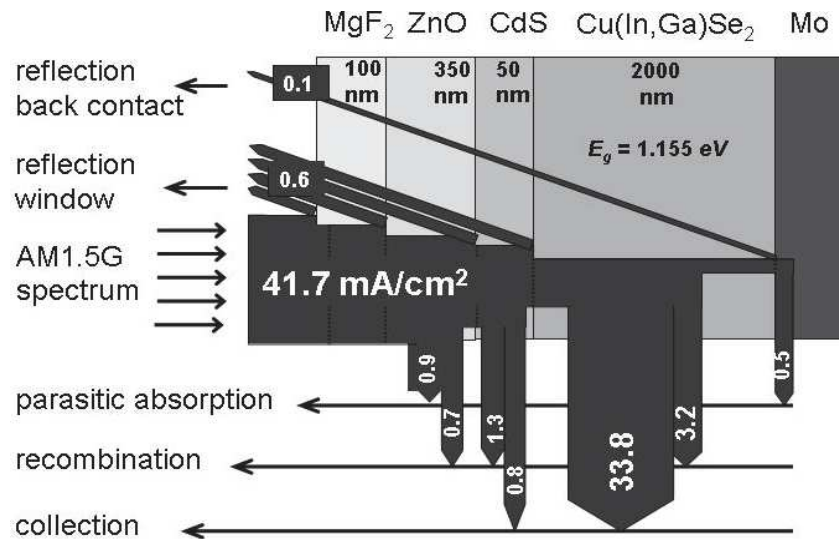


Fig. I-8 : Pertes optiques et électroniques réduisant le photocourant dans une cellule solaire de structure : ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (d'après [14])

Les pertes optiques consistent à des pertes de réflexion aux interfaces : Air ambiant/fenêtre, fenêtre/tampon, tampon/absorbeur, et absorbeur/contact arrière ainsi que d'absorption parasite (absorption de porteurs libres) dans la couche fenêtre en ZnO et au contact arrière en Mo.

Les pertes électroniques sont des pertes de recombinaison dans la couche fenêtre, la couche tampon et la couche absorbeur. La densité de courant de la cellule  $J_{sc}$  finalement mesurée est de  $34,6 \text{ mA} / \text{cm}^2$ , elle provient d'une grande part de la couche absorbeur en Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ( $33,8 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ) et seulement d'une faible part ( $0,8 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ) à partir de la couche tampon en CdS.

## I. 10. Différents technologies des cellules solaires photovoltaïques

Les cellules solaires photovoltaïques commerciales peuvent être divisées en deux grandes catégories : les cellules solaires à base de wafer en silicium cristallin (c-Si) et les cellules solaires en couches minces. Actuellement, une représentation du marché mondial annuel est de 85-90 % pour la première et de 10-15% pour la deuxième [15].

En outre, il existe une gamme de technologies actuellement émergentes, y compris les concepts de couches minces avancés, les concentrateurs PV, et les cellules solaires organiques et photoélectrochimiques. À long terme, de nouveaux concepts innovants sont

envisagés. Ceux-ci sont espèrent obtenir une augmentation significative des performances et une réduction des coûts par la mise en œuvre des nano-géométries, des effets plasmoniques et «up ou down» conversion, etc [15].

La figure I-9 donne un aperçu sur les différentes technologies photovoltaïques et les concepts en cours de développement [16].

Pour donner une guide de l'évolution chronologique et topique de la R & D du PV, de nouveaux concepts ont été regroupés en fonction des développements technologiques par Green en trois générations [17].

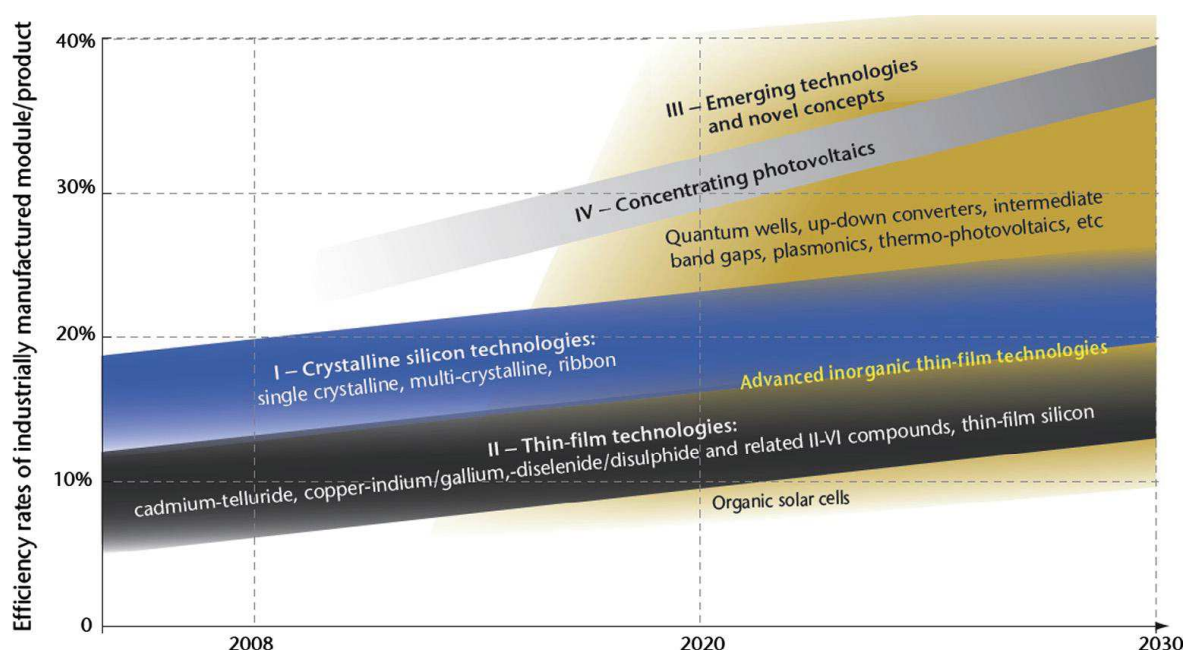


Fig. I-9 : Statut et perspectives de la technologie photovoltaïque [16].

### I. 10. 1. Première génération PV

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction p-n et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semiconducteur.

L'utilisation du silicium pour la fabrication de modules photovoltaïques se justifie par l'excellente connaissance physique de ce matériau surtout en micro-électronique, la maîtrise parfaite de la métallurgie du silicium, sa non-toxicité, sa stabilité chimique dans le temps et son abondance sur la croûte terrestre [13].



La méthode de production basée sur les wafers de silicium est très énergivore et donc très chère. Elle nécessite par ailleurs un silicium d'une grande pureté. On différencie également les cellules à base de silicium monocristallin et polycristallin dite aussi multicristallin. Ces dernières ont un rendement inférieur par rapport aux premières, mais ont un coût de fabrication moins élevé.

### **I. 10. 2. Deuxième génération PV**

Les cellules en couches minces constituent une deuxième génération de cellules PVs véritablement prometteuses pour baisser les coûts. On ne dépose que la quantité de matériau photosensible « efficace » pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques micromètres d'épaisseur suffisent) et elles peuvent utiliser des substrats de faible coût tels que le verre ou flexible : leur fabrication est donc moins coûteuse et permet de plus, une mise en série directe des cellules sur le substrat [18].

Il est prévu que les technologies des couches minces (TF) devraient montrer plus de réduction des coûts de production par unité de surface que celles à base du c-Si, et bénéficier de l'économie d'échelle obtenues avec des outils industriels de grande surface développée par les technologies d'affichage à écran plat [15].

Les plus célèbres matériaux absorbeurs de cette génération sont : le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H), le silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu\text{c-Si :H}$ ), le Tellure de Cadmium (CdTe) et le diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS).

Le problème des cellules de deuxième génération est le faible rendement par rapport à la première génération et la toxicité de certains éléments (comme le Cadmium Cd pour le CdTe et le CdS) et la rareté des autres (comme l'Indium In pour CIGS).

Cependant, cette seconde génération a beaucoup d'avantages pour des marchés de niche comme les applications en modules flexibles, avec de faibles illuminations ou avec des températures élevées.

### **I. 10. 3. Troisième génération PV**

Afin de concurrencer avec le c-Si en termes de coût ajouté par watt, de nouveaux concepts et des techniques de fabrication peuvent être développées et ajoutées aux

technologies de deuxième génération. Ces concepts sont souvent résumés comme étant les technologies de la troisième génération.

Comme il a été prédit par Green, la troisième génération PV est envisagée de montrer un rendement plus élevé et / ou appliquer des substrats ou des méthodes de dépôt à faible coût pour dépasser les limites des dispositifs à mono-jonction. Cela peut conduire à des dispositifs de ultra-haut rendement présentant des coûts de production similaire comparativement à la première ou deuxième génération PV (Fig. I-9) [17]. La troisième génération PV inclut de nouvelles approches conceptuelles telles que [15] :

- (i) Absorption par des multi-niveaux d'énergie basés sur des matériaux inorganiques (comme a-Si, les semi-conducteurs III-V, les couches minces ou les nanostructures) et des matériaux organiques ;
- (ii) Les cellules de niveau intermédiaire comme il est suggéré pour les III-V, II-VI, et les systèmes chalcopyrite ;
- (iii) Multiple porteur d'excitation dans les puits quantiques ;
- (iv) Modulation du spectre par up ou down conversion ;
- (v) Thermophotovoltaïques ou thermophotoniques ;
- (vi) Cellules de porteurs chauds qui collectent des porteurs photogénérés avant qu'ils aient une chance de se thermaliser.

Mais aussi le PV en s'appuyant sur la concentration optique, le dépôt de systèmes de matériaux fixés sur de nouveaux substrats, ou l'utilisation des techniques de fabrication alternatives sont fréquemment représentés à la troisième ou à la prochaine génération photovoltaïque. Dans ce contexte, des concepts de dispositifs déjà pré-commercial ou commercialement réalisés tels que les cellules solaires photoélectrochimiques à colorants dites aussi de Grätzel ou (dye-sensitized DSSC) ou les cellules solaires photovoltaïques organique à base de polymères (OPV) y compris les hybrides organique - inorganique, sont encore fortement en dépendance avec la R & D, face à plusieurs défis [15].

La Figure. I. 10 représente quelques structures de base des dispositifs des principales approches des cellules solaires en couches minces.

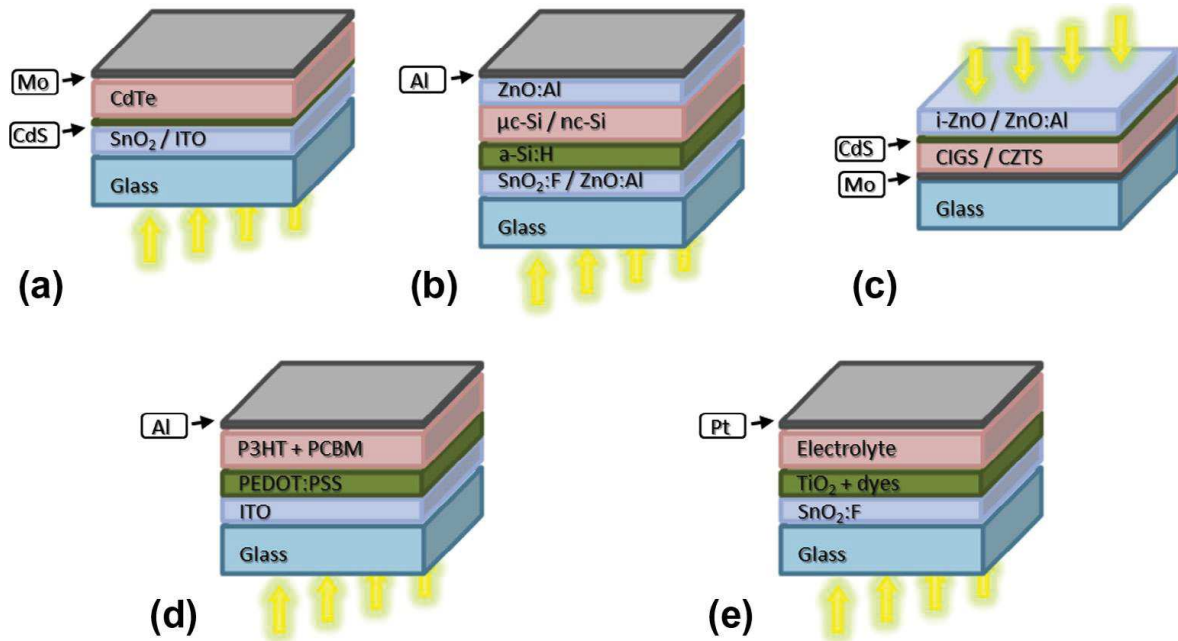


Fig. I. 10. Structures de base des dispositifs des principales approches des cellules solaires en couches minces : (a) CdTe, (b) a-Si :H/μc-Si, (c) CIGS/CZTS, (d) OPV, and (e) DSSC [15].

La Figure. I. 11 représente la capacité de production PV actuelles et prévues des différentes technologies des cellules solaires [19].

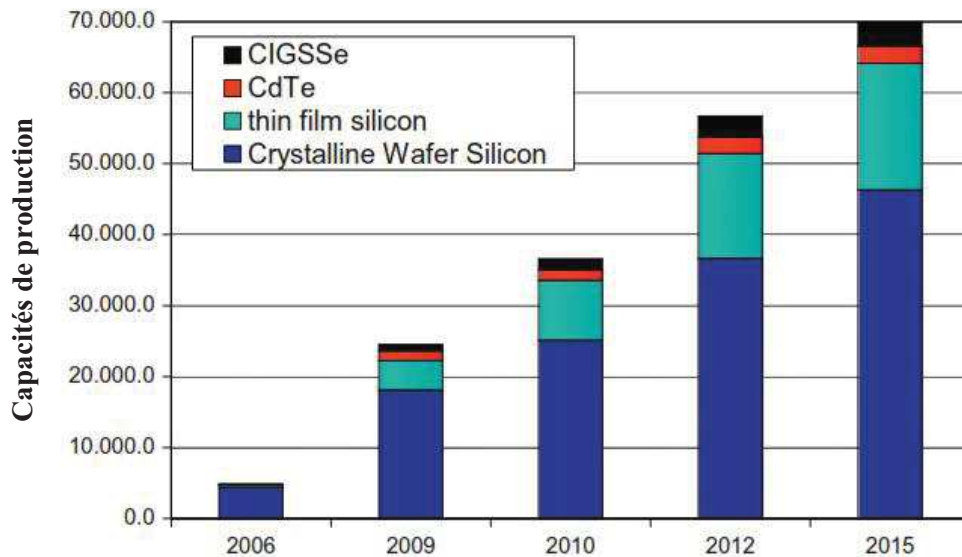


Fig. I- 11: Capacité de production PV actuelle et prévue des différentes technologies des cellules solaires [19].

La Figure I-12 montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On s'aperçoit immédiatement de la multitude de filières de cellules photovoltaïques, affichant en 2016 des rendements allant de plus de 10.6 % (11.2 % dans [20]) pour les cellules organiques à 46 % pour les cellules à multijonctions [20].

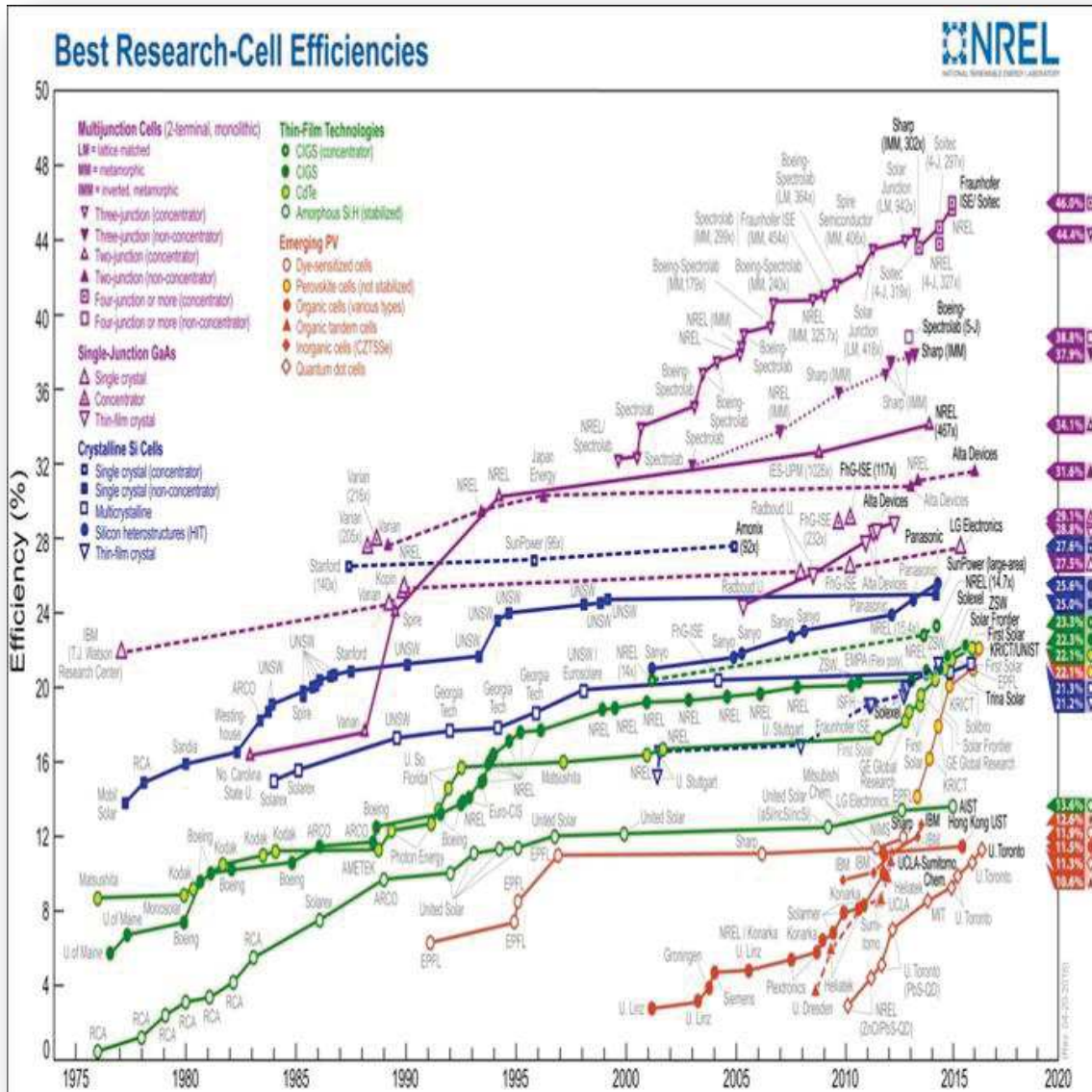


Fig. I-12 : Évolution de rendements record des cellules photovoltaïques obtenus en différents laboratoires. (Source : National Renewable Energy Laboratory (NREL). site : <http://www.nrel.gov>)

On pourra constater que le record rendement de conversion des cellules de la filière silicium monocristallin sans concentration fut obtenu en 1989 par M. Green de l'UNSW (Australie) avec une valeur de 25 % pour une structure nécessitant une technologie de type micro-électronique appelée PERL (Passivated Emitter Rear Locally diffused structure) (voir Fig. I-13) [21] et celle en silicium multicristallin est à 21,3 % [20].

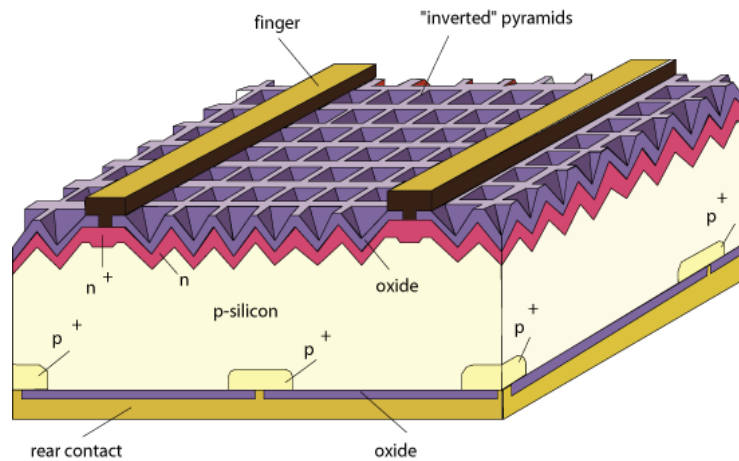


Fig. I-13 : Structure d'une cellule solaire PV de type PERL.  
(Source : <http://www.pveducation.org>)

Du côté des couches minces, les cellules réalisées à partir de silicium amorphe hydrogéné ont des rendements de l'ordre de 13,6 % [20] tandis que les technologies CIGS et CdTe ont des valeurs de rendement de 22,3% et 22,1 % respectivement [20].

On pourra aussi distinguer les cellules photovoltaïques à jonctions multiples, conçues à l'origine pour les applications spatiales mais qui pourraient faire leur apparition au sol dans les prochaines années si leur prix de fabrication diminue.

## I. 11. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

### I. 11. 1. Avantages de l'énergie photovoltaïque [21, 22]

Nous pouvons citer quelques avantages de l'énergie photovoltaïque :

- La source de carburant est vaste, largement accessible et essentiellement infinie ;
- Pas d'émissions, la combustion ou les déchets radioactifs (ne contribuent pas sensiblement au changement climatique mondial ou de la pollution de l'air et l'eau) ;
- Faibles coûts de fonctionnement vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé ;

- Pas de pièces mobiles (pas d'usure); théoriquement éternelle ;
- Fonctionnement à température ambiante (pas de problèmes de corrosion ou de sécurité à haute température) ;
- Haute fiabilité des modules solaires (les garanties des fabricants dépassent 30 ans) ;
- Production annuelle prédictible;
- 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 ;
- Peut être intégré dans de nouveaux ou existants structures de construction ;
- Peut être installé très rapidement à presque tous les points d'utilisation.

### **I. 11. 2. Inconvénients de l'énergie photovoltaïque [21, 22]**

Comme nous pouvons citer quelques inconvénients de l'énergie photovoltaïque :

- La source de carburant est diffusée (la lumière du soleil a une énergie relativement de faible densité) ;
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible ;
- Le coût initial d'installation est élevé ;
- Le rendement horaire ou journalier imprédictible ;
- Manque de stockage d'énergie économiquement efficace ;
- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

### **I. 12. Conclusion**

Ce chapitre servira d'un point de départ afin de se familiariser au domaine photovoltaïque. Où il est nécessaire de connaître la définition d'une cellule solaire PV et l'historique des cellules solaires PVs. Sans rayonnement solaire la cellule ne sert à rien, c'est pourquoi, le rayonnement solaire est un paramètre aussi important de le savoir. La compréhension du principe de fonctionnement de la cellule PV est aussi très intéressante à le détailler. Juste après, une explication des différentes pertes au sein de cette cellule a été présentée. Puis, les différentes technologies utilisées par l'industrie PV ont été également présentées. Enfin, nous avons cité les avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque.



### I. 13. Références du chapitre I

- [1] Édmond Becquerel ; Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires ; C.R. Acad. Sci., **9** (1839) 561–567.
- [2] A Luque and S Hegedus ; Handbook of Photovoltaic Science and Engineering ; John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, (2003).
- [3] LA Lamont ; History of Photovoltaics ; in Comprehensive Renewable Energy; Elsevier, Volume 1 (2012) 31 - 45.
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson ; A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power ; J. Appl. Phys, **25** (1954) 676.
- [5] Benjamin Dessus et François Pharabod ; L'énergie solaire ; Presses Universitaires de France, Paris, (1996).
- [6] M. Capderou ; Atlas Solaire de L'Algérie ; Tome 1. Volume 1 OPU, Algérie, (1988).
- [7] Stephen J. Fonash ; Solar Cell Device Physics ; Second Edition Elsevier, USA, (2010).
- [8] Alain Ricaud ; Photopiles solaires ; Presses polytechniques et universitaires ramandes, Lausanne, (1997).
- [9] B. Sapoval, C. Hermann ; Physique des Semiconducteurs ; Edition Ellipses, (1991).
- [10] Sze S M; Physics of semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> ed. ; John Wiley & Sons Inc, (1981).
- [11] Bernard.Equer ; Energie solaire photovoltaïque ; physique et technologie de la conversion photovoltaïque ; Volume 1 Ellipses Editions Marketing, (1993).
- [12] Lelievre Jean-François ; Elaboration de SiN<sub>x</sub>:H par PECVD : Optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques ; Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2007).
- [13] Yannick Veschetti ; Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince ; Thèse de doctorat, L'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, (2005).
- [14] U. Rau, H.W. Schock ; Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells, Chapter IC-3, 261–304; in Solar Cells (Second Edition) Materials, Manufacture and Operation ; Edited by : Augustin McEvoy, L. Castaner and Tom Markvart ; Academic Press of Elsevier, Kidlington, Oxford, UK, (2013).

- [15] S. Abermann ; Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics : Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells ; *Solar Energy*, **94** (2013) 37–70.
- [16] International Energy Agency (IEA), Technology Roadmap: Solar photovoltaic energy (2010), <<http://www.iea.org>>.
- [17] M. A. Green ; Third-Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion. Springer, Berlin, (2006).
- [18] Alain RICAUD ; Modules photovoltaïques – Filières technologiques ; Dossier Techniques de l'Ingénieur, 10/05/(2005).
- [19] Arnulf Jäger-Waldau ; Progress in chalcopyrite compound semiconductor research for photovoltaic applications and transfer of results into actual solar cell production ; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95** (2011) 1509–1517.
- [20] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E.D. Dunlop ; Solar cell efficiency tables (version 48) ; *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **24** (2016) 905–913.
- [21] A. Luque and S. Hegedus ; Handbook of Photovoltaic Science and Engineering ; John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, (2011).
- [22] O. Daranféd ; Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ; Thèse de Doctorat, Département de physique, Université Mentouri de Constantine 1, (2013).



# **Chapitre II**

*Les cellules solaires PVs en couches  
minces à hétérojonction*

## Chapitre II : Les cellules solaires PVs en couches minces à hétérojonction

### II. 1. Introduction

Vu leurs faibles poids et leurs faibles coût, les cellules solaires en couches minces à hétérojonctions jouent un rôle très important ces dernières années à l'élargissement du cercle d'applications photovoltaïques. À l'inverse des cellules solaires à homojonction, la structure hétérojonction de ces cellules permette en outre, d'ouvrir une nouvelle porte sur l'utilisation de nouveaux mélanges des matériaux. C'est pourquoi, comme plateforme, de compréhension de ces cellules, dans ce deuxième chapitre, nous aborderons d'une manière générale les cellules solaires en couches minces et les hétérojonctions. Ensuite, on donne une description des différents éléments constituant d'une cellule solaire PV à hétérojonctions à base d'un absorbeur de type  $p$ .

### II. 2. Les cellules solaires en couches minces

L'inconvénient major qui entrave encore l'exploitation de l'énergie solaire photovoltaïque est le coût des panneaux solaires. C'est pourquoi, les laboratoires de recherches à travers le monde ont comme but d'augmenter le rendement de conversion de la cellule tout en diminuant son coût. Ce coût peut être diminué par la moindre utilisation de la quantité du matériau absorbeur de la cellule en rendant les cellules plus fines.

Afin que l'essentiel du rayonnement solaire soient absorbés au sein d'un absorbeur en couche mince, il faut que son épaisseur soit plus grande que la longueur d'absorption (ou la profondeur de pénétration  $1/\alpha$  du photon), ce qui oblige l'utilisation d'un matériau de fort coefficient d'absorption, donc de gap direct, ça d'une part. D'autre part, pour que les porteurs photogénérés soient collectés, il faut que la longueur de diffusion  $L_{n,p}$  soit plus grande que l'épaisseur de l'absorbeur.

Toutes ces conditions sont satisfaites par les matériaux semiconducteurs absorbeurs utilisés dans les cellules PVs en couches minces dites de seconde génération, tels que les polycristallines CdTe, CIGS et CZTS. Une épaisseur typique d'une cellule en couches minces polycristallines est de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ , 100 fois inférieure que l'épaisseur typique d'une cellule en c-Si

L'amincissement ne permet pas seulement d'économiser la matière, mais aussi le temps de production et l'énergie nécessaire pour produire la cellule solaire. Ce qui conduit à la réduction du coût des modules solaires et d'augmenter considérablement le volume de leur production.

L'utilisation de substrats étrangers souples, moins chers et légers (verre, métal, plastique, céramique) est l'un des atouts essentiels des cellules en couches minces. Ce qui permet de transporter des grandes surfaces roulés des modules photovoltaïques. En outre, le coût de fabrication de ce type des cellules est réduit si on utilise des procédés de fabrication de type roll-to-roll. La figure II-1 illustre ces applications [1].

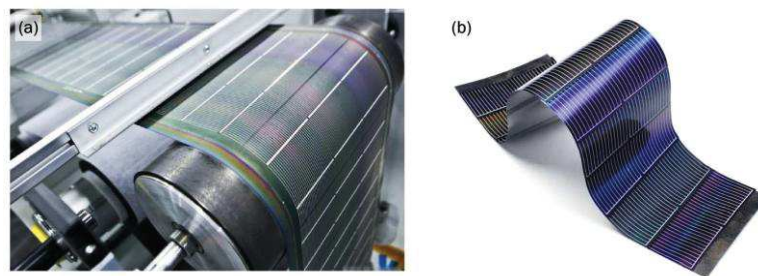


Fig. II-1 : a) Fabrication de cellules en couches minces par procédé roll-to-roll.  
b) Cellule flexible à base de CIGS (Global Solar).

A l'inverse du silicium cristallin, les couches minces ont l'avantage d'être interconnecter monolithiquement. Ce qui permet de déposer toutes les cellules du module en même temps et d'interconnecter monolithiquement les modules sur le même substrat. En outre, selon leurs applications, on peut fabriquer des modules de petites dimensions ayant un rapport tension/courant variable. La figure II-2 schématise un exemple de structure en interconnexions monolithiques [1].

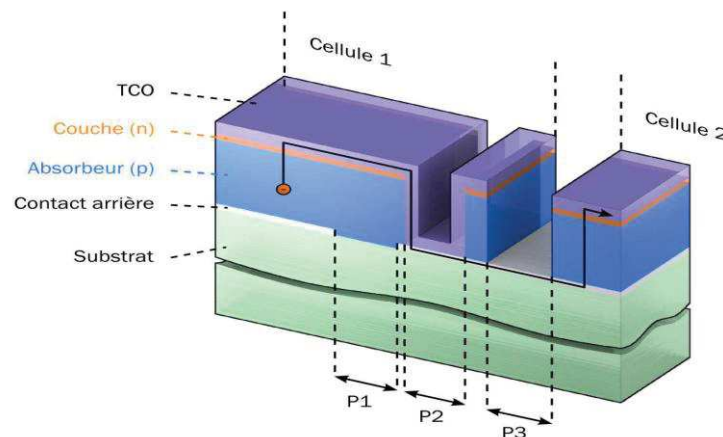


Fig. II-2 : Schéma d'une interconnexion monolithique entre cellules en couches minces.

### II. 3. Hétérojonction

La génération de porteurs de charge diminue de façon exponentielle avec la profondeur de pénétration (Voir Chapitre III. 4. 2, équation III. 7) et, par conséquent, en supposant que le rayonnement solaire incident entre du côté de la couche de type n de la cellule PV, la majeure partie de la production se produira dans la zone neutre de cette couche et non pas dans la zone de charge d'espace où une bonne collection sera assurée.

Il existe deux approches efficaces pour améliorer cette situation :

- (1) Rendre le matériau de type n le plus mince possible, une approche souvent pris dans les cellules solaires à homojonction à base de Si,
- (2) Ou en utilisant un matériau de type n avec une grande largeur de bande interdite. Celui-ci déplace le profil de génération directement dans la jonction, puisque la plus grande largeur de la bande interdite empêche l'absorption dans la couche de type n, et une telle configuration peut former une cellule solaire très efficace. C'est le concept de cellules solaires à hétérojonction.

Une hétérojonction (voir Fig. II-3) est une jonction entre deux matériaux semiconducteurs ayant des énergies de bande interdite différentes. Un semiconducteur de petite largeur de bande interdite connu sous le nom "Absorbeur", dans lequel l'absorption optique aura lieu et un semiconducteur de grande largeur de bande interdite, dite «Fenêtre», qui est hautement transparente au rayonnement solaire et qui remplace la zone fortement dopée constituant l'émetteur dans une homojonction [2].

Il y a donc un aspect jonction p-n comme dans la filière classique à homojonctions. Les notions des jonctions p-n sont indispensables à connaître (zones de charge d'espace, tension de diffusion, distribution des porteurs, polarisation de la jonction).

Mais l'aspect hétérojonction (due à la différence de gaps des deux semiconducteurs) confère des propriétés intéressantes à ces cellules. Une hétérojonction est définie par le gap de chaque semiconducteur et les discontinuités de bande. Les discontinuités de bande sont inséparables des hétérojonctions et sont la conséquence de la différence des gaps. Le dopage des semiconducteurs modifie les potentiels de diffusion mais quasiment pas les discontinuités de bande. Les discontinuités de bande se répartissent entre la discontinuité de bande de conduction  $\Delta E_C$  et la discontinuité de bande de valence  $\Delta E_V$ .

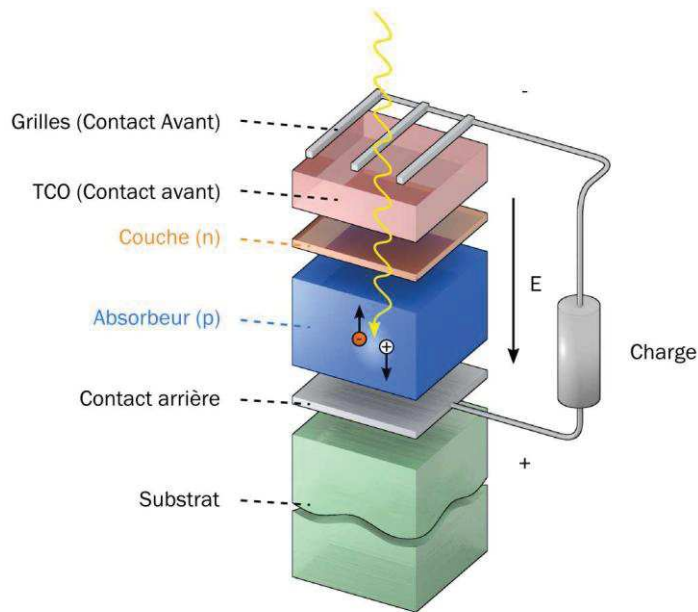


Fig. II-3 : Structure de base d'une cellule solaire PV à hétérojonction avec un absorbeur de type p, reliée à une charge [1]

Dans l'hétérojonction, la perte de recombinaison de surface avant est éliminée. Cependant, la recombinaison à l'interface ne peut être ignorée [2].

La notation A/B signifie que le semiconducteur A est sur le semiconducteur B. Les signes des discontinuités sont définis conventionnellement. La valeur de la discontinuité de bande de conduction  $\Delta E_c$  est positive si le minimum de la bande de conduction dans A est plus haut que dans B. Réciproquement, la valeur de la discontinuité de bande de valence  $\Delta E_v$  est positive si le maximum de la bande de valence dans A est plus bas que dans B.

En plus d'avoir des gaps différents, les affinités électroniques de ces semiconducteurs sont également différentes et doivent être considérées dans les applications du dispositif. Cela conduit à différentes combinaisons d'alignement de  $E_c$  et  $E_v$  à l'interface.

#### II. 4. Différents types d'hétérojonction

Selon leur alignement de bande, les hétérojonctions peuvent être classées en trois groupes, comme le montre la Fig. II-4 :

On dit qu'une hétérojonction est de type I ou hétérojonction à gaps chevauchants (straddling heterojunction), si le minimum de la bande de conduction de l'un des matériaux est plus haut que celui de l'autre et le maximum de la bande de valence de ce matériau est plus bas que celui de l'autre. Naturellement, ce matériau doit avoir la bande interdite la

plus grande. Autrement dit, si les deux discontinuités de bande sont positives cela signifie que la bande interdite de ce matériau enserre la bande interdite de l'autre [3].

Si les deux discontinuités de bande ont des signes différents et si la bande interdite de l'un des semiconducteurs n'est contenue que partiellement dans l'autre bande interdite (du côté de la bande de conduction ou de la bande de valence), il s'agit d'une hétérojonction de type II ou hétérojonction à gaps décalée (staggered heterojunction). Donc les électrons qui sont collectés au plus bas  $E_C$  et les trous qui sont collectés au plus haut  $E_V$  sont confinés dans des espaces différents [3].

Enfin, si en plus des signes contraires des deux discontinuités de bande, aucune des bandes interdites ne contient l'autre, l'hétérojonction est dite de type III ou hétérojonction à gaps brisés (broken-gap heterojunction). Cela signifie que la bande de conduction de l'un est en-dessous de la bande de valence de l'autre. Ce cas est un cas particulier de type II mais, il est le moins courant [3].

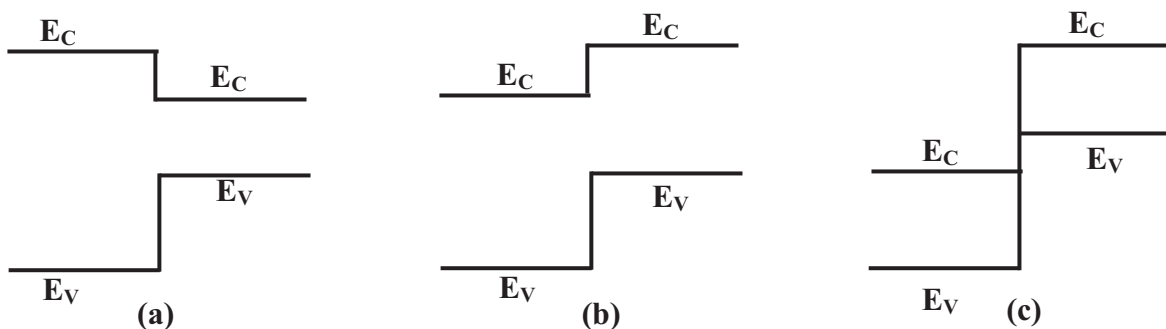


Fig. II-4 : Classification des hétérojonctions (a) Type-I ou hétérojonction à gap chevauchants (straddling heterojunction) (b) Type-II ou hétérojonction à gaps décalée (staggered heterojunction) (c) type-III ou hétérojonction à gaps brisés (broken-gap heterojunction)

Enfin, selon que le dopage soit du même type ou non, on parle d'hétérojonctions isotopes ou hétérotypes.

Deux types de configurations appelées "superstrat" et "substrat" sont possibles pour la technologie des cellules solaires en couches minces (Fig. II-5).

Dans le cas de la première configuration "superstrat" (a) à gauche, la lumière entre du côté du substrat avant d'être absorbé par la cellule solaire. Le choix du substrat est

imposée par la technologie: il doit être transparent (verre par exemple) afin de permettre à la lumière d'être absorbé dans la jonction des cellules solaires.

L'avantage d'utiliser la deuxième configuration "substrat" (b) à droite est que tout type de substrat, transparent ou opaque, peut être utilisé puisque la lumière passe à travers la cellule avant d'atteindre le substrat. Liées à cela, est le fait que le choix d'un substrat, permet en utilisant des substrats souples (par exemple des polymères, en acier inoxydable) pour la fabrication de rôle à rôle.

Le choix d'une configuration par rapport à l'autre dépend du type de la technologie utilisée pour réaliser la cellule solaire.

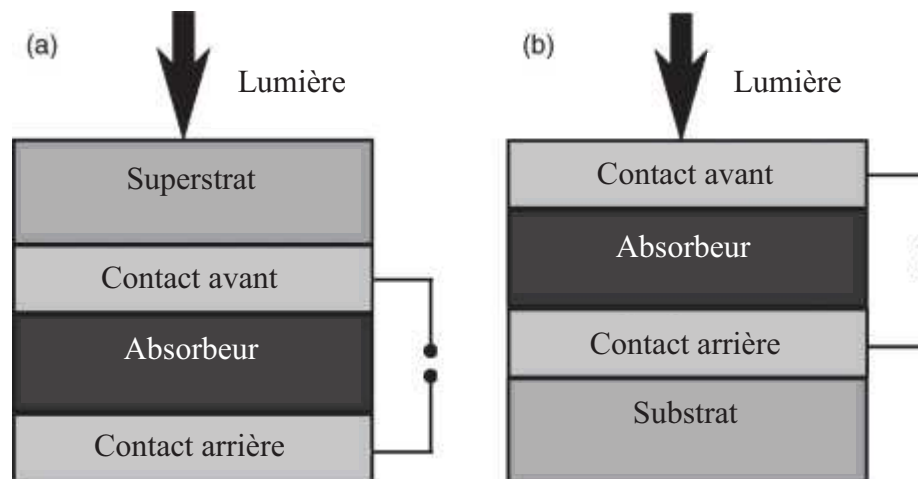


Fig. II-5 : Deux configurations possibles pour les cellules solaires en couches minces: superstrat (côté gauche) et substrat (côté droite)

## II. 5. Intérêt des cellules à hétérojonction

Il y a un fort intérêt des cellules à hétérojonction qui provient des quatre caractéristiques suivantes [4] :

- Les hétérojonctions permettent l'utilisation de semi-conducteurs qui ne peuvent être dopés que d'un seul type P ou N et en plus ayant des propriétés attrayantes comme : la longueur d'absorption, le coût, et l'impact environnemental. Comme le cas du

CdS qui n'existe qu'à l'état  $n$ . Grâce à son gap élevé (2.4eV), il joue un rôle de fenêtre ;

- Les hétérojonctions permettent l'exploitation des forces effectives ;
- Les hétérojonctions peuvent être utilisées pour former des structures qui protègent les porteurs contre la recombinaison en surface avant et arrière ;
- La différence entre les affinités des HJ à l'interface peut être utilisée pour dissocier les excitons en électrons et trous libres. En outre, les hétérojonctions peuvent également permettre des tensions en circuit ouvert qui peuvent être plus grandes que le potentiel de diffusion électrostatique.

## II. 6. Diagramme de bande d'une hétérojonction

Le diagramme de bandes finale d'une hétérojonction (Fig. II-6) dépend de plusieurs paramètres des deux matériaux en contact : la valeur des largeurs des bandes interdites  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ , des affinités électroniques  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , et des niveaux de dopage  $\delta_1$  et  $\delta_2$ .

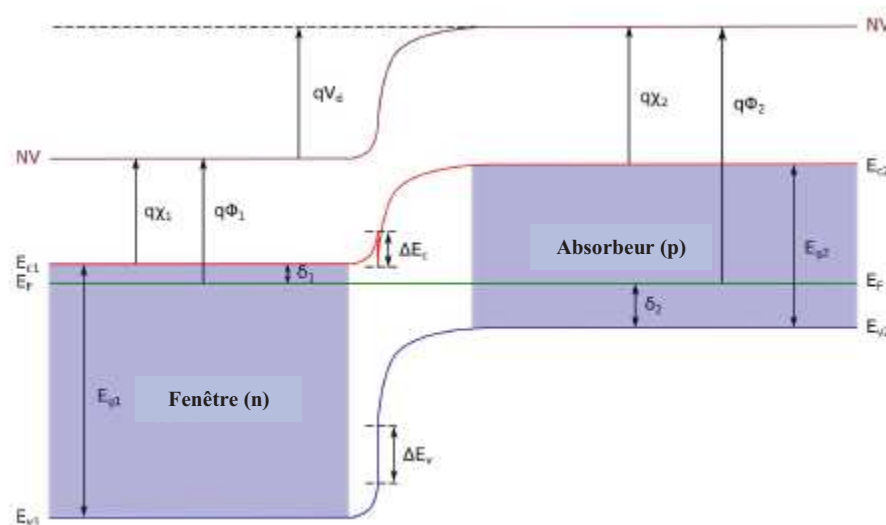


Fig. II-6 : Diagramme de bande à l'équilibre pour une hétérojonction : Fenêtre (n) / Absorbeur (p)

Contrairement aux homojonctions, les propriétés de transport des porteurs sont généralement dominées par des phénomènes de piégeage au niveau de l'interface entre la région  $n$  et la région  $p$ . Le transport dans la zone de déplétion est liée aux niveaux d'énergie présents à l'interface (combinaison des recombinaisons et du courant tunnel) [5].



## II. 7. Modèle d'une hétérojonction

Plusieurs modèles traitent de l'hétérojonction [5] :

- Le modèle d'Anderson, sans états d'interface.
- Des modèles introduisant des états d'interface chargés et des dipôles influant sur le profil des bandes engendrant des recombinaisons.
- Des modèles prenant en compte l'influence des états d'interface ainsi que le transport par effet tunnel.

### ❖ Modèle d'Anderson (Anderson's rule: vacuum level)

Le modèle d'Anderson (1962) [6] sert de point de départ aux autres modèles d'hétérojonctions. Le principe du modèle repose sur la prise en compte des propriétés électroniques des matériaux utilisés : permittivité électrique  $\epsilon$ , affinité électronique  $\chi$  et largeur de la bande interdite  $E_g$ . Les différences entre les valeurs de  $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$  et les affinités électroniques  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  engendrent une discontinuité au niveau du raccordement des bandes de conduction et de valence  $\Delta E_C$  et  $\Delta E_V$  (spikes). Le modèle d'Anderson ne prend pas en considération les états d'interface et s'appuie sur l'hypothèse que le transport du courant se fait par injection dans les régions quasi-neutres ou bien par recombinaison/génération dans la zone de charge d'espace (ZCE) [5].

En faisant l'hypothèse que les quasi-niveaux de Fermi ne varient pas à travers la zone de déplétion comme pour une homojonction, on obtient les relations suivantes [5] :

$$\Delta E_c = q(\chi_2 - \chi_1) \quad (\text{II. 1})$$

$$\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2} = \Delta E_c + \Delta E_v \quad (\text{II. 2})$$

$$\delta_1 = q(\Phi_1 - \chi_1) = E_{c1} - E_F = kT \ln(N_{c1}/N_{d1}) \quad (\text{II. 3})$$

$$\delta_2 = q(\chi_2 - \Phi_2) + E_{g2} = E_F - E_{v2} = kT \ln(N_{v2}/N_{a2}) \quad (\text{II. 4})$$

$$qV_d = q(V_{d1} + V_{d2}) = q(\Phi_2 - \Phi_1) = E_{g2} + \Delta E_c - \delta_1 - \delta_2 = E_{g1} - \Delta E_v - \delta_1 - \delta_2 \quad (\text{II. 5})$$

Avec :  $V_{d1}$ ,  $V_{d2}$  Tensions de diffusion de région.

## II. 8. Choix des paires d'hétérojonction dans les cellules solaires en couches minces

Les critères importants dans le choix des matériaux pour former une hétérojonction sont [5] :

- L'absence de pics « spikes » aux raccordements des bandes de conduction ou de valence, pouvant influencer le transport de charge. Pour un absorbeur de type P, cette condition est vérifiée si  $\Delta E_c < 0$  et  $\Delta E_v > 0$ .
- Des valeurs de  $\Delta E_C$  (ou  $\Delta E_V$  si l'absorbeur est de type N) le plus proche possible de zéro pour obtenir une valeur de la tension de diffusion  $V_d$  la plus grande possible.
- Une valeur de la largeur de bande interdite de l'absorbeur  $E_{g2}$  proche de 1.4 eV à 1.6 eV pour absorber le plus large domaine spectrale possible.
- Une valeur de la largeur de bande interdite de la fenêtre  $E_{g1}$  la plus grande possible pour étendre la bande passante vers les courtes longueurs d'onde, en considérant un matériau de faible résistivité pour ne pas limiter la résistance série totale. L'objectif étant de rendre ce matériau le plus passif possible.
- Un paramètre de maille le plus proche possible entre les deux matériaux (Lattice mismatch) pour réduire les effets de tensions et stress à l'interface.
- Un paramètre de maille le moins sensible aux variations de température.
- Les méthodes de dépôt appropriées pour la formation d'une couche mince avec une reproductibilité et contrôle sont très essentiels [2].
- Les matériaux doivent être abondants, non toxiques, sans dégradation de l'environnement. Par exemple, les composés semi-conducteurs à base de Sn, Fe, Al, Si, etc., se prêtent pour les cellules solaires en couches minces. Si des composés toxiques sont utilisés, des soins appropriés doivent être pris en compte comme dans le cas de  $H_2Se$ ,  $H_2S$  gazeux, l'hydrazine, etc [2].

## II. 9. Les constituants de base d'une cellule photovoltaïque chalcopyrite

Les cellules solaires en couche mince de structure chalcopyrite sont des dispositifs à hétérojonctions constitués d'un empilement de plusieurs couches ayant des propriétés fonctionnelles différentes, déposées sur un substrat rigide ou flexible.

La figure II-7 présente la structure standard de telles cellules.

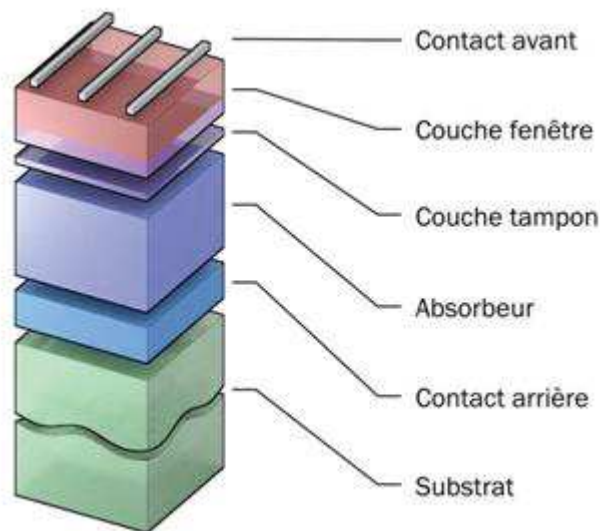


Fig. II-7 : Structure standard d'une cellule solaire en couches minces à hétérojonction de structure chalcopyrite [1]

Contrairement aux autres cellules en couches minces, qui sont couramment fabriquées sous la configuration superstrat (le rayonnement solaire pénètre à travers le substrat en verre), les cellules solaires chalcopyrites sont généralement réalisées sous la configuration substrat (le rayonnement solaire entre par le haut). Cela est dû au fait que le molybdène a été trouvé être un contact très stable dans cette configuration et du fait que les températures élevées utilisées lors du dépôt de l'absorbeur ( $> 500\text{ °C}$ ) conduisent à une diffusion et mélange indésirable si les couches fenêtre et tampon sont déposées avant l'absorbeur [7].

### II. 9. 1. Substrat

La préparation de cellules solaires chalcopyrites commence par le dépôt du Molybdène (Mo) sur un substrat en verre ou flexible [8]. Les propriétés du film Mo et le choix du substrat sont de première importance pour la qualité du dispositif final. Le matériau de substrat pour les cellules solaires chalcopyrites doit satisfaire plusieurs exigences :

- Résistance à des températures allant jusqu'à  $550\text{ °C}$ ;
- Aucune réaction avec Mo et la couche absorbeur [9];
- Barrière à l'humidité et à la stabilité substantielle sur les environnements agressifs;

- Surface lisse;
- Résistance mécanique;
- Coefficient de dilatation thermique similaire au Mo et absorbeur ( $8-11 \times 10^{-6}/K$ ) [10].

### a). Substrat en verre

Actuellement, le verre est le matériau de substrat le plus couramment utilisé dans les cellules solaires et les modules en couches minces à base de matériaux chalcopyrite. Ceci est dû au fait qu'il est disponible en grandes quantités à faible coût, possède un favorable coefficient de dilatation thermique, et contient une grande quantité d'oxyde [11].

Il a été trouvé que le sodium peut améliorer d'une manière significative le rendement des cellules solaires en augmentant la concentration des trous [12,13]. Si des procédés de dépôt appropriés sont utilisés, le sodium se diffuse à travers le contact arrière dans la couche absorbeur chalcopyrite en des quantités suffisantes pour obtenir de bonnes performances électroniques. Typiquement, des épaisseurs de verre compris entre 1 et 3 mm sont utilisées [7].

Deux types de verre sont principalement utilisés:

**1) Verre sodocalcique (Soda-Lime Glass, SLG) :** Ceci a un coefficient de dilatation thermique de  $9 \times 10^{-6} / K$  [14], qui fournit une bonne concordance pour les films CIGS et Mo. Il contient 73% de silicate, 14% de  $Na_2O$  et de 9% de  $CaO$  (en masse), ainsi que d'autres éléments de petites quantités (<1%). Celles-ci fournissent des sources d'impuretés de métaux alcalins tels que Na, qui diffuse dans les films de Mo et CIGS durant le processus. De nombreux fabricants ont choisi de déposer une couche barrière de blocage entre le verre et le molybdène tel que  $SiO_2$  ou  $Al_2O_3$ , qui peut être considéré comme une source contrôlée de Na [15].

L'inconvénient de verre sodocalcique est qu'il contient diverses impuretés et qu'il peut être seulement chauffée jusqu'à environ 550 °C, température au-dessus duquel il se ramollit et commence à se déformer. Par conséquent, des efforts ont été prises pour développer un verre stable à haute température qui peut être chauffé à des températures supérieures à 600 °C et qui a un coefficient de dilatation thermique convenable [15].

En effet, les premières expériences avec ce verre à haute température ont montré des résultats prometteurs indiquant une amélioration du rendement des dispositifs pour les cellules solaires chalcopyrites [16, 17].

**2) Verre borosilicate :** Il contient 70% de silicate, 10% de  $B_2O_3$ , 8% de  $Na_2O$ , 8% de  $K_2O$  et 1% de  $CaO$  [15]. Il a l'avantage de contenir moins de sodium, ce qui permet de contrôler la quantité de sodium dans l'absorbeur CIGS. Cependant, il est plus coûteux que le verre sodocalcique et son coefficient de dilatation thermique est très différent de celui de CIGS ( $4,6 \times 10^{-6} / K$ ) [15].

### **b) Substrat flexible**

Le substrat de verre a l'inconvénient d'être lourd et assez cher. Il y a un intérêt dans le développement des cellules solaires chalcopyrites sur substrats souples de faible masse pour les nouvelles applications telles que l'espace, la construction à intégration PV, etc. De plus, les substrats flexibles sont adaptés aux procédés roll-to-roll [18], ce qui pourrait réduire le coût de production. Ces substrats peuvent être en des feuilles métalliques ou en plastique.

### **1) Substrat Métallique**

Les films métalliques ont l'avantage de posséder une résistance thermique aux températures de synthèse des films chalcopyrites entre 400 et 500 °C [15]. Ils ont l'inconvénient de nécessiter une couche barrière pour empêcher la diffusion d'atomes de métal dans l'absorbeur [19]. Les considérations majeures pour la sélection des substrats métalliques appropriés sont le coefficient de dilatation thermique, la rugosité de surface, le taux d'impuretés, et le coût. Un certain nombre de substrats métalliques ont été utilisés dans la fabrication de cellules solaires chalcopyrites tel que l'acier inoxydable [18], l'acier industrielle [20], le titane [19], l'aluminium [19] et les alliages de nickel (Kovar) [19] en tant que substrats. Ils sont ensuite recouverts de  $SiO_2$ , agissant en tant que couche barrière, et le molybdène. D'autres types de couche barrière peuvent être utilisés, tels que  $Al_2O_3$  et Cr, mais l'inconvénient est qu'ils peuvent également se diffuser dans l'absorbeur [21].

Des rendements près de 18% pour l'acier inoxydable [22] et le titane [22] et de 13% pour l'acier industriel [20] ont été obtenus. ZSW [23], Flisom, SoloPower, et d'autres ont déjà réalisé des modules complets sur des substrats métalliques flexibles.

## 2) Substrat en plastique (Polymère)

Les substrats en plastique (polyimide, UPILEX, Kapton) ne peuvent pas résister à des températures supérieures à 500 °C, mais ils ont l'avantage de permettre un processus comportant moins d'étapes (pas de couche barrière) et ont des surfaces bien définies [21]. Des rendements jusqu'à 20,4% [24] ont été obtenus sur des substrats de polyimide. Le dépôt de Mo sur ce type de substrat a tendance de la courber, mais ce problème peut être contourné en déposant une couche de matériau (isolant, Titane ou Molybdène) à l'arrière [25]. Dans ces cellules solaires, Na est ajoutée soit par évaporation d'une couche de NaF avant le dépôt de l'absorbeur [26] ou par la poste de dépôt et de recuit d'une couche de NaF sur la couche absorbeur [27].

### II. 9. 2. Contact arrière

Le matériau le plus couramment utilisé comme un contact arrière dans les cellules solaires chalcopyrites est le molybdène Mo [6]. Ceci est dû à sa faible résistivité et à sa stabilité à des températures élevées pendant le processus de croissance absorbeur. Une couche de molybdène d'épaisseur de 0,5µm à 1µm [15, 28] est généralement déposée sur le matériau de substrat par pulvérisation cathodique ou par magnétron.

L'utilisation intensive du Mo comme contact arrière, par rapport à d'autres alternatives est due à la formation in situ d'une couche MoSe<sub>2</sub> à l'interface Absorbeur / Mo qui favorise le contact ohmique [15]. Puisque le Mo est relativement un mauvais réflecteur pour les rayonnements de grande longueur d'onde et que le Mo est un métal relativement rare, le remplacement de Mo par un contact arrière alternatif serait hautement désirable [7].

Plusieurs contacts arrières métalliques à un absorbeur de type p alternative ont été examinés par Matson et al. [29] (Au, Ni, Al, Ag) concluant que seulement Au et Ni assurent un contact ohmique. Orgassa et al. [30] ont fabriqué des cellules solaires chalcopyrites avec différents matériaux de contact arrière (W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn) et ils ont constaté que les contacts W et Mo donnent la meilleure passivation de l'interface

Absorbeur / contact arrière. Dans le cas où un contact arrière transparente est nécessaire, comme les cellules solaires de structure superstrat ou bifaciales, les oxydes conducteurs transparents tels que ZnO: Al (AZO) ou ITO ont été utilisés à la place du molybdène [31].

### II. 9. 3. Matériaux absorbeurs

Les performances de la cellule solaire en couche mince à hétérojonction dépendent essentiellement du choix du matériau absorbeur optimale. Le matériau doit être un semiconducteur à bande interdite directe ayant un coefficient d'absorption élevé. Elle doit être de préférence un matériau de type p en raison de la grande longueur de diffusion d'électrons ayant une épaisseur allant de  $\sim 1$  à  $3 \mu\text{m}$  [15]. Il existe un certain nombre de matériaux avec une bande interdite au voisinage de  $1,5 \text{ eV}$ . Cependant, d'autres facteurs tels que la technologie et la stabilité sont également importantes. Les méthodes de dépôt sont variées selon le type du matériau absorbeur. Beaucoup d'attention est attirée aux cellules solaires à base de matériaux absorbeurs comme : Si, a-Si, GaAs, CdTe, InP, CuInSe<sub>2</sub>, CIGS, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, CZTSSe, WSe<sub>2</sub>, etc. La recherche de matériaux innovants a conduit à des investigations sur des rendements de plus de 10% [2].

### II. 9. 4. Couche tampon

Le terme couche tampon se réfère uniquement à la couche qui forme le contact avec la couche absorbeur. Toute autre couche qui transmet la lumière de la cellule, est considérée comme faisant partie de la couche fenêtre [32].

Les premières cellules solaires chalcopyrite ont été fabriqués à partir des monocristaux de CuInSe<sub>2</sub> avec une couche émetteur en CdS d'épaisseur de  $\sim 2 \mu\text{m}$  [7].

Puisque la bande interdite de CdS est seulement d'environ  $2,4 \text{ eV}$  et il ne peut pas être très fortement dopé, il n'est pas le matériau hétéro-émetteur optimal [7]. Par conséquent, le CdS a été ensuite remplacé par une couche émetteur de ZnO, mais il a été trouvé que l'inclusion d'une mince couche tampon en CdS d'épaisseur de  $\sim 50$  à  $100 \text{ nm}$  [28] a permis d'améliorer les performances du dispositif [7].

Il y a plusieurs raisons possibles pour lesquelles cette couche tampon peut être bénéfique pour l'opération de hétérojonction. Parce qu'elle ne soit pas fortement dopée, elle sert de couche isolante pour empêcher le shuntage des trous ou d'autres défauts locaux

dans la couche absorbeur [7]. Il peut passiver les défauts macroscopique ou microscopique de la surface de l'absorbeur chalcopyrite [7]. Il peut fournir un alignement de bande approprié entre l'absorbeur et la couche fenêtre et il peut causer une inversion de type à l'hétéro-interface par des donneurs de surface à ou près de l'interface [7].

Au cours des années, de nombreux matériaux de la couche tampon et des techniques de dépôt ont été évaluées avec des résultats variables. Les meilleures cellules solaires sont obtenues avec des couches tampons obtenus à partir de dépôt de bain chimique (DBC) (*Chemical Bath Deposition, CBD*) de CdS [7].

Puisque la DBC est un procédé chimique humide, il n'est pas directement compatible avec le traitement sous vide, et parce que le Cd est toxique, il y a eu des recherches importantes dans les couches tampons alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O, In<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>, etc.) et les techniques de dépôt de remplacement [33, 34]. En outre, la largeur de bande de 2,4 eV de CdS conduit à des pertes d'absorption non négligeables malgré le fait que des épaisseurs inférieures à 60 nm sont utilisées pour cette couche [35].

Jusqu'à présent, Les couches tampons alternatives à base de ZnS ont donné les meilleurs rendements du dispositif (Après DBC de CdS) et sont actuellement utilisés dans la production des modules à grande échelle.

### II. 9. 5. Couche fenêtre

Le terme couche fenêtre fait référence à toutes les couches transparentes qui transmettent la lumière à la couche tampon et à la couche absorbeur de la cellule. Cette couche doit avoir les caractéristiques suivantes [32] :

- ❖ Une large bande interdite gap (haute transparence), dopée avec des dopants appropriés pour obtenir une faible résistivité, donc, une conductivité élevée ( $\geq 5 \times 10^2$  Siemens/cm) et des travaux de sorties nécessaires pour servir des contacts ohmiques [4] ;
- ❖ Une haute résistance afin de limiter la formation de court-circuit dans les zones présentant un recouvrement imparfait de l'absorbeur par la couche tampon [36] ;
- ❖ Une barrière de diffusion contre les éléments chimiques [32].



Cette dernière caractéristique se réfère principalement à la configuration superstrat. L'élément chimique peut être un élément dopant de la couche fenêtre elle-même. Les trois caractéristiques ensembles nécessitent une fenêtre de structure à deux couches : la première couche de haute résistance d'épaisseur de 50 à 90 nm [15, 28] comme l'oxyde de zinc intrinsèque ZnO(i) et la deuxième couche de faible résistance d'épaisseur de 0.5 à 1  $\mu\text{m}$  [28].

Dans cette dernière couche, il y a un compromis entre la conductivité et la transmission de la lumière provenant du dopage [4]. Il y a aussi un compromis entre la résistance et la transmission avec l'épaisseur du film [4]. Les matériaux oxyde transparent conducteur (Transparent Conducting Oxide, TCO) peuvent répondre à ces exigences de compromis.

Les TCOs comprennent : l'oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO:Al ou AZO) et l'oxyde d'indium et d'étain  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Sn (Indium Tin Oxide, ITO), l'oxyde de gallium et d'indium, l'oxyde d'indium et d'étain de gallium, et l'oxyde d'indium et d'étain de zinc. Parmi ceux-ci, l'ITO, et AZO déposés par pulvérisation cathodique sont les plus répandus dans l'utilisation actuelle [4].

## II. 9. 6. Contact avant

Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille de Ni-Al déposée sur la couche fenêtre et qui a le rôle de réduire les pertes ohmiques (meilleure collecte de charges générées par le dispositif). Le Ni de  $\sim 50$  nm sert de couche d'accroche et permet d'éviter l'oxydation de l'Al ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) liée à la présence sous-jacente du TCO [15, 28]. Les grilles sont déposées en général par évaporation en utilisant un masque de dépôt. Afin de réduire la perte par réflexion, une couche antireflet en  $\text{MgF}_2$  de  $\sim 50$  nm d'épaisseur est souvent déposée en dessus de la cellule pour capter la lumière incidente de façon plus efficace [15, 28].

Enfin, l'encapsulation est effectuée pour la protection mécanique et à la corrosion [15].

## II. 10. Conclusion

Après cet aperçu sur les cellules solaires en couches minces à hétérojonctions, nous signalons que le modèle d'hétérojonctions adopté dans notre modèle de simulation qui sera présenté dans le chapitre prochaine (Chapitre III) suit le modèle d'Anderson.

## II. 11. Références du chapitre II

- [1] Charles Roger ; Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques ; Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2013).
- [2] Subba Ramaiah Kodigala ; Thin Films and Nanostructures Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells ; Chapter. 1, Academic Press Elsevier, Volume **35**, (2010).
- [3] S. M. Sze ; Physics of Semiconductor Devices ; Third<sup>ed</sup>, Chapter. 1, John Wiley & Sons Inc, (2007).
- [4] Steafan J. Fonash ; Solar Cell Device Physics ; second<sup>ed</sup>, Chapter. 5, Elsevier, USA, (2010).
- [5] Alan L ; Fahrenbruch and Richard H. Bube, Fundamentals of Solar Cells Photovoltaic Solar Energy Conversion ; Chapitre. 5, Academic Press New York, (1983).
- [6] R. L. Anderson ; Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions ; Solid State Electronics, **5** (1962) 341–351
- [7] T. Unold and CA Kaufmann ; Chalcopyrite Thin-Film Materials and Solar Cells, in comprehensive renewable energy ; Elsevier, Volume **1** (2012) 399 - 422.
- [8] J. H. Yoon, K. H. Yoon, W. M. Kim, J. K. Park, Y. J. Baik, T. Y. Seong, and J. Jeong ; High-temperature stability of molybdenum (Mo) back contacts for CIGS solar cells: a route towards more robust back contacts ; Journal of Physics D: Applied Physics, **44** (2011) 425302.
- [9] F. Kessler and D. Rudmann ; Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules ; Solar Energy, **77** no. 6 (2004) 685–695.
- [10] D. Brémaud and A. N. Tiwari ; Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells and Technologies ; in Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milano, (2007).
- [11] Seward TP and Vascott T ; High Temperature Glass Melt Property Database for Process Modeling ; Westerville, OH: The American Ceramic Society, eds. (2005).
- [12] Caballero R, Kaufmann CA, Eisenbarth T, et al ; The effect of NaF precursors on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates ; Physica Status Solidi a – Applications and Materials Science, **206 (5)** (2009) 1049–1053.
- [13] Rau U and Schock HW ; Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges ; Applied Physics A – Materials Science & Processing, **69 (2)** (1999) 131–147.

- [14] D. Boyd and D. Thompson ; Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology ; 3rd edn, 11. Wiley & Sons, (1980).
- [15] Gavin J. Conibeer, Arthur Willoughby ; Solar Cell Materials : Developing Technologies ; John Wiley & Sons, United Kingdom, (2014).
- [16] Haarstrich J, Metzner H, Oertel M, et al ; Increased homogeneity and open-circuit voltage of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to higher deposition temperature ; Solar Energy Materials and Solar Cells, **95(3)** (2011) 1028–1030.
- [17] Contreras M, Mansfield LM, Egaas B, et al ; presented at the 37th IEEE PVSEC, Seattle, USA, (2011).
- [18] Kessler F and Rudmann D ; Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules ; Solar Energy, **77(6)** (2004) 685–695.
- [19] M. Martínez, C. Guillén, A. Morales, and J. Herrero ; Arrangement of flexible foil substrates for CuInSe<sub>2</sub>-based solar cells ; Surface and Coatings Technology, **148, no. 1** (2001) 61–64.
- [20] Wuerz R, Eicke A, Frankenfeld M, et al ; CIGS thin-film solar cells on steel substrates ; Thin Solid Films, **517(7)** (2009) 2415–2418.
- [21] F. Kessler, D. Herrmann, and M. Powalla ; Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells ; Thin Solid Films, **480–481** (2005) 491–498.
- [22] J. R. Tuttle, A. Szalaj, and J. Keane ; A 15.2% AMO/1433 W/kg thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell for space applications ; in Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, (2000) 1042–1045.
- [23] M. Powalla, D. Hariskos, E. Lotter, M. Oertel, J. Springer, D. Stellbogen, B. Dimmler, and R. Schaffler ; Large-area CIGS modules: processes and properties ; Thin Solid Films, **431–432** (2003) 523–533.
- [24] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari ; Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films ; Nature Material, **10, no. 11** (2011) 857–861.
- [25] T. Wada, N. Kohara, T. Negami, and M. Nishitani ; Chemical and Structural Characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo Interface in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells ; Japanese Journal of Applied Physics, **35, no. 10A** (1996) L1253.
- [26] M. Powalla and B. Dimmler ; Scaling up issues of CIGS solar cells ; Thin Solid Films, **361** (2000) 540–546.

- [27] D. Rudmann, A. F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A. N. Tiwari, and G. Bilger ; Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to post-deposition Na incorporation ; *Applied Physics Letters*, **84**, no. 7 (2004) 1129–1131.
- [28] M. Parans Paranthaman, Winnie Wong-Ng, Raghu N. Bhattacharya ; *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells* ; Springer International Publishing Switzerland, (2016).
- [29] R. J. Matson, O. Jamjoum, A. D. Buonaquisti, P. E. Russell, L. L. Kazmerski, P. Sheldon, and R. K. Ahrenkiel ; Metal contacts to CuInSe<sub>2</sub> ; *Solar Cells*, **11**, no. 3 (1984) 301–305.
- [30] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner ; Alternative back contact materials for thin film Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cells ; *Thin Solid Films*, **431** (2003) 387–391.
- [31] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise ; Novel device structure for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts ; *Solar Energy*, **77** no. 6 (2004) 739–747.
- [32] Roland Scheer, Hans-Werner Schock ; *Chalcogenide Photovoltaics : Physics, Technologies, and Thin Film Devices* ; WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany (2011).
- [33] Siebentritt S ; Alternative buffers for chalcopyrite solar cells ; *Solar Energy*, **77**(6) (2004) 767–775.
- [34] Naghavi N, Abou-Ras D, Allsop N, et al ; Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics: Present status and current developments ; *Progress in Photovoltaics*, **18**(6) (2010) 411–433.
- [35] Orgassa K, Rau U, Nguyen Q, et al ; Role of the CdS buffer layer as an active optical element in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells ; *Progress in Photovoltaics*, **10**(7) (2002)457–463.
- [36] U. Rau, P. O. Grabitz, and J. H. Werner ; Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells ; *Applied Physics Letters*, **85**(24) (2004) 6010.

# **Chapitre III**

*Modèle de simulation d'une cellule  
solaire PV en couches minces à  
hétérojonction*

## Chapitre III : Modèle de simulation d'une cellule solaire PV en couches minces à hétérojonction

### III. 1. Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous commençons par un rappel sur quelques définitions comme : la modélisation, la simulation et l'optimisation. Ensuite, nous présentons les équations de base de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques à semiconducteurs. À la fin, nous présentons le modèle de simulation d'une cellule solaire PV à hétérojonctions à base d'un absorbeur de type  $p$ . C'est ce modèle qui sera utilisé dans les chapitres IV et V.

### III. 2. Modélisation, simulation et optimisation

La modélisation et la simulation ont pris une importance considérable ces dernières décennies dans tous les domaines de la science et de la technologie.

#### III. 2. 1. Définition de la modélisation

La modélisation est le processus de production d'un modèle. Un modèle est une construction théorique créé pour représenter un système physique réel et les paramètres qui l'influencent. Un modèle est similaire, mais plus simple que le système qu'il représente.

L'un des objectifs d'un modèle est de permettre à l'analyste de prédire l'effet de changements dans le système. D'une part, un modèle devrait être une approximation proche du système réel et incorpora la plupart de ses principales caractéristiques. D'autre part, il ne doit pas être tellement complexe qu'il est impossible de comprendre et d'expérimenter avec. Un bon modèle est un compromis judicieux entre le réalisme et la simplicité [1].

#### III. 2. 2. Intérêt de la modélisation

Les modèles sont largement utilisés dans les sciences pour simplifier les systèmes, en négligeant les caractéristiques non-essentiels. La distinction entre les paramètres importants et non importants devient la tâche la plus importante pour le modéleur. Un bon modèle, où tous les paramètres importants sont pris en compte et ceux non importants sont omis, est une bonne présentation d'un phénomène réel et conduit à sa meilleure compréhension.

La modélisation est largement utilisée dans l'analyse des cellules solaires monocristallines. À cause de la nature complexe des cellules solaires en couches minces polycristallines, le besoin en des méthodes de modélisation numérique est plus élevé.

Les techniques de modélisation numériques peuvent aider à la compréhension des cellules solaires, et devraient donner aux fabricants des idées supplémentaires sur la façon de varier leurs méthodes de production afin d'améliorer les performances du produit. Un schéma est donné dans la figure III-1. Une fois que la cellule est produite, elle doit être caractérisée pour déterminer les pertes. L'analyse des courbes de caractérisation conduit à l'hypothèse où ces pertes proviennent. Les techniques de modélisation peuvent souvent soutenir l'hypothèse, et fournir une explication physique du mécanisme derrière la perte. La modélisation numérique pourra prédire l'impact quantitatif des variations des propriétés des matériaux sur les performances du dispositif et de proposer des façons de changer le processus de dépôt et d'améliorer les performances.

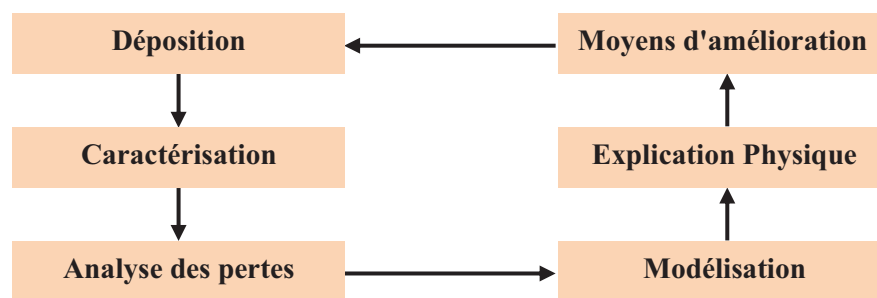


Fig. III-1 : Schéma du rôle de la modélisation dans l'amélioration des cellules solaires

Le plus important problème de la modélisation est la validité du modèle. Les techniques de validation du modèle comprennent la simulation du modèle sous des conditions d'entrée connues et la comparaison de la sortie du modèle avec la sortie du système.

### III. 2. 3. Optimisation

L'optimisation est la théorie des méthodes qui permettent d'améliorer le fonctionnement, le rendement, ou la réponse d'un système en maximisant ou minimisant des fonctions associées [2]. C'est donc un outil essentiel pour la modélisation.

Quelque soit la structure d'une cellule solaire, une optimisation de ses paramètres est nécessaire pour avoir un bon rendement. Habituellement, les paramètres à optimiser sont

l'épaisseur de la cellule, les niveaux et les profils de dopage, la configuration des contacts et le confinement optique. Les valeurs des paramètres optimaux dépendent, bien sûr, de la structure de la cellule solaire, de la qualité du matériau (duré de vie, mobilité), de la qualité des contacts ohmiques, de la vitesse de recombinaison en surface (faces avant et arrière), etc... L'optimisation de la cellule solaire comprend donc l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement afin d'obtenir une structure conduisant au rendement maximum.

### **III. 2. 4. Simulation**

La simulation numérique désigne l'exécution d'un programme informatique sur un ordinateur en vue de simuler un phénomène physique réel et complexe. Les simulations numériques scientifiques reposent sur la mise en œuvre de modèles théoriques. Elles sont donc une adaptation aux moyens numériques de la modélisation mathématique, et servent à étudier le fonctionnement et les propriétés d'un système modélisé ainsi qu'à en prédire son évolution.

Ces simulations informatiques sont rapidement devenues incontournables pour la modélisation des systèmes naturels en physique, chimie et biologie, mais également des systèmes humains en économie et en science sociale. Elles permettent de limiter le risque et d'éviter le coût d'une série d'épreuves réelles. Elles peuvent offrir un aperçu sur le développement d'un système trop complexe pour le simuler avec des simples formules mathématiques.

### **III. 2. 5. Optimisation par simulation**

L'optimisation par simulation peut être définie comme le processus de trouver les meilleures valeurs de variables d'entrée parmi toutes les possibilités. L'objectif de l'optimisation par simulation est de minimiser les ressources dépensées tout en maximisant ou en minimisant les variables de sorties obtenues dans une expérience de simulation.

Lorsqu'une optimisation par simulation est faite en utilisant un modèle mathématique d'un système, ce modèle est appelé modèle de simulation [3].

Afin d'améliorer les performances d'une cellule solaire photovoltaïque, il est nécessaire de l'optimiser soit expérimentalement soit par simulation.



L'optimisation expérimentale a l'avantage d'être réelle mais elle est fastidieuse, ennuyeuse et coutant chère. En plus, nous n'avons pas accès à certain paramètres de la cellule.

Tandis que l'optimisation par simulation, vu qu'elle suit un modèle mathématique du système réel, elle présente les avantages suivants :

- Elle permet d'éviter la fabrication de plusieurs prototypes de cellules avec des paramètres différents ;
- Elle est indépendante de la technologie utilisée (on peut donc faire varier largement les paramètres) ;
- On peut séparer l'influence de chaque zone de la cellule dans le cas de paramètres interdépendants (par exemple: mobilité, longueur de diffusion et durée de vie).

### **III. 3. Logiciels de simulation des cellules solaires photovoltaïques**

Plusieurs logiciels ont été écrits avec un but précis de modélisation des cellules solaires. Ils ont différentes possibilités et limitations, mais les principes de base sont les mêmes.

En principe, tout programme numérique capable de résoudre les équations de base des semiconducteurs peut être employé pour modéliser les piles solaires à couches minces.

Un certain nombre de ces logiciels de simulation ont été développées dans des universités ou des instituts de recherche, et ceux-ci sont généralement disponibles sans frais et sans soutien. Ce groupe de programmes comprend AMPS-1D, SCAPS-1D, SimWindows, PC-1D, ADEPT-F, ASA, ASPIN ou AFORS-HET. Tous ces éléments sont unidimensionnels et peuvent être utilisés pour évaluer directement ou indirectement les performances des cellules solaires [4].

Certains contiennent également d'autres expériences telles que la caractérisation liée à la capacité (SCAPS-1D, ASA, AFORS-HET). AMPS-1D, SCAPS-1D, ASA, et PC-1D ont été comparés dans un article de revue de Burgelman et al. [5].

L'extension en deux ou trois dimensions, ce qui permet de simuler les fluctuations latérales dans les cellules solaires polycristallin en couches minces (par exemple, les limites de grains), est plus difficile à atteindre et reste dans le domaine des logiciels commerciaux, tels que APSYS, ATLAS 2D, DESSIS ou Medici.

### III. 4. Les équations de base de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques à semiconducteurs

#### III. 4. 1. Photoexcitation et absorption

L'excès de porteurs par rapport à l'équilibre est créé à l'aide d'un rayonnement (Fig. III-2). Soit  $\Phi_0(E)$  le flux de photons incidents d'énergie  $E$ . C'est le nombre de photons d'énergie  $E$  qui frappent l'unité de surface du semiconducteur par seconde, il s'exprime en photons/cm<sup>2</sup>s.

Si  $R(E)$  est le coefficient de réflexion du semiconducteur pour le rayonnement d'énergie  $E$ , le flux de photons  $\Phi_t(E)$  transmis à la surface, c'est-à-dire entrant effectivement dans le semiconducteur, s'écrit [6] :

$$\Phi_t(E) = (1-R(E)) \Phi_0(E) \quad (\text{III. 1})$$

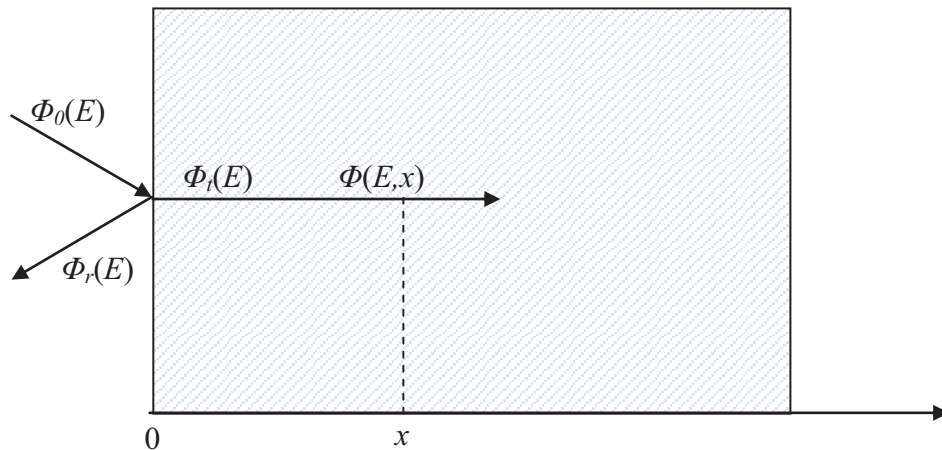


Fig. III-2 : Absorption d'un faisceau lumineux par un solide

Les photons sont absorbés au cours de leur propagation dans le matériau. On définit le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau comme la variation relative de la densité de rayonnement par unité de longueur. Ainsi, si la densité de rayonnement varie de  $d\Phi$  sur une longueur  $dx$ ,  $\alpha$  est donné par [6] :

$$\alpha(E, x) = -\frac{1}{\Phi(E, x)} \frac{d\Phi(E, x)}{dx} \quad (\text{III. 2})$$

$\alpha$  est positif lorsque  $d\Phi$  est négatif, c'est-à-dire lorsqu'il y a absorption du rayonnement. Si  $\alpha$  est constant dans tout le matériau,  $\alpha(E,x)=\alpha(E)$ , l'intégration de l'expression (III-2) donne :

$$\frac{d\phi(E,x)}{\phi(E,x)} = -\alpha(E)dx \Rightarrow \ln(\phi(E,x)) = \ln(\phi_i(E)) - \alpha(E)x \quad (\text{III. 3})$$

Soit :

$$\phi(E,x) = \phi_i(E)e^{-\alpha(E)x} \quad (\text{III. 4})$$

Le flux de photons d'énergie  $E$  à l'abscisse  $x$  à l'intérieur du semiconducteur s'écrit donc en fonction du flux incident :  $\Phi$  décroît exponentiellement suivant la loi de Bouguer-Lambert [6] :

$$\phi(E,x) = (1 - R(E))\phi_0 e^{-\alpha(E)x} \quad (\text{III. 5})$$

Si  $\alpha(E)$  est nul, le rayonnement d'énergie  $E$  traverse le matériau sans atténuation, le matériau est transparent à ce rayonnement. C'est le cas des semiconducteurs intrinsèques pour des rayonnements d'énergie  $E$  tels que  $E < E_g$ . Si par contre  $\alpha(E)$  n'est pas nul, le matériau absorbe le rayonnement d'énergie  $E$ , qui s'atténue alors exponentiellement au cours de sa propagation.

### III. 4. 2. Génération

L'absorption de photons se traduit par la création de paires électron-trou. Chaque photon absorbé crée une paire électron-trou, de sorte qu'en un point d'abscisse  $x$  le nombre de paires créées par seconde est égal au nombre de photons disparus. Le taux de génération de paires électron-trou et donc égal au taux de disparition de photons [6] :

$$G(E,x) = -\frac{d\phi(E,x)}{dx} \quad (\text{III. 6})$$

Soit, compte tenu de (III. 5) :

$$G(E,x) = \alpha(E)(1 - R(E))\phi_0 e^{-\alpha(E)x} \quad (\text{III. 7})$$

Si le rayonnement n'est pas monochromatique, le taux global de génération de paires électron-trou au point d'abscisse  $x$  est obtenu en intégrant l'expression précédente sur tout le spectre, soit :

$$G(x) = \int_E G(E,x)dE \quad (\text{III. 8})$$

Si  $\alpha(E)$  est petit, le rayonnement est peu absorbé, il pénètre alors profondément dans le matériau. Il crée peu de porteurs par unité de volume mais il en crée dans un grand volume. Au contraire si  $\alpha(E)$  est grand le rayonnement est très absorbé, les porteurs sont créés dans un petit volume sous la surface.

Le coefficient de réflexion  $R(E)$  est fonction de la nature du semiconducteur, mais en règle générale varie peu avec l'énergie pour des rayonnements dont l'énergie est voisine du gap du matériau, on peut écrire  $R(E)=R$ . Par contre sa valeur est très sensible à l'angle d'incidence du rayonnement, elle est minimum en incidence normale où elle est donnée par [6] :

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 = \left( \frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1} \right)^2 \quad (\text{III. 9})$$

$n$  est l'indice de réfraction du matériau et  $\varepsilon_r$  sa constante diélectrique relative. Pour tous les semiconducteurs  $n$  varie entre 3 et 4 de sorte que  $R$  varie entre 0,25 et 0,35.

### III. 4. 3. Recombinaison

À toute température différente de 0 K, il existe une certaine quantité d'électrons dans la bande de conduction et un certain nombre de trous dans la bande de valence. Dans ces conditions, un électron libre peut perdre de l'énergie (il cesse alors d'être un électron libre de circuler dans le cristal) et venir occuper une place vacante (occupée par un trou) dans la bande de valence. On parle alors d'un phénomène de recombinaison [7].

#### a) Recombinaison en volume

Dans un semi-conducteur extrinsèque, la constante de temps de disparition des paires électron-trou est la durée de vie des porteurs minoritaires  $\tau$ . C'est cette durée de vie qui gouverne la dynamique de recombinaison. La durée de vie est une caractéristique du semiconducteur, elle indique le temps qu'il faut à une situation de déséquilibre pour retourner à son équilibre de départ.

Le taux de recombinaison  $U_n$  pour les électrons et  $U_p$  pour les trous, dans un matériau semiconducteur dopé correspond au nombre de porteurs minoritaires en excès qui se recombinent par unité de temps et de volume [6].

Pour un semi-conducteur de type N, La probabilité de recombinaison d'un porteur de charge (un trou) supplémentaire est égale à :  $\frac{1}{\tau_p}$  ; où  $\tau_p$  est la durée de vie des trous.

D'où [6] :

$$U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} ; \quad (\text{III. 12})$$

Par contre, dans un semi-conducteur de type P c'est l'inverse qui se produit, la recombinaison est gouvernée par la durée de vie  $\tau_n$  des porteurs minoritaires qui sont les électrons. D'où [6] :

$$U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} ; \quad (\text{III. 13})$$

La distance parcourue par un porteur pendant une durée de vie est appelée longueur de diffusion.

La longueur de diffusion des électrons est [6] :

$$L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n} ; \quad (\text{III. 14})$$

Et la longueur de diffusion des trous est [6] :

$$L_p = \sqrt{D_p \cdot \tau_p} ; \quad (\text{III. 15})$$

Les constantes  $D_n$  et  $D_p$  sont appelées constantes de diffusion des électrons et des trous respectivement calculées à partir de la relation dite d'Einstein :  $D_{n,p} = \frac{KT}{q} \mu_{n,p}$  et  $\mu_{n,p}$  est la mobilité d'électrons indice  $n$  ou trous indice  $p$ .

La recombinaison d'un électron avec un trou, dans le semiconducteur, peut se produire soit directement par la rencontre des deux particules comme la recombinaison radiative et la recombinaison Auger, soit indirectement par l'intermédiaire d'un centre qui joue en quelque sorte le rôle d'agent de liaison comme la recombinaison assistée par centres de recombinaison dans la bande interdite appelée aussi recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH). La figure III-3 illustre ces différents mécanismes au sein d'un semiconducteur [6].

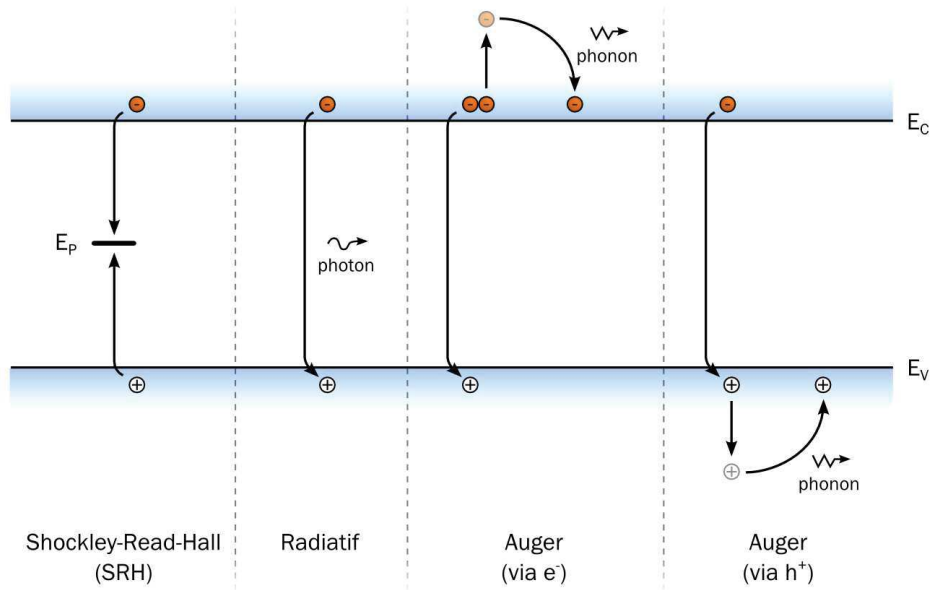


Fig. III-3 : Principaux mécanismes de recombinaison dans un semiconducteur : Shockley-Read-Hall (SRH), radiatives et Auger

### 1) Recombinaison radiative

La recombinaison radiative est le processus inverse de la photogénération. Une recombinaison radiative bande à bande correspond à la transition d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence avec émission d'un photon comme représenté sur la figure III-3. Le taux de recombinaison radiative est proportionnel aux concentrations de porteurs dans leurs bandes respectives [6] :

$$U_{Rad} = Bnp \quad (\text{III. 16})$$

Où :  $B$  est une constante qui dépend du matériau.

Sous éclaircissement, les concentrations d'électrons et de trous s'écrivent respectivement  $n = n_0 + \Delta n$ ,  $p = p_0 + \Delta p$ , avec  $n_0$  et  $p_0$  les concentrations à l'équilibre, et  $\Delta n$  et  $\Delta p$  les excès de porteurs générés par la lumière. Le matériau considéré étant de type p, on a donc  $p_0 = N_a$  et  $n_0 = n_i^2 / N_a \ll \Delta n$ .

D'autre part, en supposant un niveau d'injection tel que  $\Delta p = \Delta n$ , le taux de recombinaison radiative se réécrit :

$$U_{Rad} = B(N_a + \Delta n) \Delta n \quad (\text{III. 17})$$

En substituant ce taux de recombinaison dans l'équation (III. 13), on écrit la durée de vie radiative dans notre cas :

$$\tau_{Rad} = \frac{\Delta n}{B\Delta n(N_a + \Delta n)} \quad (\text{III. 18})$$

$$= \frac{1}{B(N_a + \Delta n)} \quad (\text{III. 19})$$

Selon la concentration de porteurs photogénérés dans le volume (faible injection notée  $fi$  :  $\Delta n \ll N_a$ , haute injection notée  $hi$  :  $\Delta n \gg N_a$ ), l'expression (III. 19) se simplifie :

$$\tau_{Rad,fi} = \frac{1}{BN_a} \quad (\text{III. 20})$$

Et :

$$\tau_{Rad,hi} = \frac{1}{B\Delta n} \quad (\text{III. 21})$$

## 2) Recombinaison Auger

Les recombinaisons Auger sont elles aussi des transferts directs bande à bande d'un porteur. Dans ce cas il peut s'agir d'un électron ou d'un trou. Cependant, au lieu d'être émise sous forme d'un photon, l'énergie est transférée à un autre porteur du même type.

Ce dernier se thermalisera ensuite par émission de phonons (Voir figure III-3). Le taux de recombinaison Auger étant un mécanisme impliquant trois particules, il est donc proportionnel aux produits des concentrations  $n^2p$  (transition pour les électrons,  $U_{eeh}$ ) et  $np^2$  (transition pour les trous,  $U_{ehh}$ ) pondérés par les coefficients Auger [6] :

$$U_{Aug} = U_{eeh} + U_{ehh} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad (\text{III. 22})$$

Où  $C_n$  et  $C_p$  sont respectivement les coefficients Auger pour les électrons et les trous. On extrait la durée de vie Auger à partir des équations (III. 13) et (III. 22). Dans notre cas, celle-ci se développe comme suit [6] :

$$\tau_{Aug} = \frac{\Delta n}{C_n n^2 p + C_p n p^2} \quad (\text{III. 23})$$

$$\tau_{Aug} = \frac{\Delta n}{C_n (n_0 + \Delta n)^2 (N_a + \Delta p) + C_p (n_0 + \Delta n) (N_a + \Delta p)^2} \quad (\text{III. 24})$$

$$\tau_{Aug} = \frac{\Delta n}{C_n \Delta n^2 (N_a + \Delta p) + C_p \Delta n (N_a + \Delta p)^2} \quad (n_0 \ll \Delta n) \quad (\text{III. 25})$$

$$\tau_{Aug} = \frac{1}{C_n \Delta n (N_a + \Delta n) + C_p (N_a + \Delta n)^2} \quad (\Delta n = \Delta p) \quad (\text{III. 26})$$

De cette dernière expression on trouve les valeurs pour les régimes de faible et haute injection :

$$\tau_{Aug,fi} = \frac{1}{C_p N_a^2} \quad (\text{III. 27})$$

$$\text{Et :} \quad \tau_{Aug,hi} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta n^2} \quad (\text{III. 28})$$

$$= \frac{1}{C_a \Delta n^2}. \quad (\text{III. 29})$$

Où :  $C_a = C_n + C_p$  est le coefficient Auger ambipolaire.

### 3) Recombinaison assistée par centres de recombinaison (Shockley-Read-Hall, SRH)

La présence de défauts dans le volume (atomes dopant, impuretés métalliques, etc.) joue un rôle non négligeable dans le processus de recombinaison comme le montre la figure III-3. Si le défaut qui a capturé un électron a une plus grande probabilité de capturer ainsi un trou que de réémettre cet électron vers la bande de conduction, il capture le trou et provoque de ce fait la recombinaison de la paire électron-trou. Ce défaut porte le nom de centre de recombinaison [6].

Selon leur niveau énergétique  $E_t$ , leur densité  $N_t$  dans la bande interdite et leur section efficace de capture  $\sigma$ , un type de porteur peut être plus facilement capturé qu'un autre. Le calcul du taux de recombinaison associé à ces centres fait l'objet de la théorie de Shockley-Read-Hall. Le taux de recombinaison par ce mécanisme vaut [7] :

$$U = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{p0} \left( n + n_i \exp \left[ \frac{E_t - E_i}{KT} \right] \right) + \tau_{n0} \left( p + n_i \exp \left[ \frac{E_i - E_t}{KT} \right] \right)} \quad (\text{III. 30})$$

$$\text{Avec :} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{N_t v_{th} \sigma_n} \quad \text{et} \quad \tau_{p0} = \frac{1}{N_t v_{th} \sigma_p} \quad (\text{III. 31})$$

Avec  $\tau_{n0}$  et  $\tau_{p0}$  la durée de vie de chaque type de porteurs,  $v_{th}$  la vitesse thermique et  $E_i$  le niveau de Fermi dans le semiconducteur intrinsèque. On remarquera également que le taux de recombinaison est maximal lorsque l'énergie des centres de recombinaison est une énergie voisine du milieu de la bande interdite ( $E_t \approx E_i$ ) [7].

Dans ce cas pour un matériau semiconducteur dopé et en régime de faible injection :



- Pour un semiconducteur de type P, le taux de recombinaisons SRH peut s'écrire [7] :

$$U_{SRH,n} = \frac{n-n_0}{\tau_{SRH,n}} \quad (\text{III. 32})$$

Avec  $n_0$  la densité d'électrons à l'équilibre. La durée de vie des électrons peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\tau_{SRH,n} = \tau_{n0} = \frac{1}{N_t v_{th} \sigma_n} \quad (\text{III. 33})$$

- Pour un semiconducteur de type N, le taux de recombinaisons SRH peut s'écrire [7] :

$$U_{SRH,p} = \frac{p-p_0}{\tau_{SRH,p}} \quad (\text{III. 34})$$

Avec  $p_0$  la densité des trous à l'équilibre. La durée de vie des trous peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\tau_{SRH,p} = \tau_{p0} = \frac{1}{N_t v_{th} \sigma_p} \quad (\text{III. 35})$$

Ainsi, la durée de vie des porteurs sera réduite si la densité de défauts augmente. Il est donc évident qu'un matériau présentant plus de défauts structurels ou d'impuretés présentera un taux de recombinaisons SRH augmenté. Ce mécanisme est dominant dans les cellules basées sur des matériaux quaternaires et polycristallins comme le CIGS et le CZTSSe.

Le taux de recombinaison global dans le volume,  $U_{Bulk}$ , est donné par la somme des taux de recombinaisons décrits ci-dessus, c'est-à-dire :

$$U_{Bulk} = U_{Rad} + U_{Aug} + U_{SRH} \quad (\text{III. 37})$$

Ce taux de recombinaison, et noté  $U_n$  pour les électrons, et  $U_p$  pour les trous.  $U_n$  et  $U_p$  interviennent dans les équations de continuité (III. 64) et (III. 65) et représentent le nombre de porteurs qui disparaissent par  $\text{cm}^3$  et par seconde.

La durée de vie de volume résultante,  $\tau_{Bulk}$ , est déduite des équations (III. 37) et (III. 13) :

$$\frac{1}{\tau_{Bulk}} = \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (\text{III. 38})$$

### b). Recombinaison en surface

La recombinaison des porteurs en excès se produit non seulement dans le volume du cristal, mais aussi à sa surface. En effet, la périodicité du réseau cristallin s'interrompt à la surface du cristal. De plus, cette surface est un lieu privilégié pour la contamination du semiconducteur (introduction d'impuretés) ou d'un contact métallique. En ce qui concerne la surface du semiconducteur, on définit des taux de recombinaison en surface  $S_n$  et  $S_p$  qui représentent le nombre de porteurs qui disparaissent par  $\text{cm}^2$  et par seconde en surface.

Tout comme dans le cas de (III. 30), on peut écrire [7] :

$$S = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{ps} \left( n_s + n_i \exp \left[ \frac{E_{st} - E_i}{KT} \right] \right) + \tau_{ns} \left( p_s + n_i \exp \left[ \frac{E_i - E_{st}}{KT} \right] \right)} \quad (\text{III. 39})$$

Avec [8] : 
$$\tau_{ns0} = \frac{1}{N_{st} v_{th} \sigma_n} \quad \text{et} \quad \tau_{ps0} = \frac{1}{N_{st} v_{th} \sigma_p} \quad (\text{III. 40})$$

Où  $p_s$  et  $n_s$  sont les concentrations en trous et électrons en surface, et  $N_{st}$  est la concentration des états de surface ( $\text{cm}^{-2}$ ), et  $E_{st}$  est leur énergie. Tout comme dans le cas de la recombinaison en volume, les centres les plus efficaces se trouvent au milieu de la bande interdite ( $E_{st} \approx E_i$ ) [7].

En régime de faible injection :

- Pour un semiconducteur de type P, le taux de recombinaisons en surface peut s'écrire [7] :

$$S_n = \frac{n - n_0}{\tau_{ns}} = s_n (n - n_0) \quad (\text{III. 41})$$

Avec  $s_n$  la vitesse de recombinaison en surface des électrons qui peut s'exprimer de la façon suivante :

$$s_n = \frac{1}{\tau_{ns0}} = N_{st} v_{th} \sigma_n \quad (\text{III. 42})$$

- Pour un semiconducteur de type N, le taux de recombinaisons en surface peut s'écrire [7] :

$$S_p = \frac{p - p_0}{\tau_{ps}} = s_p (p - p_0) \quad (\text{III. 43})$$

Avec  $s_p$  la vitesse de recombinaison en surface des trous qui peut s'exprimer de la façon suivante :

$$s_p = \frac{1}{\tau_{ps}} = N_{st} v_{th} \sigma_p \quad (\text{III. 44})$$

$s_n$  et  $s_p$  interviennent dans les conditions aux limites à imposer aux équations de continuité (III. 64) et (III. 65). La continuité de la densité de courant aux surfaces limites du matériau semiconducteur au point  $x = x_s$  (coordonnée de la surface) est donnée :

Pour un semi-conducteur de type N par [7, 8] :

$$q \cdot D_p \left. \frac{\partial p_n}{\partial x} \right|_{x=x_s} = q \cdot S_p = q \cdot s_p \cdot \Delta p(x_s) = q \cdot s_p \cdot (p_n(x_s) - p_{no}) ; \quad (\text{III. 45})$$

Et Pour un semi-conducteur de type P par [7, 8] :

$$-q \cdot D_n \left. \frac{\partial n_p}{\partial x} \right|_{x=x_s} = q \cdot S_n = q \cdot s_n \cdot \Delta n(x_s) = q \cdot s_n \cdot (n_p(x_s) - n_{po}) ; \quad (\text{III. 46})$$

#### III. 4. 4. Equations de courants

Les courants dans le semiconducteur résultent du déplacement des porteurs de charge, électrons et trous, sous l'action d'une force. L'origine de la force peut être un champ électrique ou un gradient de concentration. Dans le premier cas, le courant est dit de conduction ou de dérive (drift), dans le second il est dit de diffusion [6].

##### a) Courant de conduction ou de dérive (drift)

La densité de courant de dérive des électrons dans la bande de conduction, et dont la concentration vaut  $n$ , est donnée par [7] :

$$J_{cn} = -qn v_{d,n} = qn \mu_n E \quad (\text{III. 47})$$

De façon similaire, la densité de courant de dérive des trous dans la bande de valence, et dont la concentration vaut  $p$ , est donnée par [7] :

$$J_{cp} = qp v_{d,p} = qp \mu_p E \quad (\text{III. 48})$$

Le courant résultant de conduction s'écrit :

$$J_c = J_{cn} + J_{cp} = \sigma E \quad (\text{III. 49})$$

La conductivité et la résistivité d'un semi-conducteur dopé de façon homogène sont donc données par [7] :

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p \quad \text{et} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{III. 50})$$

### b). Courant de diffusion

Lorsque les porteurs libres ne sont pas distribués uniformément dans le semiconducteur ils sont soumis au processus général de diffusion. Leur mouvement s'effectue dans un sens qui tend à uniformiser leur distribution spatiale. Le flux de porteurs est  $F$ , conformément à la première loi de Fick, proportionnel à leur gradient de concentration. Ce flux, multiplié par la charge du porteur, donne la densité de courant de diffusion [6] :

$$F_n = -D_n \frac{dn}{dx} \Rightarrow J_{dn} = -qF_n = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (\text{III. 51})$$

$$F_p = -D_p \frac{dp}{dx} \Rightarrow J_{dp} = +qF_p = -qD_p \frac{dp}{dx} \quad (\text{III. 52})$$

Le signe moins traduit le fait que les porteurs diffusent dans la direction de plus faible concentration.

À trois dimensions, la densité de courant totale de diffusion s'écrit :

$$J_d = J_{dn} + J_{dp} = qD_n \text{grad}(n) - qD_p \text{grad}(p) \quad (\text{III. 53})$$

On obtient donc, les densités de courant d'électrons et de trous qui sont données par les équations de dérive-diffusion [9] :

$$J_{nt} = J_{cn} + J_{dn} = qn\mu_n E + qD_n \text{grad}(n) = n\mu_n \text{grad}(E_{Fn}) \quad (\text{III. 54})$$

$$J_{pt} = J_{cp} + J_{dp} = qp\mu_p E - qD_p \text{grad}(p) = p\mu_p \text{grad}(E_{Fp}) \quad (\text{III. 55})$$

La densité de courant totale circulant dans le semi-conducteur est, bien évidemment, donnée par la somme des deux expressions précédentes:

$$J_t = J_{nt} + J_{pt} \quad (\text{III. 56})$$

### III. 4. 5. Equation de Poisson

Le déplacement des porteurs libres peut entraîner la création d'une charge d'espace locale  $\rho$ , qui est liée au champ électrique  $E$  interne dans le semiconducteur par l'équation de Poisson [7].

La forme la plus générale de cette équation est dérivée de l'équation de Maxwell [9]:

$$\frac{d}{dx}D(x) = \rho \quad (\text{III. 57})$$

Avec :

$$D(x) = \epsilon E(x) \quad (\text{III. 58})$$

Donc, l'équation de Poisson s'écrit :

$$\text{div}E = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{III. 59})$$

Où :  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  est la constante diélectrique totale (permittivité) du semiconducteur.

$\epsilon_r$  et  $\epsilon_0$  sont la permittivité relative et la permittivité du vide respectivement.  $\rho$  est la densité locale de charge d'espace.

Cette équation détermine les propriétés de la zone de charge d'espace pour une jonction P-N.

Le champ électrique est d'autre part relié au potentiel par la relation  $E(x) = -\text{grad}V(x)$ .

Ce qui donne en explicitant le champ  $E$  [6] :

$$\Delta V(x) = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{III. 60})$$

C'est l'équation de Laplace, dont l'intégration permet de calculer la variation du potentiel dans un semiconducteur à partir de la charge d'espace.

La charge d'espace est calculée en tenant compte de toutes les charges qui existent en un point du semiconducteur, c'est-à-dire d'une part des charges mobiles qui sont les électrons et les trous, et d'autre part des charges fixes qui peuvent être localisées sur des donneurs ou accepteurs ionisés. Cette charge d'espace est donnée par [7] :

$$\rho = q(N_d^+ - N_a^- + p - n) \quad (\text{III. 61})$$

Si tous les atomes donneurs et accepteurs sont ionisés, ce qui est le cas à température ambiante, on a :

$$\rho = q(N_d - N_a + p - n) \quad (\text{III. 62})$$

### III. 4. 6. Equations de continuités

Les équations de continuité régissent la condition d'équilibre dynamique des porteurs dans le semiconducteur. Ces équations, traduisent la conservation des porteurs de charges libres, elles permettent de déterminer en tout point et à chaque instant la concentration des porteurs de charges.

Dans une tranche de semiconducteur de longueur  $dx$  de section  $A$  et parcourue par une densité de courant  $J_n(x)$ , la variation du nombre d'électrons dans l'élément de volume  $A dx$  est donnée par le nombre d'électrons entrant, moins le nombre d'électrons sortant, moins le nombre d'électrons se recombinant, plus le nombre d'électrons générés, ou encore [7] :

$$A \frac{\partial n}{\partial t} dx = A \left( \frac{J_n(x)}{-q} - \frac{J_n(x+dx)}{-q} \right) + A(G_n - U_n) dx \quad (\text{III. 63})$$

On peut développer  $J_n(x+dx)$  en série, ce qui donne  $J_n(x + dx) = J_n(x) + \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} dx + \dots$

On obtient ainsi l'équation de continuité des électrons :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} + (G_n - U_n) \quad (\text{III. 64})$$

De façon similaire, on obtient pour les trous:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p(x)}{\partial x} + (G_p - U_p) \quad (\text{III. 65})$$

En élargissant ces équations au cas tridimensionnel, on obtient finalement les équations de continuité pour les électrons et les trous:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} J_n + (G_n - U_n) \quad (\text{III. 66})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div} J_p + (G_p - U_p) \quad (\text{III. 67})$$

L'ensemble des équations précédentes (dérive-diffusion, Poisson, courant de déplacement et continuité) permettent d'étudier tous les phénomènes se produisant dans les semiconducteurs et de calculer les propriétés des dispositifs fabriqués à l'aide de ces matériaux (diodes, cellules solaires, transistors,...).

### III. 5. Modèle de simulation d'une cellule solaire PV en couches minces à hétérojonction

#### III. 5. 1. Structure de la cellule

La structure de la cellule considéré dans cette étude se compose des matériaux suivants : Fenêtre ZnO(n) / Tampon CdS(n) / Absorbeur (p). La figure III-4 illustre les dimensions et les différentes régions de l'hétérojonction Tampon CdS(n) / Absorbeur(p). Les expressions de la largeur de la zone de charge d'espace dans chacun des semiconducteurs sont donnés par [6] :

$$w_1 = \left( \frac{2N_a}{eN_d} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 N_d + \epsilon_2 N_a} \right)^{1/2} (V_d)^{1/2} \tag{III. 68}$$

$$w_2 = \left( \frac{2N_d}{eN_a} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 N_d + \epsilon_2 N_a} \right)^{1/2} (V_d)^{1/2} \tag{III. 69}$$

$H$  est l'épaisseur totale de la cellule et :  $x_n = w_n - w_1$  ;  $x_p = x_n + w_1 + w_2$  ;  $H = w_n + w_p$  ;  $H' = H - x_p = w_p - w_2$  et  $V_d$  est le potentiel de diffusion de la jonction donnée par [6] :

$$V_d = \frac{1}{q} [E_{g2} + (\chi_2 - \chi_1)] + U_t \ln \left( \frac{N_a N_d}{N_{c1} N_{v2}} \right) \tag{III. 70}$$

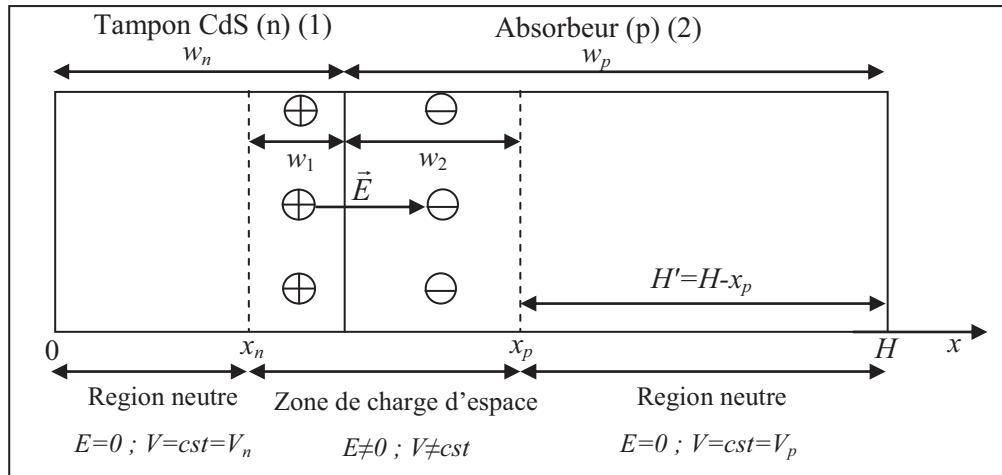


Fig. III-4 : Dimensions et différents régions d'une hétérojonction à base d'un absorbeur de type p

Tel que :  $U_t = KT/q \approx 25$  mV est le potentiel thermodynamique.

### III. 5. 2. Propriétés optiques de la cellule

Si nous tenons compte l'absorption dans la première couche rencontrée par la lumière solaire ZnO(n) dite couche fenêtre (TCO), le flux solaire  $F(\lambda)$  à  $x = 0$  est donné par :

$$F(\lambda) = F_0(\lambda).e^{-\alpha_{ZnO}(\lambda).w_{ZnO}} \quad (\text{III. 71})$$

Où:  $F_0(\lambda)$  est le flux solaire à  $x = -w_{ZnO}$ , déduit de l'expression du spectre ou irradiance solaire  $Irs(\lambda)$  comme suit :

$$F_0(\lambda) = \frac{Irs(\lambda)}{h\nu} \quad (\text{III. 72})$$

$\alpha_{ZnO}(\lambda)$  et  $w_{ZnO}$  sont respectivement le coefficient d'absorption et l'épaisseur de la couche ZnO(n).

La figure III-5 : (a et b) représente respectivement, la variation de l'irradiance  $Irs(\lambda)$  et le flux solaire  $F_0(\lambda)$  au sol en fonction de  $\lambda$ .

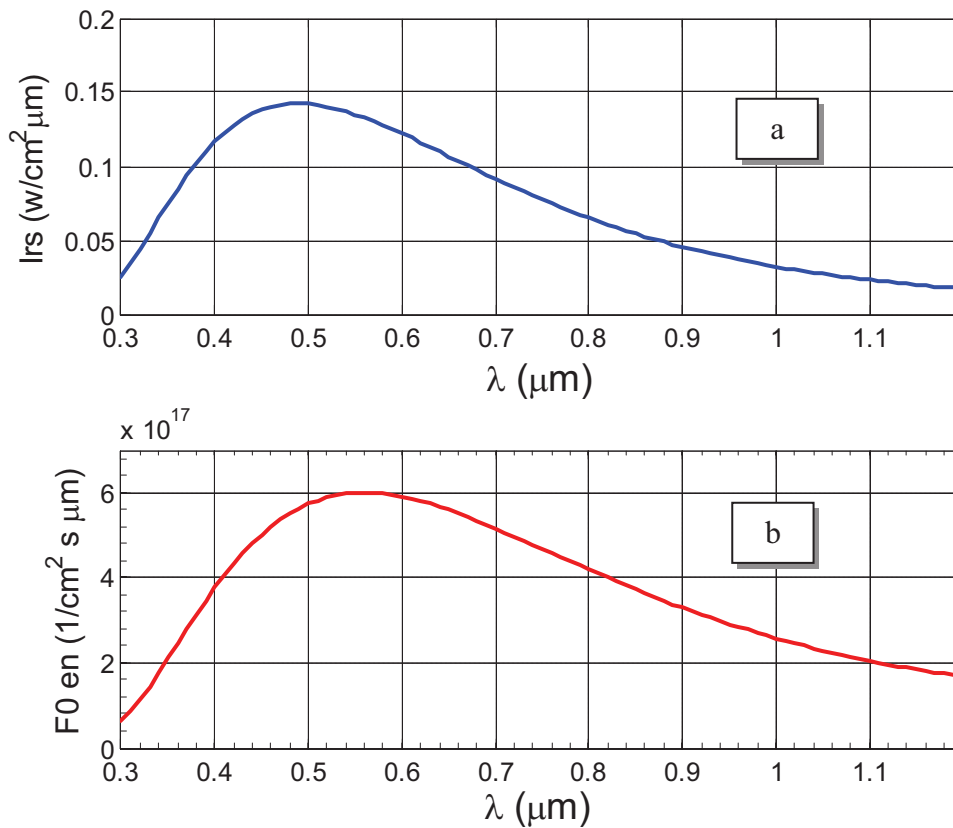


Fig. III-5 : a). Irradiance et b). Flux solaire au sol



Les coefficients d'absorptions,  $\alpha(\lambda)$  pour les deux matériaux : CdS et Absorbeur sont donnés selon [10] et [11,12] respectivement par :

$$\alpha_{CdS}(\lambda) = \alpha_1(\lambda) = \frac{A}{E}(E - E_{gCdS})^{1/2} \quad (\text{III. 73})$$

$$\alpha_{Absorbeur}(\lambda) = \alpha_2(\lambda) = B.(E - E_{gAbs})^{1/2} \quad (\text{III. 74})$$

Avec :  $A$  et  $B$  sont des constantes et  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$  est l'énergie d'un photon.

Tel que :  $A=3.224 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{1/2}$ .

$E_{gCdS}$  et  $E_{gAbs}$  sont les largeurs de la bande interdite (gap) de CdS et de l'Absorbeur respectivement.

### III. 5. 3. Calcul de la densité de photocourant, $J_{ph}(\lambda)$

Dans les trois régions, la résolution de l'équation de continuité en combinaison avec l'équation de Poisson et les équations de densités de courants permet de calculer la densité de photocourant dans chacune de ces trois régions.

En tenant compte du phénomène de génération présentée par le taux  $G(\lambda, x)$  [8] :

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda)F(\lambda)(1 - R(\lambda)).e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (\text{III. 75})$$

Et celui de recombinaison présenté par les taux  $U_n$  et  $U_p$  comme suit [8] :

$$\text{Pour les électrons dans la région P (Absorbeur) : } U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} = \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (\text{III. 76})$$

$$\text{Pour les trous dans la région N (CdS) : } U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} = \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (\text{III. 77})$$

Où :  $R(\lambda)$  est la fraction des photons réfléchis par surface avant,  $n$  est la concentration des électrons dans la région P et  $p$  est celle des trous dans la région N.  $n_0$  et  $p_0$  sont les concentrations des électrons et des trous à l'équilibre respectivement.  $\tau_n$  et  $\tau_p$  sont les durées de vie des électrons et des trous données par [8] :  $\tau_n = (\sigma_n \cdot v_{th} \cdot N_t)^{-1}$  ;  $\tau_p = (\sigma_p \cdot v_{th} \cdot N_t)^{-1}$  ;  $v_{th} \approx 10^7 \text{ cm/s}$  est la vitesse thermique.

Dans la première zone neutre N (CdS), le champ électrique  $E=0$  d'où d'après [8], la densité de courant des trous est donnée par (Voir Annexe. A) :

$$J_p = \left( q \frac{F(1-R)\alpha_1 L_p}{\alpha_1^2 L_p^2 - 1} \right) \times \left[ \frac{\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha_1 L_p - \exp(-\alpha_1 x_n) \left( \frac{S_p L_p}{D_p} ch\left(\frac{x_n}{L_p}\right) + sh\left(\frac{x_n}{L_p}\right) \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} sh\left(\frac{x_n}{L_p}\right) + ch\left(\frac{x_n}{L_p}\right)} - \alpha_1 L_p \exp(-\alpha_1 x_n) \right] \quad (\text{III. 78})$$

Où :  $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$  et  $D_p = U_t \mu_p$  représente la longueur de diffusion et le coefficient de diffusion des trous respectivement.  $S_p$  est la vitesse de recombinaison des trous à la surface avant de la couche CdS.

De même, d'après [8], dans la deuxième zone neutre P (Absorbeur) où le champ électrique  $E=0$  et les minoritaires sont les électrons, la densité de courant des électrons, est donné par l'expression suivante (Voir Annexe. A) :

$$J_n = \left( q \frac{F(1-R)\alpha_2 L_n}{\alpha_2^2 L_n^2 - 1} \right) \exp(-\alpha_1(x_n + w_1) - \alpha_2 w_2) \times \left[ \alpha_2 L_n - \frac{\frac{S_n L_n}{D_n} \left( ch\left(\frac{H'}{L_n}\right) - \exp(-\alpha_2 H') \right) + sh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + \alpha_2 L_n \exp(-\alpha_2 H')}{\frac{S_n L_n}{D_n} sh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + ch\left(\frac{H'}{L_n}\right)} \right] \quad (\text{III. 79})$$

Tel que :  $L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}$  et  $D_n = U_t \mu_n$  sont la longueur de diffusion et le coefficient de diffusion des électrons respectivement.  $S_n$  représente la vitesse de recombinaison des électrons à la surface arrière de la couche absorbeur.

Dans la région de la zone de charge d'espace, le champ électrique  $E \neq 0$ , d'après [8] : la densité de courant dans cette zone est (Voir Annexe. A):

$$J_{zce} = qF(1-R(\lambda))e^{-\alpha_1 x_j} \left[ (1 - e^{-\alpha_1 w_1}) + e^{-\alpha_1 w_1} (1 - e^{-\alpha_2 w_2}) \right] \quad (\text{III. 80})$$

$$J_{zce} = qF(1-R(\lambda))e^{-\alpha_1 x_n} (1 - e^{-\alpha_1 w_1} e^{-\alpha_2 w_2}) \quad (\text{III. 81})$$

$$J_{zce} = qF(1-R(\lambda))e^{-\alpha_1 x_n} (1 - e^{-\alpha_1 w_1 - \alpha_2 w_2}) \quad (\text{III. 82})$$

Et par conséquent, la densité du photocourant est donnée par :

$$J_{ph}(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_{zce}(\lambda) \quad (\text{III. 83})$$

La densité de photo courant totale,  $J_{ph}$  est obtenue en intégrant la densité de courant,  $J_{ph}(\lambda)$  sur toute la gamme du spectre solaire.

### III. 5. 4. Caractéristique courant-tension ( $J$ - $V$ )

La principale caractéristique d'une cellule solaire est celle de la variation de la densité de courant débitée par la cellule en fonction de la tension à ses bornes, communément appelée caractéristique  $J$ - $V$ . A partir de cette caractéristique l'utilisateur peut déduire aisément la densité de courant de court-circuit, la tension en circuit ouvert, ainsi que la puissance maximale que peut débiter la cellule.

La caractéristique  $J$ - $V$  de la cellule est donnée par l'équation suivante [8] :

$$J = J_{ph} - J_0 \left( e^{\frac{V+R_s J}{Q U_t}} - 1 \right) - \frac{V + R_s J}{R_{sh}} ; \quad (\text{III. 84})$$

Où : La densité de courant de saturation inverse  $J_0$  est extrapolée selon l'équation (III. 85) [13,14] :

$$J_0 = J_{00} e^{\frac{-E_g}{Q.K.T}} \quad (\text{III. 85})$$

Où :  $J_{00}$  est une constant qui dépende de la température.

Si  $V = 0$  alors  $J = J_{sc}$ , donc l'équation (III. 84) devient :

$$J_{sc} = J_{ph} - J_s \left( e^{\frac{R_s J_{sc}}{Q U_t}} - 1 \right) - \frac{R_s J_{sc}}{R_{sh}} . \quad (\text{III. 86})$$

Cette équation est une équation non linéaire qu'on peut résoudre numériquement. Aussi si  $J = 0$  alors  $V = V_{co}$  et l'équation (III. 84) devient :

$$J_{ph} - J_s \left( e^{\frac{V_{co}}{QU_i}} - 1 \right) - \frac{V_{co}}{R_{sh}} = 0 ; \quad (\text{III. 87})$$

Comme cette équation est non linéaire, elle admet une solution numérique qui est la tension de circuit ouvert,  $V_{co}$ .

Entre le point  $(J, V) = (J_{sc}, 0)$  et le point  $(J, V) = (0, V_{co})$  on représente la caractéristique, J-V. Parallèlement de cette représentation, on calcule la puissance maximale, donnée par :

$$P_m = (JV)_{\max} \quad (\text{III. 88})$$

Et par conséquent, on peut facilement déduire le facteur de forme et le rendement de conversion, qui sont donnés par :

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} V_{co}} ; \quad (\text{III. 89})$$

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} . \quad (\text{III. 89})$$

Où : la puissance incidente  $P_i = 100 \text{ mW-cm}^{-2}$  est la puissance incidente dans les conditions standard *AM1.5G* et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [15].

### III. 6. Conclusion

Le but souhaitable de ce chapitre est d'éclairer la vision sur l'aspect mathématique de notre modèle de simulation afin de l'utiliser aux simulations de nos cellules objets des chapitres suivants.

### III. 7. Références du chapitre III

- [1] Anu. Maria ; Introduction to modeling and simulation ; Proceedings of the 1997 Winter Simulation Conference ed. S. Andradóttir, K. J. Healy, D. H. Withers, and B. L. Nelson, (1997).
- [2] G. Allaire ; Analyse numérique et optimisation ; Éditions de l'École Polytechnique, Palaiseau, (2007).

- [3] Yolanda Carson, Anu Maria ; Simulation optimization : Methods and applications ; Proceedings of the 1997 Winter Simulation Conference ed. S. Andradóttir, K. J. Healy, D. H. Withers, and B. L. Nelson, (1997).
- [4] Melouah Miloud et Bakhti Safia ; Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  ; Mémoire de Master Université Kasdi Merbah Ouargla (2016).
- [5] Burgelman M, Verschraegen J, Degrave S, Nollet P ; Modeling Thin-film PV Devices ; Prog. Photovolt: Res. Appl., **12** (2004) 143-153.
- [6] H. Mathieu, H. Fanet ; Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques ; Dunod, Paris, (2009).
- [7] Jean-Pierre Collinge, Fernand Van De Wiele ; Physique des dispositifs semiconducteurs ; De Boeck-Wesmael s.a, Paris, Bruxelles, (1996).
- [8] S. M. Sze; Physics of Semiconductor Devices; Third<sup>ed</sup>, John Wiley & Sons Inc, (2007).
- [9] Roland Scheer, Hans-Werner Schock ; Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices ; WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr, Weinheim, Germany, (2011).
- [10] E.D. Palik ; Handbook of optical-constants ; J. Opt. Soc. Am. A 1, (1984).
- [11] A. Morales-Acevedo ; Effective absorption coefficient for graded band-gap semiconductors and the expected photo-current density in solar cells ; Solar Energy Mater & Solar Cells, **93** (2009) 41-44.
- [12] Jonathan J. Scragg ; Opto-Electronic Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Filmsv: Influences of Growth Conditions and Precursor Composition, Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics ; Springer Theses, **5** (2011) 155–195.
- [13] Schmid M, Klenk R, Lux-Steiner M Ch, Krc J, Topic M ; Optical modeling of chalcopyrite-based tandems considering realistic layer properties ; Applied Physics Letters, **94/5** (2009) 1-3.
- [14] J. Krustok, R. Josepson, M. Danilson and D. Meissner ; Temperature dependence of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$  monograin solar cells ; Sol. Energy **84** (2010) 379–383.
- [15] Steafan J. Fonash ; Solar Cell Device Physics ; second ed., Elsevier; USA, (2010).

# **Chapitre IV**

*Simulation d'une cellule solaire  
photovoltaïque en couche mince à  
base de diséléniure de Cuivre,  
d'Indium et de Gallium  
 $Cu(In,Ga)Se_2$*

## Chapitre IV : Simulation d'une cellule solaire PV en couche mince à base de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

### IV. 1. Introduction

L'inconvénient majeur qui entrave encore l'exploitation de l'énergie solaire photovoltaïque est le coût des panneaux solaires. C'est pourquoi, les laboratoires de recherches à travers le monde ont comme but d'augmenter le rendement de conversion de la cellule tout en diminuant son coût. D'un coté, ce coût peut être diminué par la moindre utilisation de la quantité du matériau absorbant de la cellule, se qui impose que le matériau doit avoir un fort coefficient d'absorption et donc de gap direct. Toutes ces conditions existent dans les cellules solaires en couches minces.

Parmi ces matériaux absorbants, le diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) est un matériau composite de type I-III-VI<sub>2</sub>, de structure chalcopyrite très prometteur pour la conversion photovoltaïque. La figure IV-1 présente les différences de structure cristalline entre 3 matériaux semi-conducteurs utilisés dans le photovoltaïque : le Si, le CdTe et le CIGS. En outre, ce matériau a l'avantage d'avoir une largeur de bande interdite ou gap ajustable [1], une excellente stabilité extérieure [2], une dureté aux radiations [3] et il offre une puissance spécifique allant jusqu'à 919 W/Kg [4] le plus élevé parmi toutes les cellules solaires.

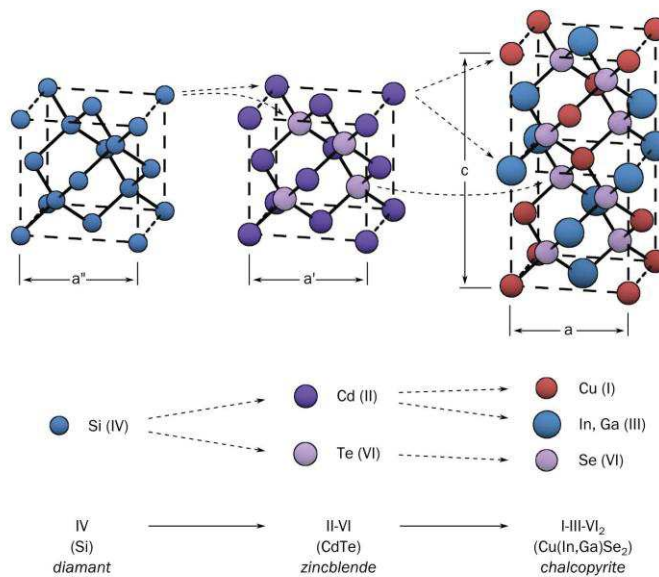


Fig. IV-1 : Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS d'après [5]

Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type Cu(Ga,In)Se<sub>2</sub> (CIGS) ont atteint des rendements de conversion record, près de 20 % aux laboratoires (ZSW) [6] et (NREL) [7]. Récemment, un rendement record de 22.3% est obtenu par le producteur japonais de CIGS Solar Frontier [8].

Les cristaux chalcopyrite artificiel comme le CuInSe<sub>2</sub> ont été synthétisés et caractérisés structurellement pour la première fois par Hahn et al. en 1953 [9]. Les propriétés optiques et électriques des cristaux de type chalcopyrite ont été étudiées par Shay et Wernick dans les laboratoires de Bell dans les années 1970, initialement pour application dans des dispositifs optoélectroniques [10]. En 1974, les premiers dispositifs à homojonction monocristallin à base de CuInSe<sub>2</sub> ont été réalisés dans les laboratoires de Bell par des courts recuits de cristaux de type n dans une vapeur de Se [11].

La première cellule solaire à base de CuInSe<sub>2</sub> monocristallin comme matériau absorbeur a été démontrée dans la même année, au moyen d'un dispositif d'hétérojonction CdS / CuInSe<sub>2</sub>. Ce dispositif, qui contient une très épaisse (plusieurs micromètres) couche fenêtre et émetteur de type n en CdS a montré un rendement de photoconversion de 5% [12]. Peu de temps après, des rendements supérieurs à 10% ont été obtenus par plus d'optimisation de ces structures [13]. Les premières réelles cellules solaires en couches minces basés sur des absorbeurs de type chalcopyrite ont été préparées par Kazmerski en utilisant également des hétérojonctions CuInSe<sub>2</sub> / CdS [14]. Ce type des cellules ont commencé à recevoir une attention considérable quand des cellules solaires à base de couches absorbeur polycristallin en CuInSe<sub>2</sub> avec un rendement de 9,4% ont été démontrées par Boeing en 1981 par co-évaporation à partir de sources élémentaires [15].

En 1982, un rendement impressionnant d'une cellule solaire en couches minces de 14,6% a été rapporté par le même groupe en optimisant le processus de co-évaporation [16]. Depuis lors, un certain nombre de découvertes technologiques, telles que la découverte de dopage par Na, l'alliage avec Ga, et le remplacement de la couche fenêtre épaisse en CdS par une couche mince (tampon) en CdS et une épaisse couche fenêtre conducteur en ZnO, ont conduit à un rendement record actuel de 22,3% pour les cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [8].

Au cours des 30 dernières années, les matériaux chalcopyrite et les cellules solaires ont été étudiées par de nombreux groupes à travers le monde. Tout au long des années



1980, Boeing et ARCO solaire ont commencé à aborder les problèmes difficiles de fabrication liées à la mise en grande échelle, au rendement et à la productivité menant à de nombreux progrès dans la technologie des cellules solaires en CuInSe<sub>2</sub>. En 1998, les premiers modules solaires commerciaux à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> étaient disponibles [17].

Il y a eu une recherche expérimentale extensive pour améliorer les performances de ce type de cellules solaires, et de nombreux groupes de recherche travaillent pour améliorer leurs propriétés électriques et optiques par une multitude de techniques de dépôt et de caractérisation. Plusieurs revues sont disponibles traitant les différents aspects des cellules solaires CIGS peuvent être trouvés dans les livres [5, 18-22].

En parallèle avec les travaux expérimentaux, et avec le développement remarquable des outils informatiques, la modélisation des cellules solaires [23] est devenue un outil indispensable à l'optimisation de la conception de tout type des cellules solaires efficaces.

L'optimisation des paramètres des cellules solaires est importante vu qu'elle permet d'améliorer leurs rendements de conversion. C'est le but de ce travail qui sert à optimiser par simulation l'épaisseur de la couche tampon en CdS et l'épaisseur, le gap et la densité de défauts de la couche absorbeur en CIGS ainsi que, la résistance série, la résistance shunte et le facteur de qualité de la cellule.

En suivant le modèle mathématique présenté au chapitre III, la simulation est effectuée à l'aide du langage de programmation MATLAB.

## IV. 2. Modèle de simulation

Le modèle de simulation utilisé est celui présenté au chapitre III (partie III. 5) en prenant en considération de remplacer l'absorbeur (p) par le matériau CIGS (p).

Le coefficient d'absorption du matériau CIGS est donné selon [24] par :

$$\alpha_{CIGS}(\lambda) = \alpha_2(\lambda) = B.(E - E_{gCIGS})^{1/2} \quad (IV. 1)$$

Tel que :  $B = 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ .

Afin d'extrapoler la densité de courant de saturation inverse  $J_0$  à l'aide de l'équation (III. 85),  $J_{00}$  est extraite de la référence [6].

### IV. 3. Paramètres de simulation

Le résultat de notre recherche bibliographique nous a inspiré la gamme de variation des paramètres variant, où :

Pour la couche CdS(n) : l'épaisseur,  $w_n$  varie de 10 à 100 nm [25].

Tandis que, pour la couche CIGS(p) : l'épaisseur,  $w_p$  varie de 1 à 4  $\mu\text{m}$  [25], le gap,  $E_{gCIGS}$  varie de 1 à 2 eV [26] et la densité de défauts  $N_t$  varie de  $10^{12}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [27].  $R_s$  varie de 0 à  $10 \Omega\text{-Cm}^2$ ,  $R_{sh}$  varie de  $10^1$  à  $10^5 \Omega\text{-Cm}^2$  et  $Q$  varie de 1 à 2.

Les données utilisées dans notre simulation sont illustrées dans le tableau IV. 1.

Pour cette simulation, nous avons utilisé le langage Matlab version 7.12.0.635 (R2011a).

Tableau IV-1 : Valeurs des données utilisées dans la simulation

Matériau	CdS(1)	CIGS(2)	Réf
Epaisseur de la couche, $w$ (nm), paramètre de base	50	3000	[28]
Affinité électronique, $\chi$ (eV)	4.4	4.5	[28]
Permittivité relative, $\epsilon_r$	10	13.6	[28]
Mobilité des électrons, $\mu_n$ ( $\text{Cm}^2 / \text{V.s}$ )	100	100	[28]
Mobilité des trous, $\mu_p$ ( $\text{Cm}^2 / \text{V.s}$ )	25	25	[28]
Concentration des atomes accepteurs, $N_a$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	-	$2 \times 10^{16}$	[28]
Concentration des atomes donneurs, $N_d$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{17}$	-	[28]
Energie du gap, $E_g$ (eV), paramètre de base	2.42	1.15	[28]
Densité effective des états dans la bande de conduction, $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	[28]
Densité effective des états dans la bande de valence, $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	[28]
Vitesse de recombinaison des électrons à la surface arrière, $S_n$ (cm/s)	-	$10^7$	[28]
Vitesse de recombinaison des trous à la surface avant, $S_p$ (cm/s)	$10^7$	-	[28]
Densité de défauts, $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ ), paramètre de base	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{14}$	[28]
Section efficace de capture des électrons, $\sigma_e$ ( $\text{cm}^2$ )	$10^{-17}$	$5 \times 10^{-13}$	[28]
Section efficace de capture des trous, $\sigma_h$ ( $\text{cm}^2$ )	$10^{-12}$	$10^{-15}$	[28]

Paramètres générales de la cellule		
Coefficient de réflexion, $R(\lambda)$	0.05	[28]
Résistance série, $R_s (\Omega\text{-cm}^2)$ , paramètre de base	0.23	[6]
Conductance parallèle, $G_{sh} (\Omega^{-1}\text{-cm}^2) = 1/R_{sh}$ , paramètre de base	$1.14 \times 10^{-3}$	[6]
Facteur de qualité, $Q$ , paramètre de base	1.38	[6]
Epaisseur de la couche ZnO, $w_{ZnO}$ (nm)	200	
La température, $T$ (K)	300	

## IV. 4. Résultats et discussion

### IV. 4. 1. Coefficient d'absorption

Il est clair sur la figure IV-2 qui représente le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde (équation. III. 73 et équation IV. 1 ) que, à cause de leur faible gap optique par rapport au CdS, le CIGS absorbe plus de photons que le CdS.

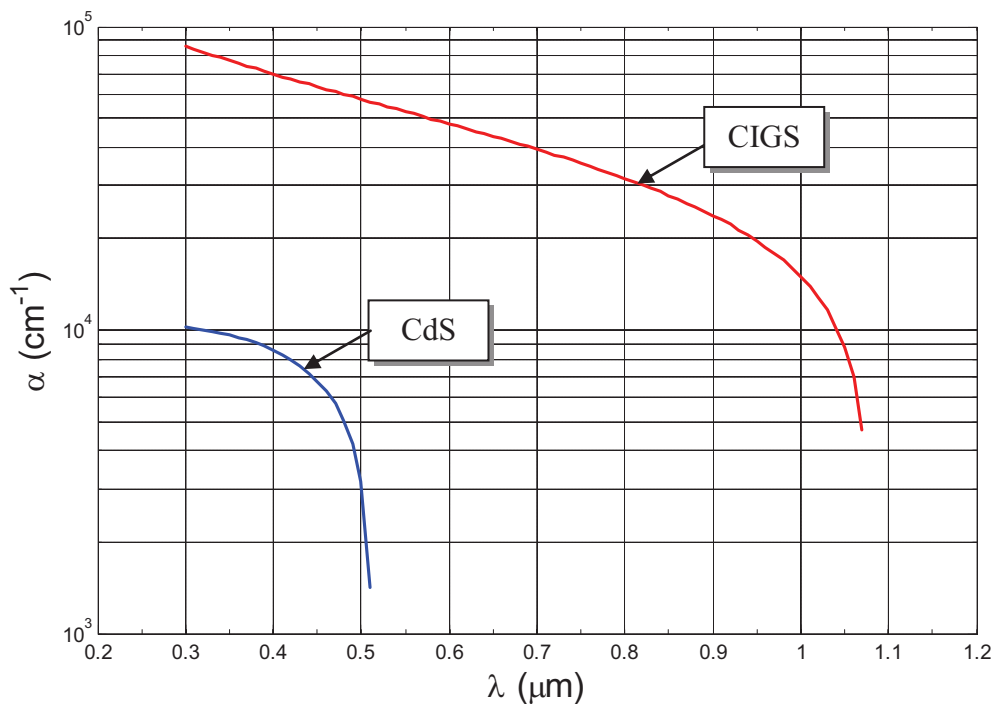


Fig. IV-2 : Variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde pour le CdS et le CIGS

#### IV. 4. 2. Distributions des densités de courant dans les régions N, ZCE et P

La figure IV-3 représente la variation des différentes densités de courant en fonction de la longueur d'onde pour :  $E_{gCIGS} = 1.15 \text{ eV}$ ,  $w_n = 50 \text{ nm}$ ,  $w_p = 3 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $N_t = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $R_s = 0.23 \text{ }\Omega\text{-cm}^2$  et  $G_{sh} = 1/R_{sh} = 1.14 \times 10^{-3} \text{ }\Omega^{-1}\text{-cm}^{-2}$  et  $Q = 1.38$ .

La densité du courant  $J_z$  est très grande lorsqu'on la compare avec les densités des courant  $J_p$  et  $J_n$ , car le phénomène de recombinaison est très considérable dans les couches N et P, que dans la zone de charge d'espace ZCE.

A cause de l'absorption considérable dans la couche P, la densité de courant  $J_n$  est grande devant  $J_p$ .

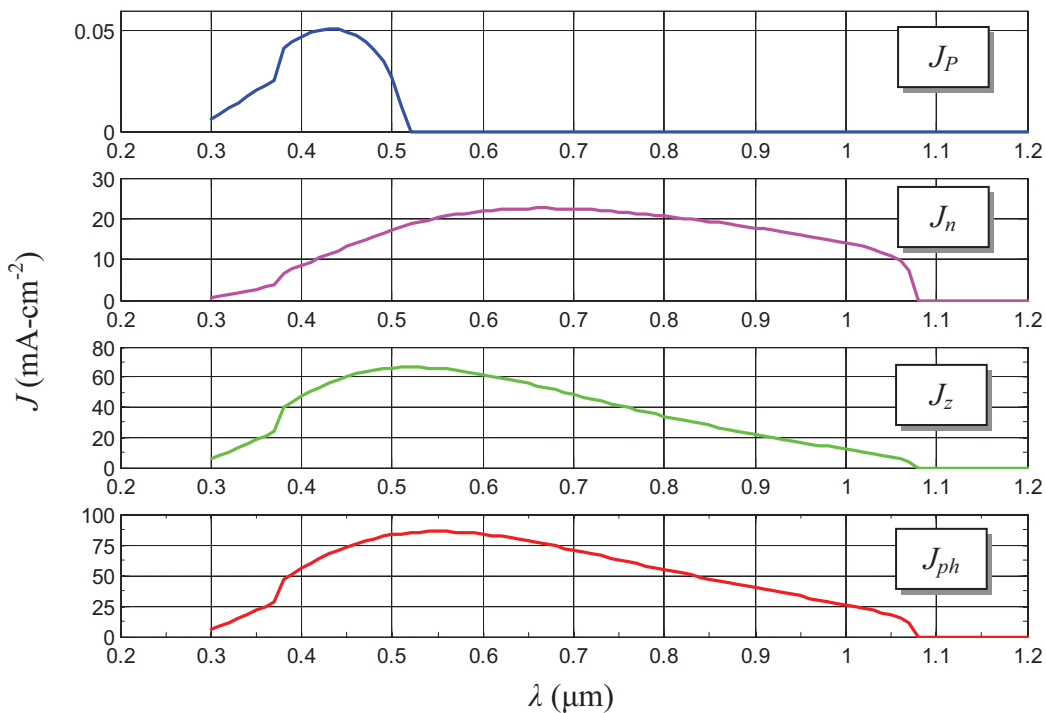


Fig. IV-3 : Densités de courant  $J_p$ ,  $J_n$ ,  $J_z$  et  $J_{ph}$  en fonction de  $\lambda$

#### IV. 4. 3. Effet de l'épaisseur de la couche tampon

La figure IV-4 représente l'effet de l'épaisseur de la couche tampon en CdS de type N sur Les performances de la cellule pour :  $E_{gCIGS} = 1.5\text{eV}$ ,  $w_p = 3 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $N_t = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $R_s = 0.23 \text{ }\Omega\text{-cm}^2$ ,  $G_{sh} = 1/R_{sh} = 1.14 \times 10^{-3} \text{ }\Omega^{-1}\text{-cm}^{-2}$  et  $Q = 1.38$ .

À cause de la faible longueur de diffusion des porteurs minoritaires de la couche N (CdS) qui sont les trous par rapport aux porteurs minoritaires de la couche P (CIGS) qui sont les électrons, avec l'augmentation de l'épaisseur  $w_n$  un grand nombre de photons est absorbé dans la couche N avant d'être arrivés à la couche P, ce qui diminue l'absorption dans la couche P et ensuite la densité de courant  $J$ .

D'après, l'équation (III. 68), la largeur de la zone de charge d'espace du côté CdS,  $w_l = 48.4369$  nm et la longueur de diffusion des trous dans la couche CdS est  $L_{p1} = 2.5423$  nm, donc,  $w_l + L_{p1} = 51$  nm. D'où, on remarque sur la figure IV-4 que les performances de la cellule sont presque constantes tant que  $w_n$  ne dépasse pas  $w_l + L_{p1}$ . Mais, dès que  $w_n$  dépasse cette valeur de 51 nm, une diminution importante est observée sur les performances. Cependant, comme l'intérêt souhaité de cette couche est de créer un champ électrique pour collecter les porteurs de charges photogénérés, alors son épaisseur doit être inférieure ou égale à  $w_l + L_{p1}$ . Ce qui justifie en pratique l'utilisation des couches tampons en CdS entre 50 et 60 nm. Ces résultats sont en grand accord avec les résultats de simulation par le logiciel SCAPS obtenus par P. Chelvanatan et al. [25].

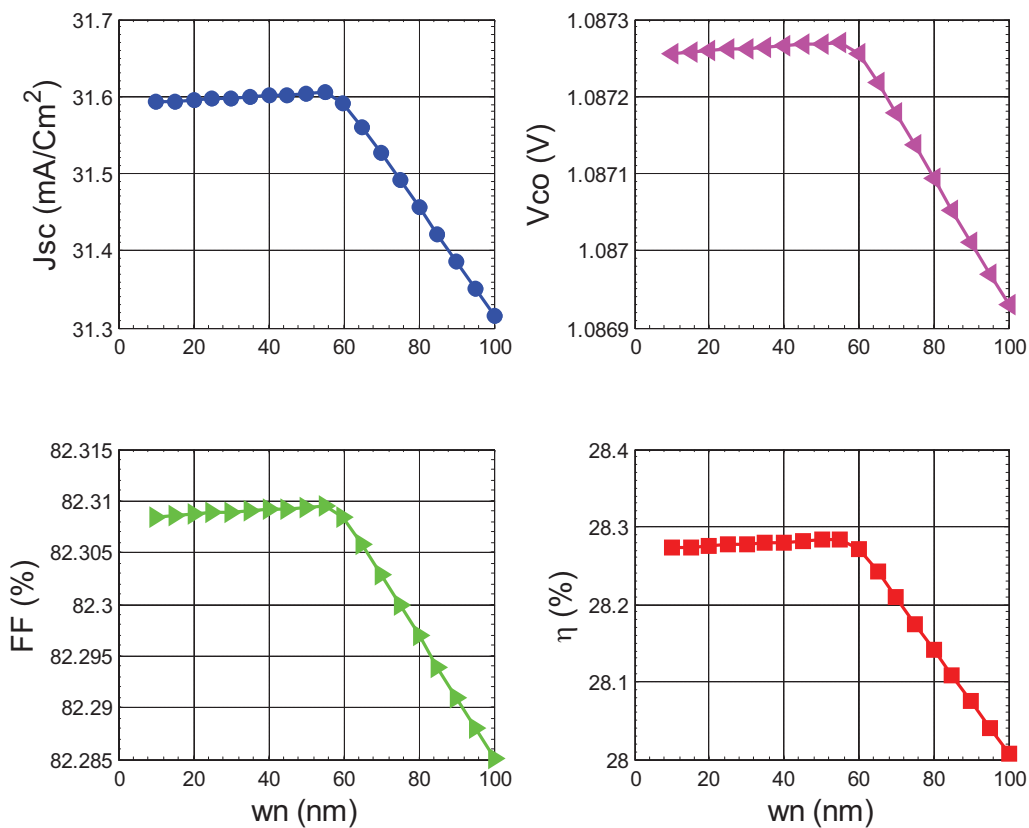


Fig. IV-4 : Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (CdS)

#### IV. 4. 4. Effet de l'épaisseur de la couche absorbeur

La figure IV-5 illustre la dépendance des performances de la cellule avec l'épaisseur de la couche absorbeur en CIGS de type P pour :  $E_{gCIGS} = 1.5$  eV,  $w_n = 50$  nm,  $N_t = 1 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>,  $R_s = 0.23$  Ω-Cm<sup>2</sup>,  $G_{sh} = 1/R_{sh} = 1.14 \times 10^{-3}$  Ω<sup>-1</sup>-cm<sup>-2</sup> et  $Q = 1.38$ .

On remarque que si  $w_p$  augmente, seulement le courant de court-circuit  $J_{sc}$  augmente parce que l'absorption augmente. Mais,  $V_{co}$  et  $FF$  ne sont presque pas affectés par  $w_p$ . Ce qui permet d'augmenter le rendement à une valeur de 28.2 % qui correspond à une valeur optimale de  $w_p$  supérieure ou égale à 2 μm. À partir de cette valeur le rendement est peu variable. Des résultats de simulation à l'aide du logiciel SCAPS semblables à ceux-ci sont obtenus par P. Chelvanatan et al. [25].

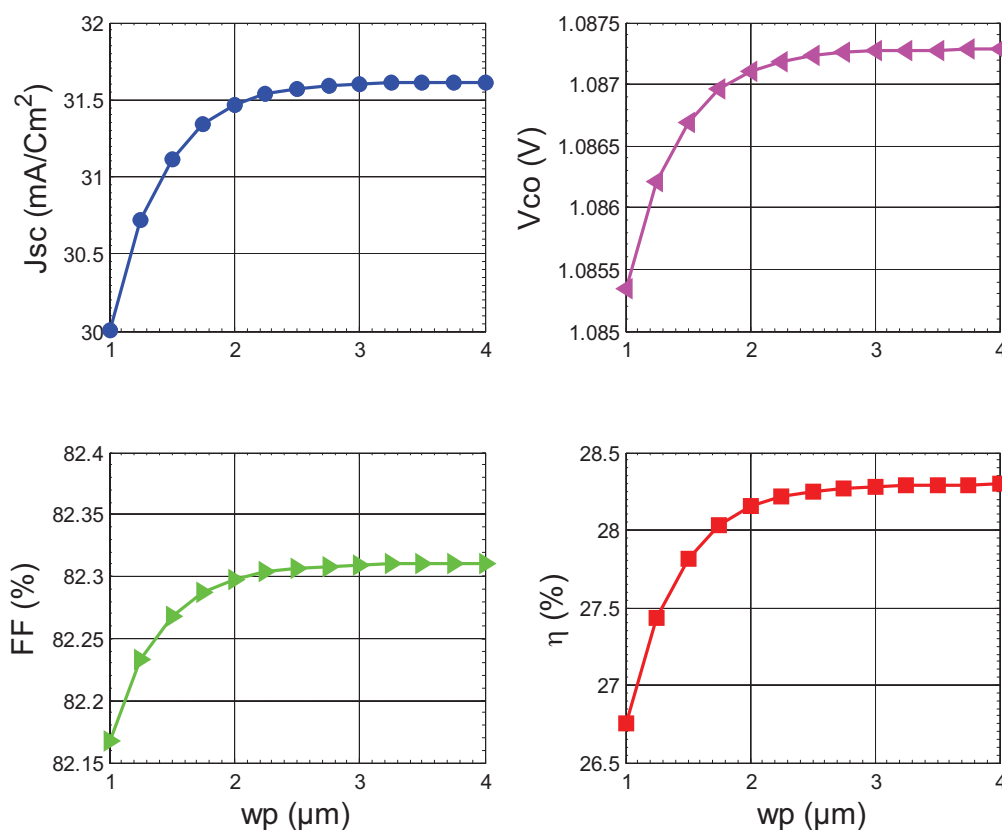


Fig. IV-5 : Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur (CIGS)

#### IV. 4. 5. Effet du gap optique de la couche absorbeur

Les figures IV-6 et IV-7 représentent l'effet du gap optique  $E_{gCIGS}$  de la couche absorbeur en CIGS de type P sur les performances de la cellule pour :  $w_n = 50$  nm,  $w_p = 3$   $\mu$ m,  $N_t = 1 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>,  $R_s = 0.23$   $\Omega$ -cm<sup>2</sup>,  $G_{sh} = 1/R_{sh} = 1.14 \times 10^{-3}$   $\Omega^{-1}$ -cm<sup>-2</sup> et  $Q = 1.38$ .

Le ratio  $X = [Ga]/([In]+[Ga])$  détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de X entre les valeurs du pur CIS et du pur CGS, suivant la formule suivante [26] :

$$E_g(X) = (1 - X) \cdot E_{gCIS} + X \cdot E_{gCGS} - b \cdot X \cdot (1 - X) \quad (IV. 2)$$

Où :  $E_{gCIS} = E_g(X = 0) = 1$  eV est la bande interdite du CuInSe<sub>2</sub> et  $E_{gCGS} = E_g(X = 1) = 1,7$  eV est la bande interdite du CuGaSe<sub>2</sub>.  $b$  est le paramètre de "bowing" tel que :  $b = 0,24$  [26].

La valeur optimale du  $E_g$  dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue d'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de  $E_g$  réduite, permettant d'absorber un spectre plus large. Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire ( $J_{sc}$ ). Cependant, c'est la valeur de  $E_g$  qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis entre courant et tension. Les résultats illustrés dans la figure IV. 7 montrent qu'un rendement meilleur de 28.2 % est obtenu avec un gap d'environ 1.5 eV, ce qui correspond à un taux de Ga égale à 77.42 % ( $X=0.7742$ ).

Les résultats de cette simulation sont en bon accord avec l'estimation théorique pour obtenir les meilleures performances des cellules photovoltaïques typiques avec une énergie de gap optimale dans la gamme de 1,4 à 1,5 eV [1, 29].

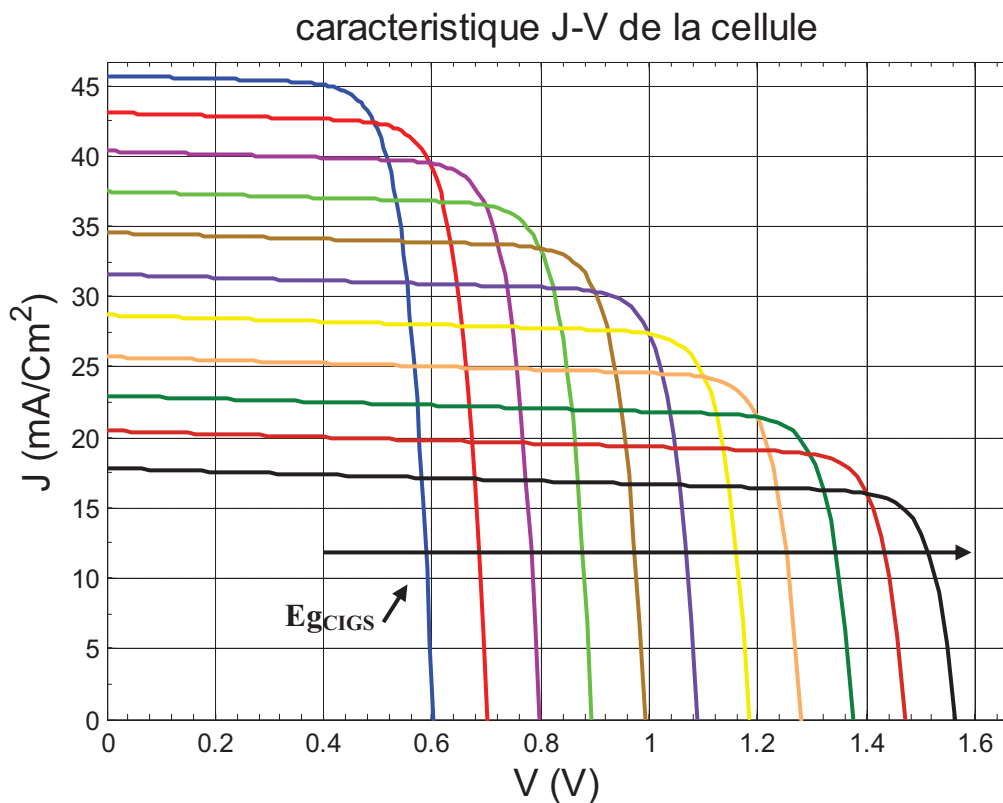


Fig. IV-6 : Caractéristique J-V de la cellule en fonction du gap de la couche absorbeur (CIGS)

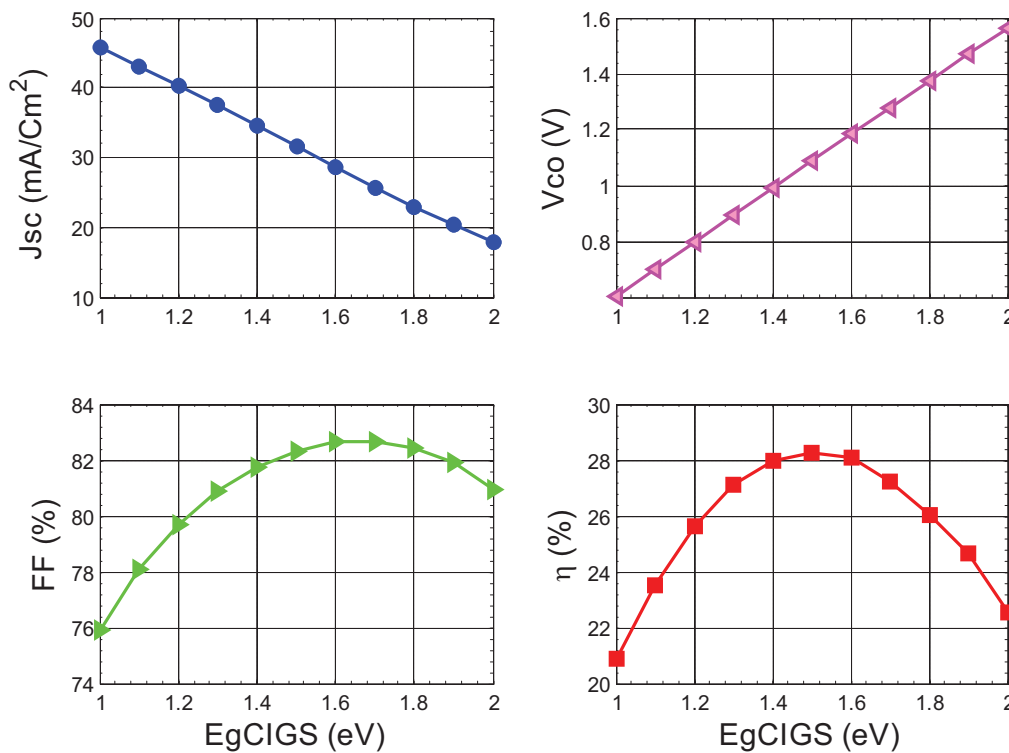


Fig. IV-7 : Performances de la cellule en fonction du gap de la couche absorbeur (CIGS)



#### IV. 4. 6. Effet de la densité de défauts de la couche absorbeur

L'influence de la densité de défauts ( $N_t$ ) de la couche absorbeur en CIGS sur les performances de la cellule est représentée par la figure IV-8 où :  $E_{gCIGS} = 1.5$  eV,  $w_n = 50$  nm,  $w_p = 3$   $\mu$ m,  $R_s = 0.23$   $\Omega$ -cm<sup>2</sup>,  $G_{sh} = 1/R_{sh} = 1.14 \times 10^{-3}$   $\Omega^{-1}$ -cm<sup>-2</sup> et  $Q = 1.38$ .

Nous savons selon l'équation (III. 33) que la durée de vie  $\tau_n$  des électrons dans la couche P est inversement proportionnelle avec la densité de défauts  $N_t$ . Donc, si  $N_t$  augmente  $\tau_n$  diminue. Ceci entraîne d'après l'équation (III. 14), la diminution de la longueur de diffusion des électrons  $L_n$ , et d'après l'équation (III. 32) l'augmentation du taux de recombinaisons des électrons de type SRH,  $U_{SRH,n}$ . Par conséquent la diminution des performances de la cellule comme il est traduit par la figure IV-8.

On remarque aussi sur la figure IV-8 que les performances des cellules solaires dont les absorbeurs en CIGS ont une densité de défauts qui ne dépasse pas  $10^{13}$  cm<sup>-3</sup> sont presque constantes. Mais, si la densité de défauts dépasse cette valeur, une décroissance importante est remarquée. D'où, une valeur optimale de la densité de défauts de  $10^{13}$  cm<sup>-3</sup>.

L'allure de variation de ces performances est presque la même que celle des résultats obtenus par les références [27, 30].

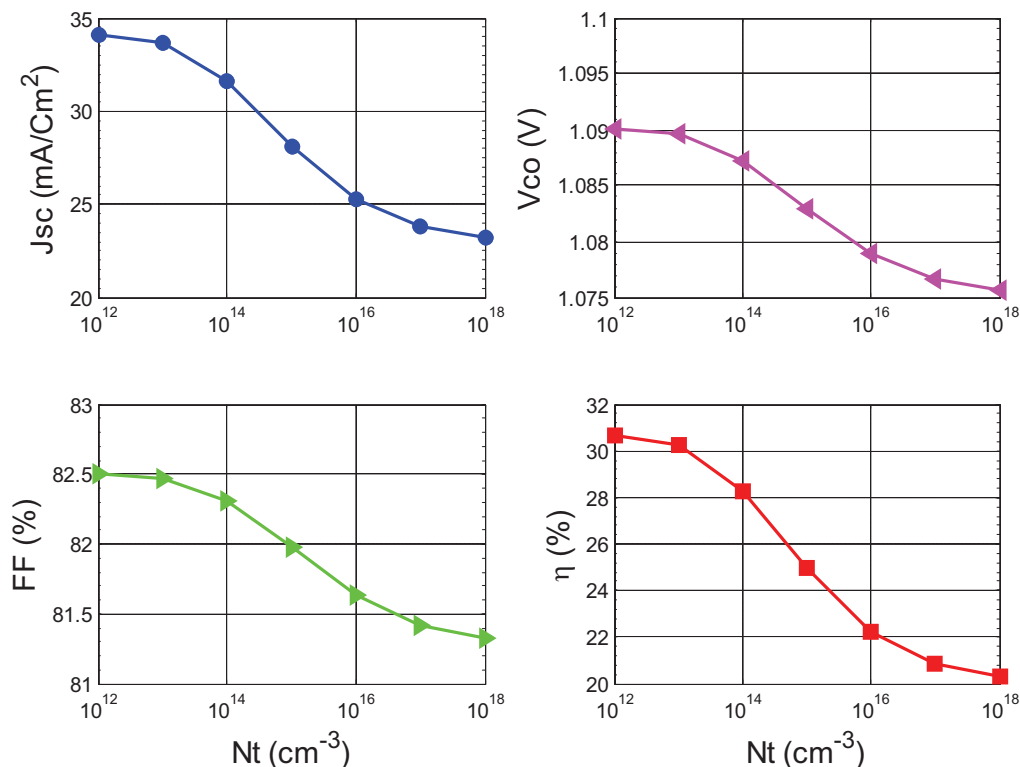


Fig. IV-8 : Performances de la cellule en fonction de la densité de défauts  $N_t$  de la couche absorbeur (CIGS)

#### IV. 4. 7. Effet de la résistance série, $R_s$

Les figures IV-9 et IV-10 représentent l'effet de la résistance série,  $R_s$  sur la caractéristique J-V et les performances de la cellule respectivement. Tel que :  $w_n = 50$  nm,  $w_p = 3$   $\mu$ m,  $E_{gCIGS} = 1.5$  eV,  $N_t = 1 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>,  $G_{sh} = 1/R_{sh} = 1.14 \times 10^{-3}$   $\Omega^{-1}$ -cm<sup>-2</sup> et  $Q = 1.38$ .

D'après le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle (Fig. I-7-b), l'équation (III. 86) et l'équation (III. 87),  $R_s$  n'a pas d'influence sur la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  mais, si  $R_s$  augmente, le courant de court-circuit  $J_{sc}$  diminue et la puissance maximale,  $P_m$  diminue aussi et par conséquent, la diminution du facteur de forme  $FF$  et le rendement  $\eta$ . Ces résultats sont théoriquement acceptables et des résultats identiques ont été trouvés par la référence [31].

Donc, il est préférable que  $R_s$  soit le plus faible possible.

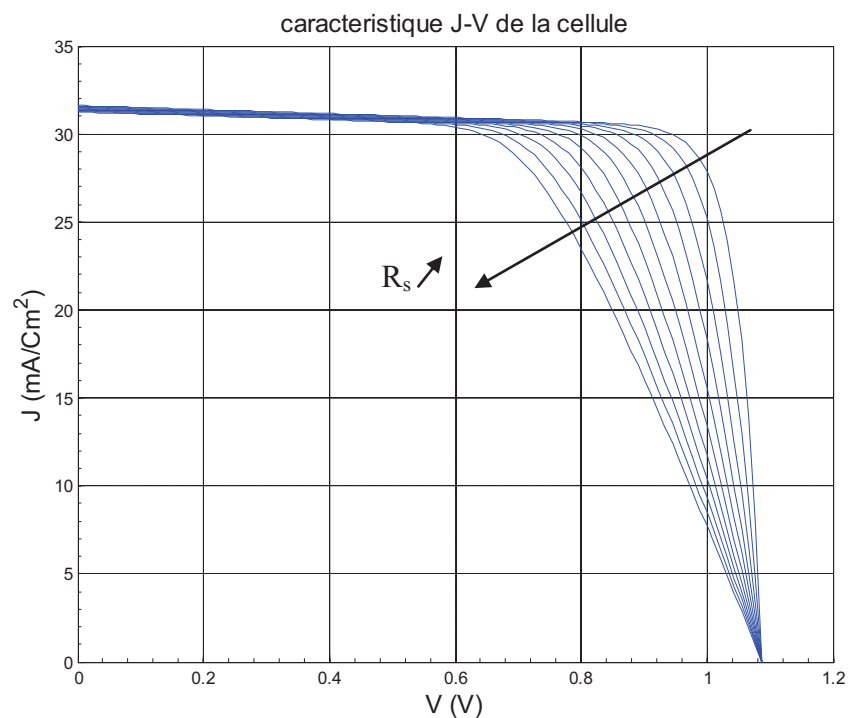


Fig. IV- 9: Caractéristique J-V de la cellule en fonction de la résistance série  $R_s$

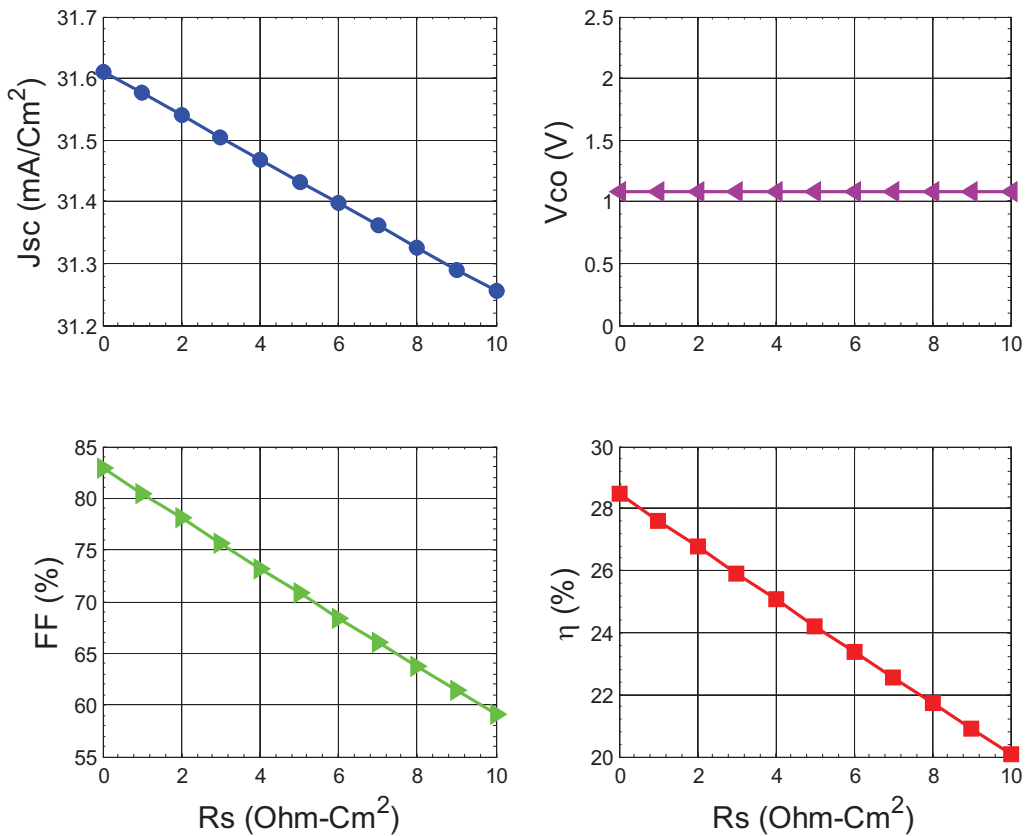


Fig. IV-10 : Performances de la cellule en fonction de la résistance série

#### IV. 4. 8. Effet de la résistance parallèle (ou shunt), $R_{sh}$

Les figures IV-11 et IV-12 représentent l'effet de la résistance parallèle,  $R_{sh}$  sur la caractéristique J-V et les performances de la cellule respectivement. Tel que :  $w_n = 50$  nm,  $w_p = 3$   $\mu\text{m}$ ,  $E_{gCIGS} = 1.5$  eV,  $N_t = 1 \times 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $R_s = 0.23$   $\Omega\text{-cm}^2$  et  $Q = 1.38$ .

D'après le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle (Fig. I-7-b), l'équation (III. 86) et l'équation (III. 87),  $R_{sh}$  n'a pas une grande influence sur le courant de court-circuit  $J_{sc}$  mais, si  $R_{sh}$  augmente, la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  augmente et la puissance maximale,  $P_m$  augmente aussi et par conséquent, l'augmentation du facteur de forme  $FF$  et le rendement  $\eta$ .

On remarque aussi d'après la figure IV-12 que, si  $R_{sh}$  dépasse  $10^3$   $\Omega\text{-cm}^2$ , alors elle n'a pas d'influence sur les performances de la cellule. Par conséquent, une valeur optimale de  $R_{sh}$  de  $10^3$   $\Omega\text{-cm}^2$ . Ces résultats sont théoriquement acceptables vu qu'ils suivent l'équation de la caractéristique J-V de la cellule (Équation III. 84).

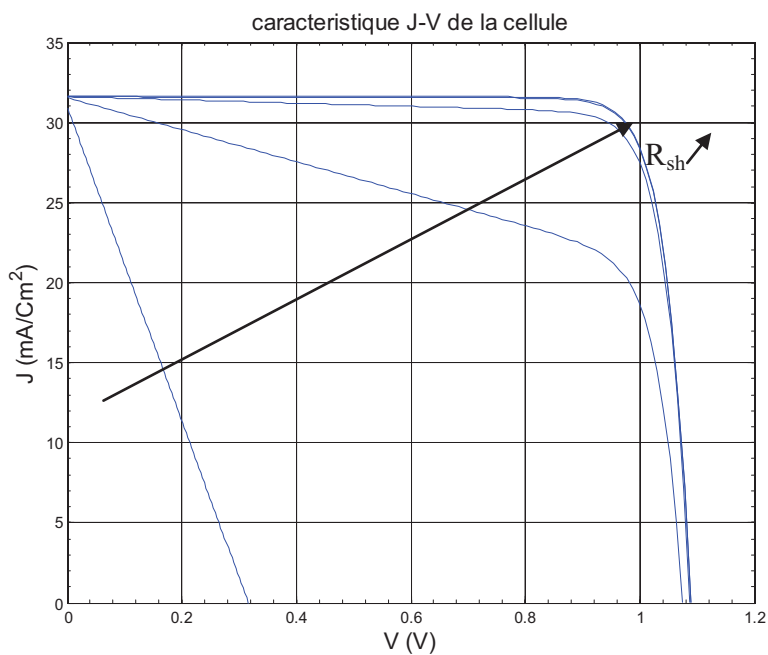


Fig. IV-11 : Caractéristique J-V de la cellule en fonction de la résistance parallèle  $R_{sh}$

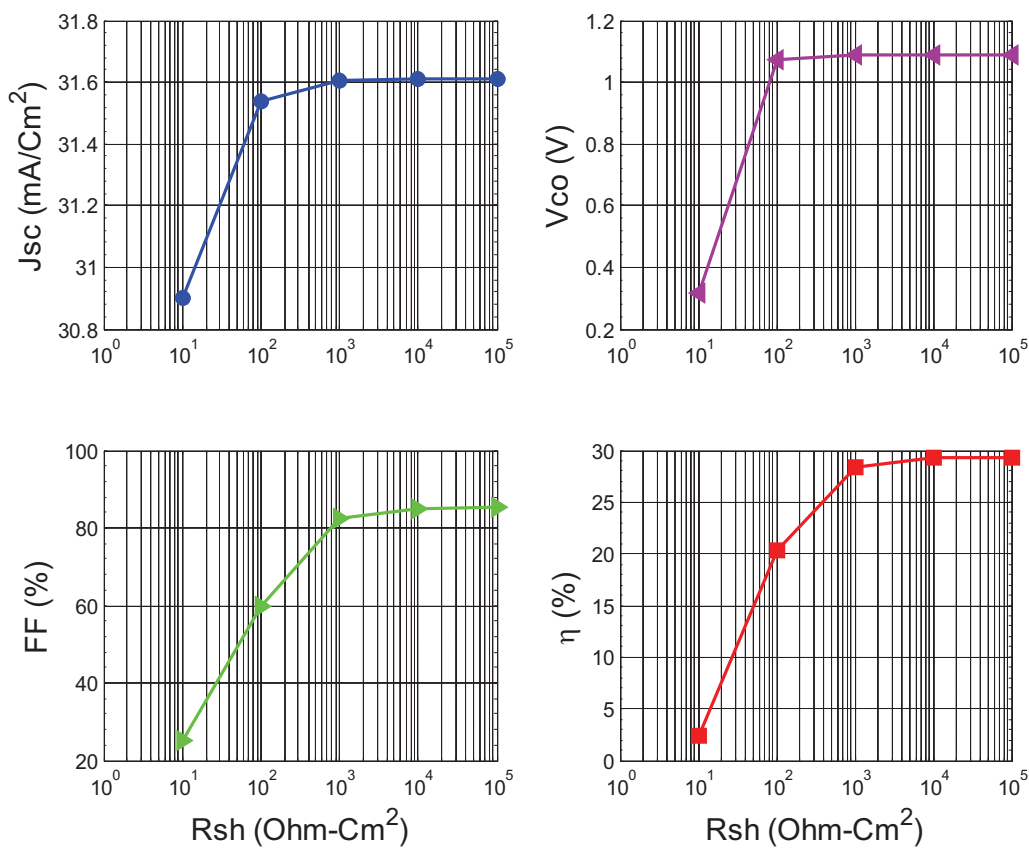


Fig. IV-12 : Performances de la cellule en fonction de la résistance parallèle  $R_{sh}$

#### IV. 4. 9. Effet du facteur de qualité, $Q$

Les figures IV-13 et IV-14 représentent l'effet du facteur de qualité  $Q$  sur la caractéristique J-V et les performances de la cellule respectivement. Tel que :  $w_n = 50$  nm,  $w_p = 3$   $\mu$ m,  $E_{gCIGS} = 1.5$  eV,  $N_t = 1 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>,  $G_{sh} = 1/R_{sh} = 1.14 \times 10^{-3}$   $\Omega^{-1}$ -cm<sup>-2</sup> et  $R_s = 0.23$   $\Omega$ -Cm<sup>2</sup>.

D'après l'équation III. 86 et l'équation III. 87,  $Q$  n'a pas d'influence sur le courant de court-circuit  $J_{sc}$  mais, si  $Q$  augmente, la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  diminue et la puissance maximale,  $P_m$  diminue plus rapide que  $V_{co}$  et par conséquent, la diminution du facteur de forme  $FF$  et le rendement  $\eta$ .

Donc, les meilleures cellules sont celles qui ont un facteur de qualité le plus faible possible. De même que les deux cas précédents, ces résultats sont en accord avec la théorie exprimée par l'équation de la caractéristique J-V de la cellule (Équation III. 84).

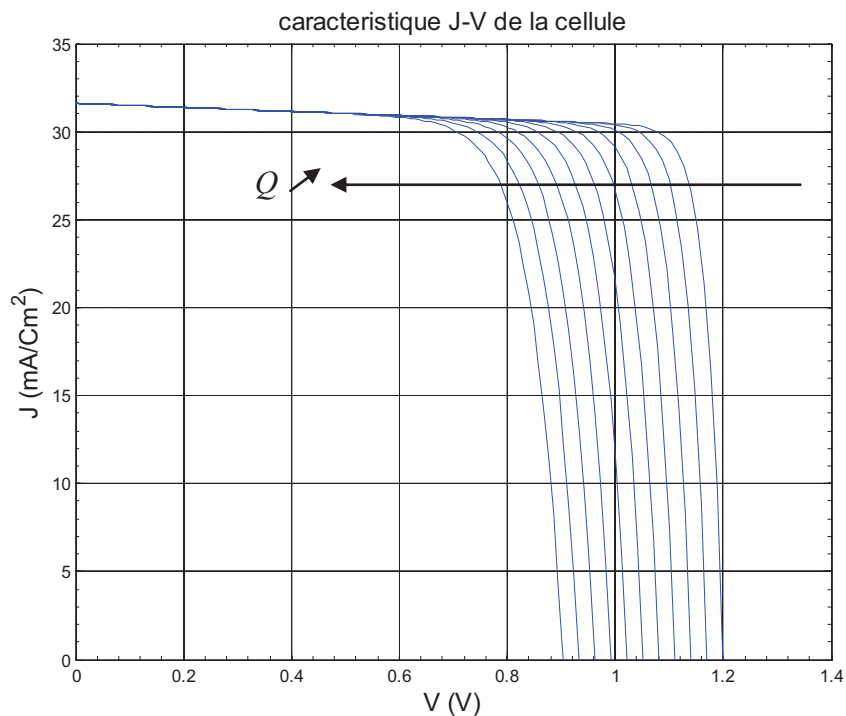


Fig. IV-13 : Caractéristique J-V de la cellule en fonction du facteur de qualité  $Q$

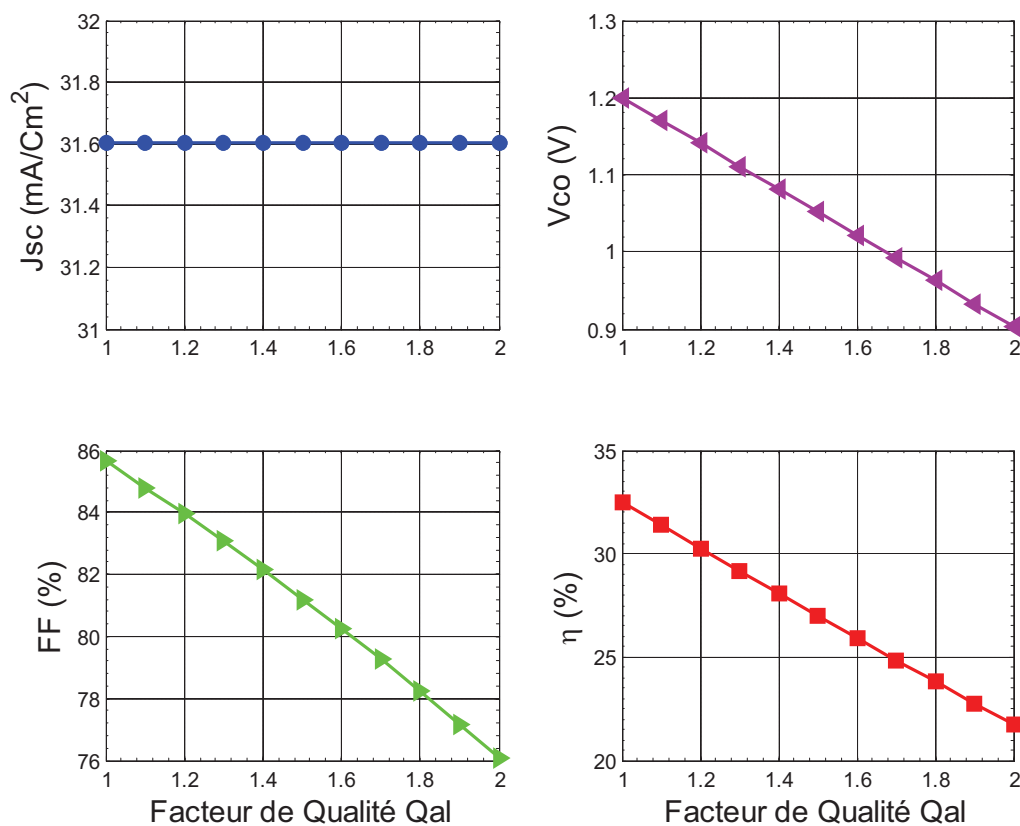


Fig. IV-14 : Performances de la cellule en fonction du facteur de qualité  $Q$

#### IV. 5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons fait une optimisation par simulation d'une cellule solaire à base de diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium Cu(Ga,In)Se<sub>2</sub> (CIGS), ayant une structure CdS(n)/CIGS(p).

Cette optimisation touche la géométrie de la cellule en l'occurrence, les épaisseurs des deux couches, et les propriétés physiques du matériau à savoir le gap optique et la densité de défauts de l'absorbeur en CIGS. Elle touche en plus, les propriétés technologiques de la cellule comme la résistance série, la résistance shunte et le facteur de qualité.

Les résultats obtenus ont montré que :

- La contribution de la zone de charge d'espace dans la densité du photocourant est dominante, d'où l'intérêt porté à cette région.

- En revanche, l'élargissement de la couche tampon ne fait que réduire les performances de la cellule.
- Par contre, l'épaisseur de la couche absorbeur a une valeur optimale de 2  $\mu\text{m}$ , valeur à partir de laquelle l'accroissement du rendement est faible.
- Cependant, une valeur optimale de  $E_{gCIGS}$  de 1.5 eV est obtenue comme résultat du compromis entre la diminution de la densité du photocourant et l'augmentation de la tension de circuit ouvert avec l'accroissement du gap optique de la couche absorbeur.
- Alors que, Les performances de la cellule sont presque constantes si la densité de défauts ne dépasse pas  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Mais, si la densité de défauts dépasse cette valeur, une décroissance importante est remarquée. D'où, une valeur optimale de la densité de défauts de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .
- Les meilleures cellules sont celles qui ont une faible résistance série, une résistance shunte qui dépasse  $10^3 \Omega\text{-cm}^2$  et un facteur de qualité le plus faible possible.

Finalement, on peut déduire tous les valeurs optimales donnant un rendement maximal de 30.5 %. Ces valeurs sont :

$$w_n = 50 \text{ nm} , w_p = 2 \mu\text{m} , E_{gCIGS} = 1.5 \text{ eV} \text{ et } N_t = 10^{13} \text{ cm}^{-3}.$$

#### IV. 6. Références du chapitre IV

- [1] Huang CH.; Effects of Ga content on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells studied by numerical modeling studied by numerical modeling. Journal of Physics and Chemistry of Solids; **69** (2008) 330–334.
- [2] Ullal H. S., Zweibel K., Roedern B. V.; Current status of polycrystalline thin-film PV technologies ; Proceedings of the 26<sup>th</sup> IEEE Specialists Conference IEEE. New York, (1997) 301.
- [3] Yamaguchi M ; Radiation resistance of compound semiconductor solar cells ; J Appl Phys, **78** (1995) 1476-1480.
- [4] Ishizuka S, Yamada A, Fons P, Niki S ; Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells fabricated using alkali-silicate glass thin layers as an alkali source material ; Journal of Renewable Sustainable Energy, Article ID 013102, **1** (2009) 8 pages.

- [5] Shafarman W. N, Siebentritt S, Stolt L ; Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cells in : Luque A, Hegedus S. Handbook of photovoltaic science and engineering ; John Wiley & Sons Ltd, Chap 13 (2011) 546-599.
- [6] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M ; New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20% ; Prog Photovolt Res Appl, **19** (2011) 894-897.
- [7] Repins I, Contreras M, Egaas B, DeHart C, Scharf J, Perkins C, To B, Noufi R ; 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor ; Prog Photovolt Res Appl, **16** (2008) 235–239.
- [8] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E.D. Dunlop ; Solar cell efficiency tables (version 48) ; Prog. Photovolt: Res. Appl., **24** (2016) 905–913.
- [9] Hahn H et al., Z. Anorg ; Allg. Chem., **271** (1953) 153–170.
- [10] Shay JL and Wernick JH ; Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications ; Oxford: Pergamon Press, (1975).
- [11] Migliorato P., Tell B., Shay J. L., and Kasper H.M. ; Junction electroluminescence in CuInSe<sub>2</sub> ; Applied Physics Letters, **24** (1974) 227.
- [12] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, and H. M. Kasper ; CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors ; Applied Physics Letters, **25 no. 8** (1974) 434–435.
- [13] Shay J., Wagner S., Kasper H. ; Efficient CuInSe<sub>2</sub>/CdS solar cells ; Appl. Phys. Lett., **27** (1975) 89–90.
- [14] Kazmerski L. ; Thin-film CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction solar cells ; Applied Physics Letters, **29(4)** (1976) 268–270.
- [15] Mickelsen R., Chen W. ; Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., (1981) 800–804.
- [16] Mickelsen R., Chen W. ; Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., (1982) 781–785.
- [17] R. D. Wieting ; CIS, Manufacturing at the megawatt scale ; Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, (2002) 480.
- [18] Agranovich V., Taylor D. ; Thin Films and Nanostructures ; Published by Elsevier Ltd, Chap 8 (2010) 505-679.
- [19] Mcevoy A., Markvart T., Castañer L. ; Practical handbook of Photovoltaics : Fundamentals and Applications ; Published by Elsevier Ltd, (2012) 323-371.



- [20] Scheer R., Schock H. W. ; Chalcogenide Photovoltaics : Physics, Technologies and Thin Film Devices ; Weinheim: Wiley VCH, (2011).
- [21] Archer M. D., Hill R. ; Clean Electricity from Photovoltaics ; Series on Photoconversion of Solar Energy-Vol 1. London: Imperial College Press, Chap 7 (2001) 277-345.
- [22] Udai P. Singh and Surya P. Patra ; Progress in polycrystalline thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells ; International Journal of Photoenergy, **468147** (2010), 19 pages.
- [23] Burgelman M., Verschraegen J., Degraeve S., Nollet P. ; Prog Photovoltaics Res Appl, **12** (2004) 143-153.
- [24] Morales-Acevedo A. ; Effective absorption coefficient for graded band-gap semiconductors and the expected photo-current density in solar cells ; Solar Energy Mater & Solar Cells, **93** (2009) 41-44.
- [25] Chelvanatan P., Hossain M. I., Amin N. ; Performance analysis of copper–indium–gallium–diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS ; Current Applied Physics, **10** (2010) S387–S391.
- [26] Wei S. H., Zang S. B., Zunger A. ; Effects of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic, structural, and defect properties ; Appl Phys Lett, **72** (1998) 3199-3201.
- [27] M. Djinkwi Wanda, S. Ouédraogo, F. Tchoffo, F. Zougmore and J. M. B. Ndjaka ; Numerical Investigations and Analysis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Based Solar Cells by SCAPS-1D ; International Journal of Photoenergy, **2016** (2016), Article ID 2152018, 9 pages.
- [28] Gloeckler M., Fahrenbruch A. L., Sites J. R. ; Numerical Modeling of CIGS and CdTe Solar Cells: Setting the Baseline ; Proceedings of the 3rd World Conf Photovoltaic Energy Conversion, **1** (2003) 491–494.
- [29] Amin N., Tang M., Sopian K. ; Numerical Modeling of the Copper-Indium-Selenium (CIS) based Solar Cell Performance by AMPS-1D ; Proc IEEE 5th Student Conference on Research and Development, Malaysia; 2007, p. 1-6.
- [30] Ana Kanevce, Ingrid Repins, Su-Huai Wei ; Impact of bulk properties and local secondary phases on the Cu<sub>2</sub>(Zn,Sn)Se<sub>4</sub> solar cells open-circuit voltage ; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **133** (2015) 119-125.
- [31] O. K. Simya, A. Mahaboobatcha, K. Balachander ; A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS simulation program ; Superlattices Microstruct., **82** (2015) 248-261.

# **Chapitre V**

***Simulation d'une cellule solaire PV  
en couche mince à base de  
Cuivre – Zinc - Étain Sulfure / Séléniure  
 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$***

## Chapitre V : Simulation d'une cellule solaire PV en couche mince à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

### V. 1. Introduction

Comme nous avons dit au chapitre IV, le coût des cellules solaires PVs peut être diminué par utilisation de minces matériaux absorbants comme le silicium amorphe hydrogéné ( $\text{a-Si:H}$ ), le tellure de cadmium ( $\text{CdTe}$ ) et le diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS). En outre, ce coût peut être aussi diminué d'avantage par l'utilisation de nouveaux matériaux absorbants solaires constitués d'éléments respectueux de l'environnement, moins cher et abondants sur la croûte terrestre. Le matériau Cuivre – Zinc – Étain Sulfure / Séléniure  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  (CZTSSe) est le matériau le plus approprié qui satisfait ces conditions. De plus, ce matériau favorise la production des cellules solaires de la prochaine génération à l'échelle térawatt [1].

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  est un matériau semiconducteur composé quaternaire  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  de type p avec une structure de cristal kesterite, similaire de la structure chalcopyrite de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  [2,3]. Où les deux atomes Indium (In) et Gallium (Ga) dans la structure chalcopyrite de CIGS sont remplacés par les deux atomes Zinc (Zn) et Étain (Sn) [4,5] (Voir Figure V. 1).

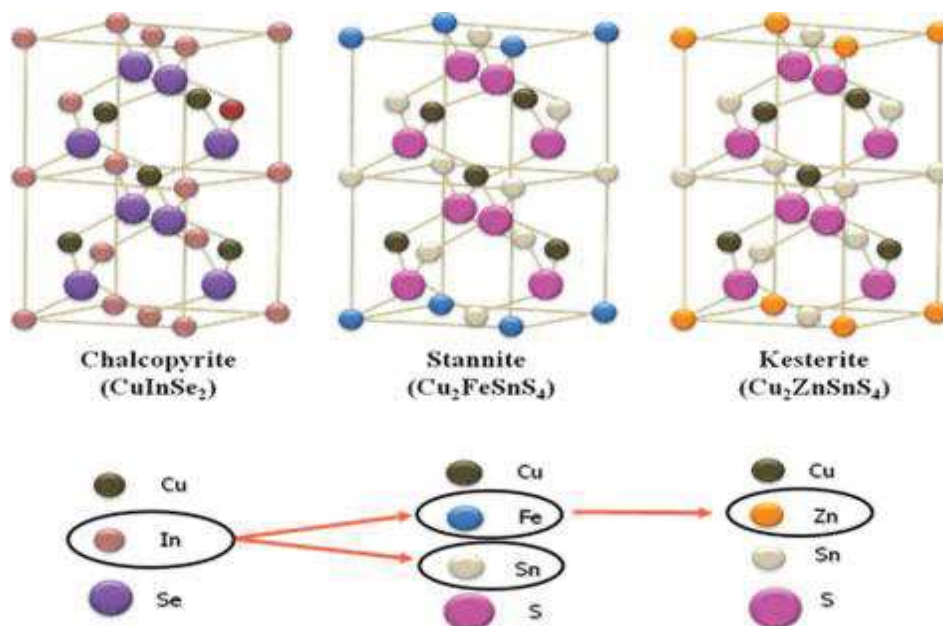


Fig. V-1 : Représentation schématique des structures chalcopyrites, stannites et kesterites d'après [6]

En outre, comme il est indiqué sur la figure V. 2, tous les constituants de ce matériau sont abondants sur la croûte terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2,2 ppm, S: 260 ppm) et ils possèdent une toxicité extrêmement faible [4,7]. D'un autre côté, dans le cas du composé CIS, le contenu de l'indium et du sélénium dans la croûte terrestre sont de 0,05 ppm ou moins [4].

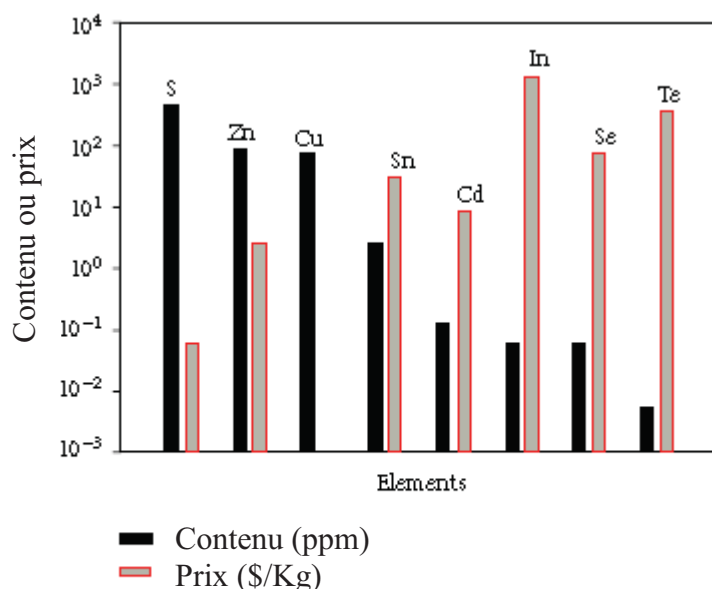


Fig. V-2 : Contenu et prix du commerce mondial des éléments utilisés dans les absorbeurs solaires CdTe, CZTSSe, CIS. D'après [8]

En plus, ce matériau a une bande interdite directe comprise entre 1,0 eV (composé de séléniure pure  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) et 1,5 eV (sulfure pur  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), dans un intervalle idéal pour le rayonnement solaire terrestre, et un coefficient d'absorption supérieure à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine visible, ce qui en fait un matériau absorbant prometteur pour les technologies photovoltaïques en couches minces [4,5].

En 1977, des cellules solaires monocristallines à base de  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  ont été fabriquées avec succès et ont atteint un rendement de 1,6 % dans le laboratoire Bell Lab [9]. Ito et Nakazawa ont rapporté l'effet photovoltaïque sur le CZTS pour la première fois en 1988, tout en réalisant une tension en circuit ouvert de 165 mV [3]. Ils ont fabriqué une hétérojonction composée d'une couche mince transparente d'oxyde d'étain de cadmium et d'une couche mince CZTS sur un substrat en acier inoxydable.

En 1997, Katagiri et al. ont synthétisé une conductivité de type p avec un gap de 1,45 eV et un coefficient d'absorption qui dépasse  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et ils ont obtenu un rendement de conversion de 0,66% [10]. En même année, Friedlmeier et al. ont fabriqué des cellules solaires à couche mince utilisant une couche CZTS comme absorbant de lumière en contact avec une couche fenêtre n-CdS / ZnO. Le meilleur rendement de conversion produite par ces cellules était de 2,3% [11].

Ce record a été ensuite brisé par le groupe de Katagiri en 1999 qui a fabriqué une cellule solaire à base de CZTS avec un rendement de conversion de 2,63 %. Dans cette cellule, le film CZTS a été déposé sur un substrat verre sodocalcique (SLG) revêtu de Mo [12]. En optimisant le processus de sulfuration, le rendement des cellules solaires a été porté à 5,45% en 2003 [13], puis à 6,7 % en 2008 [14]. Un rendement de 9,6 % a été rapporté par Todorov et al. en 2010 [15].

Cette évolution a été en outre, déclenchée par la réussite de l'approche de IBM en appliquant le revêtement par centrifugation (spin-coating) d'une solution contenant des particules diluée dans l'hydrazine pour fabriquer des dispositifs photovoltaïques à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  avec un rendement record mondial de 12,6 % [16]. Le rendement de conversion théorique des cellules solaires à base de ce matériau est de 32,4 % selon la limite de Shockley-Queisser [17]. L'évolution du rendement de conversion des cellules solaires à base de CZTSSe est résumée par la figure V. 3 [18].

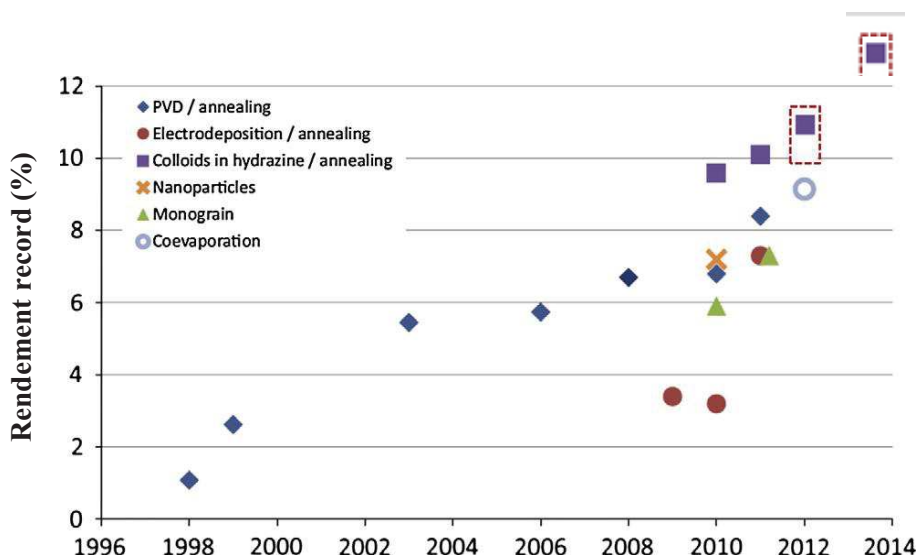


Fig. V-3 : Evolution du rendement record des cellules solaires CZTS. D'après [18]

Le rendement de ces cellules solaires est limité par ses faibles tensions de circuit ouvert par rapport à la largeur de bande interdite [7] en raison de l'inhomogénéité de composition ou de la présence des phases secondaires qui peuvent être formés pendant la préparation du matériau [19]. Alors que, il est largement admis que les compositions riches de Zn et pauvre de Cu donnent les meilleurs résultats en termes de rendement de conversion de ces cellules [16].

Les techniques de synthèse des films minces en CZTS sont classées en deux catégories : la première sous vide et la deuxième sous non-vide [8]. En outre, ces techniques sont basées sur des mécanismes physiques ou chimiques telles que la pyrolyse par pulvérisation [20], l'évaporation thermique [21], la pulvérisation cathodique [22], le dépôt chimique en phase vapeur [23], le dépôt électrochimique [24], le dépôt photochimique [25], la sérigraphie [26] et le procédé sol-gel [27].

Le but de ce travail est de faire une optimisation par simulation de l'épaisseur de la couche tampon en CdS ainsi que l'épaisseur, le gap et la densité de défauts de la couche absorbeur en CZTSSe. La simulation est effectuée en suivant le modèle mathématique présenté au chapitre III par le langage de programmation MATLAB.

## V. 2. Modèle de simulation

De même que le chapitre précédent, mais cette fois-ci, on applique le modèle de simulation donné au chapitre III (partie III. 5) sur une cellule solaire PV en couches minces à base de CZTSSe (p).

Le coefficient d'absorption du matériau CZTSSe est donné selon [28] par :

$$\alpha_{CZTS}(\lambda) = \alpha_2(\lambda) = B.(E - E_{gCZTS})^{1/2} \quad (\text{V. 1})$$

Tel que :  $B = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ .

Afin d'extrapoler la densité de courant de saturation inverse  $J_0$  à l'aide de l'équation (III. 85),  $J_{00}$  est extraite de la référence [16].

## V. 3. Paramètres de simulation

Le résultat de notre recherche bibliographique nous a inspiré la gamme de variation des paramètres variant, où :

Pour la couche CdS(n) : l'épaisseur,  $w_n$  varie de 10 à 100 nm [29].

Tandis que, pour la couche CZTSSe(p) : l'épaisseur,  $w_p$  varie de 1 à 4  $\mu\text{m}$  [29], le gap  $E_{g\text{CZTS}}$  varie de 1 à 2 eV [4, 5, 30] et la densité de défauts  $N_t$  varie de  $10^{12}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [31].

Les paramètres du matériau et du dispositif utilisés dans notre simulation sont illustrés dans le tableau V. 1. Pour cette simulation, nous avons utilisé le langage MATLAB version R2012a (7.14.0.739).

Tableau V-1 : Valeurs des données utilisées dans la simulation

Matériau	CdS(1)	CZTS(2)	Réf
Epaisseur de la couche, $w$ (nm), paramètre de base	50	3000	[32]
Affinité électronique, $\chi$ (eV)	4.2	4.1	[32]
Permittivité relative, $\epsilon_r$	10	13.6	[32]
Mobilité des électrons, $\mu_n$ ( $\text{Cm}^2 / \text{V.s}$ )	100	100	[32]
Mobilité des trous, $\mu_p$ ( $\text{Cm}^2 / \text{V.s}$ )	25	25	[32]
Concentration des atomes accepteurs, $N_a$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	-	$1 \times 10^{15}$	[32]
Concentration des atomes donneurs, $N_d$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{17}$	-	[33]
Energie du gap, $E_g$ (eV), paramètre de base	2.42	1.13	[16]
Densité effective des états dans la bande de conduction, $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	[32]
Densité effective des états dans la bande de valence, $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	[32]
Vitesse de recombinaison des électrons à la surface arrière, $S_n$ (cm/s)	-	$10^7$	[34]
Vitesse de recombinaison des trous à la surface avant, $S_p$ (cm/s)	$10^7$	-	[34]
Densité des défauts, $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{17}$	$1.35 \times 10^{15}$	[33]
Section efficace de capture des électrons, $\sigma_e$ ( $\text{cm}^2$ )	$10^{-17}$	$10^{-14}$	[33]
Section efficace de capture des trous, $\sigma_h$ ( $\text{cm}^2$ )	$10^{-13}$	$10^{-14}$	[33]
Paramètres générales de la cellule			
Coefficient de réflexion, $R$ ( $\lambda$ )	0.1		[35]
Résistance série, $R_s$ ( $\Omega\text{-cm}^2$ ), paramètre de base	0.72		[16]
Conductance parallèle, $G_{sh}$ ( $\Omega^{-1}\text{-cm}^2$ ) = $1 / R_{sh}$ , paramètre de base	$1.61 \times 10^{-3}$		[16]
Facteur de qualité, $Q$ , paramètre de base	1.45		[16]
Epaisseur de la couche ZnO, $w_{\text{ZnO}}$ (nm)	200		
La température, $T$ (K)	300		

## V. 4. Résultats et discussion

### V. 4. 1. Effet de l'épaisseur de la couche tampon

La figure V-4 représente l'effet de l'épaisseur  $w_n$  de la couche tampon en CdS de type N sur les performances de la cellule pour :  $w_p = 3 \mu\text{m}$ ,  $E_{g\text{CZTS}} = 1.5 \text{ eV}$  et  $N_t = 1.35 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

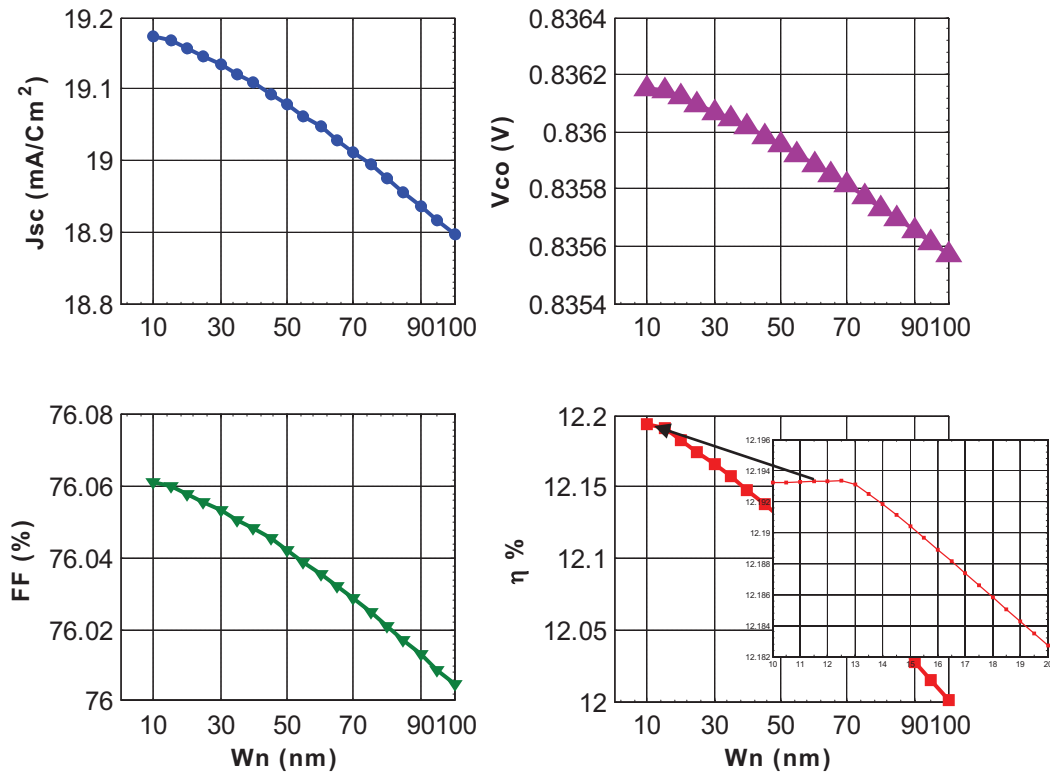


Fig. V-4 : Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (CdS)

Selon l'équation (III. 68), la largeur de la zone de charge d'espace  $w_l = 12.5659 \text{ nm}$  et comme  $w_{n\text{max}} = 100 \text{ nm} > w_l$  alors, la couche tampon contient en plus de la zone de charge d'espace de largeur  $w_l$  pour  $w_n \leq w_l$  ( $x_n=0$ ) une deuxième zone neutre de largeur  $x_n=w_n-w_l$  pour  $w_n > w_l$ . D'où, d'après la figure V-4, on peut dire que : tant que  $w_n \leq w_l$  alors  $w_n$  n'a pas d'influence sur les performances. Mais dès que  $w_n$  dépasse la largeur de la zone de charge d'espace  $w_l$  ( $w_n > w_l$ ), l'effet de la zone neutre commence, ce qui diminue légèrement le courant et par suite le rendement. Ceci est dû à la faible longueur de diffusion des porteurs minoritaires (trous) de la couche N (CdS) par rapport aux porteurs minoritaires (électrons) de la couche P (CZTS).



Donc, si on augmente l'épaisseur  $w_n$ , un grand nombre des photons sont absorbés dans la couche N avant d'être arrivés à la couche P, ce qui diminue l'absorption dans la couche P. Donc, il est préférable que  $w_n$  soit inférieure ou égale à largeur de la zone de charge d'espace  $w_l$  ( $w_n \leq w_l$ ).

Aussi, on remarque que l'épaisseur de la couche tampon  $w_n$  n'a pas d'une grande influence sur les performances de la cellule. Malgré qu'il apparait que ce résultat n'a pas d'importance, mais néanmoins, c'est une confirmation. Ça ne veut pas dire qu'on élimine cette couche. Car le rôle de cette couche est très important pour la création du champ électrique résultat de la jonction dans la zone de charge d'espace. Les résultats de simulation à l'aide du logiciel SCAPS faite par O.K. Simya et all [32] sont en grand accord avec ces résultats.

#### V. 4. 2. Effet de l'épaisseur de la couche absorbeur

La figure V-5 illustre la dépendance des performances de la cellule de l'épaisseur  $w_p$  de la couche absorbeur en CZTSSe de type P pour :  $w_n = 12.6 \text{ nm}$ ,  $E_{gCZTS} = 1.5\text{eV}$  et  $N_t = 1.35 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

On remarque que si  $w_p$  augmente, seulement le courant de court-circuit  $J_{sc}$  augmente parce que l'absorption augmente. Mais,  $V_{co}$  et  $FF$  ne sont presque pas affectés par  $w_p$ .

La même chose que le cas précédent, selon l'équation (III. 69), la largeur de la zone de charge d'espace  $w_2 = 1.2566 \text{ }\mu\text{m}$  et comme  $w_{pmax} = 4 \text{ }\mu\text{m} > w_2$  alors, la couche absorbeur contient en plus de la zone de charge d'espace de largeur  $w_2$  pour  $w_p \leq w_2$  ( $H' = 0$ ), une deuxième zone neutre de largeur  $H' = w_p - w_2$  pour  $w_p > w_2$ . D'où, d'après la figure V-5, on peut dire que : tant que  $w_p \leq w_2$  alors le rendement croit rapidement avec  $w_p$ . Mais dès que  $w_p$  dépasse la largeur de la zone de charge d'espace  $w_2$  ( $w_p > w_2$ ), l'effet de la zone neutre subit au phénomène de diffusion commence, ce qui diminue la vitesse de croissance du rendement. En plus, si  $w_p > w_2 + L_{n2} = 2.64 \text{ }\mu\text{m}$ , alors dans ce cas, le phénomène de recombinaison commence, ce qui diminue davantage la vitesse de croissance du rendement.

C'est ainsi que, on peut choisir une valeur optimale de  $w_p$  égale à  $w_2 + L_{n2} = 2.64 \text{ }\mu\text{m}$ . Valeur à partir de laquelle le rendement n'augmente plus et qui donne un rendement de valeur de 12.1%. Mais, on peut réduire l'épaisseur  $w_p$  à une valeur plus faible (pas

inférieure à  $w_2$ ) afin de bénéficier du prix de la cellule par réduction de la quantité du matériau utilisée. Par conséquent, il est préférable que  $w_p$  soit supérieure ou égale à largeur de la zone de charge d'espace  $w_2$  ( $w_p \geq w_2$ ). Une bonne accordance est observée entre ces résultats et les résultats de simulations des références [32, 34, 35].

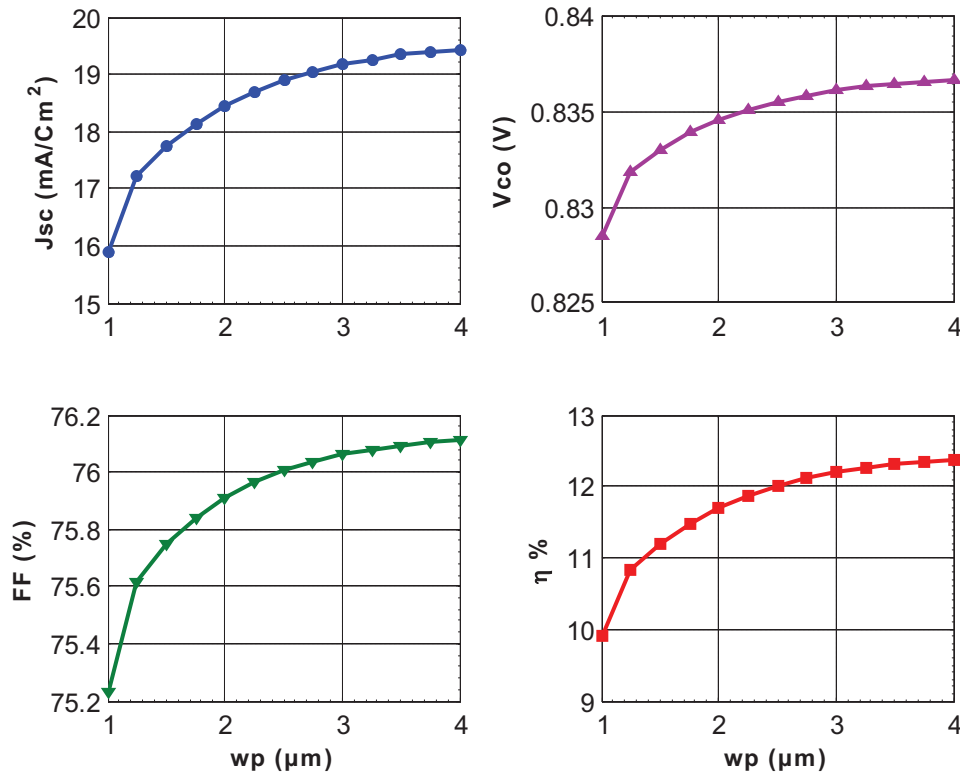


Fig. V-5 : Performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur (CZTS)

#### V. 4. 3. Effet du gap optique de la couche absorbeur

Les figures V-6 et V-7 représentent l'effet du gap optique  $E_{gCZTS}$  de la couche absorbeur en CZTSSe sur les performances de la cellule pour :  $w_n = 12.6 \text{ nm}$ ,  $w_p = 2.64 \mu\text{m}$  et  $N_i = 1.35 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

L'énergie de la bande interdite de l'absorbeur en  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (CZTSSe) est varié dans la plage de 1 à 1,5 eV avec le contenu correspondant de S dans le film de CZTSSe de  $X = 0$  à  $X = 1$  selon l'équation suivante [36] :

$$E_g(X) = (1 - X) \cdot E_{gCZTSe} + X \cdot E_{gCZTS} - b \cdot X \cdot (1 - X) \quad (\text{V. 2})$$

Où :  $b$  est le paramètre de "bowing" est égale à 0,1 [36].

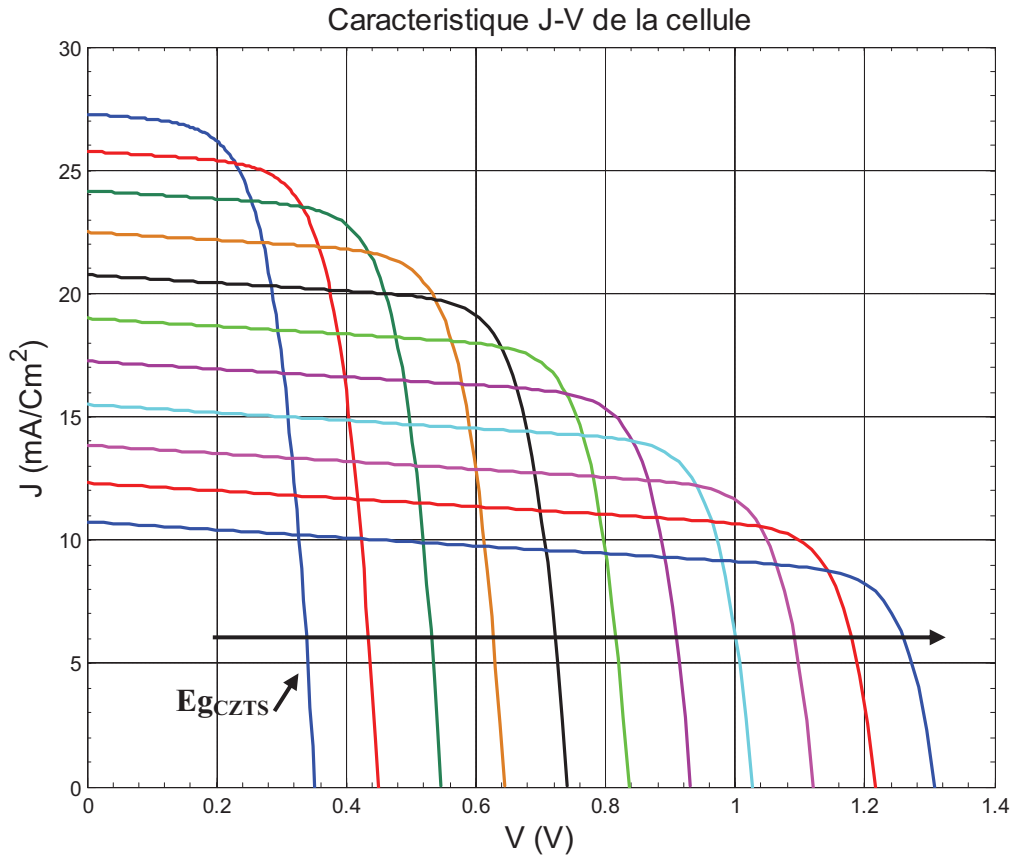


Fig. V-6 : Caractéristique J-V de la cellule en fonction du gap de la couche absorbeur (CZTS)

Comme la couche P est la couche absorbeur ou couche dite active, l'augmentation du gap  $E_{gCZTS}$  permet de diminuer l'absorption au sein de cette couche est par conséquent, le courant de court-circuit diminue aussi. Cependant, la tension de circuit ouvert augmente, vu que celle-ci varie linéairement avec le gap. Le compromis entre ces deux phénomènes engendre une valeur optimale de  $E_{gCZTS}$  de 1.6 eV qui donne un rendement de conversion de 12.4027 %. En effet, pratiquement la valeur maximale du gap de la couche absorbeur ne dépasse pas 1.5eV. Donc, la valeur optimale du gap  $E_{gCZTS}$  est égale à 1.5 eV qui correspond à un rendement de conversion de 12.1 %. Cette valeur optimale est identique à la valeur optimale du gap estimée théoriquement.

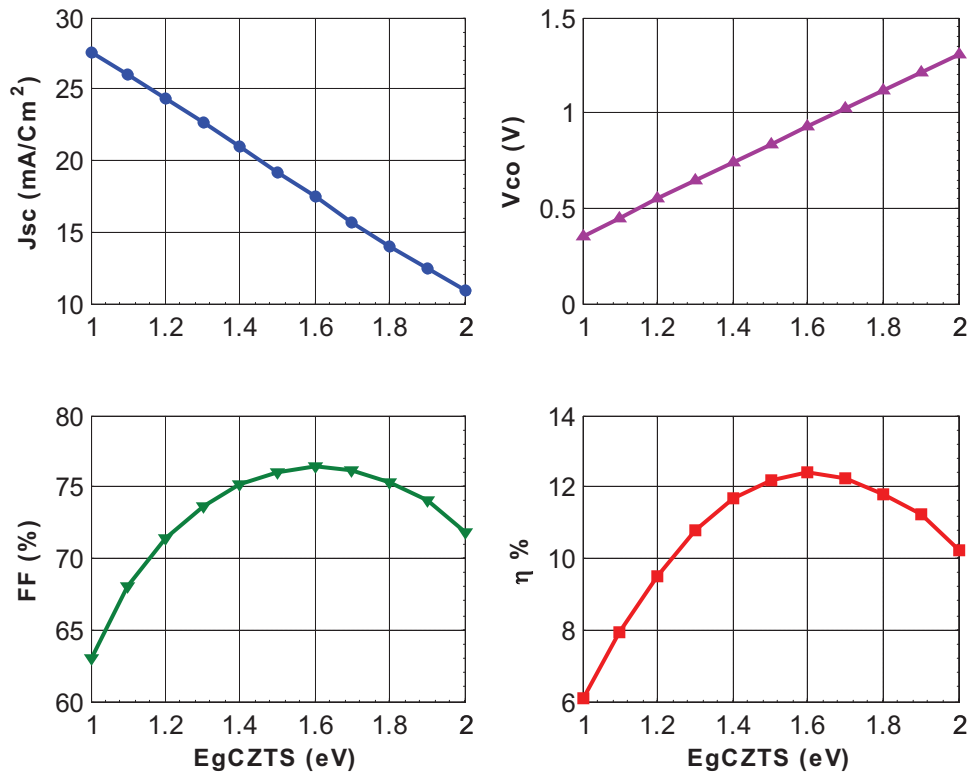


Fig. V-7 : Performances de la cellule solaire en fonction du gap de l'absorbeur (CZTSSe)

#### V. 4. 4. Effet de la densité de défauts de la couche absorbeur

L'influence de la densité de défauts ( $N_t$ ) de la couche absorbeur en CZTSSe sur les performances de la cellule est représentée par la figure V-8 où :  $E_{g\text{CZTS}} = 1.5$  eV,  $w_n = 12.6$  nm et  $w_p = 2.64$   $\mu\text{m}$ .

Nous savons selon l'équation (III. 33) que la durée de vie  $\tau_n$  des électrons dans la couche P est inversement proportionnelle avec la densité de défauts  $N_t$ . Donc, si  $N_t$  augmente  $\tau_n$  diminue. Ceci entraîne d'après l'équation (III. 14), la diminution de la longueur de diffusion des électrons  $L_n$ , et d'après l'équation (III. 32) l'augmentation du taux de recombinaisons des électrons de type SRH,  $U_{\text{SRH},n}$ . Par conséquent la diminution des performances de la cellule comme il est traduit par la figure V-8.

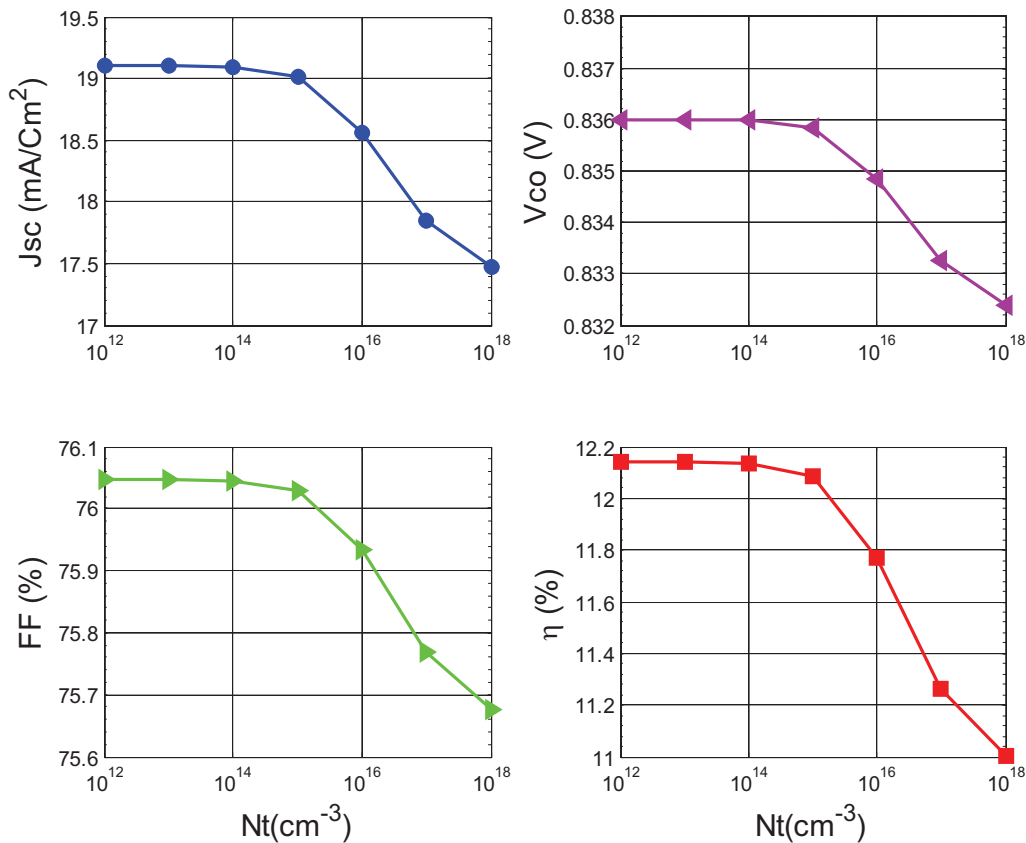


Fig. V-8 : Performances de la cellule en fonction de la densité de défauts  $N_t$  de la couche absorbeur (CZTSSe)

Il est aussi clair sur la figure V-8 que les performances des cellules solaires à base des absorbeurs en CZTSSe sont peu variables tant que leurs densités de défauts ne dépassent pas  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ . Mais, dès qu'elles dépassent cette valeur, une diminution importante est observée. Donc, la valeur optimale de la densité de défauts est de  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Des résultats semblables à ceux-ci sont trouvés par les références [31, 33].

## V. 5. Conclusion

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

Cette optimisation concerne l'épaisseur de la couche tampon en CdS et l'épaisseur, la largeur de la bande interdite et la densité de défauts de la couche absorbeur en CZTSSe.

Les résultats obtenus ont montré que :

Les performances de la cellule sont presque invariables tant que l'épaisseur de la couche buffer est inférieure ou égale à sa largeur de la zone de charge d'espace. Mais, dès qu'elle dépasse cette largeur, une légère réduction de ces performances est observée.

Cependant, l'épaisseur de la couche absorbeur doit avoir une valeur au moins égale à la largeur de la zone de déplétion de son côté  $w_2$  et au maximum égale à la somme cette largeur de la zone de déplétion  $w_2$  et la longueur de diffusion  $L_{n2}$  des électrons. À partir de cette valeur le taux d'accroissement du rendement est trop faible.

D'un autre côté, une valeur optimale de  $E_{gCZTS}$  de 1.5 eV est le résultat du compromis entre la diminution de la densité du photocourant et l'augmentation de la tension de circuit ouvert avec l'accroissement du gap optique de la couche absorbeur.

De plus, les performances de la cellule sont peu variables tant que la densité de défauts ne dépasse pas  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Mais, dès qu'elle dépasse cette valeur, une diminution importante est observée. Donc, la valeur optimale de la densité de défauts est de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Finalement, les valeurs optimales qui donnent un rendement meilleur de l'ordre de 12.1 % sont :

$$w_n = 12.6 \text{ nm} , w_p = 2.64 \text{ } \mu\text{m} , E_{gCZTS} = 1.5 \text{ eV} \text{ et } N_t = 10^{15} \text{ cm}^{-3} .$$

## V. 6. Références du chapitre V

- [1] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. Kellock, J. Chey, S.J.V. Deline, A. G. Schott ; A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device ; Adv. Mater, **20** (2008) 3657-3662.
- [2] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei ; Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ; Appl. Phys. Lett. **96** (2010), 021902 (1-3).
- [3] K. Ito, T. Nakazawa ; Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films ; Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) 2094-2097.

- [4] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi ; Development of CZTS-based thin film solar cells ; *Thin Solid Films*, **517** (2009) 2455-2460.
- [5] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, S. Guha ; The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95** (2011) 1421-1436.
- [6] M. P. Suryawanshi et al. ; CZTS based thin film solar cells ; *Materials Technology*, **28 N° 1&2** (2013) 98-109
- [7] S. Siebentritt, S. Schorr ; Kesterites-a challenging material for solar cells ; *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **20 (5)** (2012) 512-519.
- [8] Hongxia Wang ; Progress in Thin Film Solar Cells Based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ; *International Journal of Photoenergy*, (2011), Article ID 801292, 10 pages.
- [9] S. Wagner and P. M. Bridenbaugh ; Multicomponent tetrahedral compounds for solar cells ; *Journal of Crystal Growth*, **39 no. 1** (1977) 151–159.
- [10] H. Katagiri, N. Hando, S. Sasaguchi, S. Yokota, J. Hoshino, and T. Ohashi ; Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors ; *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **49 no. 1–4** (1997) 407–414.
- [11] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, and H. W. Schock ; Heterojunctions based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films ; in *Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition*, Bedford, UK, (1997) 1242-1245.
- [12] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima ; Development of thin film solar cell based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films ; *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **65, no. 1–4** (2001) 141–148.
- [13] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, and K. Tsuchida ; Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin film ; in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, May (2003) 2874–2879.
- [14] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada et al. ; Enhanced conversion efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique ; *Applied Physics Express*, **1 no. 4** (2008), Article ID 041201, 2 pages.

- [15] K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi ; High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber ; *Advanced Materials*, **22**, no. **20** (2010) E156–E159.
- [16] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi ; Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency ; *Adv. Energy Mater.*, **4** (1301465) (2014) 1-5.
- [17] Ki. Wooseok, H.W. Hillhouse ; Earth-Abundant Element Photovoltaics Directly from Soluble Precursors with High Yield Using a Non-Toxic Solvent ; *Adv. Energy Mater*, **1** (2011) 732-735.
- [18] Delbos, S. ; Kesterite thin films for photovoltaics: a review ; *EPJ Photovolt.*, **3** (2012) 35004 1-13.
- [19] U. Rau, J. H. Werner ; Radiative efficiency limits of solar cells with lateral band-gap fluctuations ; *Appl. Phys. Lett.*, **84** (19) (2004) 3735-3737.
- [20] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig ; Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique ; *Thin Solid Films*, **515** (2007) 5949-5952.
- [21] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q.X. Guo, M. Nishio, T. Yamaguchi ; Influence of composition ratio on properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films fabricated by co evaporation ; *Thin Solid Films*, **518** (2010) S29-S31.
- [22] F.Y. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y.Q. Lai, Z.A. Zhang, J. Li, Y.X. Liu ; In situ growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by reactive magnetron co-sputtering ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94** (2010) 2431-2434.
- [23] K. Ramasamy, M.A. Malik, P. O'Brien ; The chemical vapor deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films ; *Chem. Sci.*, **2** (2011) 1170-1172.
- [24] S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, H. Deligianni ; A High Efficiency Electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Solar Cell ; *Adv. Energy Mater*, **2** (2012) 253-259.
- [25] K. Moriya, J.Watabe, K. Tanaka, H. Uchiki ; Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by photo-chemical deposition ; *Phys. Stat. Sol. (c)*, **3** (2006), 2848-2452.
- [26] Z.H. Zhou, Y.Y.Wang, D. Xu, Y.F. Zhang ; Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  screen printed layers for solar cells ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94** (2010) 2042-2045.



- [27] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki ; Chemical composition dependence of morphological and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by sol gel sulfurization and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell efficiency ; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **95** (2011) 838-842.
- [28] Jonathan J. Scragg ; Opto-Electronic Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Films : Influences of Growth Conditions and Precursor Composition, Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics ; Springer Theses, **5** (2011) 155-195.
- [29] Nowshad Amin ; Prospects of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) Solar Cells from Numerical Analysis ; 6th International Conference on Electrical and Computer Engineering ICECE 2010, Dhaka, Bangladesh, December, (2010) 18-20.
- [30] S.Y. Chen, A. Walsh, J.H. Yang, X.G. Gong, L. Sun ; Compositional dependence of structural and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  alloys for thin film solar cells ; Phys. Rev. B **83** (125201) (2011) 1-10.
- [31] M. Djinkwi Wanda, S. Ouédraogo, F. Tchoffo, F. Zougmore and J. M. B. Ndjaka ; Numerical Investigations and Analysis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Based Solar Cells by SCAPS-1D ; International Journal of Photoenergy, **2016** (2016), Article ID 2152018, 9 pages.
- [32] O.K. Simya, A. Mahaboobatcha, K. Balachander ; A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS simulation program ; Superlattices Microstruct., **82** (2015) 248-261.
- [33] Ana Kanevce, Ingrid Repins, Su-Huai Wei ; Impact of bulk properties and local secondary phases on the  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})\text{Se}_4$  solar cells open-circuit voltage ; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **133** (2015) 119-125.
- [34] Malkeshkumar Patel, Abhijit Ray ; Enhancement of output performance of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells A numerical simulation approach and comparison to experiments ; Phys. B, **407** (2012) 4391-4397.
- [35] Wenhao Zhao, Wenli Zhou, Xiangshui Miao ; Numerical Simulation of CZTS Thin Film Solar Cell ; NEMS 2012, IEEE, Kyoto, JAPAN, March (2012) 5-8.
- [36] Subba Ramaiah Kodigala ; Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials ; Elsevier Inc. Chap. 4 (2014) 67-140.

***Conclusion générale  
et  
perspectives***

## Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons fait une optimisation par simulation de quelques paramètres physiques et géométriques des deux couches formant l'hétérojonction : Tampon (CdS) / Absorbeur, d'une cellule solaire photovoltaïque en couches minces. Deux types d'absorbeurs sont pris comme exemples d'études, le premier est le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  CIGS et le deuxième est le Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Séléniure  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ . En suivant un modèle mathématique, la simulation est effectuée à l'aide du langage de programmation MATLAB.

Tout d'abord et afin de calculer les deux épaisseurs de la zone de charge d'espace, nous avons utilisé le modèle d'Anderson pour le calcul du potentiel de diffusion. Ensuite, dans les deux régions neutres (N et P) ainsi que dans la zone de charge d'espace, la résolution de l'équation de continuité en combinaison avec l'équation de Poisson et les équations de densités de courants nous a permis de calculer la densité de photocourant dans chacune de ces trois régions.

L'implantation de la densité du photocourant totale dans l'équation de la caractéristiques (J-V) de la cellule nous a permis d'obtenir, par calcul numérique des équations non linéaires, le courant de court-circuit  $J_{sc}$  et la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ . Puis, nous avons déduit la puissance maximale, le facteur de forme  $FF$  et le rendement de conversion  $\eta$ .

Les paramètres qui ont subit l'opération d'optimisation sont l'épaisseur de la couche tampon en CdS et l'épaisseur, le gap optique et la densité de défauts de la couche absorbeur en  $(\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  ou  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ). En plus ; une optimisation de la résistance série, la résistance shunte et le facteur de qualité de la cellule à base de CIGS est faite.

Les résultats obtenus ont montré que :

❖ **Pour la cellule à base de CIGS :**

- Les performances de la cellule sont peut variable tant que l'épaisseur de la couche tampon en CdS est inférieure à 50 nm. mais dès qu'elle dépasse cette valeur, une faible réduction des performances de la cellule est observée.
- Cependant, les performances de la cellule augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbeur en CIGS à une valeur de 2  $\mu\text{m}$ , valeur à partir de laquelle le rendement est presque invariable.
- En revanche, l'élargissement du gap optique de la couche absorbeur réduit l'absorption optique, qui se résume en la réduction de la densité du photocourant alors que, la tension de circuit ouvert augmente. Le compromis entre ces deux phénomènes donne une valeur optimale du gap optique  $E_{g\text{CIGSopt}} = 1.5 \text{ eV}$ .
- Alors que, les performances de cette cellule sont presque constantes si la densité de défauts ne dépasse pas  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Mais, si la densité de défauts dépasse cette valeur, une décroissance importante est remarquée. D'où, une valeur optimale de la densité de défauts de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .
- Les meilleures cellules sont celles qui ont une faible résistance série, une résistance shunte qui dépasse  $10^3 \Omega\text{-Cm}^2$  et un facteur de qualité le plus faible possible.

Par conséquent, les paramètres optimaux qui donnent un meilleur rendement de la cellule de l'ordre de 30.5 % sont les suivants :

$$w_n = 50 \text{ nm} , w_p = 2 \mu\text{m}, E_{g\text{CIGS}} = 1.5 \text{ eV} \text{ et } N_t = 10^{13} \text{ cm}^{-3} .$$

❖ **Pour la cellule à base de CZTSSe :**

- Les performances de la cellule sont presque invariables tant que l'épaisseur de la couche buffer est inférieure ou égale à sa largeur de la zone de charge d'espace. Mais, dès qu'elle dépasse cette largeur, une légère réduction de ces performances est observée.
- Cependant, l'épaisseur de la couche absorbeur doit avoir une valeur au moins égale à la largeur de la zone de déplétion de son côté  $w_2$  et au maximum égale à

la somme de cette largeur de la zone de déplétion  $w_2$  et la longueur de diffusion  $L_{n2}$  des électrons. À partir de cette valeur le taux d'accroissement du rendement est trop faible.

- D'un autre côté, une valeur optimale de  $E_{gCZTS}$  de 1.5 eV est le résultat du compromis entre la diminution de la densité du photocourant et l'augmentation de la tension de circuit ouvert avec l'accroissement du gap optique de la couche absorbeur.
- De plus, les performances de la cellule sont peu variables tant que la densité de défauts ne dépasse pas  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Mais, dès qu'elle dépasse cette valeur, une diminution importante est observée. Donc, la valeur optimale de la densité de défauts est de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

D'où ; les valeurs optimales donnant un rendement meilleur de l'ordre de 12.1 % sont :

$$w_n = 12.6 \text{ nm} , w_p = 2.64 \text{ }\mu\text{m} , E_{gCZTS} = 1.5 \text{ eV} \text{ et } N_t = 10^{15} \text{ cm}^{-3} .$$

Finalement, nous pouvons dire que, ce travail est intéressant dans la mesure où la modélisation est entreprise sans la nécessité de préciser la densité des porteurs dans chaque couche (le dopage), puisque la largeur de la région de charge d'espace est utilisée à sa place comme un paramètre.

Comme perspectives, il serait meilleur d'optimiser plus de paramètres comme : les paramètres électriques et optiques des contacts métalliques avant et arrière, ainsi que de réaliser et de caractériser cette cellule expérimentalement avec ces paramètres optimaux.

# **Annexe A**

*Calcul de la densité de photocourant  
totale,  $J_{phT}$*

### A. 1. Hétérojonction à l'équilibre thermodynamique

Le calcul de la distribution du potentiel au voisinage de l'interface se fait comme dans le cas de l'homojonction P-N par intégration de l'équation de Poisson. Ce calcul peut être développé en régime de déplétion en supposant, que la zone de déplétion est vide de porteurs libres. Pour que la zone de charge d'espace soit de déplétion dans chacun des semiconducteurs, il faut que ces derniers soient de types différents (Hétérotypes) [1].

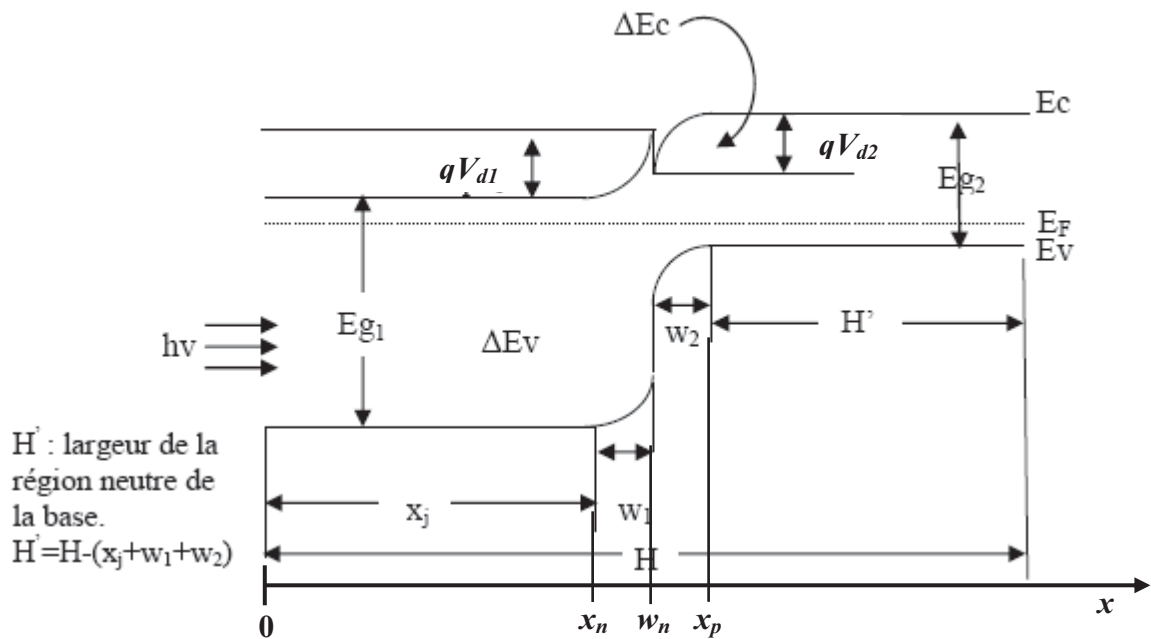


Fig. A-1 : Diagramme de bande pour une hétérojonction :

CdS(n) (1) / Absorbeur(p) (2)

Considérons l'hétérojonction CdS(n)/CIGS(p) représentée sur la figure A-1. Nous supposons les semiconducteurs dopés de manière homogène. Nous appellerons  $N_{d1}$  l'excès de donneurs  $N_d - N_a$  dans le semiconducteur 1, et  $N_{a2}$  l'excès d'accepteurs  $N_a - N_d$  dans le semiconducteur 2.

### A. 2. Calcul du champ électrique, $E(x)$ et du potentiel électrique, $V(x)$

Dans les deux régions neutres, le champ électrique est nul ( $E = 0$ ) et le potentiel électrique est constant ( $V = V_n$  dans la couche du semiconducteur 1 et  $V = V_p$  dans la couche du semiconducteur 2).

Mais, dans la zone de charge d'espace, le champ et le potentiel sont fonction de la position  $x$ . Le champ électrique est calculé à l'aide de l'équation de Poisson, équation

(III. 59), tandis que, le potentiel électrique est déduit du champ par utilisation de l'équation suivante :  $V(x) = -\int E dx$ .

**a) Dans le semi-conducteur 1 (CdS) :**  $\rho(x) = eN_{d1}$

$$\text{L'équation de poisson implique : } \frac{dE(x)}{dx} = \frac{eN_{d1}}{\varepsilon_1} \quad (\text{A. 1})$$

En utilisant la condition  $E = 0$  pour  $x = x_n = w_n - w_l$  on obtient :

$$E(x) = \frac{eN_{d1}}{\varepsilon_1} (x - x_n) \quad (\text{A. 2})$$

$$\text{En } x = w_n = x_n + w_l : \quad E_{s1} = \frac{eN_{d1}}{\varepsilon_1} w_1 \quad (\text{A. 3})$$

Par utilisation de l'équation  $V(x) = -\int E dx$  et comme le potentiel de la région neutre du semiconducteur 1 est égale à  $V_n$ , on obtient :

$$V(x) = -\frac{eN_{d1}}{2\varepsilon_1} (x - x_n)^2 + V_n \quad (\text{A. 4})$$

**b) Dans le semi-conducteur 2 (Absorbeur) :**  $\rho(x) = -eN_{a2}$

$$\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{eN_{a2}}{\varepsilon_2} \quad (\text{A. 5})$$

De même que **a)** comme  $E(x = x_p = w_n + w_2) = 0$ , donc :

$$E(x) = -\frac{eN_{a2}}{\varepsilon_2} (x - x_p) \quad (\text{A. 6})$$

$$\text{En } x = w_n = x_p - w_2 : \quad E_{s2} = \frac{eN_{a2}}{\varepsilon_2} w_2 \quad (\text{A. 7})$$

À l'aide de l'équation  $V(x) = -\int E dx$  et comme le potentiel de la région neutre du semiconducteur 2 est égale à  $V_p$  donc, on obtient :

$$V(x) = \frac{eN_{a2}}{2\varepsilon_2} (x - x_p)^2 + V_p \quad (\text{A. 8})$$

La continuité du vecteur déplacement à l'interface ( $x = w_n$ ) s'écrit :

$$D_1(w_n) = \varepsilon_1 E_{s1} = D_1(w_n) = \varepsilon_2 E_{s2} \quad (\text{A. 9})$$

D'après (A. 4) et (A. 8), (A. 10) devient :  $eN_{d1} w_1 = eN_{a2} w_2$

D'où, l'équation de neutralité électrique :



$$N_{d1}w_1 = N_{a2}w_2 \quad (\text{A. 10})$$

La continuité du potentiel en  $x = w_n$  s'écrit :

$$-\frac{eN_{d1}}{2\varepsilon_1}w_1^2 + V_n = \frac{eN_{a2}}{2\varepsilon_2}w_2^2 + V_p \quad (\text{A. 11})$$

$$V_n - V_p = \frac{eN_{d1}}{2\varepsilon_1}w_1^2 + \frac{eN_{a2}}{2\varepsilon_2}w_2^2 \quad (\text{A. 12})$$

En utilisant la relation (A. 11) :

$$V_n - V_p = \frac{eN_{d1}}{2\varepsilon_1}w_1^2 \left( \frac{\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2}}{\varepsilon N_{a2}} \right) = \frac{eN_{a2}}{2\varepsilon_2}w_2^2 \left( \frac{\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2}}{\varepsilon N_{d1}} \right) \quad (\text{A. 13})$$

D'où les expressions de la largeur de la zone de charge d'espace dans chacun des semiconducteurs :

$$w_1 = \left( \frac{2N_{a2}}{eN_{d1}} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2}} \right)^{1/2} (V_n - V_p)^{1/2} \quad (\text{A. 14})$$

$$w_2 = \left( \frac{2N_{d1}}{eN_{a2}} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2}} \right)^{1/2} (V_n - V_p)^{1/2} \quad (\text{A. 15})$$

Où :  $V_n - V_p = V_d$  est le potentiel de diffusion. Cette différence de potentiel  $V_n - V_p$  s'établit en partie dans chacun des semiconducteurs. Il est donné par [1]:

$$V_d = \frac{1}{q} [E_{g2} + (\chi_2 - \chi_1)] + U_t \ln \left( \frac{N_a N_d}{N_{c1} N_{v2}} \right) \quad (\text{A. 16})$$

### A. 3. Calcul de la densité de photocourant, $J_{ph}(\lambda)$

Dans les trois régions, la résolution de l'équation de continuité en combinaison avec l'équation de Poisson et les équations de densités de courants permet de calculer la densité de photocourant dans chacune de ces trois régions.

En tenant compte du phénomène de génération présentée par le taux  $G(\lambda, x)$  [2] :

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda)F(\lambda)(1 - R(\lambda))e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (\text{A. 17})$$

Et celui de recombinaison présenté par les taux  $U_n$  et  $U_p$  comme suit [2] :

$$\text{Pour les électrons dans la région P (CZTS) : } U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} = \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (\text{A. 18})$$

Pour les trous dans la région N (CdS) :

$$U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} = \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (\text{A. 19})$$

Où :  $R(\lambda)$  est la fraction des photons réfléchis par surface avant,  $n$  est la concentration des électrons dans la région P et  $p$  est celle des trous dans la région N.  $n_0$  et  $p_0$  sont les concentrations des électrons et des trous à l'équilibre respectivement.  $\tau_n$  et  $\tau_p$  sont les durées de vie des électrons et des trous.

## a) La première zone neutre N (CdS)

### 1) Équation de continuité

Les minoritaires sont des trous pour le semi-conducteur de type N ; on écrit :

$$G_p - \frac{p - p_0}{\tau_n} - \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = 0 \quad (\text{A. 20})$$

Où :  $G_p = \alpha_1 F(1 - R) \exp(-\alpha_1 x)$

### 2) Équation de densité de courant

$$J_p = q\mu_p p_n E - qD_p \frac{dp_n}{dx} \quad (\text{A. 21})$$

Dans cette région  $E=0$  donc  $J_p = -qD_p \frac{dp_n}{dx}$

On remplace  $J_p$  et  $G_p$  dans l'équation de continuité

$$D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} + \alpha_1 F(1 - R) \exp(-\alpha_1 x) - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0 \quad (\text{A. 22})$$

La solution est [2] :

$$p_n - p_{n0} = A_1 \operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_p}\right) + B_1 \operatorname{sh}\left(\frac{x}{L_p}\right) - \frac{\alpha_1 F(1 - R)\tau_p}{\alpha_1^2 L_p^2 - 1} \exp(-\alpha_1 x) \quad (\text{A. 23})$$

Où :  $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$

En peut trouver les deux constantes  $A_l$  et  $B_l$  à partir des conditions aux limites :

➤ À la surface, une recombinaison se produit avec une vitesse  $s_p$  ; la condition est :

$$D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = s_p (p_n - p_{n0}) \quad \text{à } x = 0 \quad (\text{A. 24})$$

➤ À la limite de la jonction la densité des porteurs en excès réduite à zéro par le champ électrique dans la zone de déplétion, la condition est :

$$p_n - p_{n0} = 0 \quad \text{à } x = x_j \quad (\text{A. 25})$$

$$p_n - p_{n0} = \frac{\alpha_1 F(1-R)\tau_p}{\alpha_1^2 L_p^2 - 1} \times \left[ \frac{\left( \frac{s_p L_p}{D_p} + \alpha_1 L_p \right) \operatorname{sh}\left(\frac{x_j - x}{L_p}\right) + \exp(\alpha_1 x_j) \left( \frac{s_p L_p}{D_p} \operatorname{sh}\left(\frac{x}{L_p}\right) + \operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_p}\right) \right)}{\frac{s_p L_p}{D_p} \operatorname{sh}\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \operatorname{ch}\left(\frac{x_j}{L_p}\right)} - \exp(\alpha_1 x) \right] \quad (\text{A. 26})$$

La densité de photo courant dans cette région est :

$$J_p = -qD_p \left( \frac{dp}{dx} \right)_{x_j} \quad (\text{A. 27})$$

$$J_p = \left( q \frac{F(1-R)\alpha_1 L_p}{\alpha_1^2 L_p^2 - 1} \right) \times \left[ \frac{\frac{s_p L_p}{D_p} + \alpha_1 L_p - \exp(-\alpha_1 x_j) \left( \frac{s_p L_p}{D_p} \operatorname{ch}\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \operatorname{sh}\left(\frac{x_j}{L_p}\right) \right)}{\frac{s_p L_p}{D_p} \operatorname{sh}\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \operatorname{ch}\left(\frac{x_j}{L_p}\right)} - \alpha_1 L_p \exp(-\alpha_1 x_j) \right] \quad (\text{A. 28})$$

## b) La deuxième zone neutre P (Absorbeur)

### 1) Équation de continuité

Les minoritaires sont des électrons pour le semi-conducteur de type P. On écrit,

$$G_n - \frac{n - n_0}{\tau_p} + \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = 0 \quad (\text{A. 29})$$

Où :  $G_n = \alpha_2 F(1-R) \exp(-\alpha_2 x)$

### 2) Équation de densité de courant

$$J_n = q\mu_n n_p E + qD_n \frac{dn_p}{dx} \quad (\text{A. 30})$$

Dans cette région  $E=0$  donc  $J_n = qD_n \frac{dn_p}{dx}$

On remplace  $J_n$  et  $G_n$  dans l'équation de continuité.

$$D_n \frac{d^2 n_p}{dx^2} + \alpha_2 F(1-R) \exp(-\alpha_2 x) - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} = 0 \quad (\text{A. 31})$$

La solution est [2] :

$$n_p - n_{p0} = A_2 ch\left(\frac{x}{L_n}\right) + B_2 sh\left(\frac{x}{L_n}\right) - \frac{\alpha_2 F(1-R)\tau_n}{\alpha_2^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha_2 x) \quad (\text{A. 32})$$

Où :  $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$

On peut trouver les deux constantes  $A_2$  et  $B_2$  à partir des conditions aux limites :

➤ À la surface, une recombinaison se produit avec une vitesse  $s_n$  ; la condition est :

$$-D_n \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx} = s_n (n_p - n_{p0}) \quad \text{à } x = H \quad (\text{A. 33})$$

➤ À la limite de la jonction la densité des porteurs en excès réduite à zéro par le champ électrique dans la zone de déplétion, la condition est :

$$n_p - n_{p0} = 0 \quad \text{à } x = x_j + w_1 + w_2 \quad (\text{A. 34})$$

$$n_p - n_{p0} = \frac{\alpha_2 F(1-R)\tau_n}{\alpha_2^2 L_n^2 - 1} \times \left[ \frac{\left( \frac{s_n L_n}{D_n} + \alpha_2 L_n \right) sh\left(\frac{x_j - x}{L_n}\right) + \exp(\alpha_2 x_j) \left( \frac{s_n L_n}{D_n} sh\left(\frac{x}{L_n}\right) + ch\left(\frac{x}{L_n}\right) \right)}{\frac{s_n L_n}{D_n} sh\left(\frac{x_j}{L_n}\right) + ch\left(\frac{x_j}{L_n}\right)} - \exp(\alpha_2 x) \right] \quad (\text{A. 35})$$

La densité de photo courant dans cette région est :

$$J_n = q D_n \left( \frac{dn}{dx} \right)_{x_j + w_1 + w_2} \quad (\text{A. 36})$$

$$J_n = \left( q \frac{F(1-R)\alpha_2 L_n}{\alpha_2^2 L_n^2 - 1} \right) \exp(-\alpha_1 (x_j + w_1) - \alpha_2 w_2) \times \left[ \alpha_2 L_n - \frac{\frac{s_n L_n}{D_n} \left( ch\left(\frac{H'}{L_n}\right) - \exp(-\alpha_2 H') \right) + sh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + \alpha_2 L_n \exp(-\alpha_2 H')}{\frac{s_n L_n}{D_n} sh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + ch\left(\frac{H'}{L_n}\right)} \right] \quad (\text{A. 37})$$

### c) La densité de courant dans la zone de charge d'espace pour les deux semiconducteurs

Les paires électron-trou créés dans la zone de charge d'espace sont immédiatement séparés par le champ électrique qui y règne. D'où le taux de recombinaison,  $R = 0$ .

Le temps de transit dans la zone étant inférieur au temps de recombinaison ce qui implique que le flux de trous et d'électrons circulant en  $(x_n, W_n)$  et  $(W_n, x_p)$  respectivement est égal au nombre de paires électron-trous créés [3].

Aussi, l'équation de continuité en régime permanent devient [3] :

$$\frac{dJ_W}{dx} = qG(x) \quad (\text{A. 38})$$

Donc :  $J_{W_1}(\lambda) = q \int_{x_n}^{W_n} G_1(x, \lambda) dx = \alpha_1 \cdot q (1-R) F_0 \int_{x_n}^{W_n} e^{-\alpha_1(\lambda)x} dx$

Ce qui donne :  $J_{W_1}(\lambda) = q F_0 (1-R) e^{-\alpha_1(\lambda)x_n} (1 - e^{-\alpha_1(\lambda)W_1})$  (A. 39)

Avec :  $W_n = x_n + W_1$

De même :  $J_{W_2}(\lambda) = q \int_{W_n}^{x_p} G_2(x, \lambda) dx = \alpha_2 \cdot q (1-R) F_0 \int_{W_n}^{x_p} e^{-\alpha_2(\lambda)x} dx$

Ce qui donne :  $J_{W_2}(\lambda) = q F_0 (1-R) e^{-\alpha_1(\lambda)W_n} (1 - e^{-\alpha_2(\lambda)W_2})$  (A. 40)

Avec :  $x_p = W_n + W_2$

Donc la densité dans cette zone totale est :

$$J_{ZCE}(\lambda) = J_{w1}(\lambda) + J_{w2}(\lambda) \quad (\text{A. 41})$$

$$J_{ZEC}(\lambda) = qF_0(1-R) (e^{-\alpha_1(\lambda)x_n} (1 - e^{-\alpha_1(\lambda)w_1}) + e^{-\alpha_1(\lambda)w_n} (1 - e^{-\alpha_2(\lambda)w_2})) \quad (\text{A. 42})$$

Et par conséquent la densité du photocourant est donnée par :

$$J_{ph}(\lambda) = J_n(\lambda) + J_p(\lambda) + J_{ZEC}(\lambda) \quad (\text{A. 43})$$

#### d) Densité de photocourant totale, $J_{phT}$

La densité de photocourant totale,  $J_{ph}$  est obtenue en intégrant la densité de courant,  $J_{ph}(\lambda)$  sur toute la gamme du spectre solaire utilisé.  $J_{ph}$  est donné par :

$$J_{phT} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} J_{ph}(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} J_p(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} J_n(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} J_{ZEC}(\lambda) d\lambda \quad (\text{A. 44})$$

#### A. 4. Références de l'Annexe A

- [1] H. Mathieu, H. Fanet ; Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques ; Dunod, Paris, 2009.
- [2] S. M. Sze ; Physics of Semiconductor Devices ; Second Ed, John Wiley & Sons Inc, 1981.
- [3] Jean-Pierre Collinge, Fernand Van De Wiele ; Physique des dispositifs semiconducteurs ; De Boeck-Wesmael s.a, Paris, Bruxelles, 1996.

## Liste des publications

- Abdelkader Benmir, Mohamed Salah Aida ; Simulation of a thin film solar cell based on Copper zinc tin sulfo-selenide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  ; Superlattices and Microstructures, **91** (2016) 70-77.
- A. Benmir, M. S. Aida; Analytical modeling and simulation of CIGS solar cells; Energy Procedia, **36** (2013) 618 – 627.
- Abdelkader BENMIR, Mohamed Salah AIDA ; Simulation d'une cellule solaire en couche mince à base de Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Séléniure  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  ; Annales des Sciences et Technologie, Vol. **7**, N° 1 (2015) 12 - 23.

## **Abstract :**

The aim of this work is to do a simulation of a thin film photovoltaic solar cell of : Buffer (CdS)(n) / Absorber (p) heterojunction to link the characteristics of this cell with the materials parameters in order to improve its performances. The simulation is carried out by following a mathematical model using MATLAB programming language. Two types of absorbers are taken as study examples, the first Copper indium gallium diselenide  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) and the second is the Copper zinc tin sulfo-selenide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  (CZTSSe). It is found that, the cell performances are almost invariables while the thickness of the buffer layer is equal to or less than the space charge zone width of its side. But, as soon as it exceeds this width, a slight reduction in these performances is observed. However, the absorber layer thickness must have a value at least equal to the space charge region width of its side and at most equal to the sum of this space charge region width and the electrons diffusion length. An optimum value of the absorber band gap around 1.5 eV is obtained. This value is the compromise between the decreases of the short circuit current density and the increases of the open circuit voltage with the increases of the gap. An optimum value of defect density is  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  for CIGS and  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  for CZTSSe. This leads to a maximum cell efficiency of 30.5% for CIGS and 12.1% for CZTSSe. We also found for the cells based on CIGS that, the best cells are those having the lowest possible series resistance and a quality factor as well as resistance shunts that exceeds  $10^3 \Omega\text{-cm}^2$ .

**Keywords:** Thin film solar cell, Simulation,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ , Optimization

## **ملخص :**

الهدف من هذا العمل هو القيام بمحاكاة خلية شمسية كهروضوئية ذات أغشية رقيقة لها بنية متغايرة الوصلة : ماص (p) / مصد CdS(n) لربط خصائص هذه الخلية مع وسائط المواد بغية تحسين أدائها. تم إجراء المحاكاة بإتباع نموذج رياضي باستخدام لغة البرمجة MATLAB. لقد تم أخذ نوعين من الماصات كأتمثلة للدراسة، الأول هو CIGS، والثاني هو CZTSSe. تبين أن أداء الخلية يكون تقريبا ثابت ما دام سمك طبقة المصد CdS أقل من أو يساوي عرض منطقة فضاء الشحن. ولكن عندما يتجاوز هذا العرض، لوحظ انخفاض طفيف لهذا الأداء. بيد أنه، يجب أن تكون قيمة سمك طبقة الماص على الأقل مساوية لعرض منطقة شحنة الفضاء من جانبها، وعلى الأكثر مساويا لمجموع هذا العرض لمنطقة الفضاء وطول إنشلال الإلكترونات. تم الحصول على قيمة 1.5eV كقيمة فضلى للفجوة الضوئية للطبقة الماصة. هذه القيمة هي قيمة توفيقية بين انخفاض كثافة تيار الدارة لقصيرة وزلزلة جهد الدارة المفتوحة مع زيادة الفجوة الضوئية. القيمة الفضلى لكثافة العيوب هي  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  بالنسبة لـ CIGS و  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  بالنسبة لـ CZTSSe. وهذا ما يؤدي إلى كفاءة قصوى للخلية تفقد رب : 30.5% بالنسبة لـ CIGS و 12.1% بالنسبة لـ CZTSSe. كما وجدنا بالنسبة للخلايا القائمة على أساس CIGS أن أفضل الخلايا هم أولئك اللواتي لديهم أدنى قيمة ممكنة لمقاومة التسلسل وعامل الجودة كذا مقاومة تفرع تتعدى  $10^3 \Omega\text{-cm}^2$ .

**كلمات البحث :** الخلايا الشمسية ذات الطبقات الوقيقة، محاكاة،  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ،  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ ، التحسين