

Simulation d'une cellule solaire en couche mince à base de Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Sélénure $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

Abdelkader BENMIR^{1,*} et Mohamed Salah AIDA²

¹Univ Ouargla, Faculté des Sciences Appliquées, Lab. Génie Électrique, Ouargla 30 000 Algérie.

²Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Université Mentouri Constantine, Algérie.

*Email : ge.abenmir@gmail.com

RÉSUMÉ : L'objectif de ce travail est de faire une simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couche mince à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ permettant de relier les caractéristiques de cette cellule aux paramètres des matériaux en vue d'améliorer ses performances. Il est trouvé que, pour étaler la zone de charge d'espace sur les deux couches de la jonction, les concentrations de dopage de la couche fenêtre en CdS et de la couche absorbeur en $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ doivent être de l'ordre de 10^{15}cm^{-3} et 10^{14}cm^{-3} respectivement. En outre, 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, la couche absorbeur a une valeur optimale de l'épaisseur de l'ordre de $3\mu\text{m}$; elle est égale à la largeur de la zone de déplétion de son côté qui correspond aux valeurs des concentrations de dopage indiquées ci-dessus. 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. Cela conduit à un rendement maximal de la cellule de 12.3%.

MOTS-CLÉS : Cellule solaire en couche mince, Simulation, CZTS, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, Optimisation.

ABSTRACT

The aim of this work is to do a simulation of a $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film photovoltaic solar cell in order to link the characteristics of this cell to the materials parameters in order to improve its performances. It is found that, to spread the space charge zone on both layers of the junction, the doping concentrations of the CdS window layer and the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ absorber layer should be in order of 10^{15}cm^{-3} and 10^{14}cm^{-3} respectively. Furthermore, the cell performances are almost invariables while the thickness of the window layer is equal to or less than the width of the space charge zone. But, as soon as it exceeds this width, a slight reduction in these performances is observed. However, the absorber layer has an optimal value of the thickness in the order of $3\mu\text{m}$, which equal to the width of the depletion zone of its side that corresponds to the values of doping concentrations given above. An optimum value of the absorber gap of 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. This leads to a maximum cell efficiency of 12.3%.

KEY WORDS: Thin film solar cell, Simulation, CZTS, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, Optimization.

1. Introduction

L'énergie est listée comme la première priorité de l'humanité pour les 50 années prochaines. Elle est largement utilisée dans l'industrie, le transport, la communication, l'agriculture et la vie quotidienne.

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 d'être le double de celui 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.

La combustion des combustibles fossiles crée également la pollution de l'environnement par échappement des gaz tels que : CO_2 , NO_2 , CO , SO_2 , etc. Ce qui est responsable des pluies acides et du réchauffement de la planète, et le nucléaire présente des risques d'accidents graves.

Sur la base des consommations actuelles et des taux de croissance, l'Agence internationale de l'énergie (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].

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. Parmi ces différentes sources d'énergie renouvelables connues aujourd'hui, l'énergie solaire est l'une des sources d'énergie la plus abondante, propre et efficace pour l'humanité.

L'énergie solaire photovoltaïque (PV) est l'énergie électrique résultat de la conversion direct du rayonnement solaire moyennant d'un dispositif appelé "Cellule solaire" basé sur un effet dit "Effet photovoltaïque".

Les cellules solaires photovoltaïques (PV) présentent beaucoup d'avantages. Elles sont élégantes, non polluantes, silencieux et sans pièces rotatives.

La production de l'électricité photovoltaïque répond actuellement à moins de 0,1% de la demande mondiale d'électricité [3]. Ceci est dû principalement à la différence du coût entre les technologies solaires et les technologies les plus conventionnelles à base de carbone.

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 [3], vu la stabilité et le rendement record de cellules solaires PV à base de ces deux matériaux semiconducteurs ; elles sont de l'ordre 25,0% et 20,4% respectivement [4]. On note, aussi, 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 μm et 300 μm 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 directs, ce qui correspond à un coefficient d'absorption élevé entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} et par conséquent, une épaisseur de 1 à 5 μm 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 de conversion record près de 20 % aux laboratoires (NREL et ZSW) [5, 6] ; les cellules à base de CdTe possèdent actuellement la plus grande part du marché par un rendement de 16.7% [4], alors que ceux en a-Si ont un rendement entre 10 et 12% [4].

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 [7].

En outre, la toxicité du cadmium et le sélénium en raison de leurs impacts environnementaux entrave leur viabilité pour la production de masse [8].

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.

Durant ces dernières décennies, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS) a été largement étudiée comme couche absorbeur utilisé dans les cellules solaires en couches minces et considéré comme le remplacement le plus approprié du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ et CdTe [9].

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ est un matériau semiconducteur composé quaternaire I₂-II-IV-VI₄ de type p avec une structure de cristal kesterite, similaire de la structure chalcopyrite de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ [10,11]. 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) [12,13].

En outre, 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 [12,14]. 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 [12].

En plus, ce matériau a une bande interdite directe comprise entre 1,0 eV (composé de sélénure 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 cm^{-1} dans le domaine visible, ce qui en fait un matériau absorbant prometteur pour les technologies photovoltaïques en couches minces [12,13].

Le rendement de conversion théorique des cellules solaires à base de ce matériau est de 32,4% selon la limite de Shockley-Queisser [15]. Plus récemment, un rendement de conversion de 9,2% pour le sulfure pur CZTS cellule solaire a été obtenu par T. Kato et al. [16]. Et dans le cas de la sulfo-sélénure CZT mixte (S,Se), un rendement record mondial de 12,6% a été rapporté [17]. CZTS films minces ont été préparés par diverses techniques telles que la pyrolyse par vaporisation [18], l'évaporation thermique [19], pulvérisation [20], le dépôt chimique en phase vapeur spray pyrolyses [21], le dépôt électrochimique [22], le dépôt photochimique [23], la sérigraphie [24] et procédé sol-gel [25].

Expérimentalement, après l'étape de déposition 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.

Afin d'améliorer les performances d'une cellule solaire photovoltaïque, 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 coûteuse. En plus, nous n'avons pas accès à certains paramètres de la cellule.

Tandis que l'optimisation par simulation, vu qu'elle suit un modèle mathématique plus ou moins proche du système réel, elle est facile, ne coûtant pas chère et elle permet d'accéder à n'importe quel paramètre de la cellule.

Ce travail porte sur une optimisation par simulation – en suivant un modèle mathématique – des paramètres physiques et géométriques des différentes couches d'une cellule solaire photovoltaïque en couche mince à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ en vue d'améliorer les performances de cette cellule.

2. Modèle de simulation

2. 1. Structure de la cellule

La structure de la cellule $\text{CdS}(\text{n})/\text{CZTS}(\text{p})$ est illustrée par la figure 1; tels que : w_1 et w_2 sont les expressions de la largeur de la zone de charge d'espace dans chacun des semiconducteurs données par [26], H est l'épaisseur totale de la cellule, $x_n = x_j - w_1$, $x_p = x_j + w_1 + w_2$, $H = w_n + w_p$, $H = H - x_p = w_p - w_2$ et $V_d = V_n - V_p$ est le potentiel de diffusion de la jonction.

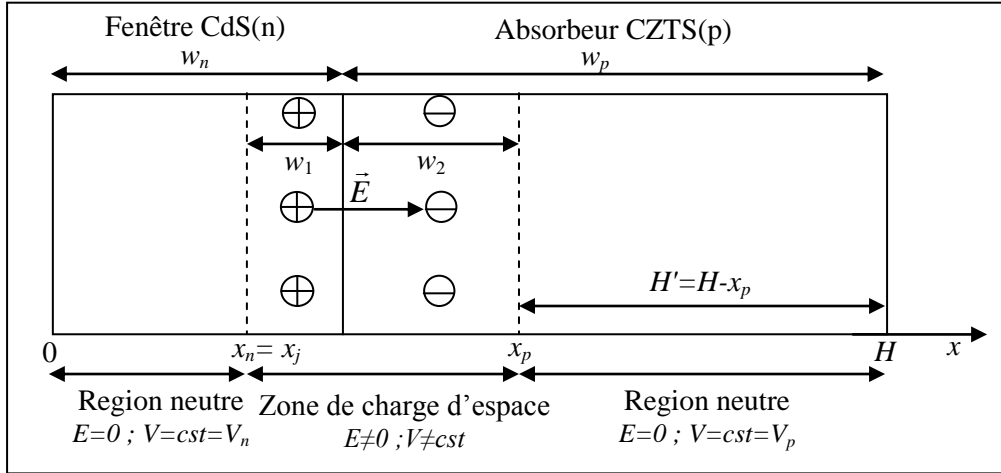


Figure 1 : Dimensions et différents régions de l'hétérojonction : CdS(n)/CZTS(p)

2. 2. Propriétés optiques de la cellule

D'après [27], le flux solaire $F(\lambda)$ peut être déduit de l'expression analytique de l'éclairement solaire.

Les coefficients d'absorptions, $\alpha_1(\lambda)$ et $\alpha_2(\lambda)$ pour les deux matériaux : CdS et CZTS sont donnés respectivement par les références [28] et [29].

2. 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 courant dans chacune de ces trois régions.

En tenant compte du phénomène de génération présenté par le taux $G(\lambda, x)$ [30] :

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

Et celui de recombinaison présenté par les taux U_n et U_p comme suit [30] :

$$\text{Pour les électrons dans la région P (CZTS) :} \quad U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} = \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (2)$$

$$\text{Pour les trous dans la région N (CdS) :} \quad U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} = \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (3)$$

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. τ_n et τ_p sont les durées de vie des électrons et des trous.

Dans la première zone neutre N (CdS), le champ électrique $E=0$ d'où d'après [30], la densité de courant des trous est donnée par :

$$J_p = \left(q \frac{F(1-R)\alpha_1 L_p}{\alpha_1^2 L_p^2 - 1} \right) \times \left[\frac{\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha_1 L_p - \exp(-\alpha_1 x_j) \left(\frac{S_p L_p}{D_p} ch\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + sh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} sh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + ch\left(\frac{x_j}{L_p}\right)} - \alpha_1 L_p \exp(-\alpha_1 x_j) \right] \quad (4)$$

Où : $L_p=(D_p \cdot \tau_p)^{1/2}$ représente la longueur de diffusion des trous. S_p est la vitesse de recombinaison des trous à la surface avant de la cellule.

De même, d'après [30], la densité de courant des électrons dans la deuxième zone neutre P (CZTS) où le champ électrique $E=0$ est donné par l'expression suivante :

$$J_n = \left(q \frac{F(1-R)\alpha_2 L_n}{\alpha_2^2 L_n^2 - 1} \right) \exp(-\alpha_1(x_j + w_1) - \alpha_2 w_2) \times \left[\frac{\frac{S_n L_n}{D_n} + \left(ch\left(\frac{H'}{L_n}\right) - \exp(-\alpha_2 H') \right) + sh\left(\frac{H'}{L_n}\right) \alpha_2 L_n \exp(-\alpha_2 H')}{\frac{S_n L_n}{D_n} sh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + ch\left(\frac{H'}{L_n}\right)} \right] \quad (5)$$

Tel que : $L_n=(D_n \cdot \tau_n)^{1/2}$ est longueur de diffusion des électrons et S_n représente la vitesse de recombinaison des électrons à la surface arrière de la cellule.

Dans la région de la zone de charge d'espace, le champ électrique $E \neq 0$, d'après [30] : La densité de courant dans cette zone est :

$$J_{zce} = qF(1-R(\lambda))e^{-\alpha_1 x_j} \left[(1 - e^{-\alpha_1 w_1}) + e^{-\alpha_1 w_1} (1 - e^{-\alpha_2 w_2}) \right] \quad (6)$$

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

$$J_{ph}(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_{zce}(\lambda) \quad (7)$$

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.

2. 4. Caractéristique courant-tension (J-V)

La caractéristique J-V de la cellule est donnée par l'équation suivante [30] :

$$J = J_{ph} - J_s \left(e^{\frac{V+R_s J}{QU_i}} - 1 \right) - \frac{V + R_s J}{R_{sh}} ; \quad (8)$$

La densité de courant de saturation en inverse J_0 est extrapolée selon l'équation 9 [32] :

$$J_0 = J_{00} \cdot e^{\frac{-E_g}{Q.K.T}} \quad (9)$$

Où : J_{00} est une constante qui dépend de la température.

Le facteur d'idéalité de la diode Q et J_{00} sont extraites de la référence [33].

La résolution numérique de l'équation (8) pour $V = 0$ et $J = 0$ donne respectivement comme solution la densité de courant de court-circuit $J = J_{sc}$ et la tension de circuit ouvert $V = V_{co}$.

A partir du tracé de la caractéristique $J-V$, on peut calculer la puissance maximale, P_m donnée par [30] :

$$P_m = (J.V)_{\max} \quad (10)$$

Et par conséquent, on peut facilement déduire le facteur de forme, FF et le rendement de conversion, η qui sont données respectivement par [30] :

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} V_{co}} ; \quad (11)$$

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} . \quad (12)$$

Où : la puissance incidente $P_i = 100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ est la puissance incidente dans les conditions standard $AM1.5G$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ [34].

3. Paramètres de simulation

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

Pour la couche $\text{CdS}(n)$: la concentration du dopage, N_d varient de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [35] et l'épaisseur, W_n varie de 10 à 100 nm [36].

Tandis que, pour la couche $\text{CZTS}(p)$: la concentration du dopage, N_a varie de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [37], W_p varie de 1 à 4 μm [36] et la largeur de la bande interdite, E_{g2} varie de 1 à 2 eV [12, 13, 38].

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

Tableau 1 : Les valeurs des données utilisées dans la simulation

Matériau	CdS	CZTS	Réf
Epaisseur de la couche, w (nm), paramètre de base	50	3000	[37]
Affinité électronique, χ (eV)	4.5	4.5	[37]
Permittivité relative, ϵ_r	9	10	[37]
Mobilité des électrons, μ_n ($\text{Cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$)	350	100	[37]
Mobilité des trous, μ_p ($\text{Cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$)	50	25	[37]
Durée de vie des électrons, τ_n (s)	-	8×10^{-9}	[17]
Durée de vie des trous, τ_p (s)	1×10^{-13}	-	[31]
Concentration des atomes accepteurs, N_a (cm^{-3}), paramètre de base	-	1×10^{14}	[37]
Concentration des atomes donneurs, N_d (cm^{-3}), paramètre de base	1×10^{15}	-	[37]
Energie du gap, E_g (eV), paramètre de base	2.42	1.5	[37]
Densité effective des états dans la bande de conduction, N_c (cm^{-3})	1.8×10^{19}	2.2×10^{18}	[37]
Densité effective des états dans la bande de valence, N_v (cm^{-3})	2.4×10^{18}	1.8×10^{19}	[37]
Vitesse de recombinaison des électrons à la surface arrière, S_n (cm/s)	-	10^7	[37]
Vitesse de recombinaison des trous à la surface avant, S_p (cm/s)	10^7	-	[37]
Paramètres générales de la cellule			
Coefficient de réflexion, R (λ)	0.1		[39]
Résistance série, R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$), paramètre de base	0.4		[17]
Facteur de qualité, Q , paramètre de base	1.5		[17]
La température, T (K)	300		

Pour cette simulation, nous avons utilisé le langage MATLAB version R2012a (7.14.0.739).

4. Résultats et discussion

4. 1. Effet de l'épaisseur w_n et le dopage N_d de la couche fenêtre

La figure 2 représente l'effet de l'épaisseur w_n et de la concentration du dopage N_d de la couche CdS de type N dite fenêtre sur les performances de la cellule pour : $E_{gCdS} = 2.42$ eV, $E_{gCZTS} = 1.5$ eV, $N_a = 1 \times 10^{14}$ cm⁻³ et $W_p = 3$ μm.

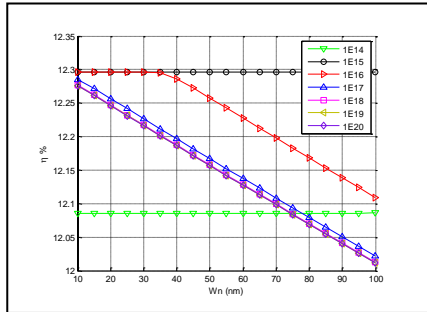


Figure 2 : Rendement de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche fenêtre pour différentes concentrations du dopage N_d

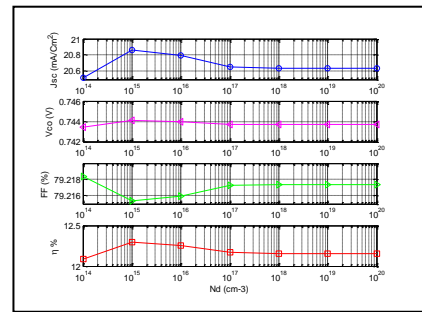


Figure 3 : Performances de la cellule en fonction de la concentration du dopage N_d pour une épaisseur de la couche fenêtre $w_n=50$ nm

Afin d'expliquer les résultats de la figure 2, on procède par analyse à l'aide du Tableau 2 qui illustre les valeurs des dimensions des différentes zones de la jonction (x_n , w_1 , H' et w_2) en fonction des épaisseurs w_n et w_p pour différentes concentrations du dopage N_d .

Nous savons à l'aide de l'équation de neutralité électrique ($N_d \cdot w_1 = N_a \cdot w_2$) que c'est la concentration du dopage qui commande la répartition en zones (Zone de charge d'espace $E \neq 0$ où le courant est de type conduction et zone neutre $E=0$ où le courant est de type diffusion) des deux côtés d'une jonction PN. C'est-à-dire que, la largeur de la zone de charge d'espace d'un côté d'une jonction PN augmente avec l'augmentation de la concentration du dopage de l'autre coté de cette jonction et vice versa.

Tableau 2 : Valeurs des dimensions des différents zones de la jonction en fonction des épaisseurs w_n et w_p pour différents concentrations du dopage N_d tel que : $N_a=10^{14}$ cm⁻³

Dopage, N_d (cm ⁻³)	x_n (nm)	w_1 (nm)	H' (μm)	w_2 (μm)
10^{14}	0	2202.5881	$w_p - w_2$	2.2036
10^{15}	0	313.2058	$w_p - w_2$	3.1321
10^{16}	$w_n - w_1$	33.8093	$w_p - w_2$	3.3809
10^{17}	$w_n - w_1$	3.4931	$w_p - w_2$	3.4931
10^{18}	$w_n - w_1$	0.35878	$w_p - w_2$	3.5878
10^{19}	$w_n - w_1$	0.036785	$w_p - w_2$	3.6785
10^{20}	$w_n - w_1$	0.0037669	$w_p - w_2$	3.7669

Pour une concentration du dopage N_d fixe, les deux zones de charge d'espace w_1 et w_2 se fixent sur les deux cotés de la jonction (Voir Figure 1). C'est pour quoi, la variation de l'épaisseur de la couche fenêtre w_n entre deux valeurs $w_{nmin}=10$ nm et $w_{nmax} = 100$ nm entraine aux deux situations différentes de la cellule comme suit :

- Si $w_{nmax} < w_1$ alors $x_n=0$ c.à.d. que la zone de charge d'espace s'étale sur toute la couche fenêtre et dans ce cas on remarque que w_n n'a pas d'influence sur les performances de la cellule. C'est le cas pour les concentrations du dopage $N_d=10^{14}$ cm⁻³ et $N_d=10^{15}$ cm⁻³. Comme w_2 ($N_d=10^{15}$ cm⁻³) $> w_p$ donc la zone de charge d'espace s'étale sur toute la couche absorbeur et comme w_2 ($N_d=10^{14}$ cm⁻³) $< w_p$ alors la couche absorbeur est divisée en deux zones (zone de charge d'espace et zone neutre) d'où : η ($N_d=10^{15}$ cm⁻³) $> \eta$ ($N_d=10^{14}$ cm⁻³).

- Mais, si $w_{nmax} \geq w_I$ alors dans ce cas la couche fenêtre contient en plus de la zone de charge d'espace de largeur w_I pour $w_n \leq w_I$ ($x_n=0$) une deuxième zone neutre de largeur $x_n=w_n-w_I$ pour $w_n > w_I$. C'est le cas pour les concentrations du dopage entre $N_d=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $N_d=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ où la zone de charge d'espace s'étale sur toute la couche absorbeur parce que $w_2 > w_p$. Donc on peut dire pour ces concentrations du dopage que : tant que $w_n \leq w_I$ 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_I ($w_n > w_I$), l'effet de la zone neutre commence, ce qui diminue légèrement le courant et par suite le rendement.

Donc, pour une concentration du dopage N_d fixe, il est préférable que w_n soit inférieure ou égale à largeur de la zone de charge d'espace w_I ($w_n \leq w_I$).

A partir de ces résultats, on peut conclure que :

- Toutes les valeurs de la concentration du dopage $N_d \geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ sont acceptables à condition que $w_n \leq w_I$.
- Vu que, la valeur de l'épaisseur w_n le plus utilisée expérimentalement est de 50 nm, alors, en respectant la conclusion i, la valeur optimale de la concentration du dopage de la couche fenêtre est $N_{dopt}=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (Voir Figure 3). Cette valeur du dopage est la seule pour laquelle la zone de charge d'espace s'étale sur les deux cotés de la jonction.
- L'épaisseur de la couche fenêtre w_n n'a pas 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.

Donc, on préfère que l'épaisseur de la couche fenêtre soit la plus faible possible, $w_n = 10 \text{ }\mu\text{m}$.

4. 2. Effet de l'épaisseur w_p et le dopage N_a de la couche absorbeur

La figure 3 illustre la dépendance des performances de la cellule de l'épaisseur w_p et de la concentration du dopage N_a de la couche $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ de type P dite absorbeur pour : $E_{gCds} = 2.42 \text{ eV}$, $E_{gCZTS} = 1.5 \text{ eV}$, $N_d = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $w_n = 50 \text{ nm}$.

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 12.3 % qui correspond à une valeur optimale de w_p de $3 \mu\text{m}$, valeur à partir de laquelle le rendement n'augmente plus.

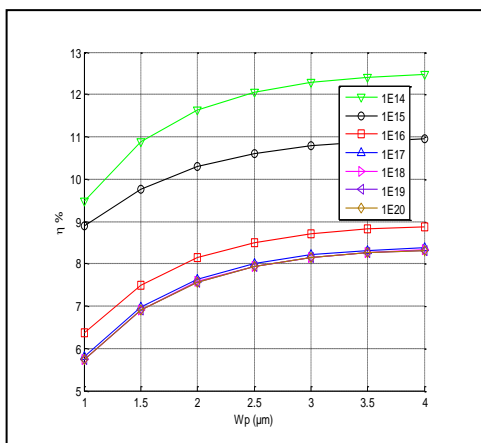


Figure 4 : Rendement de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche absorbeur pour différents concentrations du dopage N_a

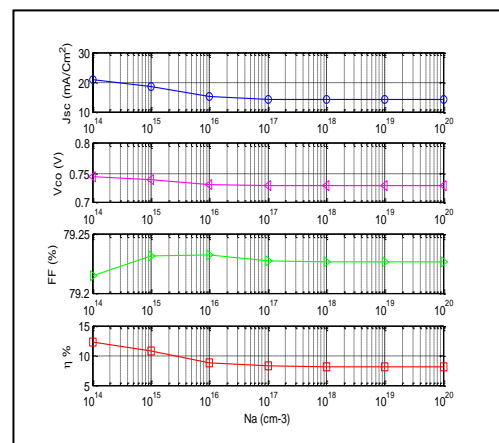


Figure 5 : Performances de la cellule en fonction de la concentration du dopage N_a pour une épaisseur de l'absorbeur $w_p=3 \mu\text{m}$

Le même raisonnement que le cas précédent, afin d'expliquer les résultats de la figure 3, on procède par analyse en utilisant le Tableau 3 donnant les valeurs des dimensions des différentes

zones de la jonction (x_n , w_1 , H' et w_2) en fonction des épaisseurs w_n et w_p pour différentes concentrations du dopage N_a .

Tableau 3 : Valeurs des dimensions des différents zones de la jonction en fonction des épaisseurs w_n et w_p pour différents concentrations du dopage N_a tel que : $N_d=10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Dopage, N_a (cm^{-3})	x_n (nm)	w_1 (nm)	H' (μm)	w_2 (μm)
10^{14}	0	313.2058	$w_p - w_2$	3.1321
10^{15}	0	739.9119	$w_p - w_2$	0.73991
10^{16}	0	1004.3054	$w_p - w_2$	0.10043
10^{17}	0	1071.5806	$w_p - w_2$	0.010716
10^{18}	0	1103.0586	$w_p - w_2$	0.0011031
10^{19}	0	1130.0142	$w_p - w_2$	0.000113
10^{20}	0	1155.9622	$w_p - w_2$	1.156×10^{-5}

C'est Ainsi que la variation de l'épaisseur de la couche absorbeur w_p entre deux valeurs $w_{pmin}=1 \mu\text{m}$ et $w_{pmax} = 4 \mu\text{m}$ nous amène aux deux situations différentes de la cellule comme suit :

- Si $w_{pmax} < w_2$ alors $H'=0$ c.à.d. que la zone de charge d'espace s'étale sur toute la couche absorbeur ;
- Mais si $w_{pmax} \geq w_2$ alors dans ce cas 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 $w_p > w_2$. C'est le cas de toutes les valeurs de la concentration du dopage entre $N_a=10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $N_d=10^{20} \text{ cm}^{-3}$, où 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 commence, ce qui diminue la vitesse de croissance du rendement.

On remarque aussi que quelque soit la valeur de la concentration du dopage N_a , la zone de charge d'espace s'étale sur toute la couche fenêtre parce que $w_1 > w_n$.

Donc, pour une concentration du dopage N_a fixe, il est préférable que w_p soit supérieure ou égale à largeur de la zone de charge d'espace w_2 ($w_p \geq w_2$).

A partir de ces résultats, on peut conclure que :

Pour une épaisseur w_p fixe, il est clair que : afin d'accroître le courant et par suite le rendement de la cellule, il est nécessaire d'augmenter la collection des porteurs générés au sein de la couche absorbeur ce qui nous oblige de s'étaler la ZCE sur toute la couche par diminution du dopage N_a à une valeur le plus faible possible. D'où, une valeur optimale de la concentration du dopage $N_{aopt} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Ainsi que pour une concentration du dopage fixe, on remarque que le rendement de la cellule augment avec une vitesse de croissance qui diminue au fur et à mesure de l'augmentation de w_p . D'où comme valeur optimale de w_p on peut choisir la valeur de w_2 . Donc, la valeur qui correspond à $N_{aopt} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ est $w_{popt} \approx 3 \mu\text{m}$.

Mais, Vu que : $\Delta\eta = \eta(w_p=3 \mu\text{m}) - \eta(w_p=2 \mu\text{m}) < \Delta\eta = \eta(w_p=2 \mu\text{m}) - \eta(w_p=1 \mu\text{m})$, on peut réduire l'épaisseur w_p à une valeur plus faible de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ afin de bénéficier du prix de la cellule par réduction de la quantité du matériau utilisée.

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

La figure 6 présente l'effet du gap optique E_{gCZTS} de la couche absorbeur sur les performances de la cellule pour : $E_{gCdS} = 2.42 \text{ eV}$, $N_d = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $N_a = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $w_n = 50 \text{ nm}$ et $w_p = 3 \mu\text{m}$.

Comme la couche P est la couche absorbeur ou couche dite active ou base, l'augmentation du gap E_{g2} 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 variée linéairement avec le gap. Le compromis entre ces deux phénomènes engendre une valeur optimale de E_{gCZTS} de 1.8 eV qui donne un rendement de conversion de 13.1634% . 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 12.3 %.

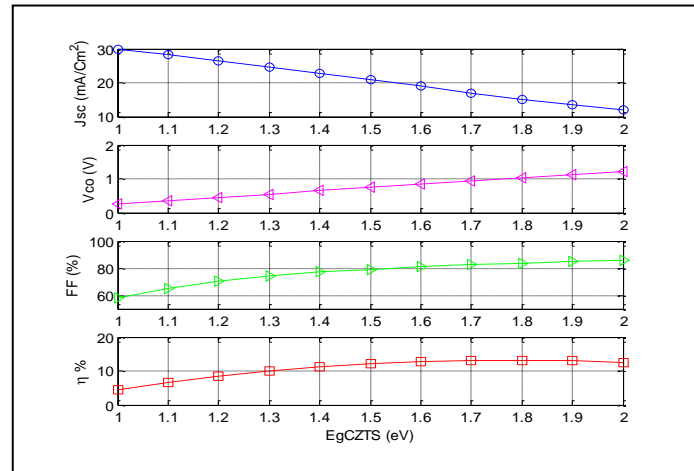


Figure 6 : Performances de la cellule solaire en fonction du gap de l'absorbeur

Finalement, on peut déduire les valeurs optimales donnant un rendement maximal qui sont en grand accord avec les résultats obtenus par la référence [9]. Ces valeurs sont :

$$W_n = 10 \text{ nm} , W_p = 3\mu\text{m} , N_d=10^{15} \text{ cm}^{-3} , N_a=10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ et } E_{gCZTS} = 1.5 \text{ eV}.$$

5. Conclusion

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

Afin de déterminer les caractéristiques d'une telle cellule, nous avons été amenés tout d'abord à déterminer les densités de courant dues aux porteurs générés dans les deux régions neutres (N et P) ainsi que dans la zone de charge d'espace. Pour cela nous avons résolu tout d'abord l'équation de continuité, ce qui nous permet de déterminer les composantes des densités de courant dues à la contribution de chaque région.

La connaissance de la densité du photocourant nous a permis de remonter aux courbes (J-V) de la cellule solaire et ses différentes caractéristiques (J_{sc} , V_{oc} , FF, η).

Le programme de calcul que nous avons élaboré, nous permet d'étudier l'influence de la géométrie de la cellule en l'occurrence, les épaisseurs des deux couches, et les propriétés du matériau à savoir le dopage de ces deux couches et le gap optique de l'absorbeur.

Les résultats obtenus ont montré que :

Les concentrations de dopage de la couche fenêtre et de la couche absorbeur doivent être de l'ordre de 10^{15}cm^{-3} et 10^{14}cm^{-3} respectivement afin d'étaler la zone de charge d'espace sur la totalité des deux couches de la jonction, ce qui augmente la collection des porteurs générés et la densité de courant et le rendement.

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.

Par contre, les performances de la cellule augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbeur jusqu'à une valeur optimale de l'ordre de $3\mu\text{m}$, valeur à partir de laquelle la croissance du rendement est trop faible.

Cependant, l'élargissement du gap optique de la couche absorbeur réduit l'absorption optique, qui se résume à la réduction de la densité du photocourant alors que, la tension de circuit ouvert augmente. Le compromis entre ces deux phénomènes a fait que le gap $E_{g2} = 1.5 \text{ eV}$ est une valeur optimale pour obtenir un meilleur rendement (de l'ordre de 12.3 %).

Références

- [1] The US Department of Energy's International Energy Outlook (2013)
- [2] Ricaud A. ; Modules photovoltaïques – Filières technologiques, Dossier Techniques de l'Ingénieur, 10/05/2005
- [3] 2010 Solar Technologies Market Report, US Department of Energy, NREL, 1-136 (2011)
- [4] Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. and Dunlop E. D.; Solar cell efficiency tables (version 44); *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **22**, 701–710 (2014)
- [5] Jackson P. and Hariskos D.; *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19**, 894-897 (2011).
- [6] Repins I. and Contreras M. A.; *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **16**, 235-239 (2008).
- [7] Mitzi D. B., Yuan M., Liu W., Kellock A., Chey J., Deline S. J. V. and Schorrt A. G.; *Adv. Mater.*, **20**, 3657–3662 (2008).
- [8] Zuser A. and Rechberger H.; Considerations of resource availability in technology development strategies: the case study of photovoltaics; *Resources, Conservation and Recycling*, **56**, 56–65 (2011).
- [9] Todorov T., Gunawan O., Chey S. J., De Monsabert T. G., Prabhakar A. and Mitzi D. B.; *Thin Solid Films*, **519**, 7378 (2011).
- [10] Chen S., Gong X. G., Walsh A. and Wei S.-H.; Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; *Applied Physics Letters*, **96**, 021902 (2010).
- [11] Ito K. and Nakazawa T.; *Japanese Journal of Applied Physics*, **27**, 2094–2097 (1988).
- [12] Katagiri H.; Development of CZTS-based thin film solar cells; *Thin Solid Films*, **517**, 2455–2460 (2009).
- [13] Mitzi D. B., Gunawan O., Todorov T. K., Wang K. and Guha S.; *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 1421–1436 (2011).
- [14] Siebentritt S. and Schorr S.; *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **20**, 512 (2012).
- [15] Wooseok Ki and Hillhouse H. W.; *Adv. Energy Mater.*, **1**, 732 (2011).
- [16] Kato T., Hiroi H., Sakai N., Muraoka S. and Sugimoto H.; 27th EU PVSEC, 2012, <http://dx.doi.org/10.4229/27thEUPVSEC2012-3CO.4.2>.
- [17] Wang W., Winkler M.T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y. and Mitzi D.B.; Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency; *Advanced Energy Materials*, **4**, 1301465 1-5 (2014).
- [18] Kamoun N., Bouzouita H. and Rezig B.; *Thin Solid Films*, **515**, 5949 (2007).
- [19] Tanaka T., Yoshida A., Saiki D., Saito K., Guo Q. X., Nishio M. and Yamaguchi T.; *Thin Solid Films*, **518**, S29 (2010).
- [20] Liu F. Y., Li Y., Zhang K., Wang B., Yan C., Lai Y. Q., Zhang Z. A., Li J. and Liu Y. X.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 2431 (2010).
- [21] Ramasamy K., Malik M. A. and O'Brien P.; *Chem. Sci.*, **2**, 1170 (2011).
- [22] Ahmed S., Reuter K. B., Gunawan O., Guo L., Romankiw L. T. and Deligianni H.; *Adv. Energy Mater.*, **2**, 253 (2012).
- [23] Moriya K., Watabe J., Tanaka K. and Uchiki H.; *Phys. Stat. Sol. (c)* **3**, 2848 (2006).
- [24] Zhou Z. H., Wang Y. Y., Xu D. and Zhang Y. F.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 2042 (2010).
- [25] Tanaka K., Fukui Y., Moritake N. and Uchiki H.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 838 (2011).
- [26] Mathieu H. and Fanet H. ; *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*; Dunod, Paris (2009).
- [27] Benmir A. and Aida M. S.; Analytical modeling and simulation of CIGS solar cells; *Energy Procedia*, **36**, 618 – 627 (2013).
- [28] M. Jayachandran, Mary Juliana Chockalingam, K. R. Murali and A. S. Lakshmanan; CuInSe_2 for photovoltaics: a critical assessment; *Materials Chemistry and Physics*; **34**, 1-13 (1993)
- [29] 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, Chapitre 5 155-195 (2011).

- [30] Sze S. M.; Physics of semiconductor Devices. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc (1981).
- [31] Gloeckler M., Fahrenbruch A. L. and Sites J. R.; Numerical Modeling of CIGS and CdTe Solar Cells: Setting the Baseline; Proceedings of the 3rd World Conf Photovoltaic Energy Conversion **1**, 491–494 (2003).
- [32] Krustok J., Josepson R., Danilson M. and Meissner D.; Temperature dependence of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$ monograin solar cells; Solar Energy, **84**, 379–383 (2010).
- [32] Green M. A.; Solar Cells. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs (1982).
- [32] Schmid M., Klenk R., Lux-Steiner M. Ch., Krc J. and Topic M.; Optical modeling of chalcopyrite-based tandems considering realistic layer properties; Applied Physics Letters, **94/5**, 1-3 (2009).
- [33] Todorov T. K., Reuter K. B. and Mitzi D. B.; High-efficiency solar cell with earth- abundant liquid-processed absorber; Adv. Mater., **22**, E156–E159 (2010).
- [34] Steafan J Fonash; Solar Cell Device Physics. 2nd edition Elsevier, USA (2010).
- [35] A. Morales-Acevedo, Norberto Hernández-Como and Gaspar Casados-Cruz; Materials Science and Engineering B, **177**, 1430–1435 (2012).
- [36] 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, 18-20 December (2010).
- [37] Malkeshkumar Patel and 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; Physica B, **407**, 4391–4397 (2012).
- [38] Chen S.Y., Walsh A., Yang J.H., Gong X.G. and Sun L; Phys. Rev. B **83** (125201) 1–10 (2011).
- [39] Wenhao Zhao, Wenli Zhou and Xiangshui Miao; Numerical Simulation of CZTS; Thin Film Solar Cell, IEEE, NEMS 2012, Kyoto, JAPAN, March 5-8 (2012).