



**Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd**  
**Faculté de Technologie**  
**Département d'Electronique**



**Thèse**

Préparée au sein du laboratoire d'Electronique avancée

Présentée pour l'obtention du diplôme de :  
**Doctorat en Sciences en Electronique**  
**Option : Composants électroniques**

Sous le Thème :

**Contribution à l'étude des cellules photovoltaïques  
en couches minces à base de matériaux CZTS**

Présentée par :

**LATROUS Ahmed Redha**

**Devant le jury composé de :**

M. BENHAYA	Abdelhamid	Prof.	Université M.B Batna-2	Président
M. MAHAMDI	Ramdane	Prof.	Université M.B Batna-2	Rapporteur
M. PASQUINELLI	Marcel	Prof. Emérite	Université Aix Marseille	Co-Rapporteur
M. KERROUR	Fouad	Prof.	Université F.M Constantine1	Examineur
M. DJEFFAL	Fayçal	Prof.	Université M.B Batna-2	Examineur
M. AYAD	Fayçal	M.C.A.	Université F.A Jijel	Examineur
M <sup>elle</sup> . TOUAFEK	Naima	M.C.A.	E.N.S.B. Constantine	Invitée

**Le 20/11/2022**

# Dédicaces

## Dédicaces

JE DÉDIE CE TRAVAIL

À LA MÉMOIRE DE MON DÉFUNT PÈRE OMNIPRÉSENT DANS MON CŒUR  
LATROUS LAKHDAR

À MA DOUCE MÈRE DOUMANDJI DALILA QU'ALLAH LE TOUT PUISSANT  
PUISSE LUI PROCURER SANTÉ ET LONGUE VIE

À MA MOITIÉ, MON ÉPOUSE ABDELMOUMEN KARIMA QUI N'A CESSÉ DE  
M'ENCOURAGER ET SUPPORTER MES ANGOISSES JOUR ET NUIT

À LA PRUNELLE DE MES YEUX MA FILLE YOUSRA DJIHANE ``JOJO``

À MES SŒURS NADIA, SABRINA ET FERIEL

À TOUTE MA FAMILLE

# Remerciements

## Remerciements

*Louanges à ALLAH, clément et miséricordieux de m'avoir donné l'énergie et la patience nécessaires à l'aboutissement de ce travail.*

*Mon immense gratitude et mes remerciements les plus sincères que nul mot ne pourra exprimer vont tout droit vers Monsieur MAHAMDI Ramdane, Professeur à l'université Mostefa Ben boulaïd, Batna-2, en sa qualité de directeur de thèse pour avoir accepté de diriger ce travail et pour tous les efforts qu'il a consacré pour m'aider tout au long de ces années de thèse. Je lui suis et serai à jamais très reconnaissant surtout pour m'avoir fait bénéficier de sa grande compétence en recherche. Ses qualités humaines, son enthousiasme de travail, son esprit critique et la confiance qu'il m'a témoignée ont apporté beaucoup à la réussite de ce travail. Enfin, un grand merci de m'avoir soutenu non seulement en tant que doctorant mais comme un membre de sa famille me poussant ainsi à toujours aller de l'avant.*

*Mes vifs remerciements à Monsieur PASQUINELLI Marcel, Professeur Emérite à l'Université Aix- Marseille, Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), pour avoir accepté de m'accueillir dans le cadre de stages de courtes durées au sein de l'équipe de recherche LUMEN-PV, d'avoir répondu présent sans la moindre hésitation à toutes les sollicitations dans le cadre des travaux de recherche de ma thèse en sa qualité de mon Codirecteur. Toute ma gratitude et sympathie vont droit vers lui pour m'avoir donné tous les moyens nécessaires au niveau du laboratoire, sans oublier sa très grande humanité, sa sagesse, son immense générosité et surtout son savoir qui m'ont permis d'adopter cette voie du photovoltaïque et ainsi travailler avec acharnement pour finaliser ma thèse.*

*Je suis très honoré que Monsieur BENHAYA Abdelhamid, Professeur à l'Université Mostefa Ben Boulaïd, Batna-2, ait accepté de m'accueillir au sein du laboratoire d'Electronique avancée (LEA) en tant que Directeur, d'avoir mis à notre disposition les moyens du laboratoire, son savoir-faire et tout son temps dans l'élaboration et la caractérisation des échantillons CZTS et de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement.*

*Je remercie Monsieur KERROUR Fouad, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, Directeur du laboratoire Moderna, qui travaille en étroite collaboration avec l'équipe Micro Capteurs & Instrumentation de l'IM2NP de l'Université d'Aix-Marseille, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineur.*

*Je remercie également Monsieur DJEFFAL Fayçal, Professeur à l'Université Mostefa Ben Boulaïd, Batna-2 d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineur.*

*Mes vives remerciements vont de même à mon frère de longue date Monsieur AYAD Fayçal, M.C.A à l'université Mohamed Seddik Benyahia Jijel, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineur.*

*Je remercie également Docteur TOUAFEK Naima, M.C.A à l'école supérieure en Biotechnologie, Toufik Khaznadar Constantine, pour son aide très précieuse dans le domaine photovoltaïque tant sur le plan théorique qu'expérimental et d'avoir acceptée de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'invitée.*

*Enfin mes remerciements les plus sincères vont tout droit vers tous les membres du laboratoire LEA, sans oublier toute l'équipe LUMEN-PV en particulier Madame RUIZ HERRERO Carmen Maria, Docteur de l'IM2NP Aix-Marseille pour son aide très précieuse dans le domaine photovoltaïque.*

*Mille Merci à mes amis, collègues et toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche, en particulier mon beau frère ABDELMOUMEN Nasreddine à qui je dois beaucoup pour tous les efforts fournis sur le plan de la revue éditoriale de la thèse.*

## Liste des Figures

<b>Figure 1.1</b> : Spectre du rayonnement solaire au-dessus de l'atmosphère AM0 et à la surface de la terre AM1.5G.[14].....	14
<b>Figure 1.2</b> : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque standard.....	14
<b>Figure 1.3</b> : Représentation symbolique et caractéristique d'une diode réelle.....	15
<b>Figure 1.4</b> : Modèle et caractéristique d'une cellule solaire sous obscurité et sous éclairement.....	16
<b>Figure 1.5</b> : Représentation du facteur de forme FF d'une cellule solaire.....	17
<b>Figure 1.6</b> : Circuit d'une cellule solaire avec les effets de $R_s$ et $R_{sh}$ .....	19
<b>Figure 1.7</b> : (a) Caractéristiques (I–V) sous obscurité (bleu) et sous éclairement solaire (rouge). avec alignement de bandes à l'interface CZTS/CdS [25,26]. (b) Rendement quantique externe (EQE) mesuré pour une polarisation nulle (bleu) et sous une polarisation inverse (-1V, rouge).....	20
<b>Figure 1.8</b> : N.R.E.L (NREL). Best Research-Cell Efficiencies. 2022 [34].....	23
<b>Figure 1.9</b> : Dispositifs PV à couches minces. (a) conception «substrat» utilisée pour les CIGS et CZTS et (b) conception «superstrat» utilisée industriellement pour le CdTe [35].....	24
<b>Figure 1.10</b> : Relation entre semi-conducteurs binaires, ternaires et quaternaires pour produire du CZTS à partir du composé II-VI.....	26
<b>Figure 1.11</b> : a) structures cristallines Kesterite (groupe d'espace I4) (b) Stannite (groupe d'espace I42m) pour CZTS.....	26
<b>Figure 1.12</b> : Structure d'une cellule photovoltaïque CZTSSe (CZTS) standard [60].....	29
<b>Figure 1.13</b> : Différents types d'alignement de bandes d'une jonction PN.....	33
<b>Figure 1.14</b> : Diagramme de phases de $Cu_2ZnSnS_4$ [109].....	34
<b>Figure 1.15</b> : Les niveaux d'ionisation des défauts ponctuels intrinsèques dans la bande interdite de $Cu_2ZnSnS_4$ [119].....	35
<b>Figure 2.1</b> : Panneau d'action du logiciel SCAPS 3.3.07.....	51
<b>Figure 2.2</b> : Panneau de définition de la cellule solaire.....	52
<b>Figure 2.3</b> : Panneau des propriétés de la couche CZTS.....	53
<b>Figure 2.4</b> : Fenêtre pour éditer les propriétés électriques et optiques d'un contact.....	53
<b>Figure 2.5</b> : Capture d'écran de la fenêtre du panneau des bandes d'énergies.....	56

**Figure 2.6** : Diagramme des alignements de bandes à l'interface de l'hétérojonction (a) CZTS/CdS [21] et (b) CZTSe/CdS [22]. (c) Métal et SC de type (n).....57

**Figure 2.7** : Structure de la cellule solaire CZTS de base proposée [37].....60

**Figure 2.8** : a. Diagramme des bandes d'énergie de la cellule CZTS proposée sous éclairage avant optimisation [37] b. Photo capture d'écran prise après simulation par SCAPS-1D.....62

**Figure 2.9** : a. Comparaison entre la caractéristique J-V simulée et expérimentale [39] de la cellule CZTS proposée avant optimisation [37]. b. Photo capture d'écran prise après simulation par SCAPS-1D.....62

**Figure 2.10** : Variation des paramètres de sortie simulés avec l'épaisseur de la couche absorbante CZTS [37].....63

**Figure 2.11** : Variation des paramètres de sortie normalisés ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF,  $\eta$ ) avec la concentration en porteurs accepteurs  $N_A$  de la couche CZTS [37].....64

**Figure 2.12** : Variation des paramètres de sortie normalisés ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF,  $\eta$ ) avec la fonction de travail électronique du contact métallique arrière de la cellule CZTS [37].....65

**Figure 2.13** : a. Comparaison entre les caractéristique J-V simulées de la cellule CZTS avant et après optimisation [37]. b. Photo capture d'écran prise après simulation par SCAPS-1D.....66

**Figure 2.14** : a. Comparaison du rendement quantique externe de la cellule CZTS avant et après optimisation [37]. b. Photo capture d'écran prise après simulation par SCAPS-1D.....66

**Figure 3.1** : Structure de la cellule CZTS proposée [6].....74

**Figure 3.2** : Représentation du diagramme des bandes d'énergie de la cellule CZTS proposée [6].....75

**Figure 3.3** : Bandes d'énergie simulées avant optimisation de la cellule CZTS proposée [6].....76

**Figure 3.4** : Comparaison entre la caractéristique J-V simulée et expérimentale [12] de la cellule CZTS proposée avant optimisation [6].....76

**Figure 3.5** : Evolution du diagramme de bandes d'énergie de la cellule CZTS proposée [6].....79

**Figure 3.6** : Variation de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF and  $\eta$  en fonction de  $\Delta E_c$  à l'interface de la jonction CZTS/ $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  de la cellule proposée [6].....80

**Figure 3.7** : Caractéristique J-V de la structure proposée avant optimisation en fonction de la variation de la stoechiométrie x de la couche buffer  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  [6].....80

**Figure 3.8** : Variation de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF et  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS [6].....81



<b>Figure 3.9</b> : Variation de $V_{OC}$ , $J_{SC}$ , FF et $\eta$ en fonction de la concentration des porteurs accepteurs NA de la couche absorbante CZTS [6].....	82
<b>Figure 3.10</b> : Variation de $V_{OC}$ , $J_{SC}$ , FF et $\eta$ en fonction de la fonction de travail du contact métallique arrière de la couche absorbante CZTS [6].....	83
<b>Figure 3.11</b> : Représentation de la cellule CZTS proposée en fonction de la phase secondaire $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ .....	84
<b>Figure 3.12</b> : Comparaison entre les courbes (J-V) expérimentales [46] et simulées des deux structures MoS2/CZTS/CdS/i-ZnO et MoS2/CZTS/ZnS/i-ZnO en l'absence de la phase secondaire.....	87
<b>Figure 3.13</b> : Variation de $V_{OC}$ , $J_{SC}$ , FF et $\eta$ en fonction de l'épaisseur de la phase secondaire $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ .....	88
<b>Figure 3.14</b> : Variation des rendements $\eta$ en fonction des épaisseurs des couches CdS et $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ .....	89
<b>Figure 3.15</b> : Variation de $V_{OC}$ , $J_{SC}$ , FF et $\eta$ avec $N_D$ de la phase secondaire $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ .....	90
<b>Figure 3.16</b> : Variation de $\eta$ et QE de la cellule proposée en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.....	91
<b>Figure 3.17</b> : Variation des performances de sortie FF, $\eta$ et QE en fonction du dopage $N_A$ de la couche absorbante CZTS.....	92
<b>Figure 3.18</b> : Variation du rendement de conversion $\eta$ de la structure proposée en fonction des résistances $R_S$ et $R_{Sh}$ . Evolution de la caractéristique J-V.....	94
<b>Figure 3.19</b> : Variation du rendement de conversion $\eta$ de la cellule CZTS en fonction de $\chi$ et CBO.....	95
<b>Figure 3.20</b> : Comparaison des courbes simulées avec phase secondaire avant et après optimisation pour la structure optimale (MoS2/CZTS/ $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ /CdS/i-ZnO).....	96
<b>Figure 4.1</b> : Présentation des principaux procédés de dépôts de couches minces.....	105
<b>Figure 4.2</b> : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	106
<b>Figure 4.3</b> : Schéma de principe de la croissance par co-évaporation de couches minces.....	107
<b>Figure 4.4</b> : Schéma de principe de croissance de couches minces par épitaxie par jet moléculaire.....	107
<b>Figure 4.5</b> : Schéma de principe de la méthode spray pyrolysis.....	108
<b>Figure 4.6</b> : Les quatre étapes du dip coating.....	109
<b>Figure 4.7</b> : Principe de dépôt de couches minces par spin coating.....	110

**Figure 4.8** : Protocole expérimental so-gel spin coating .....111

**Figure 4.9** Photos des dispositifs du protocole expérimental élaboration et recuit thermique des films CZTS réalisés au Laboratoire LEA Batna 2.....112

**Figure 4.10** Photos des dispositifs de caractérisations des films CZTS prises au Laboratoire LEA Batna 2.....113

**Figure 4.11** : Graphes des épaisseurs de la première série d'échantillons (S14-S15-S16) obtenues par profilomètre.....115

**Figure 4.12** : Graphes de Transmittance T(%) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons (S6-S9-S29-S31) obtenus par spectrophotomètre .....117

**Figure 4.13** : Graphes de la dérivée de la Transmittance  $dT/d\lambda$  (%) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons (S6-S9-S29-S31) avec détermination de  $E_g$ .....118

**Figure 4.14** : Spectres de diffraction des rayons X de la 3<sup>ème</sup> série d'échantillons (S26-S28-S30-S31).....120

**Figure 4.15** : Images MEB de la 4<sup>ème</sup> série d'échantillons (S6-S18-S20- S24).....121

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Positionnement de l'atome constituant le composé CZTS.....	27
<b>Tableau 1.2</b> : Phases des différents métaux dans CZTS [110,111].....	34
<b>Tableau 2.1</b> : Paramètres de la structure utilisée dans la simulation.....	61
<b>Tableau 2.2</b> : Paramètres physiques des différentes couches.....	61
<b>Tableau 3.1</b> : Valeurs physiques pour les différentes couches de la cellule CZTS proposée....	74
<b>Tableau 3.2</b> : Variations de l'énergie de la bande interdite $E_g$ , de l'affinité électronique $\chi$ , CBO et VBO à l'interface de la jonction CZTS/ $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ en fonction de x [6].....	78
<b>Tableau 3.3</b> : Valeurs des paramètres d'entrée pour simulation de la cellule CZTS proposée....	85
<b>Tableau 3.4</b> : Paramètres J-V mesurés et calculés de la structure CZTS proposée <b>(a)</b> Absence de PS avec validation du modèle avec l'expérimental [46] <b>(b)</b> Présence de PS ( $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ ).....	86
<b>Tableau 4.1</b> : Paramètres du protocole spin coating de la 1 <sup>ère</sup> série d'échantillons.....	114
<b>Tableau 4.2</b> : Epaisseurs de la 1 <sup>ère</sup> série d'échantillons caractérisée par profilomètre.....	116
<b>Tableau 4.3</b> : Paramètres du protocole spin coating de la 2 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	116
<b>Tableau 4.4</b> : Paramètres du protocole spin coating de la 3 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	119
<b>Tableau 4.5</b> : Paramètres du protocole spin coating de la 4 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	121
<b>Tableau 4.6</b> : Composition des éléments de la 4 <sup>ème</sup> série d'échantillons caractérisée par MEB.....	122

## Liste des Symboles

**A** : Surface de la Cellule Solaire

**AM** : Coefficient de Masse d'Air

**AM0** : Rayonnement solaire au-dessus de l'atmosphère terrestre

**AM1** : Rayonnement solaire reçu au niveau de la mer avec un soleil au zénith

**AM1.5G** : (Global) Rayonnement direct du soleil et rayonnement diffusé par le ciel à la surface de la terre

**a-Si** : Silicium amorphe

**Br** : Coefficient de recombinaison radiative

**CBO** : Conduction Band Offset (Décalages des bandes de conduction)

**CdS** : Sulfure de Cadmium

**CdTe** : Tellurure de Cadmium

**Cd(1-x)ZnxS** : Sulfure de Zinc et de Cadmium

**CIGS** : CuInGaSe<sub>2</sub> (Séléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium)

**CVD** : Dépôt en Phase Chimique

**CZTS** : Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (Sulfure de Cuivre, de Zinc et d'Etain)

**CZTSSe** : Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (Cuivre-Zinc-Etain-Sulfure/Sélénium)

**D<sub>(n,p)</sub>** : Constantes de Diffusion des électrons et des trous

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**E<sub>A</sub>** : Energie d'Activation

**E<sub>F</sub>** : Niveau quasi-Fermi

**E<sub>g</sub>** : Energie de la Bande Interdite (gap)

**FF** : Facteur de Forme

**G<sub>(n,p)</sub>** : Taux de génération des électrons et des trous

**G(z)** : Fonction de Génération des électrons et des trous

**h** : Constante de Planck

**I<sub>0</sub>** : Courant de Saturation sous obscurité

**I<sub>00</sub>** : Courant de référence

**IQE** : Rendement Quantique Externe

**IQI** : Rendement Quantique Interne

**I<sub>ph</sub>** : Courant photo-généré

**i-ZnO** : Oxyde de Zinc intrinsèque

**J** : Densité de courant

**J<sub>SC</sub>** : Densité de courant de court-circuit

**k** : Constante de Boltzmann

**L<sub>(n,p)</sub>** : Longueurs de Diffusion des porteurs minoritaires électrons et trous

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage

**MgF<sub>2</sub>** : Fluorure de Magnésium

**m\*<sub>(n,p)</sub>** : Masses Effectives des électrons et des trous

**Mo** : Molybdène

**MoS<sub>2</sub>** : Disulfure de Molybdène

**MWF** : W<sub>f</sub> (Fonction de Travail du Métal)

**n** : Facteur d'idéalité de la diode

**N<sub>A</sub>** : Densité des Atomes accepteurs

**N<sub>c</sub>** : Densité effective des états dans la Bande de Conduction (BC)

**nc-Si** : Silicium Nanocristallin

**N<sub>D</sub>** : Densité des Atomes Donneurs

**n<sub>i</sub>** : Concentration intrinsèque des électrons et des trous dans un semi-conducteur

**N<sub>t</sub>** : Densité totale des Défauts

**N<sub>v</sub>** : Densité effective des Etats dans la Bande de Valence (BV)

**P<sub>in</sub>** : Puissance incidente

**P<sub>max</sub>** : Puissance maximale

**PS** : Phase Secondaire

**PVD** : Dépôt en Phase Vapeur

**q** : Charge élémentaire

**QNR** : Région Quasi Neutre

**R** : Réflectance

**R<sub>(n,p)</sub>** : Taux de recombinaison des électrons et des trous

**R<sub>S</sub>** : Résistance série

**R<sub>Sh</sub>** : Résistance shunt

**SCAPS-1D** : One Dimensional Solar Cell Capacitance Software

**SCR** : Région de Charge d'Espce

**SRH** : Recombinaisons pour les Défauts Shockley-Read-Hall

**SRV<sub>(n,p)</sub>** : Vitesse de Recombinaison en Surface des électrons et des trous

**T** : Transmittance

**T°** : Température en °K

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de Titane

**VBO** : Valence Band Offset (Décalages des Bandes de Valence)

**V<sub>OC</sub>** : Tension de Circuit Ouvert

**v<sub>th(n,p)</sub>** : Vitesses thermiques des électrons et des trous

**W** : Largeur de la SCR

**W<sub>BS</sub>** : Hauteur de la Barrière Shottky

**x** : Epaisseur de la cellule solaire

**ZnO:Al** : Oxyde de Zinc dopé Aluminium

**α** : Coefficient d'Absorption

**ε** : Permittivité diélectrique du milieu

**ε<sub>r</sub>** : Permittivité diélectrique relative

**η** : Rendement de conversion de Puissance

**η<sub>C(z,V)</sub>** : Probabilité de Collecte des électrons et des trous

**λ** : Longueur d'onde de la lumière

**μ<sub>(n,p)</sub>** : Mobilité des électrons et des trous

**ν** : Fréquence Lumineuse

$\chi$  : Affinité Electronique

$\psi$  : Potentiel électrostatique

$\rho$  : Densité des charges d'espace du milieu

$\vec{E}$  : Champ électrique

$\Delta E_{(C,V)}$  : Décalage de la bande de conduction et de la bande de valence

# Sommaire



# Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Symboles

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Références</b> .....	6
<b>Chapitre 1 Etude préliminaire d'une cellule CZTS</b>	
1.1 Introduction.....	13
1.2 Etude préliminaire du photovoltaïque.....	13
1.2.1 La lumière du soleil.....	13
1.2.2 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.....	14
1.2.3 Caractéristique courant-tension (I-V) d'une diode.....	14
1.2.4 Caractéristique courant-tension (I-V) sous illumination.....	15
a. Courant de court-circuit $I_{SC}$ .....	16
b. Tension en circuit ouvert $V_{OC}$ .....	17
c. Facteur de forme FF.....	17
d. Rendement de conversion de la puissance $\eta$ .....	18
e. Rendement quantique externe EQE.....	18
1.2.5 Pertes dans les cellules solaires.....	19
a. Résistance série $R_S$ .....	19
b. Résistance shunt $R_{Sh}$ .....	20
c. Caractéristiques expérimentales d'une cellule CZTS.....	20
1.2.6 Différentes générations de cellules photovoltaïques.....	20
a. Première génération.....	20
b. Deuxième génération.....	21

c. Troisième génération.....	22
1.3 Cellules solaires en couches minces.....	23
1.3.1 Structure du dispositif photovoltaïque.....	23
a. Silicium amorphe (a-Si).....	24
b. Tellure de Cadmium (CdTe).....	24
c. Les chalcopyrites Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> (CIGS).....	24
d. Les chalcogénures Cu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> (CZTSSe).....	25
1.4 Cellules photovoltaïques à base de kesterite.....	25
1.4.1 Structure cristalline CZTS.....	25
1.4.2 Propriétés électriques.....	27
1.4.3 Propriétés optiques.....	28
1.4.4 Structure d'une cellule CZTS standard.....	29
a. Substrat.....	29
b Contact arrière.....	30
c. Couche de passivation arrière.....	30
d. Couche absorbante.....	30
e. Couche buffer.....	31
f. Couche fenêtre.....	31
g. Couche conductrice transparente.....	32
h. Contact supérieur.....	32
1.4.5 Phénomènes existants aux interfaces de la cellule CZTS.....	32
a. Décalages de bandes.....	32
b. Création de phases secondaires.....	33
c. Défauts cristallins.....	34
1.5 Conclusion.....	35
1.6 Références.....	36

---

**Chapitre 2 Simulation, validation et optimisation des paramètres d'une structure CZTS**

2.1 Introduction.....	46
2.2 Equations de base pour la modélisation des semi-conducteurs.....	46
2.2.1 Equation de Poisson.....	47
2.2.2 Equations de continuité.....	47
2.2.3 Equations de densité de courant.....	47
2.3 Logiciel de simulation SCAPS-1D.....	49
2.3.1 Panneau d'actions.....	50
2.3.2 Définition de la cellule solaire.....	51
2.3.3 Définir le point de fonctionnement.....	54
2.3.4 Défauts et recombinaisons.....	54
2.3.5 Sélectionner les mesures à simuler.....	55
2.3.6 Calculer et afficher les courbes simulées.....	55
2.4 Etude globale des paramètres physiques des différentes couches.....	56
2.5 Propriétés générales de CZTS.....	56
2.5.1 Affinité électronique.....	57
2.5.2 Mobilité électron-trou.....	58
2.5.3 Durée de vie des porteurs minoritaires et défauts.....	58
2.5.4 Modélisation avancée du contact arrière.....	59
2.5.6 Fonction de travail du Molybdène.....	59
2.6 Structure CZTS de base proposée .....	59
2.7 Résultats et discussions.....	61
2.7.1 Simulation et validation de la structure de base CZTS.....	61
2.7.2 Effet de l'épaisseur de la couche CZTS.....	63
2.7.3 Effet de la concentration en porteurs accepteurs $N_A$ de la couche CZTS.....	64
2.7.4 Effet de la fonction de travail du contact métallique arrière de la couche CZTS.....	65
2.7.5 Optimisation de la structure proposée.....	65

2.8 Conclusion.....	67
2.9 Références.....	68
 <b>Chapitre 3 Effets des interfaces sur les performances de la cellule CZTS</b>	
3.1 Introduction.....	72
3.2 Présentation de la structure proposée.....	73
3.3 Résultats et discussions.....	74
3.3.1 Calcul des bandes d'énergie.....	74
3.3.2 Simulation et validation de la caractéristique densité courant-tension (J-V).....	76
3.3.3 Effet du CBO à l'interface CZTS/Cd(1-x)ZnxS.....	77
3.3.4 Effet de l'épaisseur de la couche CZTS.....	81
3.3.5 Effet de la concentration en porteurs accepteurs $N_A$ de la couche CZTS.....	81
3.3.6 Effet de la fonction de travail du contact métallique arrière de la couche CZTS.....	82
3.4 Effet de la phase secondaire Cd(1-x)ZnxS.....	83
3.5 Description de la structure proposée .....	84
3.6 Résultats et discussions.....	86
3.6.1 Simulation et validation de la caractéristique (J-V) en présence et en l'absence de la phase secondaire Cd(1-x)ZnxS.....	86
3.6.2 Effet de l'épaisseur de la phase secondaire Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S.....	87
3.6.3 Effet du dopage $N_D$ de la phase secondaire Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> .....	90
3.6.4 Effet de l'épaisseur de la couche CZTS.....	91
3.6.5 Effet du dopage $N_A$ de la couche CZTS.....	92
3.6.6 Effets de la résistance série $R_S$ et de la résistance shunt $R_{Sh}$ .....	93
3.6.7 Optimisation finale de la structure proposée.....	94
3.7 Conclusion.....	96
3.8 Références.....	98
 <b>Chapitre 4 Elaboration par spin coating et caractérisations des films CZTS</b>	
4.1 Introduction.....	104
4.2 Techniques de dépôt des couches minces CZTS.....	104

4.2.1 Techniques de dépôt sous vide.....	105
a. Pulvérisation cathodique (Sputtering).....	106
b. Evaporation thermique.....	106
c. Epitaxie par jets moléculaires.....	107
4.2.2 Techniques de dépôt hors vide.....	108
a. Spray pyrolysis.....	108
b. Dip coating.....	108
c. Spin coating.....	109
4.2.3 Elaboration des films CZTS par spin coating.....	110
4.2.4 Caractérisations des films CZTS.....	113
4.3 Résultats de la caractérisation par profilomètre de la 1 <sup>ère</sup> série d'échantillons.....	114
4.3.1 Protocole expérimental de la 1 <sup>ère</sup> série d'échantillons.....	114
4.3.2 Analyse des résultats de la caractérisation par profilomètre.....	114
4.4 Résultats de la caractérisation par spectrophotomètre de la 2 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	116
4.4.1 Protocole expérimental de la 2 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	116
4.4.2 Résultats de la caractérisation de la 2 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	117
4.4.3 Propriétés optiques.....	117
4.4.4 Analyse des résultats de la caractérisation par spectrophotomètre.....	118
4.5 Résultats de la caractérisation par DRX de la 3 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	119
4.5.1 Protocole expérimental de la 3 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	119
4.5.2 Analyse des résultats de la caractérisation par DRX.....	119
4.6 Résultats de la caractérisation par MEB de la 4 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	120
4.6.1 Protocole expérimental de la 4 <sup>ème</sup> série d'échantillons.....	120
4.6.2 Analyse des photos MEB.....	121
4.7 Conclusion.....	122
4.8 Références.....	123
<b>Conclusion générale et Perspectives.....</b>	<b>129</b>

**Production scientifique**

**Résumés**

# Introduction générale

### Introduction générale

Les structures semi-conductrices jouent un rôle important dans les applications commerciales et peuvent être largement utilisées dans la production d'électricité sous forme d'énergie solaire. Les cellules photovoltaïques absorbent le rayonnement du soleil et le convertissent en énergie électrique [1-6]. Nous citons, les cellules cristallines et non cristallines qui sont fabriquées à partir de matériaux élémentaires et composés. Les matériaux qui présentent des rendements de conversion plus élevés appartiennent à un groupe cristallin ; leur coût de production est plus élevé que les polycristallins et les microcristallins. La recherche sur les dispositifs à semi-conducteurs a attiré plus d'attention en raison de performances satisfaisantes, du faible coût de fabrication, de la fiabilité et de la stabilité [7-11]. Usuellement, les cellules solaires sont divisées en trois grandes générations [12-30].

La première génération (1G) est basée sur des plaquettes de silicium et la conversion de puissance est d'environ 15-20%. En règle générale, en comparaison avec les cellules solaires dépourvues de silicium, cette technologie est plus efficace et de plus longue durée de vie mais à des températures élevées, elle risque davantage de perdre une partie du rendement. Actuellement, quatre types de cellules photovoltaïques à base de silicium sont utilisés commercialement pour la fabrication de panneaux. Ces types sont des cellules solaires monocristallines, polycristallines, amorphes et hybrides [31-38].

La deuxième génération (2G) est à base de silicium amorphe et de matériaux dépourvus de silicium à savoir du sélénure de cuivre, d'indium et de gallium  $CuInGaSe_2$  (*CIGS*) et du tellure de cadmium (*CdTe*) ainsi que la structure quaternaire Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Sélénium  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ . Le rendement de conversion en puissance est d'environ 10-15 %. La consommation de matériau en quantité moindre réduit le coût de production par rapport aux cellules solaires (1G). La classe de génération est également connue sous le nom de cellules solaires à couches minces en raison de l'utilisation de seulement quelques épaisseurs micrométriques de différentes couches de matériaux par rapport à des cellules à base de silicium cristallin. La production de cellules solaires (2G) est encore limitée du fait de l'utilisation d'éléments rares et de traitements à haute température [39-44].

Enfin les cellules solaires de troisième génération (3G) sont fabriquées à partir d'une variété de nouveaux matériaux à la place du silicium, nous citons les encres solaires utilisant la technologie d'impression, les fils de silicium, les nanotubes, les plastiques conducteurs et les matériaux organiques [45-53].



L'objectif prépondérant est de favoriser le commerce de ces cellules expérimentalement couteuses en améliorant le rendement et en réduisant le coût. L'intérêt de la recherche récente est l'augmentation considérable d'une sous-catégorie de cellules (3G), les polymères [54-56].

Actuellement, la nouvelle classe de cellules solaires à couches minces en cours d'étude est constituée de perovskite et à base de matériaux à composés quaternaires telles que les kesterite. Ces types de cellules présentent un énorme potentiel avec un rendement de conversion de puissance record d'environ 20% sur une très petite surface [54-56]. La technologie des couches minces est l'une des plus rentables et efficaces technologies de fabrication de cellules photovoltaïques et c'est un excellent sujet d'intense recherche dans l'industrie. Pendant de nombreuses décennies, de grands efforts ont été déployés pour l'optimisation des dispositifs basés sur du *CIGS* et du *CdTe*. L'évolution de la technologie à usage commercial est limitée en raison du coût croissant et de la nature toxique du cadmium (*Cd*) contenu dans l'absorbeur *CdTe* et la rareté du tellure (*Te*), ainsi que du gallium (*Ga*) et de l'indium (*In*).

A l'opposé, les composés quaternaires sont abondants sur terre, non toxiques et sont des matériaux prometteurs qui ont une structure kesterite symétrique de type sulfure ou séléniure de cuivre, de zinc et d'étain  $Cu_2ZnSnS_4$  (*CZTS*),  $Cu_2ZnSnSe_4$  (*CZTSe*) [57-60]. De plus, les couches minces CZTS possèdent un coefficient d'absorption élevé de plus de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , une bande interdite réglable pouvant aller de 1,0 à 1,5 eV pour correspondre favorablement au spectre solaire, une conductivité intrinsèque de type p et une symétrie tridimensionnelle [61-63]. Ces propriétés photovoltaïques décentes du CZTS ont attiré une attention considérable et ont permis son développement rapide au cours des dernières décennies. Le monocristal CZTS a été développé pour la première fois par Nitsche, Sargent et Wild en 1966 lorsqu'ils ont essayé de préparer un mélange de chalcogénures quaternaires en utilisant le transport de vapeur d'iode. Les rendements de conversion de puissance les plus élevés de  $Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2ZnSnSe_4$  et  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  ont été fixés respectivement à 11 %, 12,5 % et 13 %, [64-75], ce qui représente le meilleur rendement parmi les Technologies PV à couches minces inorganiques.

Dans ce contexte, notre contribution quant aux cellules photovoltaïques à base de kesterite sera divisée en deux volets. Dans un premier volet, élaboration par des méthodes chimiques de la couche mince active inorganique CZTS ( $Cu_2ZnSnS_4$ ) sur un substrat SLG par la technique sol-gel spin coating réalisée au sein de notre laboratoire LEA Batna-2, en utilisant

des solvants et différents précurseurs composants les molarités de ce matériau tout en ajustant la vitesse de rotation de la solution, les durées et les températures de séchage. Ce matériau doit alors subir comme phase finale des traitements thermiques adéquats de recuit dans un four sous azote. Extraction à partir de ces échantillons, les paramètres, optiques, structurales et morphologiques moyennant des techniques de caractérisation appropriées existants au niveau de la salle blanche du laboratoire à savoir la spectrophotométrie UV-Visible, le DRX et le MEB pour calculs et validation avec des modèles existants. Les épaisseurs des échantillons seront obtenues par un profilomètre. Malheureusement, notre travail expérimental avec le peu de moyens et matériels disponibles s'est déroulé selon l'arrivage de quelques produits chimiques nécessaires à l'élaboration de ce type de dépôts aboutissant à des résultats non encourageants.

Pour toutes les raisons déjà évoquées, nous nous sommes alors penchés directement sur une étude purement théorique, moyennant un logiciel de simulation SCAPS-1D pour simuler et analyser le comportement des structures photovoltaïques en couches minces à base d'un matériau absorbant la kesterite. Nous allons donc à partir de la littérature et les ouvrages de base spécialisés injecter, calculer optimiser les paramètres physiques, géométriques, technologiques des différentes couches minces que nous allons proposer pour extraire entre autres les caractéristiques électriques  $I(V)$  et les diagrammes de bandes d'énergie de toute la structure. Prendre aussi en considération les effets d'interface se créant lors de l'empilement des couches formant la cellule solaire. Tout ce travail en amont nous servira finalement à améliorer les performances des structures proposées en particulier le rendement de conversion de la puissance.

En parallèle, plusieurs tentatives ont été faites afin de réaliser une cellule solaire à base de kesterite en collaboration étroite avec le laboratoire IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence) de Marseille, spécialisé dans les techniques de caractérisation avancées de toutes les générations de dispositifs photovoltaïques sous la tutelle de mon Co-encadreur, le Pr Marcel Pasquinelli qui à son tour nous a mis en contact avec l'IREC (Institut de Recherche en Energie de la Catalogne) à Barcelone en Espagne doté d'équipements d'élaboration de cellules solaires. Toutes les démarches entreprises n'ont pas abouties vu les restrictions tant sur le plan administratif que sanitaire en particulier les problèmes liés à la propagation de la pandémie COVID.

Malgré toutes ces contraintes, durant mes stages de recherche au niveau de l'équipe OPTOPV de l'IM2NP sous la direction du Pr Marcel PASQUINELLI, j'ai bénéficié :

- i.* des moyens de calculs existants pour simuler le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques proposés.
- ii.* de l'expérience du Dr. Carmen HUIS-HERERO par des maintes discussions scientifiques enrichissantes sur les différentes cellules solaires principalement à base de CZTS, tels que : les modèles mathématiques, la simulation, l'élaboration et la caractérisation.
- iii.* d'une recherche bibliographique très récente et accentuée sur le domaine des kesterite.

La thèse est structurée en quatre chapitres en plus d'une introduction générale. Nous couronnerons notre travail de thèse par une conclusion et des perspectives futures.

Le **chapitre 1** reposera sur une étude préliminaire des cellules solaires en particulier celles relatives aux kesterites. Nous allons décrire leurs principe de fonctionnement, étudier les propriétés cristallines, électriques et optiques pour mieux assimiler ce matériau. Une structure standard issue de la littérature sera décrite en exploitant la caractéristique  $J(V)$  sous obscurité et sous éclairage. Des paramètres électriques tels que  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF et le rendement de conversion de puissance seront présentés.

Au cours du **chapitre 2**, nous allons nous initier à l'utilisation du logiciel de simulation SCAPS-1D. Moyennant cet outil, nous allons injecter différents paramètres géométriques, électriques, physiques et optiques propre à une structure standard proposée (MoS<sub>2</sub>/CZTS/CdS/ZnO:Al). Nous allons ensuite calculer les grandeurs de sortie à savoir  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et le rendement de conversion de la puissance  $\eta$ . Enfin, l'optimisation nous permettra d'ajuster les différents paramètres suscités afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles et ainsi contribuer à améliorer considérablement les performances de notre cellule.

Dans le **chapitre 3** et suite aux études précédentes, nous allons analyser, développer et calculer par le logiciel SCAPS-1D différents phénomènes physiques régissant au cours des dépôts expérimentaux, principalement les effets d'interface ayant lieu lors de l'élaboration de la cellule à savoir, le décalage des bandes de conduction (CBO) et les phases secondaires (PS) au niveau de l'hétéro jonction absorbeur/buffer (CZTS/Cd(1-x)ZnxS) de la structure dans le but d'améliorer le rendement des deux nouvelles cellules proposées.

Le **chapitre 4** reposera sur une partie purement expérimentale. Ainsi, nous allons présenter l'élaboration de quelques échantillons de la couche CZTS par la technique sol-gel spin coating, en citant d'autres techniques de réalisation de cette couche. Par la suite, ces échantillons seront traités thermiquement dans des conditions de température et durée optimisées. Ces échantillons seront caractérisés par un spectrophotomètre UV-Visible, un DRX, un MEB et un profilomètre pour en extraire respectivement le gap, les propriétés structurales, la morphologie et l'épaisseur. Ces résultats seront interprétés et discutés.

## Références

- [1] Climate Change 2014, Synthesis report and Summary for Policymakers, [http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5\\_SYR\\_FINAL\\_SPM.pdf](http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf).
- [2] Global Climate Change, <https://climate.nasa.gov/causes/>.
- [3] G.P. Peters, C. Le Quéré, R.M. Andrew, J.G. Canadell, P. Friedlingstein, T. Ilyina, and al., "Towards real-time verification of CO<sub>2</sub> emissions," *Nature Climate Change*, vol. 7, no. 12, pp. 848-850, 2017.
- [4] R.B. Jackson, C. Le Quéré, R.M. Andrew, J.G. Canadell, G.P. Peters, J. Roy, and L. Wu, "Warning signs for stabilizing global CO<sub>2</sub> emissions," *Environmental Research Letters*, vol. 12, no. 11, 110202 pp. 1-4, 2017.
- [5] Statistical Review of World Energy, <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-statsreview-2018-full-report.pdf>.
- [6] Global Market Outlook for Solar Power/2018-2022, <http://www.solarpowereurope.org/>
- [7] Global Market Outlook for Solar Power/ 2017-2021, <https://resources.solarbusinesshub.com/images/reports/172.pdf>.
- [8] « International Monetary fund », International Monetary fund, 2020. [https://www.imf.org/external/datamapper/NGDP\\_RPCH@WEO/OEMDC/ADVEC/WEOWORLD](https://www.imf.org/external/datamapper/NGDP_RPCH@WEO/OEMDC/ADVEC/WEOWORLD).
- [9] United Nations, *World Population Prospects 2019: Data Booklet*. UN, 2019.
- [10] International Energy Agency, « Key World Energy Statistics 2019 », sept. 2019.
- [11] Solar Power Europe, *Global Market Outlook For Solar Power/2020-2024*. Belgique, 2020.
- [12] B.D. Rezgui, V. M-T .Yen, I. Périchaud, D. Barakel, M. Pasquinelli, and O. Palais, "Behaviour of Light Induced Defect Generation and Carrier Lifetime Degradation in Solar Grade Silicon", *Materials Science Forum*, vol. 725, pp. 141-144, 2012.
- [13] R. Ndioukane, M. Touré, D. Kobor, L. Motte, M. Pasquinelli, and J. Solard, "Fabrication and Characterization of PZN-4.5PT Inorganic Perovskites Nanoparticles Thin Films Deposited on P-Type Silicon Substrate," *Journal of Modern Physics*, vol. 9, no. 2, pp. 259-272, 2018.
- [14] M. Kabe, Y. Lare, L. Ottaviani, M. Pasquinelli, and M. Toure, "Simulations of Heterojunction and Tandem Solar Cells Based on 3C Silicon Carbide," *Journal of Applied Mathematics and Physics*, vol. 8, no. 11, pp. 2402-2415, 2020.

- [15] M. Kabe, Y. Lare, L. Ottaviani, M. Pasquinelli, D. Barakel, and M. Portail, "Simulation and optimization of the nSiC layer's thickness in a nSiC/Si photovoltaic cell," *OAJ Materials and Devices*, vol. 4, no. 1, 3103 pp. 1-6, 2019.
- [16] J. Ferreira, O. Palais, M. Pasquinelli, and Damien Barakel, "Is n-type multicrystalline silicon the best candidate for short-term high-efficiency lower-cost solar cells?," *RE&PQJ*, vol.1, no.8, pp. 1398-1403, 2010.
- [17] M. Pasquinelli and D. Barakel, Serial resistance effect on p-type and n-type silicon concentrated solar cells, *International Conference on Clean Electrical Power* (2011).
- [18] X. Zhang, I. Korolkov, B. Fan, M. Cathelinaud, H. Ma, J-L. Adam, and al., "Chalcogenide glass-ceramic with self-organized heterojunctions: application to photovoltaic solar cells," *EPJ Photovoltaics*, vol. 9, no. 3, pp. 1-6, 2018.
- [19] O. Porre, S. Martinuzzi, M. Pasquinelli, I. Pbrichaud, and N. Gay, GETTERING EFFECT OF ALUMINIUM IN mc-Si and c-Si WAFERS AND IN SOLAR CELLS, 25th PVSC; May 13-17, 1996; Washington, D.C.
- [20] R. Cayzac, F. Boule'h, M. Bendahan, M. Pasquinelli, and P. Knauth, "Preparation and optical absorption of electrodeposited or sputtered, dense or porous nanocrystalline CuInS<sub>2</sub> thin films," *C. R. Chimie*, vol. 11, no. 9, pp. 1016-1022, 2008.
- [21] L. Bounaas, N. Auriac, B. Grange, R. Monna, M. Pirot, S. De Vecchi, and al., "Laser ablation of dielectric layers and formation of local Al-BSF in dielectric back passivated solar cells," *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 670-676, 2013.
- [22] L. Vauche, J. Dubois, A. Laparre, F. Mollica, R. Bodeux, S. Delbos, and al., "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin film solar cells above 5% conversion efficiency from electrodeposited Cu Sn Zn precursors," *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, no. 9, pp. 2082-2085, 2014.
- [23] L. Chibane, MS. Belkaid, M. Pasquinelli, H. Derbal-Habak, J-J. Simon, D. Hocine, and O. Boudi, "Development of Molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) by spin coating method for photovoltaic application," *RE&PQJ*, vol.1, no.10, pp. 1805-1808, 2012.
- [24] L. Vauche, J. Dubois, A. Laparre, M. Pasquinelli, S. Bodnar, P-P. Grand, and S. Jaime, "Rapid thermal processing annealing challenges for large scale Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films," *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, no. 1, pp. 103-108, 2014.
- [25] M. Pasquinelli and P-P. Grand, 8.2% "Pure Selenide Kesterite Thin-Film Solar Cells from Large-Area Electrodeposited Precursors," *Prog. Photovolt: Res. Appl*, vol. 24, no. 1, pp. 38-51, 2015.

- [26] N. Barreau, D. Duche, C. M. Ruiz, L. Escoubas, J-J. Simon, J. Le Rouzo, and V. Bermudez, "Innovative approaches in thin-film photovoltaic cells," *Optical Thin Films and Coatings*, pp. 595-632, 2018.
- [27] D. Cozza, C. M. Ruiz, D. Duché, S. Giraldo, E. Saucedo, J-J. Simon, and L. Escoubas, "Optical modeling and optimizations of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells using the modified transfer matrix method," *Optics Express*, vol. 24, no. 18, pp. A1201-A1209, 2016.
- [28] P. Perkhun, W. Köntges, F. Pourcin, D. Esteouille, E. Barulina, N. Yoshimoto, and al., "High-Efficiency Digital Inkjet-Printed Non-Fullerene Polymer Blends Using Non-Halogenated Solvents," *Adv. Energy Sustainability Res*, vol. 2, no. 4, 2000086, 2021.
- [29] P. Perkhun, *Impression numérique de cellules solaires organiques utilisant des accepteurs non fullerène*, Thèse de Doctorat, Aix Marseille Université 2021.
- [30] D. Cozza, C. M. Ruiz, D. Duché, J-J. Simon, and L. Escoubas, "Modeling the Back Contact of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Solar Cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 6, no. 5, pp. 1292-1297, 2016.
- [31] REN21, *Renewables 2020 Global Status Report*. Paris: REN21 Secretariat, 2020.
- [32] « Best Research-Cell Efficiency Chart », NREL, août 03, 2020. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf>.
- [33] F. ISE, « Photovoltaics Report », Freiburg, juin 2020.
- [34] M. A. Woodhouse, B. Smith, A. Ramdas, and R. M. Margolis, « Crystalline Silicon Photovoltaic Module Manufacturing Costs and Sustainable Pricing: 1H 2018 Benchmark and Cost Reduction Road Map », National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2019.
- [35] P. P. Altermatt and K. R. McIntosh, "A Roadmap for PERC Cell Efficiency towards 22%, Focused on Technology-related Constraints," *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 17-21, 2014.
- [36] S. Saomoto, « World's Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell — A World First in a Practical Cell Size ». New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) ; Kaneka Corporation, 14-sept-2016.
- [37] H. Ferhati, F. Djeflal, H. Bencherif, and M. Meguellati, "Semi-analytical Modeling and Optimization of a SiGe Thin-film Solar Cell Including Multi-trench Region" 3<sup>rd</sup> International Conference on Control, Engineering & Information Technology (CEIT) 25-27 May 2015, Tlemcen, Algeria.

- [38] H. Ferhati, F. Djeflal, D. Arar, and Z. Dibi, "Efficiency Enhancement of a-Si:H/c-Si-Based Radial Solar Cell by Optimizing the Geometrical and Electrical Parameters," *Phys. Status Solidi C*, vol. 14, no. 6, pp. 1700146 pp. 1-6, 2017.
- [39] A. ur Rehman, M.Z. Iqbal, M. F. Bhopal, M.F. Khan, F. Hussain, J. Iqbal, and al., "Development and prospects of surface passivation schemes for high efficiency c-Si solar cells," *Sol. Energy*, vol. 166, pp. 90-97, 2018.
- [40] K. Kacha, F. Djeflal, H. Ferhati, D. Arar, and M. Meguellati, "Numerical investigation of a double-junction a:SiGe thin-film solar cell including the multi-trench region," *Journal of Semiconductors*, vol. 36, no. 6, pp. 0640004 pp 1-5, 2015.
- [41] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, and R. Noufi, "19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 16, no. 3, pp. 235-239, 2008.
- [42] S. Jung, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, D. Kim, and K. Yoon, "Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique," *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 4, pp. 990-996, 2010.
- [43] 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%," *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 9, no. 3, pp. 219-222, 2014.
- [44] T. Lepetit, D. Mangin, E. Gautron, M. Tomassini, S. Harel, L. Arzel, and N. Barreau, "Impact of DC-power during mo back contact sputtering on the alkali distribution in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, no. 1, pp. 304-307, 2014.
- [45] J.B. Patel, R.L. Milot, A.D. Wright, L.M. Herz, and M.B. Johnston, "Formation Dynamics of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Following Two-Step Layer Deposition," *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 1, pp. 96-102, 2015.
- [46] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide perovskite as visible light sensitizers for photovoltaic cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050-6051, 2009.
- [47] M. Shahbazi, and H. Wang, "Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells," *Solar Energy*, vol. 123, pp. 74-87, 2016.
- [48] M.A. Green, A. Ho-Baillie, and H.J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506-514, 2014.
- [49] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, "Formability of abx<sub>3</sub> (x = f, cl, br, i) halide perovskites," *Acta Crystallogr B*, vol. 64, pp. 702-704, 2008.



- [50] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, and A. M. Guloy, "Conducting layered organic–inorganic halides containing  $\alpha$ -oriented perovskite sheets", *Science*, vol. 267, no. 5203, pp. 1473-1476, 1995.
- [51] A. Cheknane, H. S. Hilal, F. Djeflal, B. Benyoucef, and J-P. Charles, "An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling," *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 10, pp. 1173-1180, 2008.
- [52] T. Bendib and F. Djeflal, "Fuzzy-Logic Based Computation for Parameters Identification of Solar Cell Models," *Transactions on Engineering Technologies*, pp. 327-338, 2014.
- [53] A. Maoucha, F. Djeflal, D. Arar, N. Lakhdar, T. Bendib, and M.A. Abdi, "An accurate Organic solar cell parameters extraction approach based on the illuminated I–V characteristics for double diode modeling," *2012 First International Conference on Renewable Energies and Vehicular Technology*.
- [54] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, 6050-6051, 2009.
- [55] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, and N. G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", *Nanoscale*, vol. 3, no.1, 4088-4093, 2011.
- [56] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, and al., "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 591, pp. 1-7, 2012.
- [55] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S-H. Wei, "Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  ( $X=\text{S}$  and  $\text{Se}$ ) photovoltaic absorbers: First-principles insights," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 4, 041903, pp. 1-3, 2009.
- [56] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, and G. Kresse, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study," *Physical Review B*, vol. 79, 115126, pp. 1-8, 2009.
- [57] H. Ferhati, and F. Djeflal, "Role of intermediate metallic sub-layers in improving the efficiency of kesterite solar cells: concept and optimization," *Mater. Res. Express*, vol. 5, 036417 pp. 1-11, 2018.
- [57] L.E.V Rios, K. Neldner, G. Gurieva, and S. Schorr, "Existence of off-stoichiometric single phase kesterite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 657, pp.408-413, 2016.

- [59] M.Ya. Valakh, V.M. Dzhagan, I.S. Babichuk, X. Fontane, A. Perez-Rodriquez, and S. Schorr, "Optically induced structural transformation in disordered kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Jetp Letters*, vol. 98, no. 5, pp. 255-258, 2013.
- [60] X. Lu, Z. Zhuang, Q.Peng, Y. Li, "Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals: a novel quaternary semiconductor," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 11, pp. 3141-3143, 2011.
- [61] Q. Luo, Y. Zeng, L. Chen, and C. Ma, "Controllable Synthesis of Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystals by Hot-Injection Approach and Growth Mechanism Studies," *Chemistry-an Asian Journal*, vol. 9, no. 8, pp. 2309-2316, 2014.
- [62] M. Li, W-H. Zhou, J. Guo, Y-L. Zhou, Z-L. Hou, J. Jiao, and al., "Synthesis of Pure Metastable Wurtzite CZTS Nanocrystals by Facile One-Pot Method," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 50, pp. 26507-26516, 2012.
- [63] A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, and G. Kresse, "Defect formation and phase stability of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic material," *Physical Review B*, vol. 81, no. 11, 113202, pp. 1-4, 2010.
- [64] S. Abermann, "Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells," *Solar Energy*, vol. 94, pp. 37-70, 2013.
- [65] V.A. Chilate and K.S. Srinadh, "Status of CZTS Thin Films and Future Prospect of CZTS Nanocrystal Synthesis by Three Step Hybrid Technology," vol. 3, pp. 2393-8021, 2016.
- [66] K. Yu and E.A. Carter, "Determining and Controlling the Stoichiometry of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Photovoltaics: The Physics and Its Implications," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 12, pp. 4415-4420, 2016.
- [67] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, and S. Guha, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, no. 1, pp. 72-76, 2013.
- [68] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, and al., "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 7, 1301465, pp. 1-5, 2013.
- [69] S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, and H. Deligianni, "A high efficiency electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 253-259, 2012.

- [70] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and al., "Beyond 11% efficiency: Characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 34-38, 2013.
- [71] K.J. Yang, D.H. Son, S.J. Sung, J.H. Sim, Y.I. Kim, S.N. Park, and al., "A band-gap-graded CZTSSe solar cell with 12.3% efficiency," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 26, pp. 10151-10158, 2016.
- [72] D.H. Son, S.H. Kim, S.Y. Kim, Y.I. Kim, J.H. Sim, S.N. Park, and al., "Effect of solid- $\text{H}_2\text{S}$  gas reactions on CZTSSe thin film growth and photovoltaic properties of a 12.62% efficiency device," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 44, pp. 25279-25289, 2019.
- [73] Z. Su, G. Liang, P. Fan, J. Luo, Z. Zheng, Z. Xie, and al., "Device postannealing enabling over 12% efficient solution-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells with  $\text{Cd}^{2+}$  substitution," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 32, 2000121, pp. 1-12, 2020.
- [74] Y. Du, S. Wang, Q. Tian, Y. Zhao, X. Chang, H. Xiao, and al., "Defect Engineering in Earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  photovoltaic materials via  $\text{Ga}^{3+}$ -doping for over 12% efficient solar cells," *Advanced Functional Materials* vol. 31, no. 16, 2010325, pp. 1-11, 2021.
- [75] Y. Gong, R. Qiu, C. Niu, J. Fu, E. Jedlicka, R. Giridharagopal, and al., "Ag Incorporation with controlled grain growth enables 12.5% efficient Kesterite solar cell with open circuit voltage reached 64.2% Shockley–Queisser limit," *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no 24, 2101927, pp. 1-11, 2021.

# Chapitre 1

## Etude préliminaire d'une cellule CZTS

### 1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés des différentes générations de cellules photovoltaïques basées essentiellement sur les fondements de fonctionnement ainsi que la technologie de conception. Nous allons décrire une structure CZTS standard en fonction des différentes couches en mettant en évidence les problèmes liés aux interfaces au niveau de l'hétérojonction absorbeur/buffer, à savoir le décalage de bandes ainsi que la création de phases secondaires. La caractéristique électrique courant-tension  $I(V)$  sera tirée de la littérature dans le but d'extraire la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$ , la densité de courant de court-circuit  $J_{SC}$ , le facteur de forme FF ainsi que le rendement de conversion en puissance  $\eta$ .

### 1.2 Etude préliminaire du photovoltaïque

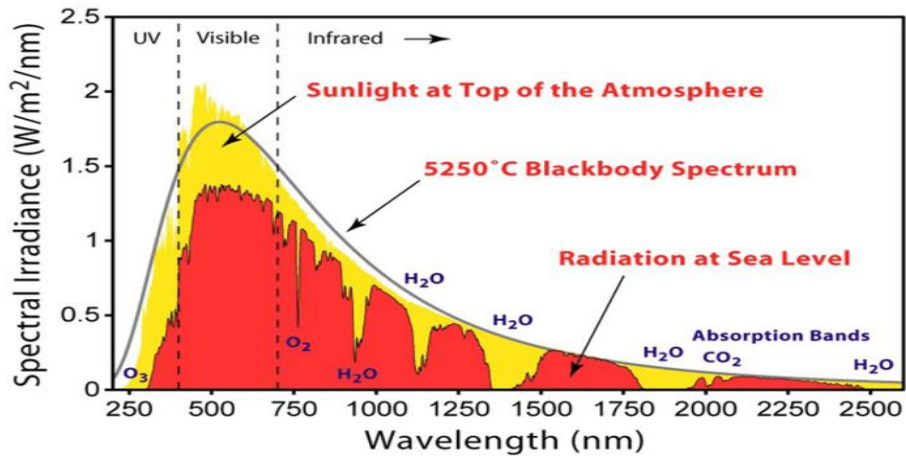
Dans cette première partie de notre travail, un aperçu rapide des bases du photovoltaïque est exposé. Plus d'informations et d'explications détaillées peuvent être trouvées dans les références [1-10].

#### 1.2.1 La lumière du soleil

Le rayonnement solaire est comparable à celui d'un corps noir à 5800 °K [11]. La lumière du soleil traverse l'atmosphère, mais les processus de diffusion et d'absorption l'atténuent. Le spectre du rayonnement solaire se produit sur une large gamme d'énergies (ou longueurs d'onde). La masse d'air (AM) [12] est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans l'atmosphère et est utile pour quantifier la réduction de la puissance de la lumière lorsqu'elle est absorbée par l'atmosphère. La masse d'air est définie ainsi [13]:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (1.1)$$

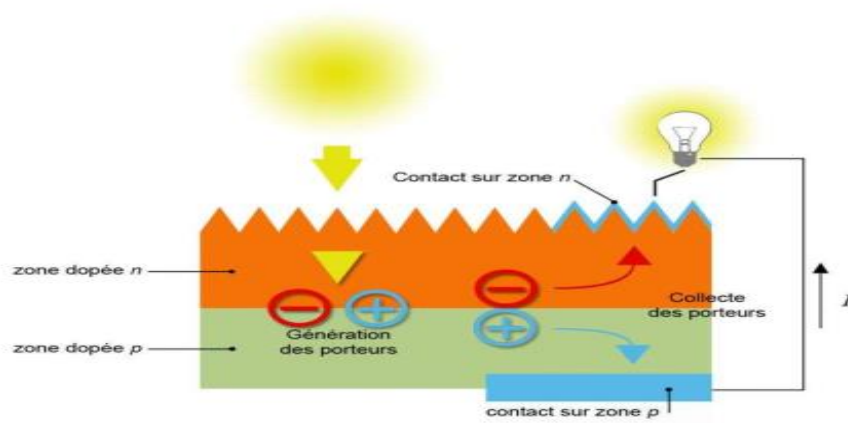
Avec  $\theta$  l'angle par rapport à la verticale (angle zénithal). Lorsque le soleil est directement perpendiculaire à la surface de la Terre, AM vaut 1. Le spectre standard à la surface de la terre est appelé AM1.5G, (le G signifie global) : le spectre AM1.5G ( $\theta = 48,2^\circ$ ) a été normalisé pour une valeur de 1 kW/m<sup>2</sup>. Ce spectre est le flux normalisé utilisé pour mesurer les performances des cellules dans les laboratoires. Le spectre standard en dehors de l'atmosphère terrestre est appelé AM0, car la lumière ne franchit pas la barrière atmosphérique. Ce spectre est généralement utilisé pour prédire les performances attendues des cellules dans l'espace. Les spectres AM0 et AM1.5G sont comparés à la Figure 1.1.



**Figure 1.1** Spectre du rayonnement solaire au-dessus de l'atmosphère AM0 et à la surface de la terre AM1.5G [14].

### 1.2.2 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

Une cellule solaire est un dispositif optoélectronique qui, par effet photoélectrique, convertit directement la lumière du soleil en électricité. Son but est de produire de l'énergie électrique. Le cœur d'une cellule solaire est la jonction semi-conductrice p-n. Une fois la lumière du soleil absorbée, une paire électron-trou est créée et séparée par la jonction produisant un flux de courant et une tension aux bornes des contacts. Les contacts métalliques sur les bords de la jonction p-n permettent la dissipation de puissance lorsqu'une charge est directement connectée [15-20] (Figure 1.2).



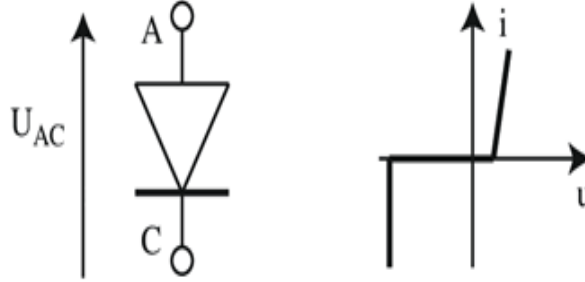
**Figure 1.2** Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque standard.

### 1.2.3 Caractéristique courant-tension (I-V) d'une diode

La jonction introduite précédemment est le point de départ pour construire une diode. En fait, la diode est une jonction p-n connectée à deux contacts [15]. Il est possible de décrire la caractéristique courant-tension (I-V) de la diode (Figure 1.3) par l'équation suivante :

$$I(V) = I_0 \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (1.2)$$

où  $I$  est le courant net traversant la diode,  $I_0$  est le courant de saturation sous obscurité,  $V$  est la tension appliquée aux bornes de la diode,  $n$  est le facteur d'idéalité de la diode,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.



**Figure 1.3** Représentation symbolique et caractéristique d'une diode réelle.

$I_0$  est défini par :

$$I_0 = I_{00} \left( e^{\frac{-E_A}{nkT}} - 1 \right) \quad (1.3)$$

$I_0$  est le courant de saturation de la diode qui est activé par l'énergie d'activation  $E_A$  et est considéré comme le courant de fuite de la diode en l'absence de lumière.  $E_A$  est l'énergie du mécanisme de recombinaison dominant.  $I_{00}$  est appelé "courant de référence" qui ne dépend que faiblement de la température.

#### 1.2.4 Caractéristique courant-tension (I-V) sous illumination

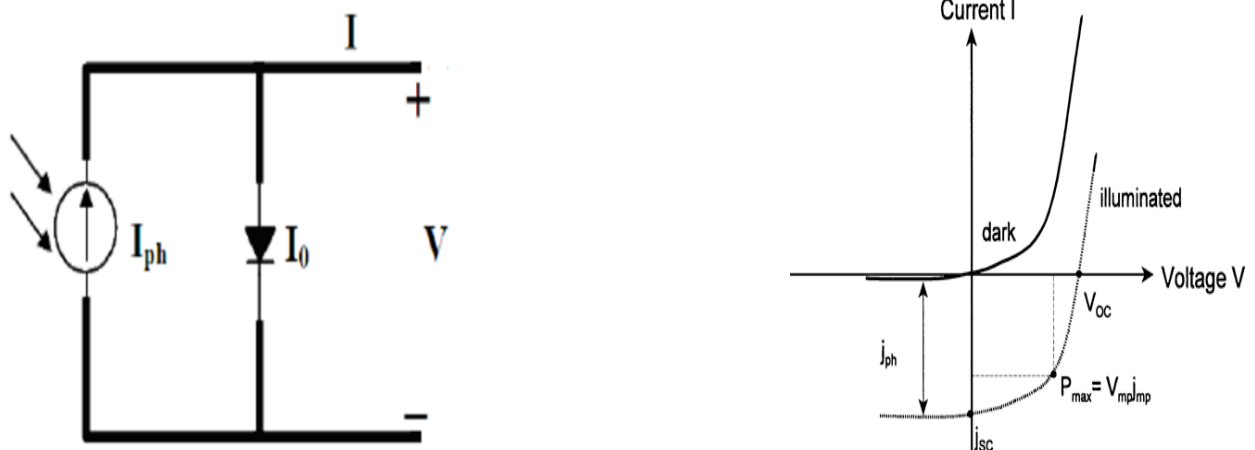
Lorsqu'une cellule solaire est éclairée sous le spectre solaire, des paires électron-trou supplémentaires sont créées, donnant naissance au courant dit photo généré ( $I_{ph}$ ) qui pourrait être modélisé comme un générateur de courant en parallèle avec la diode (Figure 1.4).  $I_{ph}$  qui est donné par le produit de la fonction de génération de porteurs  $G(z)$  et de la probabilité de collecte  $\eta_c(z, V)$  [21,22]:

$$I_{ph}(V) = -qA \int G(z) \eta_c(z, V) dz \quad (1.4)$$

où  $q$  est la charge élémentaire et  $A$  la surface de la cellule solaire. La "probabilité de collecte" ( $\eta_c$ ) est définie comme la probabilité qu'un porteur généré par l'absorption d'un photon dans une certaine région de la jonction p-n soit collecté. La probabilité de collecte est maximale dans la région de charge d'espace (SCR) car le champ électrique sépare efficacement les paires électron-

trou. Dans la région quasi neutre (QNR), la diffusion est le mécanisme dominant. Dans ces zones, seuls les porteurs générés à une distance de la SCR inférieure à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ( $L_{n,p}$ ) peuvent être collectés.  $L_{n,p}$  est la distance moyenne qu'un porteur peut parcourir depuis le point où il est créé jusqu'à ce qu'il se recombine. Généralement, l'un des deux composants de la jonction (n ou p) est utilisé comme matériau absorbant de la lumière dans une cellule solaire unique. Pour cette raison les cellules photovoltaïques sont conçues avec une couche absorbante beaucoup plus épaisse que l'autre couche formant la jonction.  $I_{ph}$  a pour effet de déplacer vers le bas les caractéristiques (I-V) dans le quatrième quadrant (Figure 1.4). Lorsqu'une cellule est irradiée par la lumière, l'Equation 1.2 (loi des diodes) doit être modifiée en ajoutant le courant photo-généré, de sorte que le courant de sortie devient :

$$I(V) = I_0 \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - I_{ph}(V) \quad (1.5)$$



**Figure 1.4** Modèle et caractéristique d'une cellule solaire sous obscurité et sous éclairnement.

#### a. Courant de court-circuit $I_{sc}$

Le terme  $I_{sc}$  (densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ ) sur la Figure 1.4 est nommé "courant de court-circuit" défini comme le courant traversant la cellule solaire lorsque les bornes sont en court-circuit (la tension aux bornes de la cellule solaire est nulle). C'est l'une des figures de mérite d'une cellule solaire. Par définition,  $I_{sc}$  est identique à  $I_{ph}(0)$ . Les facteurs typiques influençant  $I_{sc}$  sont l'intensité lumineuse, les propriétés optiques de la cellule, l'épaisseur de la jonction p-n et la probabilité de collection [15].



**b. Tension en circuit-ouvert Voc**

Une autre caractéristique de la cellule solaire est la "tension en circuit ouvert" (Voc): qui est la tension à la sortie de la cellule lorsqu'aucune charge n'est connectée. Dans ce cas, le courant de sortie est nul (I=0), donc le Voc peut être calculé à partir de l'équation 1.5 comme suit :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}(V_{oc})}{I_0} + 1\right) \tag{1.6}$$

A partir de l'équation 1.3, Voc peut être reformulée comme suit :

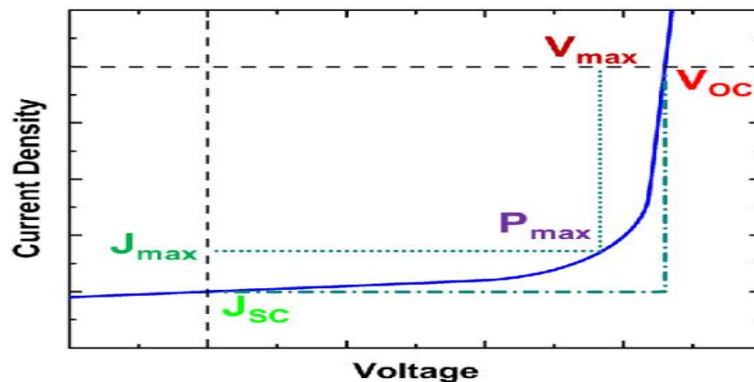
$$V_{oc} = \frac{EA}{q} - \frac{nkT}{q} \ln \frac{I_0}{I_{ph}(V_{oc})} \tag{1.7}$$

**c. Facteur de forme FF**

Le facteur de forme (FF) est le troisième facteur introduit dans ce chapitre. Il est défini par le tracé du carré, comme étant le rapport entre les valeurs du courant  $I_{max}$  ( $J_{max}$ ) et de la tension  $V_{max}$  de la cellule à son point de puissance maximum ( $P_{max}=V_{max} \times I_{max}$ ), et le carré donné par le produit  $V_{oc} \times I_{sc}$  ( $J_{sc}$ ) voir Figure 1.5 :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \tag{1.8}$$

Une cellule solaire idéale possède un FF aussi proche que possible de la valeur un. En effet FF augmente avec  $V_{max}$  et  $I_{max}$  se rapprochant respectivement de  $V_{oc}$  et  $I_{sc}$ . Pour ce faire, il est obligatoire de diminuer les pertes dues aux résistances parasites à l'intérieur de la cellule solaire. En utilisant ce concept, il est possible de considérer FF comme une mesure des pertes d'une cellule solaire.



**Figure 1.5** Représentation du facteur de forme FF d'une cellule solaire.

**d. Rendement de conversion de la puissance  $\eta$**

Le rendement de conversion de la puissance  $\eta$  est le facteur de mérite le plus important, ce qui permet de comparer les cellules solaires entre elles. Il est défini comme le rapport entre la puissance électrique générée ( $P_{max}$ ) et l'énergie solaire incidente ( $P_{in}$ ) à laquelle la cellule est exposée [21]:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sc}}{P_{in}} \quad (1.9)$$

Le rendement de conversion de puissance dépend de différents paramètres tels que l'intensité de la lumière solaire incidente, le type de spectre solaire, la température de fonctionnement de la cellule solaire. Pour ces raisons, il est important, afin de comparer la caractéristique I-V de deux dispositifs ou plus, de contrôler soigneusement les conditions dans lesquelles  $\eta$  est mesuré. La configuration de mesure typique pour les cellules solaires terrestres est définie pour un spectre AM1.5G à une température de 25°C.

**e. Rendement quantique externe EQE**

Les mesures du rendement quantique de la caractéristique (J-V) sous obscurité et sous éclairage nous fournissent une information valable sur les dispositifs de cellules solaires. Le rendement quantique mesure le nombre de paires électron-trou collecté pour chaque longueur d'onde correspondant au nombre de photons pénétrant la cellule solaire à cette longueur d'onde. La mesure du rendement quantique externe (EQE) correspond au rendement quantique sans prise en compte des pertes provoquées par l'absorption dans la couche fenêtre ou par réflexions. En mesurant la réflectance (R) de la cellule solaire, nous obtenons le rendement quantique interne (IQE) telle que  $IQE = EQE / (1 - R)$ . A partir des mesures de EQE nous pouvons alors obtenir le photo-courant ( $J_{sc}$ ) en intégrant à travers le spectre sous une illumination choisi ( $\Phi(\lambda)$ ).

$$J_{sc} = q \int EQE \Phi(\lambda) d\lambda \quad (1.10)$$

IQE peut être approximé par [22-24].

$$IQE \cong 1 - \frac{\exp(-\alpha(\lambda)W(V))}{\alpha(\lambda)L+1} \quad (1.11)$$

ou ( $\alpha$ ) est le coefficient d'absorption, ( $V$ ) est la tension dépendante de la région de charge d'espace et  $L$  la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. En supposant une faible longueur de diffusion ( $\alpha(\lambda)L \ll 1$ ), L'Equation (1.11) se simplifie pour une collection juste dans la région de charge d'espace SCR :

$$IQE \cong 1 - \exp(-\alpha(\lambda)W(V)) \quad (1.12)$$

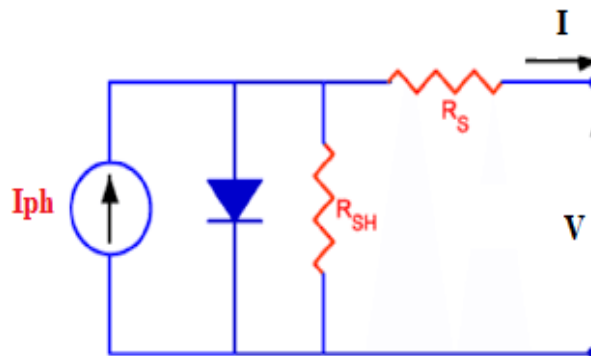
Nous pouvons aussi voir qu'IQE dépend de la largeur  $W$  de la région de charge d'espace. Une collection incomplète de porteurs de charge générés au-delà de  $(W+L)$  peut être un mécanisme de pertes important. L'application d'une polarisation inverse élargie  $W(V)$ , ainsi en comparant les mesures d'IQE sous polarisation inverse avec celles sans polarisation, nous pouvons obtenir des informations à savoir si une collection incomplète peut représenter un mécanisme de pertes possible dans le dispositif photovoltaïque.

### 1.2.5 Pertes dans les cellules solaires

L'équation 1.5 est considérée pour une cellule solaire idéale car elle ne prend pas en compte les résistances série ( $R_s$ ) et shunt ( $R_{sh}$ ) qui sont présentes dans les cellules solaires réelles [15,22]. En incorporant ces résistances dans le modèle de la Figure 1.4 (voir Figure 1.6), on obtient l'équation (1.13) :

$$I(V) = I_0 \left( e^{\frac{q(V-IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - I_{ph}(V) - \frac{V-IR_s}{R_{sh}} \quad (1.13)$$

Les effets de ces résistances parasites sont, a priori, de diminuer le facteur de forme FF des cellules.



**Figure 1.6** Circuit d'une cellule solaire avec les effets de  $R_s$  et  $R_{sh}$ .

#### a. Résistance série $R_s$

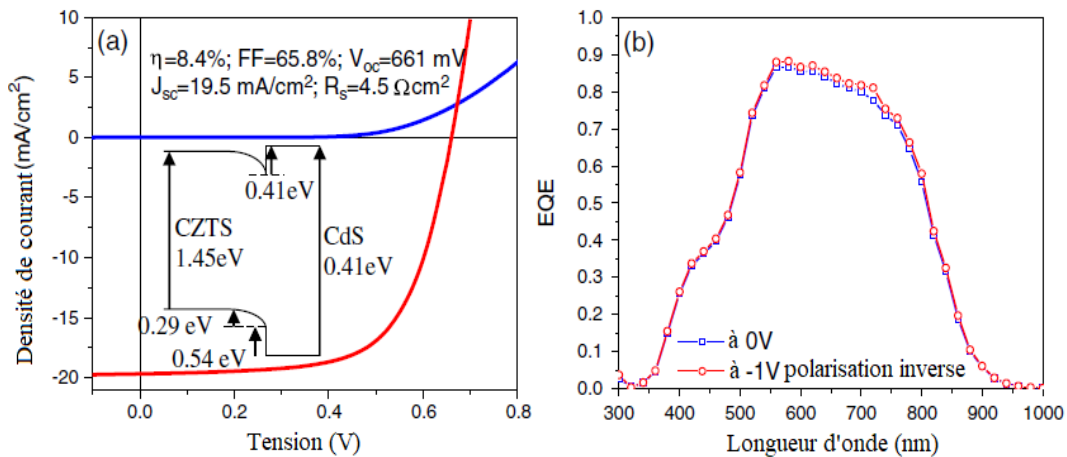
La variation de  $R_s$  est principalement affectée par les résistances des contacts avant et arrière, et la résistance à l'interface des différentes couches. Des valeurs élevées de  $R_s$  peuvent réduire  $I_{sc}$ , contrairement à  $V_{oc}$  où il n'a aucun effet.

**b. Résistance shunt  $R_{Sh}$**

$R_{Sh}$  est un modèle de chemins alternatifs (en particulier les courts-circuits) pour le courant. Ses variations pourraient être dues à une interface non parfaite entre les régions dopées et les contacts métalliques, et à la recombinaison dans les défauts Shockley-Read-Hall (SRH) dans la région quasi-neutre QCR. Contrairement à  $R_s$ ,  $R_{Sh}$  doit être la plus élevée possible afin d'éviter les pertes en  $V_{OC}$ .

**c. Caractéristiques expérimentales d'une cellule CZTS**

Les caractéristiques (I-V) d'une cellule solaire sous obscurité et sous un éclairage solaire sont représentés sur la Figure 1.7 (a). La Figure 1.7 (b) montre le rendement quantique externe (EQE) mesuré à polarisation nulle ainsi qu'à polarisation inverse (-1V).



**Figure 1.7** (a) Caractéristiques (I-V) sous obscurité (bleu) et sous éclairage solaire (rouge) avec alignements de bandes à l'interface CZTS/CdS [25,26]. (b) rendement quantique externe (EQE) mesuré pour une polarisation nulle (bleu) et sous une polarisation inverse (-1V, rouge).

**1.2.6 Différentes générations de cellules photovoltaïques**

**a. Première génération**

La première génération de cellules solaires est connue sous le nom de silicium. Elle représente les cellules solaires les plus anciennes et les plus courantes commercialisées environ 80% des panneaux solaires. Ce succès est dû à l'abondance de l'élément silicium et à la maîtrise du processus de fabrication. La classification des cellules solaires en silicium dépend du mode de fabrication des plaquettes (Wafers). Il existe deux catégories distinctes; lors du refroidissement du silicium fondu ; la formation d'un seul gros cristal ou de plusieurs cristaux définissant respectivement le silicium monocristallin ou polycristallin. Les cellules monocristallines constituées de cristaux très purs sont obtenues par un contrôle strict et progressif du système de

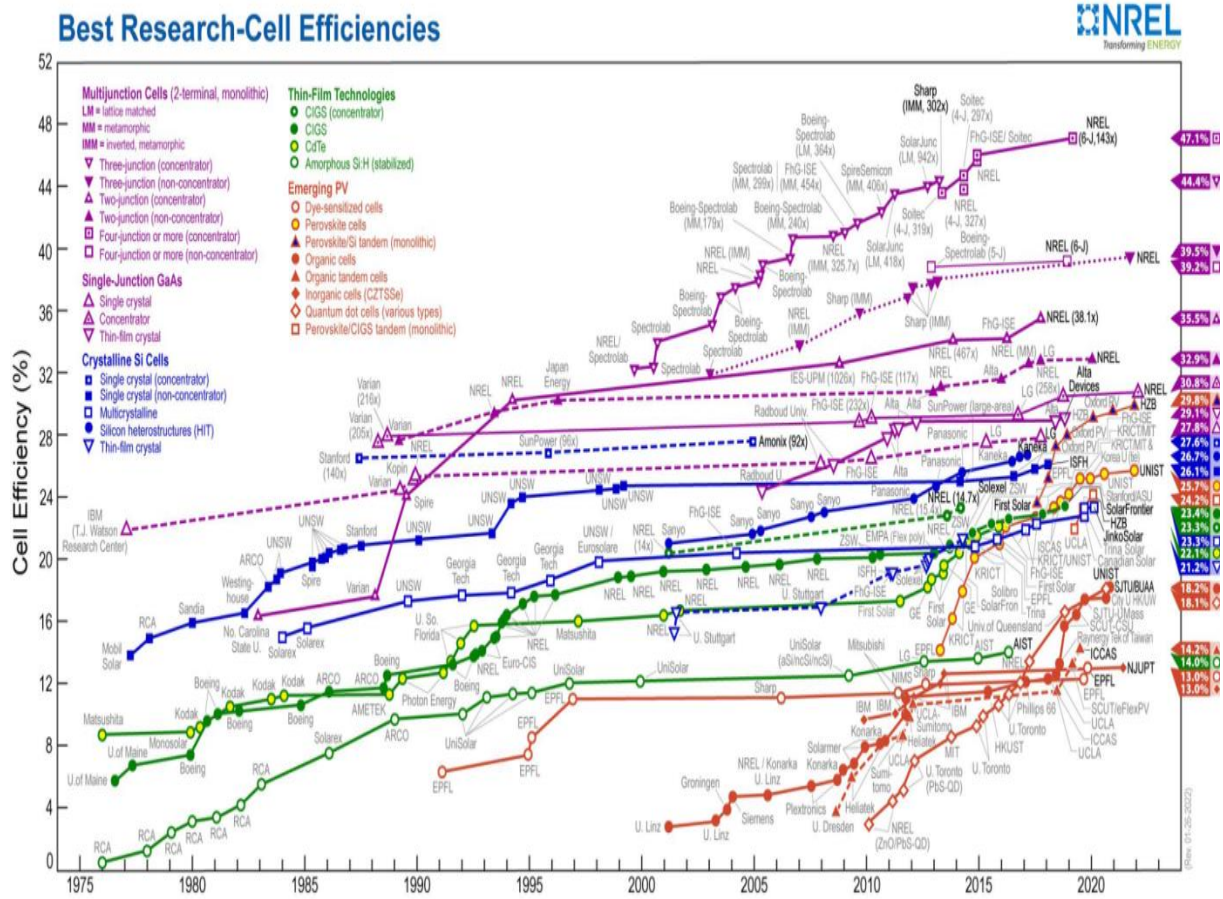
refroidissement du silicium. Ces cellules sont connues pour leurs meilleures performances dues aux excellentes qualités cristallines et électroniques [27,28]. De plus, les durées de vie de ces dispositifs sont assez importantes et peuvent atteindre 30 ans, ce qui atténue leur coût élevé. D'autre part, le coût de fabrication élevé et parfois la limite de disponibilité de ces cellules oriente la recherche vers une méthode de cristallo-génèse plus simplifiée. ``Science qui étudie la croissance des cristaux, à partir du bain fondu par refroidissement progressif, par transport en phase vapeur (par sublimation et condensation ou par réaction chimique entre vapeurs), à partir de la solution (par décroissance lente de la solution saturée), par électro cristallisation (au cours d'un dépôt électrolytique)``. Le refroidissement du silicium fondu dans des creusets parallélépipédiques à fond plat produit des cellules poly cristallines dont les cristaux sont orientés irrégulièrement. Ces types de cellules sont les plus utilisés en raison du rapport performances par rapport aux prix des plus intéressants.

### **b. Deuxième génération**

Cependant, dans l'optique de réduire les coûts de fabrication, de réduire les épaisseurs, ainsi que d'utiliser des matériaux performants, une nouvelle génération de cellules solaires photovoltaïques a vu le jour. Une deuxième génération qui permet aux industriels de créer facilement des panneaux photovoltaïques très flexibles, légers et faciles à installer, telle que les cellules solaires à couches minces à base de silicium amorphe et nanocristallin (*a-Si* et *nc-Si*), les cellules solaires en tellure de cadmium/sulfure de cadmium (*CdTe/CdS*), les cellules solaires cuivre-indium-sélénium (CIS) et les cellules solaires cuivre-indium-gallium-disélénium (*CIGS*) [29,30]. Cette génération de panneaux solaires est spécifiée par la possibilité de croissance sur des substrats flexibles et sur une grande surface. Cependant, la cellule solaire à base de plaquettes ne peut pas être produite sur ses dimensions. De plus, leurs coûts sont également moindres, et ils présentent un visuel esthétique par rapport à la première génération. Pour cette catégorie de cellules solaires, le *CIGS* présente les rendements les plus élevés des cellules à couches minces à 21,6% suivi des cellules *CdTe* avec un rendement de 21,4% et l'*a-Si* avec un rendement de 13,4%. Bien que ces matériaux aient été introduits en réponse à l'utilisation et au coût élevés des matériaux des cellules solaires en silicium, leur utilisation présente certains inconvénients tels que la contamination de l'environnement, la rareté, la toxicité et le coût élevé de certains composants (essentiellement l'indium et le cadmium). De plus, les performances de ces cellules solaires restent inférieures à celles de la première génération.

### c. Troisième génération

Parallèlement à ces deux générations, il existe de nouvelles technologies prometteuses dont la plupart des cellules n'ont pas encore fait leurs preuves dans le commerce, il s'agit de la 3ème génération de cellules solaires. La recherche tend aujourd'hui vers le procédé de fabrication le plus simple avec une technologie à basse température. Cette génération de cellules solaires est destinée à résoudre d'abord les inconvénients des deux autres. Elle consiste à rechercher un haut rendement et un faible coût. La troisième génération de cellules solaires comprend quatre types, les cellules solaires organiques, les cellules solaires à points quantiques (*QDSSCs*), les cellules solaires à colorant (*DSSCs*) et les cellules solaires à pérovskite hybride [31]. Ces deux derniers types ont fait d'excellents progrès ces dernières années. Dans le premier cas, les cellules solaires organiques (*OSCs*) utilisaient généralement un polymère comme semi-conducteur. Ces cellules solaires (*OSCs*) se distinguent par la faible épaisseur (environ 100-200nm), la transparence partielle de la couche photoactive et la flexibilité de la couche active qui les rend idéales pour être appliquées sur des dispositifs flexibles. Pour les technologies (*QDSSCs*) ou super treillis, la maîtrise de la zone où l'ensoleillement est très important et la focalisation de la lumière concentrée sur la cellule donne la susceptibilité d'être utilisée dans les technologies PV concentrées. Le (*DSSCs*), présente une bonne plasticité, une bonne transparence et une procédure de fabrication d'échantillon. Les lacunes que la perte d'électrons doivent être contrôlées pendant l'état d'excitation et dessiner une architecture appropriée pour maximiser l'absorption des photons pour les nanocomposites graphène-*TiO2* à haut rendement [32]. Par ailleurs, des recherches récentes se concentrent sur la nouvelle technologie, les cellules solaires à pérovskite (*PSCs*). Détaillant le développement des matériaux, les organiques inorganiques (*PSC*) atteignent une efficacité remarquable en peu de temps. De nos jours, les applications commencent à sortir des laboratoires de recherche pour entrer dans le monde réel en travaillant sur la stabilité et la fiabilité des appareils. Oxford PV et le développeur britannique de technologies renouvelables ont publié une efficacité de conversion de puissance certifiée de 28,0% générée par une cellule solaire monolithique en tandem pérovskite/silicium [33].

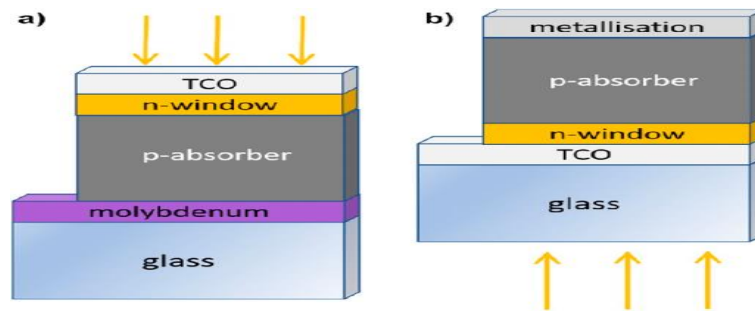


**Figure 1.8** Meilleurs rendements des cellules solaires de laboratoires. Laboratoire national des énergies renouvelables, 2022 [34].

### 1.3 Cellules solaires en couches minces

#### 1.3.1 Structure du dispositif photovoltaïque

Deux types de configurations appelées « substrat » et « superstrat » sont possibles pour la technologie des cellules solaires à couches minces (Figure 1.9). L'avantage d'utiliser la première configuration est que tout type de substrat, transparent ou opaque, peut être utilisé puisque la lumière traverse la cellule avant de frapper le substrat. À cet égard, le fait que le choix de n'importe quel substrat permet d'utiliser des feuilles flexibles (par exemple, des polymères, de l'acier inoxydable) joue un rôle à rôle. Dans le cas d'une configuration superstrat, la lumière frappe le substrat avant d'être absorbée par la cellule solaire. Le choix du substrat est imposé par la technologie : il doit être transparent (verre par exemple) afin de permettre à la lumière d'être absorbée dans la jonction de la cellule solaire. Le choix d'une configuration plutôt qu'une autre dépend du type de technologie utilisée pour construire la cellule solaire.



**Figure 1.9** Dispositifs PV à couches minces. (a) conception «substrat» utilisée pour les CIGS et CZTS et (b) conception «superstrat» utilisée industriellement pour le CdTe [35].

### a. Silicium amorphe (a-Si)

Le matériau a-Si est devenu intéressant pour les applications de cellules solaires lorsque la possibilité de réduire ses défauts par hydrogénation a été découverte (a-Si:H) [36]. L'avantage de a-Si:H est le procédé à basse température et à faible coût utilisé. La configuration p-i-n typique du superstrat est utilisée, bien que la configuration du substrat soit également utilisée. Dans la structure p-i-n, la couche intrinsèque est de bonne qualité et joue le rôle d'absorbeur de photons. Une efficacité record de 10,1 % a été obtenue à Oerlikon Solar Lab [37] avec une jonction simple, contre 13,4 % pour une triple jonction a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$  [38].

### b. Tellurure de cadmium (CdTe)

Comme pour le a-Si:H, des cellules solaires CdTe typiques sont développées dans la configuration superstrat : à partir d'un verre transparent et suivi du dépôt successif de TCO, de couche tampon (buffer) CdS (couche de type n), d'absorbeur CdTe (type p), contact arrière [39]. CdTe présente un certain nombre d'avantages comme sa bande interdite de 1,45 eV et son coefficient d'absorption élevé donnant un rendement de conversion de puissance de 20,4% établi par First Solar [40].

### c. Les chalcopyrite $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ (CIGS)

Le CIGS est la technologie des couches minces qui offre aujourd'hui le rendement le plus élevé au niveau du laboratoire [41]. Le CIGS présente certains avantages comme sa bande interdite accordable allant du CIS pur (1,0 eV) au CIGS pur (1,7 eV), un coefficient d'absorption  $\alpha$  élevé ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [42], et une technologie mature depuis plus de 20 ans. Le meilleur résultat (20,8 % par Zentrum fuer Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung en Allemagne) a été obtenu avec un absorbeur CIGS co-évoqué sur du verre revêtu de Molybdène (Mo), incorporé en outre dans une hétérojonction avec du CdS et complété par une couche fenêtre en ZnO [43,44].



#### **d. Les chalcogénures $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTSSe)**

D'un point de vue technique, les dispositifs à couches minces actuellement disponibles dans le commerce souffrent d'un faible rendement comme le a-Si, d'une pénurie de matières premières comme le Te dans le cas du CdTe et d'In dans le cas de la technologie CIGS, ou de la toxicité des matériaux comme est le cas de Cd dans la technologie CdTe. Dans ce contexte,  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  (CZTSSe) semble être un matériau très attractif et à fort potentiel appliqué comme absorbeur chalcogénide dans les cellules solaires, compte tenu du fait qu'il est fabriqué à partir de matériaux non toxiques (dans le cas d'un composé à base de soufre pur, sans sélénium : le CZTS), des matières premières abondantes en terre et à faible coût, et montre un potentiel de rendement élevé dans un avenir proche. La limite théorique d'efficacité de conversion est 32,2 %, selon la limite de Shockley et Queisser (SQ) [45-47].

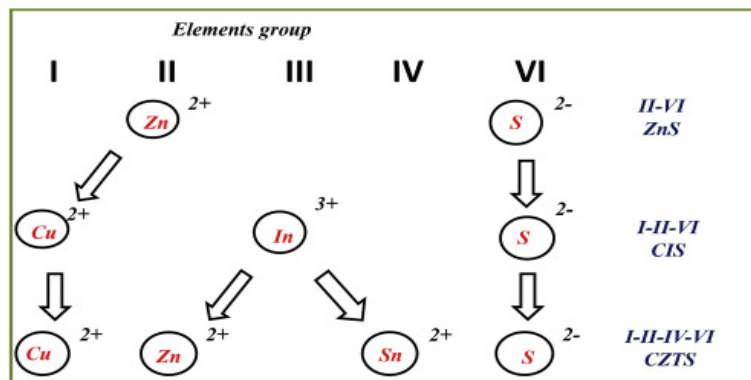
#### **1.4 Cellules photovoltaïques à base de kesterite**

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. La couche active CZTS ( $Cu_2ZnSnS_4$ ) est un semi-conducteur quaternaire de type *I2-II-IV-VI4*, composé des éléments métalliques de cuivre (Cu), de zinc (Zn), d'étain (Sn) et de soufre (S) qui introduisent l'avantage de n'utiliser que des matériaux non toxiques et abondants [48]. Ces éléments sont largement présents dans la croûte terrestre, notamment par rapport aux composés d'indium et de gallium qui forment le CIGS. Le chalcogénure métallique CZTS est un nouveau type d'absorbeur pour cellules solaires à couches minces, permettant une inscription complète dans une dimension de technologie durable. La technologie basée sur du CZTS utilise des matériaux qui évitent les métaux lourds et sont facilement disponibles à moindre coût. L'objectif est donc de créer la prochaine génération de technologie de cellules solaires à faible coût et meilleur rendement.

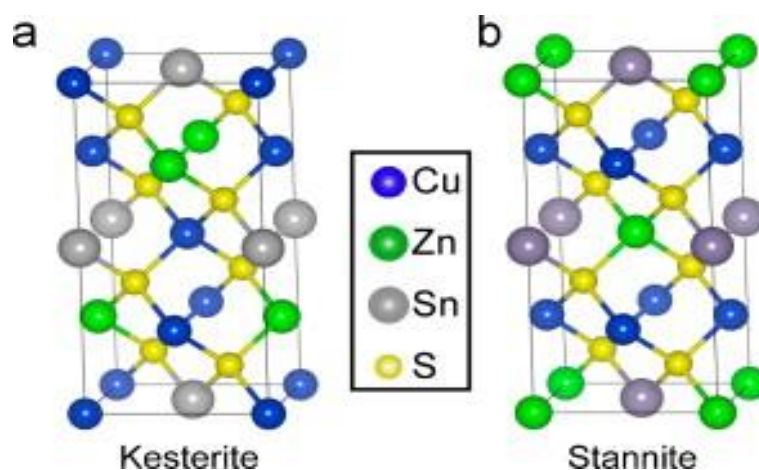
##### **1.4.1 Structure cristalline CZTS**

Le silicium fait partie de la 4<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique qui est généralement le semi-conducteur le plus simple. Ce composé possède 4 électrons de valence dont chaque atome est entouré de quatre atomes voisins situés aux coins d'un tétraèdre régulier. Cela explique pourquoi ils cristallisent dans la maille de diamant. Cette structure forme la source d'une famille de structures basées sur l'emplacement des atomes sur deux sous-structures. La Figure 1.10 montre une grande variété de structures qui peuvent être obtenues [49]. Les composés quaternaires  $Cu_2(S,Se)_4$  sont des semi-conducteurs de type *I2-II-IV-VI4*. Ils sont dérivés de la structure  $CuInSe_2$  (CIS) de la chalcopyrite par remplacement iso-électronique des atomes d'indium par un

nombre égal d'atomes de zinc et d'étain, c'est-à-dire que l'atome du groupe *III* est remplacé par deux atomes des groupes *II* et *IV*. Cette dernière structure est elle-même dérivée de la structure de *CdTe* dans laquelle les atomes de groupe *II* sont remplacés par des atomes de groupe *I* et *III* qui donnent une structure du type : *I-III-VI<sub>2</sub>*. Selon la symétrie, les composés *CZTS* et *CZTSe* cristallisent en deux structures tétraogonales : la kesterite et la stannite [50]. La Figure 1.11 illustre les deux structures cristallines où les anions dans ses deux structures suivent un arrangement compact de type cubique et les cations occupent la moitié des sites tétraédriques, tandis que la position des anions peut être occupée par le soufre S ou le sélénium Se selon la structure souhaitée *CZTS* ou *CZTSe* respectivement. En raison du positionnement des atomes, nous pouvons distinguer la stannite avec le groupe d'espace *I42m* et la structure de kesterite avec *I4* comme groupe d'espace.



**Figure 1.10** Relation entre semi-conducteurs binaires, ternaires et quaternaires pour produire du CZTS à partir du composé II-VI.



**Figure 1.11** (a) structures cristallines Kesterite (groupe d'espace *I4*)  
 (b) Stannite (groupe d'espace *I42m*) pour CZTS.

La structure Stannite ne diffère de celle de la Kesterite que par le positionnement des ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Zn}^{+2}$ , ainsi que les cations  $\text{Sn}^{4+}$  gardent la même position en  $2(0,0,1/2)$  dans les deux structures [51]. Alors que la structure kesterite montre un empilement de type  $(- [\text{CuSn}] - [\text{CuZn}] - [\text{CuSn}] - [\text{CuZn}] -)$  permettant aux atomes de cuivre d'occuper les positions  $2a(0,0,0)$  et  $2d(0,1/2,3/4)$  et des atomes de zinc aux positions  $2c(0,1/2,1/4)$ , la structure stannite possède des couches ZnS et Cu<sub>2</sub> qui alternent les unes avec les autres la structure stannite qui possède des couches ZnS et Cu<sub>2</sub> alternées mutuellement dont les atomes de cuivre sont positionnés en  $4d(0,1/2,1/4)$  et ceux du Zinc en  $2a(0,0,0)$ . Les séquences d'empilement de cations sur l'axe c diffèrent de ces deux structures ainsi que leurs énergies de formation diffèrent très peu (environ  $3\text{meV}$  par atome), on peut donc avoir les deux types de structures dans un matériau. Alors que la structure kesterite possède l'énergie la plus faible, elle serait donc la plus stable [52].

Les atomes et leurs positions pour les deux structures, kesterite et stannite sont respectivement présentés dans le tableau 1.1. Pour l'atome de soufre (S), il occupe la moitié des sites tétraédriques. Leurs paramètres du maillage conventionnel sont  $a = 5,44\text{\AA}$ ,  $c = 10,88\text{\AA}$  pour la kesterite et  $a = 5,44\text{\AA}$ ,  $c = 10,75\text{\AA}$  pour la stannite [53,54].

**Tableau 1.1** : Positionnement de l'atome constituant le composé CZTS.

Kesterite (I-4)			Stannite (I-42m)		
Atomes	Sites	Positions	Atomes	Sites	Positions
Cu	2a	(0, 0, 0)	Cu	4d	(0, 0.5, 0.25)
Cu	2c	(0, 0.5, 0.25)	Sn	2b	(0.5, 0.5, 0)
Zn	2d	(0.5, 0, 0.25)	Zn	2a	(0, 0, 0)
Sn	2b	(0.5, 0.5, 0)	S	8i	(x, y, z)
S	8g	(x, y, z)			

### 1.4.2 Propriétés électriques

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé. Les caractéristiques résultantes par les mouvements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité, etc...), désignent les principales caractéristiques électriques de ce type de matériau. Généralement, la composition des matériaux photovoltaïques classiques, en particulier le silicium, procède souvent volontairement au dopage n et p de ces semi-conducteurs pour former la jonction p-n. Au contraire, le semi-conducteur CZTS présente une conduction de type *p* [55]. Son dopage résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau. Les impuretés ou les

défauts du réseau cristallin provoquent la collision des porteurs de charge avec les ions. Tandis que le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important propre à l'état structural du matériau [56]. Dans les systèmes multi-composants, le contrôle du dopage affecte également la concentration des défauts natifs et la stœchiométrie. Une stœchiométrie inadéquate provoque une ségrégation de phase secondaire [57]. Plus précisément, un faible taux de cuivre avec un excès de zinc et d'étain s'avère bénéfique pour améliorer les performances électriques. Constatant que la résistivité des films diminue avec une augmentation de la quantité de cuivre dans la solution précurseur, cela implique que les films à faible résistivité ne sont pas adaptés à la fabrication de cellules solaires. Alors que la carence en zinc est favorable à la ségrégation des phases conductrices,  $CuxS$  et  $CTS$  ( $Cu_2SnS_3$ ), provoquant des courts circuits dans la cellule [57,58]. En fait, le dopage du matériau CZTS se produit par défauts internes ; Les atomes de Cu placés sur les atomes de Zn (atomes de Cu, assis à la place des atomes de Zn) provoquent la conductivité  $p$  [56]. La littérature a montré que la composition des couches de CZTS, ainsi que les techniques de leur élaboration, influencent les valeurs de conductivité électrique et de mobilité des porteurs. La grande population de défauts intrinsèques peut entraîner des concentrations élevées de porteurs dans les échantillons, ce qui entraîne une modification de la conductivité [55].

### 1.4.3 Propriétés optiques

CZTS convient aux cellules solaires à couches minces car il possède une bande interdite directe dans la plage de 1,4 à 1,5 eV, ce qui est proche de l'efficacité optimale au sommet du spectre solaire. Aussi, il a un coefficient d'absorption élevé ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le visible. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être calculé à partir de la mesure expérimentale de la réflectance R et de la transmittance T en utilisant l'Equation (1.11) :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{1-R(\lambda)}{T(\lambda)} \right) \quad (1.14)$$

Où x est l'épaisseur du film. De plus, l'énergie de la bande interdite peut être calculée en extrapolant la droite tangente à la courbe d'absorption au carré  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) en utilisant l'Equation (1.12). Ceci est communément appelé le tracé de Tauc.

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

Où, C est une constante,  $h\nu$  est l'énergie du photon incident et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite [59]. Ceci est une conséquence de la dépendance énergétique de la densité des états.

#### 1.4.4 Structure d'une cellule CZTS standard

Un exemple de l'architecture d'une cellule solaire CZTS est illustré à la Figure 1.12. Cette configuration est très similaire à celle de la conception de la cellule CIGS standard, à partir de laquelle elle a été développée. Elle dispose d'un contact arrière en molybdène déposé sur un substrat de verre sodocalcique (SLG), parfois une fine couche de passivation  $Al_2O_3$  pour éviter la formation de  $MoS_2$ , une couche active absorbante CZTS de type p, une couche tampon CdS de type n, une couche ZnO non dopé comme couche fenêtre, une couche conductrice transparente de type Al-ZnO ou d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), une grille en aluminium comme contact supérieur et souvent une couche de revêtement antireflet telle que du  $MgF_2$ .

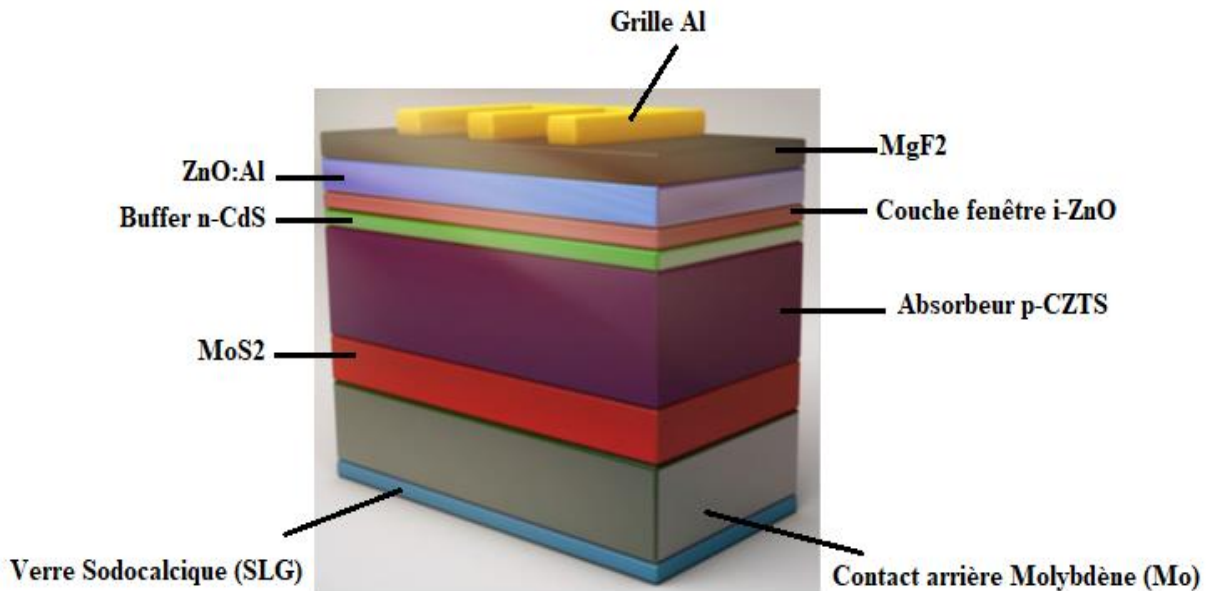


Figure 1.12 Structure d'une cellule photovoltaïque CZTSSe (CZTS) standard [60].

##### a. Substrat

Le verre sodocalcique est le matériau le plus couramment utilisé comme substrat de la cellule, car il est peu coûteux, stable à haute température (jusqu'à  $870\text{ }^{\circ}K$ ), et peut facilement avoir une surface suffisamment lisse à l'échelle microscopique. De plus, et fortuitement, le verre sodocalcique a un effet bénéfique sur les performances du dispositif dû au dopage avec du sodium Na de la couche absorbante. D'autres matériaux ont été utilisés, notamment le verre boroaluminosilicate, le Pyrex, le quartz, le saphir, le silicium, le ZnS, et matériaux souples tels que les polyamide, les polyimides, le verre Willow, et feuilles d'aluminium, le molybdène, l'acier inoxydable et titane [61-63]. Ces matériaux ont tous été bien exploités, tandis que les substrats flexibles ont le potentiel d'ouvrir un plus large éventail d'applications, le verre

sodocalcique est toujours préféré pour les applications à cellules plates standard en raison de son faible coût.

### **b. Contact arrière**

Environ 800 nm de molybdène (Mo) pulvérisé sont le plus souvent utilisés pour la couche de contact arrière car il a une résistivité suffisamment faible et une inertie chimique élevée, un point de fusion et une dureté mécanique. D'autres matériaux ont été utilisés, notamment l'aluminium, le cobalt, l'or, le fer, le magnésium, le nickel, le palladium, le platine, l'argent, le titane et le tungstène. Ces derniers se sont révélés potentiellement réussis comme matériaux alternatifs de contact arrière, bien qu'aucun n'ait aussi bien fonctionné que le molybdène. Cependant, le molybdène n'est pas exempt de problèmes en tant que couche de contact. Il peut être instable au contact avec le CZTS pendant le recuit et peut ainsi produire une couche intermédiaire de MoS<sub>2</sub>. Celui-ci est un semi-conducteur de type n et a une résistivité élevée, il peut donc agir comme une barrière pour l'extraction des porteurs et possède un effet négatif significatif sur les performances des dispositifs. Le MoS<sub>2</sub> favorise aussi la formation d'autres phases secondaires à l'interface Mo/CZTS. La modélisation numérique a montré que des couches de MoS<sub>2</sub> aussi fines que 50 nm suffisent à montrer des effets néfastes et des couches < 10 nm jusqu'à 500 nm d'épaisseur ont été trouvées expérimentalement. L'étape de sulfuration est donc un compromis entre l'amélioration de la cristallinité de la couche CZTS et la formation d'une couche MoS<sub>2</sub> plus épaisse [64-68].

### **c. Couche de passivation arrière**

Des couches intermédiaires d'environ 10 à 20 nm d'une variété de matériaux ont été utilisées entre le contact arrière en molybdène et la couche absorbante CZTS pour réduire la formation de MoS<sub>2</sub>, dont Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'argent, le bismuth, le carbone, le TiB<sub>2</sub>, le TiN et le ZnO. Toutes ces couches ont prouvé leurs efficacités; cependant, la plupart avaient aussi des effets néfastes [ ]. L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été utilisé dans la structure comme "contact arrière d'émetteur passivé", c'est-à-dire avec une grille régulière d'ouvertures ponctuelles de taille nanométrique servant de contacts; cela a augmenté le V<sub>OC</sub>, le J<sub>SC</sub> et facteur de forme FF tout en réduisant la formation de MoS<sub>2</sub> [69-73].

### **d. Couche absorbante**

Il s'agit de la couche CZTS dans laquelle se produit la plus grande absorption de la lumière. Son épaisseur se situe généralement autour de 1 000 nm, ce qui s'avère optimal [69, 74], mais seulement les 450 premiers nm contribuent à la photo-génération des porteurs de charge [75]. Il a été constaté que la subdivision de la couche absorbante en deux parties, avec CZTS à composition légèrement différente dans chacune, est bénéfique. La première couche, près du

contact de Molybdène (Mo), doit avoir une forte concentration en cuivre et la seconde devrait avoir une plus faible concentration en cuivre. Cette structure à double couche absorbante forme un gradient de concentration en porteurs similaire à celle d'une cellule p-i-n, ce qui facilite la séparation des porteurs et augmente le  $V_{OC}$  [76]. Cependant, une telle double couche CZTS s'est également avérée présenter de plus fortes fluctuations de la bande interdite ou du potentiel électrostatique, ce qui provoque une traînée de bande qui affecte négativement les performances photovoltaïques [77].

### e. Couche buffer

La couche buffer ou tampon (parfois appelée couche émettrice) est beaucoup plus fine que la couche absorbante, ayant été calculée pour être optimale à 40-50 nm [78,79]. Elle sert à créer la jonction p-n et permet la séparation des charges. La recombinaison à l'interface absorbeur-buffer s'est avérée être l'un des plus importants mécanismes de pertes dans les cellules solaires CZTS [80-82], car la durée de vie des porteurs de charge dans l'absorbeur CZTS est assez longue : jusqu'à quelques nanosecondes [83]. La vitesse de recombinaison au niveau de l'interface a été mesurée à  $\sim 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  dans une cellule CZTS [84]. CdS est généralement utilisé comme couche tampon, car c'est le meilleur matériau choisi pour les cellules CIGS, dont la structure a été largement adoptée directement pour les cellules CZTS. La large bande interdite de CdS signifie qu'il donne une transmission élevée de la lumière à la couche absorbante [85] et il a été constaté que les atomes de cadmium ont l'avantage supplémentaire de passiver les défauts ponctuels à l'interface absorbeur/buffer [86]. Cependant, en général, la bande interdite à l'interface CZTS/CdS est rétrécie par des états localisés augmentant le maximum de la bande de valence dans CZTS, ce qui explique la dominance de la recombinaison d'interface dans les cellules solaires CZTS [87]. D'autres matériaux ont également été utilisés avec succès comme couche buffer avec CZTS, y compris  $\text{CeO}_2$  [87],  $\text{In}_2\text{S}_3$  [88],  $\text{InS}_2$  et  $\text{TiO}_2$  [89], a-Si [90], ZnO [91], ZnS [92] et  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  [93-95].

### f. Couche fenêtre

La couche fenêtre est une couche fine (environ 80 nm), hautement résistive et transparente, généralement intercalée entre le buffer et la couche conductrice transparente ZnO:Al. Le rôle principal de cette couche est d'être une fenêtre optique et d'éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule. Le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques physico-chimiques et accélérer la course pour ses applications pratiques. Elle permet aussi de réduire l'effet "pin-holes" (pièges) dans la couche buffer, ce qui pourrait induire la circulation des porteurs entre l'absorbeur et le contact supérieur, et permettre

une réduction de l'épaisseur de la couche buffer nécessaire pour fournir une tension  $V_{OC}$  utile, mais malheureusement ce mécanisme reste toujours incompris [96]. Le ZnO intrinsèque (i-ZnO) est le plus couramment utilisé pour cette couche.

### **g. Couche conductrice transparente**

La couche transparente conductrice, généralement constituée d'un oxyde transparent conducteur (TCO), sert à collecter les porteurs de charge et à les transporter vers la grille de collecte. Son épaisseur optimale a été calculée pour une valeur de 120 nm [97]. L'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et le ZnO (ZnO :Al) dopé à l'aluminium sont les matériaux les plus courants, car ils ont une haute transmission ( $> 80\%$  à travers le spectre visible) et une faible résistivité ( $< 20 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ ) [98].

### **h. Contact supérieur**

Une grille d'aluminium, de quelques microns d'épaisseur et de largeur, est la plus souvent utilisée comme contact électrique supérieur de la cellule. Ceci permet de collecter le plus grand nombre de porteurs de la couche conductrice transparente en couvrant aussi peu que possible la zone de cellule, car cet ombrage réduit la zone qui peut absorber la lumière du soleil.

## **1.4.5 Phénomènes existants aux interfaces de la cellule CZTS**

### **a. Décalages de bandes**

Les positions relatives des extrémités des bandes dans les semi-conducteurs de type p et de type n peuvent affecter de manière significative la capacité des porteurs de charge à traverser la jonction, et peut donc aider ou empêcher la séparation des charges. Si l'extrémité de la bande de conduction du matériau de type n est supérieur à celui du matériau de type p, le décalage de la bande de conduction (CBO) est dit "en forme de pointe", et les électrons sont confrontés à une barrière énergétique en passant du matériau de type p à celui de type n. Toutefois, si l'extrémité de la bande de conduction du matériau de type n est inférieur à celui de type p, le décalage de la bande de conduction est dit "en forme de falaise", et les électrons peuvent passer facilement du matériau de type p vers le matériau de type n. Ceci est également vrai vice versa pour les extrémités de la bande de valence. Pour les alignements de bande de type I ("straddling gap"), le matériau avec l'extrémité de la bande de conduction la plus élevée possède l'extrémité de la bande de valence la plus faible, c'est-à-dire que sa bande interdite s'étend à la fois plus haut et plus bas que celle de l'autre matériau [99]. Dans les alignements de type II ("staggered gap"), le matériau avec l'extrémité supérieure de la bande de conduction possède l'extrémité supérieure de la bande de valence. La figure 1.12 illustre graphiquement ces types d'alignement de bande pour une jonction p-n. Les jonctions de type II sont les meilleures pour les dispositifs



photovoltaïques, car ils encouragent la séparation des charges sans aucun porteur de charge face à une barrière énergétique [100-103].

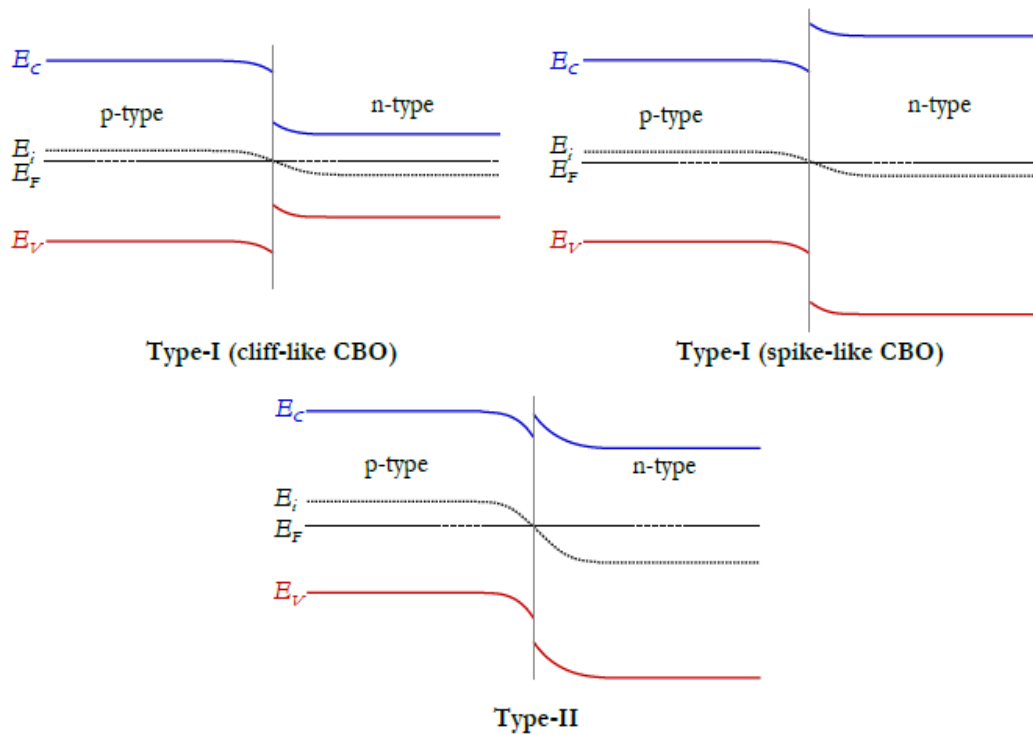
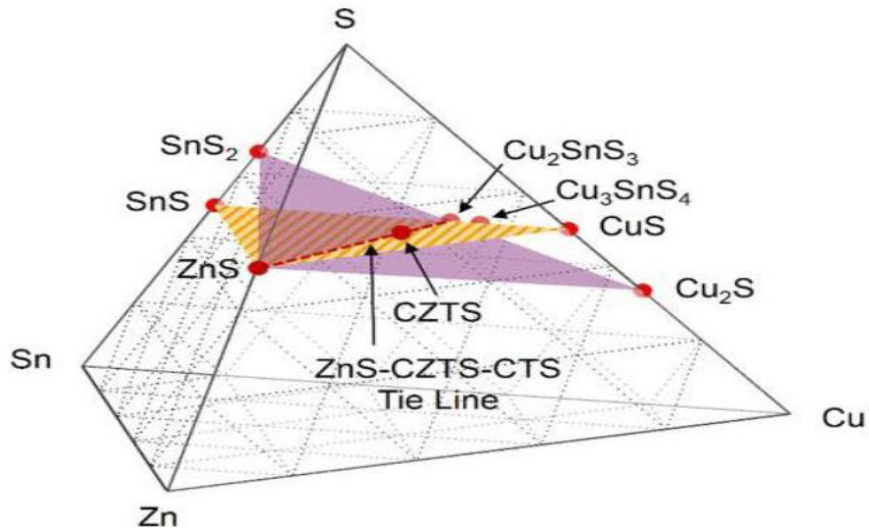


Figure 1.13 Différents types d'alignement de bandes d'une jonction PN.

### b. Création de phases secondaires

Le contrôle de la stabilité de la phase est un point stratégique pour le développement des couches absorbantes CZTS de haute qualité. Le CZTS peut être synthétisé par réaction chimique à l'état solide à partir des précurseurs binaires Cu<sub>2</sub>S, SnS<sub>2</sub> et ZnS ou à partir d'éléments purs. Dans le dernier cas de figure, la représentation du système quaternaire CuZn-Sn-S est très complexe puisque les composés quaternaires exigent un diagramme à quatre dimensions en plus de la température qui est introduite comme variable supplémentaire [104-108]. Cependant, en tenant compte du fait qu'au cours de la synthèse, les composés binaires Cu<sub>2</sub>S, SnS<sub>2</sub> et ZnS se forment avant la formation complète de la phase CZTS, on peut simplifier le problème en considérant un diagramme de phase pseudo ternaire dans lequel un équilibre parfait est supposé entre les métaux et le soufre. La Figure 1.13 présente les deux pseudos diagrammes ternaires possibles (en violet et en jaune) qu'on peut trouver dans le diagramme quaternaire Cu-Zn-Sn-S.



**Figure 1.14** Diagramme de phases de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [109].

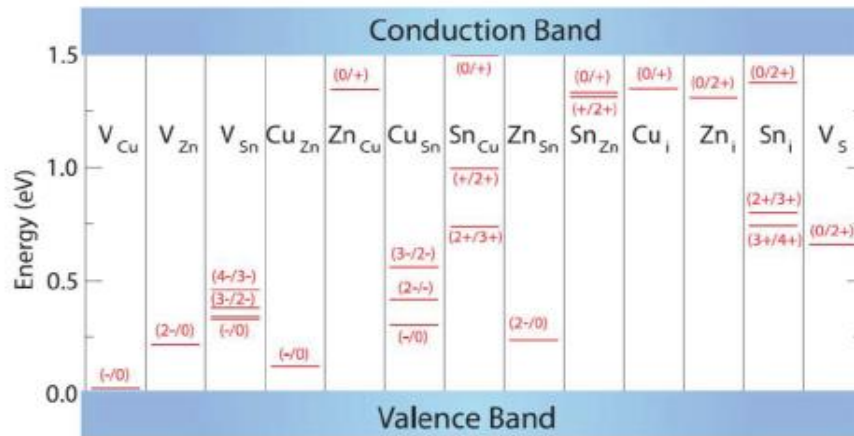
**Tableau 1.2** Phases des différents métaux dans CZTS [110,111]

Compositions	Phases secondaires attendues
Composé pauvre en Cu	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8 + \text{ZnS}$
Composé riche en Cu	$\text{Cu}_2\text{S}$
Composé pauvre en zinc	$\text{Cu-Sn-S} + \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8/\text{Cu}_2\text{S}$
Composé riche en zinc	$\text{ZnS}$
Composé pauvre en Sn	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS}$
Composé riche en Sn	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$

Le contrôle de l'existence de phases secondaires dans le composé CZTS est une question cruciale si on veut, à base de ce matériau, concevoir des cellules solaires de hauts rendements.

### c. Défauts cristallins

En plus des phases secondaires, une variété d'autres défauts ont été observés dans la couche CZTS, voir Figure 1.14. Des rayons similaires de différentes espèces ioniques soutiennent leur formation dans le CZTS. Ces défauts comprennent les lacunes, les antisites, les interstitiels et les complexes. Ces défauts et les complexes de défauts forment des niveaux donneurs peu profonds, des niveaux accepteurs peu profonds, des états intermédiaires et des états de piège profonds dans la bande interdite du matériau absorbant CZTS [112-118]. Les défauts complexes peuvent être responsable de la fluctuation locale du potentiel chimique des éléments et donc de la variation stœchiométrique.



**Figure 1.15** Les niveaux d'ionisation des défauts ponctuels intrinsèques dans la bande interdite de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [119].

### 1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, sa caractéristique  $I(V)$  en obscurité et sous éclairage, ses différents paramètres entre autres la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$ , la densité de court-circuit  $J_{SC}$ , le facteur de forme FF, le rendement de conversion de puissance  $\eta$ , le rendement quantique externe EQE, les pertes dues aux résistances série  $R_S$  et shunt  $R_{SH}$ , ainsi qu'une description des différentes générations de la cellule. Une description des cellules à couches minces a été introduite avec comme modèle de base une cellule standard la kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en déployant sa composition cristalline, ses propriétés électriques et optiques ainsi que sa structure de base. Ce chapitre nous servira à mieux cerner les différents phénomènes physiques, optiques, électriques et électroniques propres aux différentes couches formant les cellules CZTS proposées lors des deux chapitres suivants moyennant le simulateur SCAPS-1D.

## 1.6 Références

- [1] World Population 2012. Technical report, United Nations (UN), 2012.
- [2] Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy. Technical report, International Energy Agency (IEA), 2014.
- [3] A. Feltrin, and A. Freundlich, "Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics," *Renewable Energy*, vol. 33, no. 2, pp. 180-185, 2008.
- [4] C.S.Tao, J. Jiang, and M. Tao, "Natural resource limitations to terawatt solar cell deployment," *ECS Trans.*, vol. 33, no. 17, pp. 3-11, 2011.
- [5] S. Delbos, "Kesterite thin films for photovoltaics : a review," *EPJ Photovoltaics*, vol. 3, 35004, pp. 1-13, 2012.
- [6] A. Luque and S.S. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering - Second Edition," WILEY, 2011.
- [7] C. Honsberg and S. Bowden, "PV CDROM," 2015. Online at <http://pveducation.org/>.
- [8] K. Ito, "An Overview of CZTS-Based Thin-Film Solar Cells. In Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells, chapter 1. John Wiley & Sons, Ltd., 2015. Edited by Kentaro Ito.
- [9] Photovoltaics Report. Technical report, Fraunhofer ISE, updated: 26 August 2015. Available online at <https://www.ise.fraunhofer.de/en/news/news-archive/news-2012/fraunhofer-ise-publishes-photovoltaics-report>.
- [10] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (Version 46)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, pp. 805-812, 2015.
- [11] J. Nelson, "*The Physics of Solar cells*," 2003, UK: Imperial College press.
- [12] P. Würfel, "*Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*," 2009: Wiley.
- [13] G.P. Smestad, "*Optoelectronics of Solar Cells*," 2002: Society of Photo Optical.
- [14] *Standard Solar Spectra* <https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solarspectra>.
- [15] J. Lutz, H. Schlangenotto, U. Scheuermann, and R. De Doncker, "*Semiconductor Power Devices: Physics, Characteristics, Reliability*. 2011: Springer Berlin Heidelberg.
- [16] K.F. Brennan, "*The Physics of Semiconductors: With Applications to Optoelectronic Devices*," 1999, UK: Cambridge University Press.
- [17] A. Rockett, "*The Materials Science of Semiconductors*," 2007: Springer US.
- [18] B.G. Yacobi, "*Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles*," 2004, USA: Kluwer Academic Publishers.

- [19] S.M. Sze, and K.N. Kwok, "*Physics of Semiconductor Devices*," 2006: Wiley.
- [20] A. Godse, and U. Bakshi, "*Semiconductor Devices & Circuits*," 2008: Technical Publications.
- [21] W. van Sark, "*Teaching the relation between solar cell efficiency and annual energy yield*," European Journal of Physics, vol. 28, no. 3, pp. 415-427, 2007.
- [22] H.S. Rauschenbach, "*Solar Cell Array Design Handbook: The Principles and Technology of Photovoltaic Energy Conversion*," 2012: Springer Netherlands.
- [23] M. Muhammad, M. Hameed, and S. Obayya, "Broadband absorption enhancement in periodic structure plasmonic solar cell", *Optical and Quantum Electronics*, vol. 47, no. 6, pp. 1487-1494, 2015.
- [24] J. He, C. Fan, J. Wang, Y. Cheng, P. Ding, and E. Liang, "Plasmonic Nanostructure for Enhanced Light Absorption in Ultrathin Silicon Solar Cells", *Advances in OptoElectronics*, vol. 2012, pp. 1-8, 2012.
- [25] G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K. Ben Messaoud, S. Sahayaraj, and al., "Characterization of defects in 9.7% efficient Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>-CdS-ZnO solar cells," In: *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 16, 163904, pp. 1-4, 2013.
- [26] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, "Thin film solar cell with 8.4 % power conversion efficiency using an earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber," *Progress In photovoltaics*, vol. 21, no. 1, pp. 72-76, 2013.
- [27] S. Saomoto, "World's Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell — A World First in a Practical Cell Size," New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) ; Kaneka Corporation, 14-sept-2016.
- [28] A.ur. Rehman, M.Z. Iqbal, M. F. Bhopal, M. F. Khan, F. Hussain, J. Iqbal, and al., "Development and prospects of surface passivation schemes for high efficiency c-Si solar cells," *Sol. Energy*, vol. 166, pp. 90-97, 2018.
- [29] S. Jung, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, D. Kim, and K. ghoon. Yoon, "Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique," *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 4, pp. 990-996, 2010.
- [30] T. Lepetit, D. Mangin, E. Gautron, M. Tomassini, S. Harel, L. Arzel, and N. Barreau, "Impact of DC-power during Mo back contact sputtering on the alkali distribution in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 304-307, 2014.
- [31] J.B. Patel, R.L. Milot, A.D. Wright, L.M. Herz, and M.B. Johnston, "Formation Dynamics of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Following Two-Step Layer Deposition," *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 1, pp. 96-102, 2015.

- [32] M. Shahbazi, and H. Wang, "Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells," *Solar Energy*, vol. 123, pp. 74-87, 2016.
- [33] M.A. Green, A. Ho-Baillie, and H.J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506-514, 2014.
- [34] Research Cell Efficiency Records. [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg), 2022.
- [35] B.E. McCandless, and J.R. Sites, "Cadmium telluride solar cells," *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 617-662 John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England (2003).
- [36] R.H. Bube, "*Photovoltaic Materials*," 2 ed. 2006, London: Imperial College Press.
- [37] S.P. Sukhatme, and J.K. Nayak, "*Solar Energy: Principles of Thermal Collection and Storage*," 3 ed. 2008, New Delhi: Tata MCGRAW-HILL Publishing Company Limited.
- [38] S. Guha, J. Yang, P. Nath, and M. Hack, "*Enhancement of open circuit voltage in high-efficiency amorphous-silicon alloysolar-cells*," *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 4, pp. 218-219, 1986.
- [39] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop, "*Solar cell efficiency tables (version 48)*," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 24, no. 7, pp. 905-913, 2016.
- [40] X. Wu, "*High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 803-814, 2004.
- [41] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, and N. Amin, "*Performance analysis of copper-indium gallium-diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS*," *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 3, pp. S387-S391, 2010.
- [42] C. Persson, "*Thin-film ZnO/CdS/CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells: Anomalous physical properties of the CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> absorber*," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 3B, pp. 948-951, 2006.
- [43] K. Decock, J. Lauwaert, and M. Burgelman, "*Characterization of graded CIGS solar cells, in Proceedings of Inorganic and Nanostructured Photovoltaics*," G. Beaucarne, et al., Editors. 2010, Elsevier Science Bv: Amsterdam. pp. 49-54.
- [44] J.L. Wu, Y. Hirai, T. Kato, H. Sugimoto, and V. Bermudez, "*New world record efficiency up to 22.9% for Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell in 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-7)*," 2018. Waikoloa, HI, USA.

- [45] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.H. Wei, "*Crystal and electronic band structure of  $Cu_2ZnSnX_4$  ( $X=S$  and  $Se$ ) photovoltaic absorbers: First-principles insights*," Applied Physics Letters, vol. 94, no. 4, 041903, pp. 1-3, 2009.
- [46] V. Fthenakis, "*Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells*," Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol. 13, no. 9, pp. 2746-2750, 2009.
- [47] W. Shockley, and H.J. Queisser, "*Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells*," Journal of Applied Physics, vol. 32, no. 3, pp. 510-519, 1961.
- [48] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, and G. Kresse, " *$Cu_2ZnSnS_4$  as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study*," Physical Review B, vol. 79, no. 11, 115126, pp. 1-8, 2009.
- [49] L.E.V. Rios, K. Neldner, G. Gurieva, and S. Schorr, "*Existence of off-stoichiometric single phase kesterite*," Journal of Alloys and Compounds, vol. 657, pp. 408-413, 2016.
- [50] S. Schorr, "*The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study*," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, no. 6, pp 1482-1486, 2011.
- [51] M.Y. Valakh, V.M. Dzhagan, I.S. Babichuk, X. Fontane, A. Perez-Rodriguez, and S. Schorr, "*Optically induced structural transformation in disordered kesterite  $Cu_2ZnSnS_4$* ," Jetp Letters, vol. 98, no. 5, pp. 255-258, 2013.
- [52] X.T. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, "*Wurtzite  $Cu_2ZnSnS_4$  nanocrystals: a novel quaternary semiconductor*," Chemical Communications, vol. 47, no. 11, pp. 3141-3143, 2011.
- [53] Q. Luo, Y. Zeng, L. Chen, and C. Ma, "*Controllable Synthesis of Wurtzite  $Cu_2ZnSnS_4$  Nanocrystals by Hot-Injection Approach and Growth Mechanism Studies*," Chemistry-an Asian Journal, vol. 9, no. 8, pp. 2309-2316, 2014.
- [54] M. Li, W-H. Zhou, J. Guo, Y-L. Zhou, Z-L. Hou, J. Jiao, and al., "*Synthesis of Pure Metastable Wurtzite CZTS Nanocrystals by Facile One-Pot Method*," Journal of Physical Chemistry C, vol. 116, no. 50, pp. 26507-26516, 2012.
- [55] S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong, and S.H. Wei, "*Classification of Lattice Defects in the Kesterite  $Cu_2ZnSnS_4$  and  $Cu_2ZnSnSe_4$  Earth-Abundant Solar Cell Absorbers*," Advanced Materials, vol. 25, no. 11, pp. 1522-1539, 2013.
- [56] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.H. Wei, "*Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $Cu_2ZnSnS_4$* ," Applied Physics Letters, vol. 96, no. 2, 021902, pp. 1-3, 2010.
- [57] M.P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Bhosale, S. W. Shin, P. S. Patil, J. H. Kim, and al., "*CZTS based thin film solar cells: a status review*," Materials Technology, vol. 28, no. 1-2, pp. 98-109, 2013.

- [58] Y. Xu, J.H. Yang, S. Chen, and X.G. Gong, "Defect-assisted nonradiative recombination in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ : A comparative study with  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Phys. Rev. Mat*, vol. 5, 025403, pp. 1-8, 2021.
- [59] X. Lin, J. Kavalakatt, K. Kornhuber, S. Levchenko, M. Ch.Lux-Steiner, and A. Ennaoui, "Structural and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film absorbers from ZnS and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  nanoparticle precursors," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 10-13, 2013.
- [60] M. Minbashi, A. Ghobadi, E. Yazdani, A. A. Kordbacheh, and A. Hajjiah, "Efficiency enhancement of CZTSSe solar cells via screening the absorber layer by examining of different possible defects," *Scientific Reports*, vol.10, no. 21813, pp. 1-14, 2020.
- [61] N. Song, X. Wen, and X. Hao, "Radio frequency magnetron sputtered highly textured  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films on sapphire (0001) substrates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 632, pp. 53-58, 2015.
- [62] J. Xu, Z. Cao, Y. Yang, and Z. Xie, "Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films on flexible metal foil substrates," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 3, pp. 726-733, 2015.
- [63] S. Yazici, M.A. Olgar, F. G. Akca, A. Cantas, M. Kurt, G. Aygun, and al., "Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber layer on flexible metallic substrates for thin film solar cell applications," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 563-573, 2015.
- [64] J.J. Scragg, J. T. Wätjen, M. Edoff, T. Ericson, T. Kubart, and C. Platzer-Björkman, "A detrimental reaction at the molybdenum back contact in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin film solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 47, pp.19330-19333, 2012.
- [65] K. Wang, B. Shin, K.B. Reuter, T. Todorov, D.B. Mitzi, and S. Guha, "Structural and elemental characterisation of high-efficiency  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 5, 051912, pp. 1-3, 2011.
- [66] J.T. Wätjen, J.J. Scragg, T. Ericson, M. Edoff, and C. Platzer-Björkman, "Secondary compound formation revealed by transmission electron microscopy at the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$  interface," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 31-34, 2013.
- [67] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, J. Husna, M. Alghoul, K. Sopian and N. Amin, "Effects of transition metal dichalcogenide molybdenum disulphide layer formation in Copper-Zinc-Tin-Sulphur solar cells from numerical analysis," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 10S, 10NC32, pp. 1-4, 2012.
- [68] J.J. Scragg, T. Ericson, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, T. Kubart, and al., "Rapid annealing of reactively sputtered precursors for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 22, no. 1, pp. 10-17, 2012.



- [69] B. Vermang, Y. Ren, O. Donzel-Gargand, C. Frisk, J. Joel, P. Salome, and al., "Rear surface optimisation of CZTS solar cells by use of a passivation layer with nanosized point openings," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 6, no. 1, pp. 332-336, 2015.
- [70] H. Cui, X. Liu, F. Liu, X. Hao, N. Song, and C. Yan, "Boosting Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells efficiency by a thin Ag intermediate layer between absorber and back contact," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 4, 041115, pp. 1-4, 2014.
- [71] Z. Tong, K. Zhang, K. Sun, C. Yan, F. Liu, L. Jiang, and al., "Modification of absorber quality and Mo back contact by a thin Bi intermediate layer for kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 537-543, 2016.
- [72] F. Zhou, F. Zeng, X. Liu, F. Liu, N. Song, C. Yan, and al., "Improvement of JSC in a Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell by using a thin carbon intermediate layer at the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Mo interface," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 41, pp. 22868-22873, 2015.
- [73] F. Liu, K. Sun, W. Li, C. Yan, H. Cui, L. Jiang, and al., "Enhancing the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell efficiency by back contact modification: Inserting a thin TiB<sub>2</sub> intermediate layer at Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Mo interface," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 5, 051105, pp. 1-5, 2014.
- [74] Y. Ren, J.J.S. Scragg, C. Frisk, J.K. Larsen, S-Y. Li, and C. Platzer-Björkman, "Influence of the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber thickness on thin film solar cells," *Physica Status Solidi A*, vol. 212, no. 12, pp. 2889-2896, 2015.
- [75] T.P. Dhakal, C-Y. Peng, R.R. Tobias, R. Dasharathy, and C. R. Westgate, "Characterisation of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method," *Solar Energy*, vol. 100, pp. 23-30, 2014.
- [76] S. Tajima, T. Itoh, H. Hazama, K. Ohishi, and R. Asahi, "Improvement of the open-circuit voltage of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells using a two-layer structure," *Applied Physics Express*, vol. 8, no. 8, 082302, pp. 1-4, 2015.
- [77] C. Yan, K. Sun, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, and X. Hao, "Boost VOC of pure sulphide kesterite solar cells via a double CZTS layer stack," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 160, pp. 7-11, 2017.
- [78] O.K. Simya, A. Mahaboobatcha, and K. Balachander, "A comparative study on the performance of kesterite-based thin film solar cells using SCAPS simulation program," *Superlattices and Microstructures*, vol. 82, pp. 248-261, 2015.
- [79] H. Arbouz, A. Aissat, and J.P. Vilot, "Simulation and optimisation of CdS-n/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> structure for solar cell applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 13, pp. 8827-8832, 2017.

- [80] M. Bär, B.-A. Schubert, B. Marsen, R. G. Wilks, S. Pookpanratana, M. Blum, and al., "Cliff-like conduction band offset and KCN-induced recombination barrier enhancement at the CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell heterojunction," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 22, 222105, pp. 1-3, 2011.
- [81] M. Courel, and O. Vigil-Galán, "Towards a CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell efficiency improvement: A theoretical approach," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 23, 233501, 2014.
- [82] M. Danilson, E. Kask, N. Pokharel, M. Grossberg, M. Kauk-Kuusik, T. Varem, and al., "Temperature dependent current transport properties in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 162-165, 2015.
- [83] L.Q. Phuong, M. Okano, Y. Yamada, G. Yamashita, T. Morimoto, M. Nagai and al., "Ultrafast free-carrier dynamics in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> single crystals studied using femtosecond time-resolved optical spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 23, 231902, pp. 1-4, 2014.
- [84] A. Pu, F. Ma, C. Yan, J. Huang, K. Sun, M. Green and al., "Sentaurus modelling of 6.9 % Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> device based on comprehensive electrical & optical characterization," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 160, pp. 372-381, 2017.
- [85] T.K. Todorov, and D.B. Mitzi, "High-efficiency solar cell with Earth-abundant liquid-processed absorber," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, pp. E156-E159, 2010.
- [86] A. Le Donne, S. Marchionni, P. Garattini, R. A. Mereu, M. Acciarri, and S. Binetti, "Effects of CdS buffer layers on photoluminescence properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, pp. 1-8, 2015.
- [87] A. Crovetto, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells: Physics and Technology by Alternative Tracks," PhD thesis, Technical University of Denmark, Department of Micro and Nanotechnology, (2016).
- [88] J. Yu, Z. Zheng, L. Dong, S. Cheng, Y. Lai, Q. Zheng, and al., "Effect of deposited temperatures of the buffer layer on the band offset of CZTS/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterostructure and its solar cell performance," *Chinese Physics B*, vol. 26, no. 4, 046802, pp. 1-6, 2017.
- [89] N.E. Gorji, "Quantitative analysis of the optical losses in CZTS thin film semiconductors," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 13, no. 4, pp. 743-748, 2014.
- [90] F. Jiang, H. Shen, W. Wang, and L. Zhang, "Preparation and properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/amorphous silicon thin film solar cell," *Applied Physics Express*, vol. 4, no. 7, 074101, pp. 1-3, 2011.
- [91] G. Yang, Y-F. Li, B. Yao, Z-H. Ding, R. Deng, J-M. Qin, and al., "Band alignments at interface of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/ZnO heterojunction: An X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 628, pp. 293-297, 2015.

- [92] A. Nagoya, R. Asahi, and G. Kresse, "First-principles study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and the related band offsets for photovoltaic applications," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 40, 404203, pp. 1-6, 2011.
- [93] K. Sun, J. Huang; S. Johnston; C. Yan; F. Liu; X. Hao, and al., "Towards 10 % state-of-the-art pure sulphide  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell by modifying the interface chemistry," *Proceedings of the 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (2017).
- [94] S. Mahajan, D. Sygkridou, E. Stathatos, N. Huse, A. Kalarakis, and R. Sharma, "Enhancement in the efficiency of crystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell by using various buffer layers," *Superlattices and Microstructures*, vol. 109, pp. 240-248, 2017.
- [95] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J.A. Stride, and al., "Over 9 % efficient kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell fabricated by using  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  Buffer Layer," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 12, 1600046, pp. 1-6, 2016.
- [96] R.E. Treharne, "RF Magnetron Sputtering of Transparent Conducting Oxides and CdTe/CdS Solar Cells," PhD thesis, University of Durham, Department of Physics, (2011).
- [97] O.K. Simya, A. Mahaboobatcha, and K. Balachander, "A comparative study on the performance of kesterite-based thin film solar cells using SCAPS simulation program," *Superlattices and Microstructures*, vol. 82, pp. 248-261, 2015.
- [98] T. Todorov, and al, "Direct liquid coating of chalcopyrite light-absorbing layers for photovoltaic devices," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2010, no. 1, pp. 17-28, 2010.
- [99] C. Yan, F. Liu, N. Song, B.K. Ng, J.A. Stride, A. Tadich, and al., "Band alignments of different buffer layers (CdS,  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ , and  $\text{In}_2\text{S}_3$ ) on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 17, 173901, pp. 1-4, 2014.
- [100] M. Bär, S. Pookpanratana, L. Weinhardt, R.G. Wilks, B.A. Schubert, B. Marsen, and al., "Soft X-rays shedding light on thin film solar cell surfaces and interfaces," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 190A, pp. 47-53, 2013.
- [101] A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, and A. Mittiga, "Valence band offset at the CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  interface probed by X-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 17, 175101, pp. 1-5, 2013.
- [102] Z-Y. Dong, Y-F. Li, B. Yao, Z-H. Ding, G. Yang, R. Deng, and al., "An experimental and first-principles study on band alignments at interfaces of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}/\text{ZnO}$  heterojunctions," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 7, 075304, pp. 1-6, 2014.

- [103] W. Xiao, J. N. Wang, J. W. Wang, G. J. Huang, L. Cheng, L. J. Jiang, and al., "Structural and electronic properties of the heterointerfaces for Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic cells: A density functional theory study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 17, 12029, pp. 1-7, 2016.
- [104] G.H. Moh, "Tin-containing mineral systems," *Chemie der Erde*, vol. 34, pp. 1-61, 1975.
- [105] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, and L.V. Piskach, "Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>S-ZnS-SnS<sub>2</sub> system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 368, no. 1-2, pp. 135-143, 2004.
- [106] J. Just, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, and T. Unold, "Determination of secondary phases in kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by X-ray absorption near edge structure analysis," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 26, 262105 pp. 1-3, 2011.
- [107] K. Muska, M. Kauk, M. Altosaar, M. Pilvet, M. Grossberg, and O. Volobujeva, "Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> monograin powders with different compositions," *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 203-207, 2011.
- [108] E.A. Pogue, and A.A. Rockett, "Phase stability of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-SnS<sub>2</sub> interfaces: Cu<sub>2</sub>ZnSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub>," *Proceedings of the 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p.0471, (2016).
- [109] C. Platzer-Björkman, J. Scragg, H. Flammersberger, T. Kubart, and M. Edoff, "Influence of precursor sulphur content on film formation and compositional changes in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films and solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 110-117, 2012.
- [110] B.G. Mendis, M.C.J. Goodman, J.D. Major, A.A. Taylor, K. Durose, and D.P. Halliday, "The role of secondary phase precipitation on grain boundary electrical activity in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) photovoltaic absorber layer material," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 12, 124508, pp. 1-10, 2012.
- [111] P. Sarker, M.M. Al-Jassim, and M.N Huda, "Theoretical limits on the stability of single-phase kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 3, 035702, pp. 1-13, 2015.
- [112] S. Schorr, H.J. Hoebler, and M. Tovar, "A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series," *European Journal of Mineralogy*, vol. 19, no. 1, pp. 65-73, 2007.
- [113] S. Schorr, "The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1482-1486, 2011.
- [114] S. Schorr, C. Stephan, R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, and M. Tovar, "Neutrons and photons in materials research for thin film solar cells," *Advanced Engineering Materials*, vol. 13, no. 8, pp. 737-741, 2011.

- [115] T. Washio, H. Nozaki, T. Fukano, T. Motohiro, K. Jimbo, and H. Katagiri, "Analysis of lattice site occupancy in kesterite structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films using synchrotron radiation X-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 7, 074511, pp. 1-4, 2011.
- [116] A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, and S. Jobic, "Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: The cases of CIGSe and CZTS materials," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 638, no. 15, pp. 2571-2577, 2012.
- [117] H. Nozaki, T. Fukano, S. Ohta, Y. Seno, H. Katagiri, and K. Jimbo, "Crystal structure determination of solar cell materials:  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using Xray anomalous dispersion," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 524, pp. 22-25, 2012.
- [118] F.J. Espinosa-Faller, D.R. Conradson, S.C. Riha, M.B. Martucci, S.J. Fredrick, S. Vogel, and al., "Neutron diffraction and X-ray absorption fine structure evidence for local lattice distortions and aperiodic antisite substitution in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 45, pp. 26292-26303, 2014.
- [119] S. Chen, J.H. Yang, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, "Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 81, 245204, pp. 1-10, 2010.

# Chapitre 2

## Simulation, validation et optimisation des paramètres d'une structure CZTS

### 2.1. Introduction

Le développement des cellules solaires à base de CZTS est limité par deux facteurs, la faible tension en circuit ouvert et le rendement de conversion. C'est pourquoi, dans cette étude, l'impact des paramètres de la couche mince de l'absorbeur  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) sur les performances de l'hétérostructure  $\text{MoS}_2/\text{CZTS}/\text{CdS}/\text{ZnO}$  proposée sont simulées par le logiciel standard SCAPS-1D. L'amélioration des performances de sortie de cette structure ; la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement ( $\eta$ ) sont obtenus en faisant varier l'épaisseur de la couche absorbante, la concentration en porteurs accepteurs NA et en tenant compte de l'effet de la fonction de travail électronique du contact métallique arrière. L'intérêt de cette simulation permet d'ajuster les dimensions de la cellule solaire, d'optimiser le dopage de la couche absorbante, de choisir de manière appropriée le contact métallique arrière en contribuant à réduire considérablement les différents phénomènes de recombinaison ainsi que les phases secondaires. La modélisation numérique pour les hétérojonctions avec des poly cristallins à couches minces est très complexe dans la réalité, c'est pourquoi, l'utilisation de ce simulateur comportant un grand nombre de mesures électriques dans l'obscurité et sous éclairage et à différentes températures, permet d'étudier les effets de variation de différents paramètres de la cellule solaire sur les performances de sortie. Le but de notre travail est dans une première phase de valider la structure de base proposée avec les résultats expérimentaux, et dans un deuxième volet améliorer les performances de notre cellule. Plus de détails sur la structure proposée et les calculs numériques seront exposés dans les sections suivantes. Nous allons présenter au cours de ce chapitre, les propriétés physiques des différentes couches formant la cellule standard.

### 2.2 Équations de base pour la modélisation des semi-conducteurs

Le fonctionnement de la plupart des dispositifs à semi-conducteurs, y compris les cellules solaires, peut être décrit par les équations dites des dispositifs semi-conducteurs. Les équations de base pour le fonctionnement d'un dispositif à semi-conducteur décrivent les comportements des caractéristiques statiques et dynamiques des porteurs dans les semi-conducteurs sous des influences externes, telles que le champ appliqué ou l'excitation optique, qui provoquent des écarts par rapport aux conditions d'équilibre thermiques.

### 2.2.1 Équation de Poisson :

L'équation de Poisson relie le potentiel électrique à la densité de charge d'espace :

$$\text{div}(\epsilon \nabla \psi) = -\rho \quad (2.1)$$

Où  $\psi$  est le potentiel électrostatique,  $\epsilon$  est la permittivité du milieu et  $\rho$  est densité de charge d'espace du milieu. La densité de charge d'espace du milieu est la somme des contributions de toutes les charges mobiles et fixes, y compris les électrons, les trous et les impuretés ionisées.

$$\rho = q(N_D + N_A + n + p) \quad (2.2)$$

Où  $q$  est la charge élémentaire,  $n$  est la concentration en électrons,  $p$  représente la concentration en trous,  $N_A$  est la concentration en atomes accepteurs ionisés et  $N_D$  est la concentration en atomes donneurs ionisés. Le champ électrique est obtenu à partir du gradient du potentiel :

$$\vec{E} = -\nabla \psi \quad (2.3)$$

### 2.2.2 Équations de continuité :

L'équation de continuité décrit le comportement des porteurs en excès dans le temps et dans l'espace en présence de champs électriques et de gradients de densité :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (2.5)$$

où  $n$  et  $p$  sont les concentrations d'électrons et de trous,  $J_n$  et  $J_p$  sont les densités de courant des électrons et des trous,  $G_n$  et  $G_p$  sont les taux de génération d'électrons et de trous,  $R_n$  et  $R_p$  sont les taux de recombinaison des électrons et des trous.

A l'état stationnaire :  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$  et  $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$ .

### 2.2.3 Équations de densité de courant :

Des dérivations basées sur la théorie du transport de Boltzmann ont montré que les densités de courant dans les équations de continuité peuvent être approchées par un modèle de conduction-diffusion [1]. Dans ce cas, les densités de courant sont exprimées en termes de niveaux quasi-Fermi  $E_{fn}$  et  $E_{fp}$  [2] :



$$\vec{J}_n = \mu_n n \nabla E_{Fn} \quad (2.6)$$

$$\vec{J}_p = \mu_p p \nabla E_{Fp} \quad (2.7)$$

Où  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont les mobilités des électrons et des trous. Les niveaux quasi-Fermi sont liés aux concentrations de porteurs et le potentiel par les deux approximations de Boltzmann [1,3] :

$$n = n_i \exp\left(\frac{q\psi - E_{Fn}}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{-q\psi + E_{Fp}}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

Ces deux équations peuvent alors être réécrites pour définir les niveaux quasi-fermis [3] :

$$E_{Fn} = q\psi - k_B T \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (2.10)$$

$$E_{Fp} = q\psi + k_B T \ln\left(\frac{p}{n_i}\right) \quad (2.11)$$

En remplaçant ces équations dans les expressions de densité de courant, les relations de courant suivantes sont obtenues comme suit :

$$\vec{J}_n = qD_n \nabla n - qn\mu_n \nabla \psi - n\mu_n (k_B T \nabla(\ln n_i)) \quad (2.12)$$

$$\vec{J}_p = -qD_p \nabla p - qp\mu_p \nabla \psi - p\mu_p (k_B T \nabla(\ln n_i)) \quad (2.13)$$

Où  $D_n$  et  $D_p$  sont les constantes de diffusion respectivement, pour les électrons et les trous :

$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n \quad (2.14)$$

$$D_p = \frac{k_B T}{q} \mu_p \quad (2.15)$$

Le terme final dans (2.12) et (2.13) explique le gradient de la concentration intrinsèque efficace de porteurs, qui tient compte des effets de rétrécissement de la bande interdite. Les champs électriques efficaces sont définis par :

$$\vec{E}_n = -\nabla\left(\psi + \frac{k_B T}{q} \ln n_i\right) \quad (2.16)$$

$$\vec{E}_p = -\nabla\left(\psi - \frac{k_B T}{q} \ln n_i\right) \quad (2.17)$$

Ce qui permet alors d'écrire la formulation la plus conventionnelle des équations de conduction-diffusion :

$$\vec{J}_n = qn\mu_n\vec{E}_n + qD_n\nabla n \quad (2.18)$$

$$\vec{J}_p = qp\mu_p\vec{E}_p - qD_p\nabla p \quad (2.19)$$

### 2.3 Logiciel de simulation SCAPS-1D

Toute réalisation expérimentale nécessite une étude théorique afin d'optimiser les paramètres géométriques, électriques, physiques et optiques correspondant aux différentes couches constituant la cellule solaire CZTS moyennant plusieurs logiciels de simulation à savoir AMPS, PC-1D, FOR-HAST et SCAPS-1D pour prédire en conséquence sa caractéristique.

SCAPS-1D abréviation `Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension` est un logiciel de simulation de cellules solaires unidimensionnel développé au département d'Electronics and Information Systems (ELIS) de l'Université de Gent en Belgique [4-10]. Il est utilisé pour l'analyse numérique des performances et des caractéristiques de la cellule solaire. Des mesures multiples des paramètres de sortie des cellules solaires peuvent être effectuées par SCAPS. Il peut simuler la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), la caractéristique de sortie J-V, le facteur de forme (FF), l'efficacité quantique (QE), le rendement de sortie de la cellule ( $\eta$ ), les profils de génération et de recombinaison, etc. Comme toute simulation numérique, SCAPS résout les équations de base des semi-conducteurs qui sont : l'équation de Poisson, reliant la charge au potentiel électrostatique  $\psi$ , et les équations de continuité pour les électrons et les trous. A une dimension, la longueur totale de la cellule L est divisé en N intervalles, et la valeur de  $\psi_i$  et les concentrations d'électrons et de trous  $n_i$  et  $p_i$  à chacun des intervalles constituent les inconnues du problème. Ils peuvent être trouvés en résolvant numériquement les équations non linéaires 3N, c'est-à-dire les équations de base à chacune des intervalles i. Alternativement, on peut choisir  $\psi_i$ ,  $E_{Fni}$  et  $E_{Fpi}$  comme des variables indépendantes à la place de  $(\psi_i, n_i, p_i)$ .  $E_{Fn}$  et  $E_{Fp}$  sont les niveaux d'énergie quasi-fermi respectivement pour les électrons et les trous.

Les équations de base ne sont pas linéaires car les équations de continuité contiennent un terme de recombinaison, qui est non-linéaire en  $n$  et  $p$ . Les caractéristiques électriques sont calculées en fonction de la structure physique spécifiée et les conditions de base. Ceci est réalisé en approximant le fonctionnement du dispositif en une seule grille dimensionnelle, composée d'un certain nombre de points de grille appelés nœuds. En appliquant l'ensemble des équations

différentielles (équations de Poisson et de continuité) sur cette grille (ou discrétisation), le transport des porteurs à travers la structure peut être simulé. La grille à éléments finis est utilisée pour représenter le domaine de simulation.

SCAPS est un programme d'application Windows et quelques-unes de ses principales fonctionnalités sont répertoriées ci-dessous [11] :

- Jusqu'à sept couches semi-conductrices peuvent être ajoutées au logiciel.
- Presque tous les paramètres physiques peuvent être classés dans une nouvelle fenêtre si nécessaire.
- Capacité à estimer le diagramme de bande à l'état d'équilibre, le profil de recombinaison et le transport de porteurs.
- Options de polarisation de tension, de température et d'éclairement variables.
- Peut calculer les concentrations et les courants à un point de fonctionnement donné, les caractéristiques J-V, C-V, C-f et Q-V, la caractéristique AC, la réponse spectrale.
- Capacité à calculer des valeurs uniques et par lots.
- Possibilité de produire et d'exporter des valeurs finales et intermédiaires, des graphiques et d'autres données importantes.

### 2.3.1 Panneau d'actions :

SCAPS est organisé en plusieurs panneaux, dans lesquels l'utilisateur peut définir les paramètres. Le panneau principal est le ``panneau d'actions`` (Figure 2.1), où l'utilisateur peut définir un point de fonctionnement (température, tension, fréquence, éclairement), et une liste d'actions de calculs pour extraire (J-V, C-V, C-f,  $Q(\lambda)$ ). Dans chaque calcul, le paramètre actuel (V, f ou  $\lambda$ ) est modifié dans la plage spécifiée, tandis que tous les autres paramètres possèdent des valeurs spécifiées au point de fonctionnement. De plus, l'utilisateur peut visualiser directement les résultats précédemment calculés, à savoir J-V, C-V, C-f,  $Q(\lambda)$ , ainsi que les diagrammes de bandes, le champ électrique, les densités de porteurs, les courants de recombinaisons partielles.

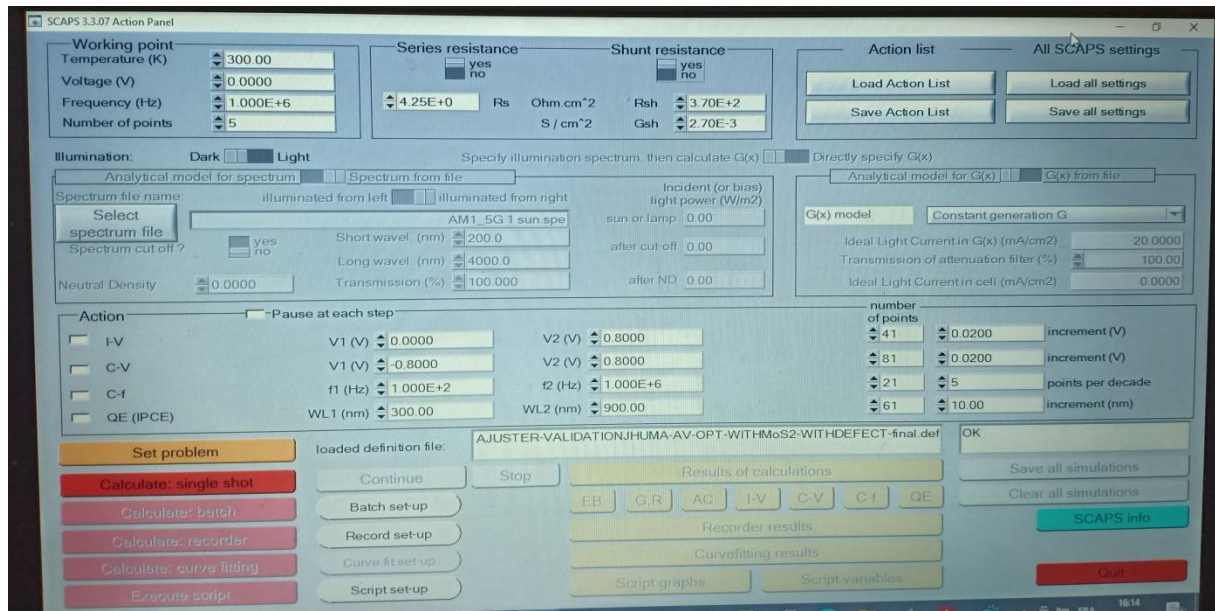


Figure 2.1 Panneau d'action du logiciel SCAPS 3.3.07

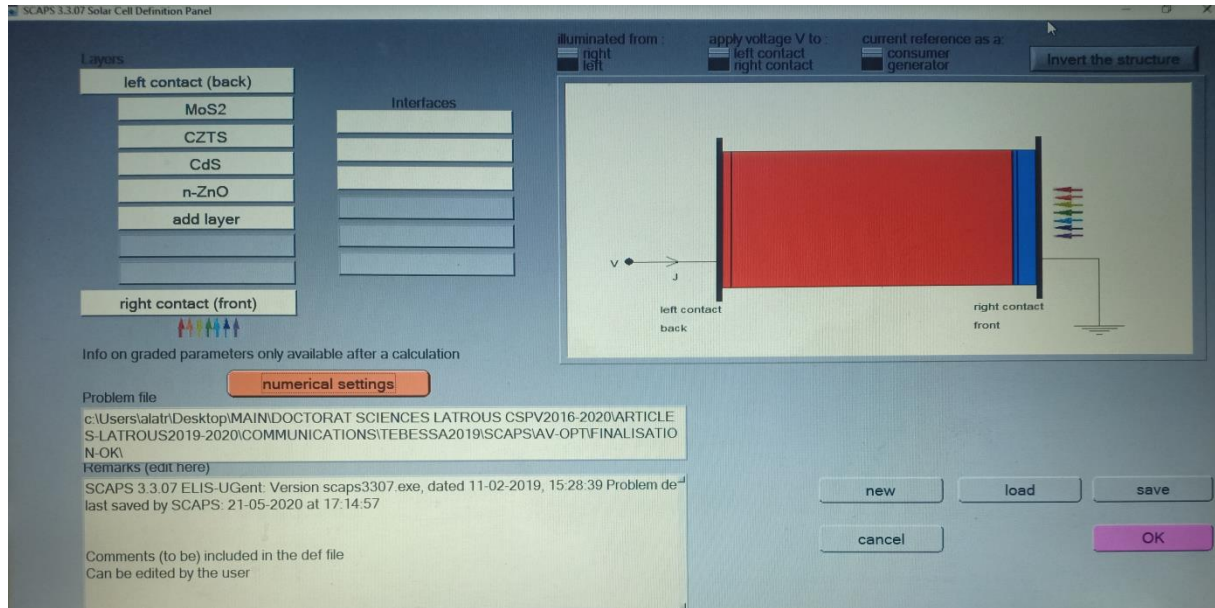
### 2.3.2 Définition de la cellule solaire :

Afin de définir le problème, la géométrie, les matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire, nous cliquons sur le bouton "définir le problème". Le panneau de définition de la cellule solaire s'ouvre comme indiqué dans la Figure 2.2. Dans ce panneau, nous pouvons définir des structures composées jusqu'à 9 couches. La première couche est le contact arrière; la dernière est le contact frontal. L'utilisateur peut spécifier les propriétés des couches semi-conductrices intermédiaires. A l'exception du contact frontal et arrière, chaque couche contient les propriétés semi-conductrices suivantes :

- Épaisseur ( $\mu\text{m}$ ).
- Bande interdite (eV).
- Affinité électronique (eV).
- Permittivité diélectrique (relative).
- Densité effective des états de la bande de conduction ( $1/\text{cm}^3$ ).
- Densité effective des états de la bande de Valence ( $1/\text{cm}^3$ )
- Vitesse thermique des électrons (cm/s) .
- Vitesse thermique des trous (cm/s).

- Faible densité en atomes donneurs ( $N_D$ ).
- Faible densité en atomes accepteurs ( $N_A$ ).

L'absorption optique des couches semi-conductrices peut être extraite d'un fichier utilisateur. Des exemples de tels fichiers utilisateur sont distribués avec le programme : Si.abs, CdS.abs et GaAs.abs...etc. nous pouvons ajouter d'autres fichiers d'absorption pour d'autres matériaux pertinents.



**Figure 2.2** Panneau de définition de la cellule solaire

En dehors de ces paramètres de base, nous pouvons également modifier le modèle d'absorption, le modèle de recombinaison et ajouter des défauts à une couche. Une capture d'écran du panneau des propriétés de la couche est illustrée ci-dessous dans la Figure 2.3.

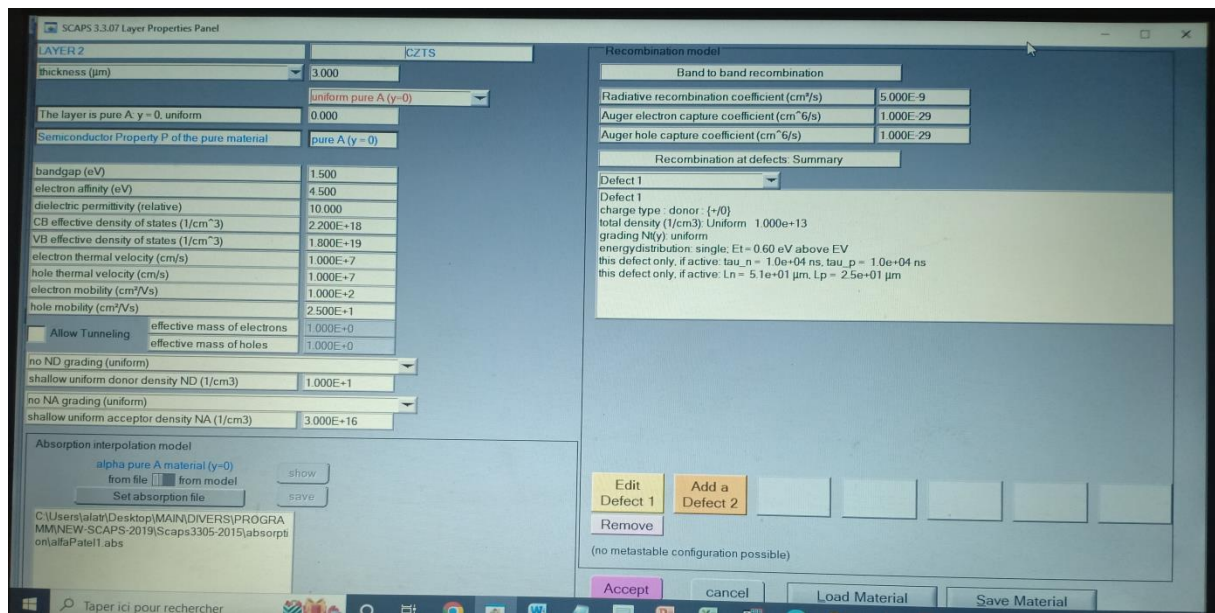


Figure 2.3 Panneau des propriétés de la couche CZTS

Les propriétés des contacts peuvent être définies en cliquant sur le bouton de contact frontal ou arrière sur le panneau de définition de la cellule, qui ouvre le "panneau des propriétés de contacts", Figure 2.4. L'identification de chaque contact se fait comme suit :

- Vitesses de recombinaison des surfaces des électrons et des trous.
- Informations sur la fonction de travail du métal

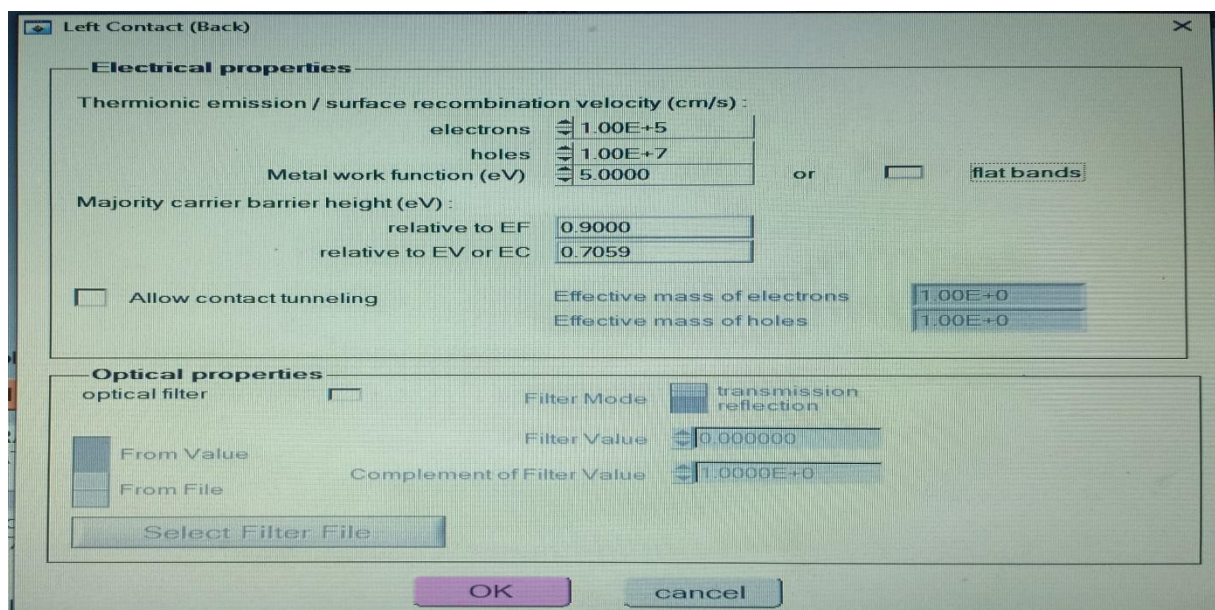


Figure 2.4 Fenêtre pour éditer les propriétés électriques et optiques d'un contact

### 2.3.3 Définir le point de fonctionnement :

Une fois que la conception de la cellule solaire a été chargée sur SCAPS à l'aide du bouton définir le Problème, nous allons définir le point de fonctionnement représenté par les paramètres qui ne varient pas dans une simulation, et qui sont pertinents pour cette mesure :

- La température  $T$  : pertinente pour toutes les mesures. Remarque : dans SCAPS, uniquement  $N_C(T)$ ,  $N_V(T)$  et la tension thermique  $k_B T$  sont les seules variables qui ont une valeur explicite dépendante à la température.
- La tension  $V$  : est ignoré dans la simulation I-V et C-V. C'est la tension de polarisation continue dans la simulation C-f et dans la simulation QE ( $\lambda$ ). SCAPS démarre toujours à 0 V, et continue jusqu' à la tension du point de fonctionnement en un certain nombre d'étapes que nous devons également spécifier.
- La fréquence  $f$  : est ignorée dans les simulations I-V, QE ( $\lambda$ ) et C-f. C'est la fréquence pour laquelle la mesure C-V est simulée.
- L'illumination : Lors de simulations sous illumination, on peut en outre spécifier les conditions d'éclairement. Les réglages de base sont : foncé ou clair, choix de la face éclairée (gauche/droite), choix du spectre. Pour un éclairement de soleil ( $= 1000 \text{ W/m}^2$ ) avec le spectre "air mass1.5, global" AM1.5-G est la valeur par défaut, mais nous avons un large choix de lumière monochromatique et de spectres pour des simulations spécialisées.

### 2.3.4 Défauts et recombinaisons :

Dans une diode, le courant est converti d'un courant de trou au niveau du contact p en un courant d'électrons au niveau du contact n. Cela signifie que quelque part dans la diode la recombinaison doit avoir lieu, même dans le dispositif le plus idéal. L'utilisateur doit donc spécifier la recombinaison quelque part, au moins à un endroit (dans une couche ou à une interface). Les défauts sont des paramètres importants dans une cellule solaire. Dans SCAPS, les défauts sont identifiés par les paramètres suivants :

1. Position du niveau d'énergie dans le gap.
2. Type de défaut (c'est-à-dire accepteur, donneur ou neutre).
3. Sections efficaces de capture thermique des électrons et des trous.
4. Distribution énergétique (unique, uniforme, ...)

5. Référence pour le niveau d'énergie du défaut (au-dessus de  $E_V$  ou en dessous de  $E_C$ ).
6. Sections efficaces de capture optique des électrons et des trous.
7. Concentration des défauts.

### 2.3.5 Sélectionner les mesures à simuler :

Dans la partie action du panneau d'action, nous pouvons sélectionner un ou plusieurs des éléments de mesures à simuler suivants (Figure 2.1) : I-V, C-V, C-f et QE ( $\lambda$ ). Nous pouvons ajuster si nécessaire les valeurs de début et de fin de l'argument, et le nombre d'étapes. Initialement, nous pouvons effectuer une simulation à la fois, et utiliser des étapes assez approximatives : l'ordinateur et/ou le programme SCAPS pourrait être moins rapide que nous l'espérons, ou notre problème pourrait être vraiment difficile.

### 2.3.6 Calculer et afficher les courbes simulées :

Après avoir introduit toutes les données nécessaires (propriétés de la couche, configuration de la cellule solaire), nous cliquons sur le bouton "calculer" dans le panneau d'action. Le panneau des bandes d'énergie s'ouvre les calculs commencent. Après le calcul, la fenêtre du panneau des bandes d'énergie s'ouvre avec le diagramme de bandes, la densité de porteurs, la densité de courant et la probabilité d'occupation de défauts profonds pour les tracés du graphique comme illustré à la Figure 2.5.

Nous pouvons aussi cliquer sur les options (Gen-Rec, I-V) du côté droit des bandes d'énergie de la fenêtre du panneau. De la courbe I-V, nous pouvons extraire les paramètres de sortie de la cellule solaire telle que le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ). Les résultats peuvent être enregistrés sous forme de fichiers ASCII pour une édition ultérieure et utiliser dans d'autres programmes (excel par exemple).



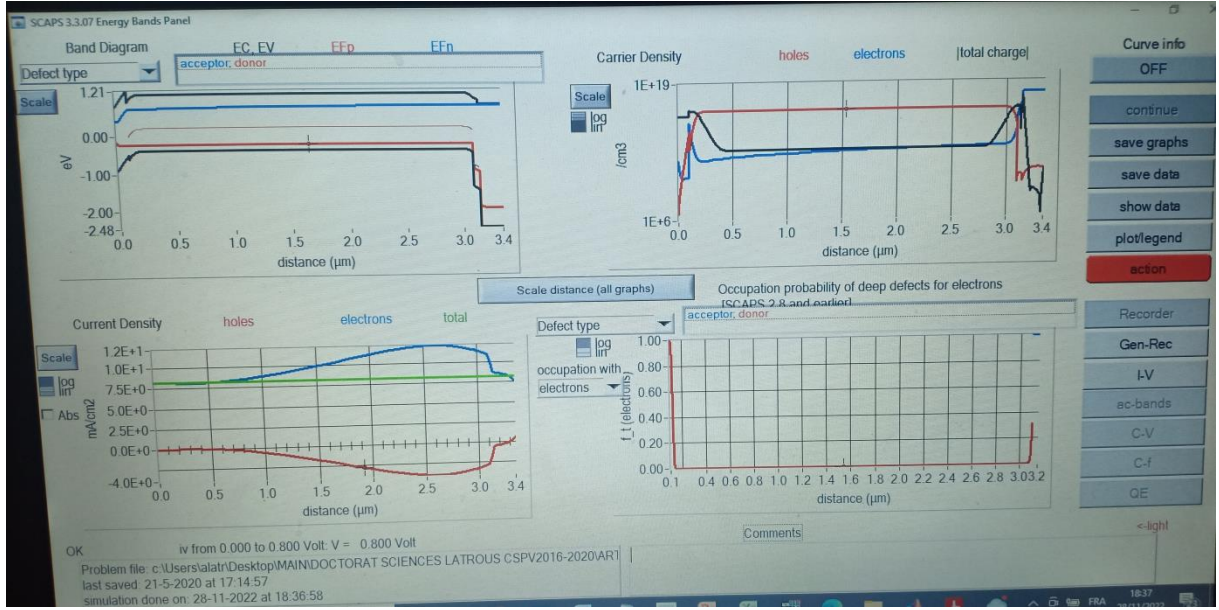


Figure 2.5 Capture d'écran de la fenêtre du panneau des bandes d'énergies

## 2.4 Etude globale des paramètres physiques des différentes couches

Les différentes couches formant la cellule CZTS ont été discutées au Chapitre 1 du paragraphe 1.4.4.

## 2.5 Propriétés générales de CZTS

Une différence bien connue entre les trois types de Kesterite est leur bande interdite : comme indiqué dans littérature CZTS  $E_g \approx 1.5$  eV, CZTSe  $E_g \approx 1.0$  eV et CZTSSe peuvent avoir un  $E_g$  réglable entre 1.0 et 1,5 eV selon le rapport  $S/S_e$  [12]. Afin de garder ces modèles aussi généraux que possible, de nombreux paramètres pour CZTS et CZTSe ont été directement obtenus ou tirés de Persson et al. [13] y compris le l'énergie de gap  $E_g$ , la permittivité relative  $\epsilon_r$ , les masses effectives de l'électron et du trou  $m_{n,p}^*$  et les constantes optiques n-k (ou coefficient d'absorption) pour la simulation optique. La densité effective d'états des bandes de conduction et de valence ( $N_{C,V}$ ) et les vitesses thermiques de l'électron et du trou ( $v_{th_{n,p}}$ ) sont calculées à partir de la masses effectives ( $m_{n,p}^*$ ) en utilisant les équations suivantes [13] :

$$N_{C,V} = 2 \left[ \frac{2\pi m_{n,p}^* k_b T}{h^2} \right]^{3/2} \quad (2.20a)$$

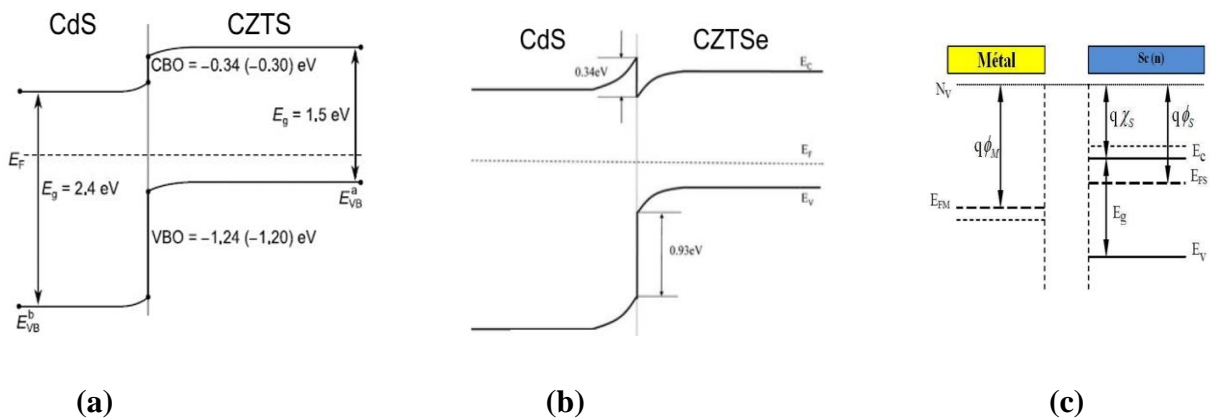
$$V_{th_{n,p}} = \sqrt{\frac{3k_b T}{m_{n,p}^*}} \quad (2.20b)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T=300^\circ$  K.

Des valeurs de la concentration de porteurs ( $N_A$ ) pour la Kesterite ont été rapportées entre  $10^{15}$  et  $10^{18}$  [1/cm<sup>3</sup>]. Typiquement dans les meilleures cellules solaires à Kesterite,  $N_A$  est de l'ordre de grandeur entre  $10^{15}$  et  $10^{16}$  [1/cm<sup>3</sup>] [14], très probablement parce que des concentrations trop élevées de porteurs peuvent diminuer la taille de la région de charge d'espace à l'intérieur de la couche de Kesterite. Les valeurs de  $N_A$  pour le CZTS ont été choisies d'après Katagiri et al.[15].

### 2.5.1 Affinité électronique

L'affinité électronique notée  $\chi$  représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron libre. Plusieurs articles de la littérature conviennent que la jonction CZTS/CdS devrait avoir un alignement de la bande de type falaise et la jonction CZTSe/CdS devrait avoir un alignement de type pointe [16-18], mais, à notre connaissance, aucune données expérimentales sur l'affinité électronique de la Kesterite sont encore disponibles. En supposant un  $\chi_{CdS} = 4,2$  eV [19,20], les valeurs des affinités électroniques pour les deux cas ont été choisies afin d'avoir un décalage de la bande de conduction  $\Delta E_{CB} = -0,3$  eV pour le CZTS (comme dans Santoni et al [21]) et  $\Delta E_{CB} = 0,34$  eV pour le CZTSe (comme dans Li et al. [22]). Les valeurs des affinités électroniques obtenues sont  $\chi_{CZTSe} = 4,54$  eV et  $\chi_{CZTS} = 3,9$  eV [21]. Repins et al. ont rapporté des valeurs des affinités électroniques pour le CZTSe et CZTS égal à 4,56 eV et 4,21 eV respectivement, calculés avec la théorie de la simulation fonctionnelle de la densité (DFT) [23]. Les alignements de bandes Kesterite/CdS obtenus avec les références correspondantes de la littérature sont illustrées à la Figure 2.6.



**Figure 2.6** Diagramme des alignements de bandes à l'interface de l'hétérojonction (a) CZTS/CdS [21] et (b) CZTSe/CdS [22]. (c) Métal et SC de type (n).

### 2.5.2 Mobilité électron-trou

La mobilité  $\mu$  des porteurs électron-trou est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la vitesse et le champ électrique. Les valeurs de mobilité des électrons et des trous pour le CZTS/CZTSe sont égales à ( $\mu_n=40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_p=10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) et se situent dans la haute fourchette par rapport aux valeurs généralement rapportées dans la littérature qui sont souvent d'environ  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (mobilité des trous) et atteignent dans quelques cas des valeurs supérieures à  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [24,25]. Cette hypothèse est due au fait que les mesures à effet Hall, utilisées pour mesurer la mobilité des films minces poly cristallins comme le CIGS et la Kesterite, est représentative de la direction horizontale du film où un très grand nombre de joints de grains sont présents dans l'espace. Le long de l'épaisseur du film de Kesterite d'un  $1-2 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, le nombre de joints de grains est limité (c'est-à-dire 1-3) ou nous pouvons également trouver des joints de grains simples aussi épais que le film. En conséquence, nous pouvons nous attendre à ce que la mobilité effective soit utilisée pour les simulations doit être supérieure aux valeurs typiques rapportées. Par exemple, dans le cas du CIGS, la mobilité du matériau monocristallin ( $100-300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) peut être jusqu'à 10 fois plus grande que la mobilité-hall du film poly cristallin ( $1-20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [26]. Les différents travaux dans la littérature faisant état de la mobilité du monocristal CZTS ou des films CZTSe restent mal compris, mais par analogie avec le CIGS, il est raisonnable de penser qu'un rapport similaire entre  $\mu_{\text{monocristallin}}$  et  $\mu_{\text{polycristallin}}$  de la Kesterite peut exister [26]. Les rapports typiques  $\mu_n/\mu_p$  dans les matériaux semi-conducteurs peuvent être compris entre 3 et 5. Pour la Kesterite et le CIGS, les valeurs expérimentales ont rapportées des mobilités qui sont toujours liées aux porteurs majoritaires (trous), alors que la mobilité des électrons est généralement estimée avec des hypothèses basées sur d'autres paramètres. Un travail antérieur de Gloeckler supposait le rapport  $\mu_n/\mu_p$  pour le CIGS égal à 4, utilisé aussi pour les Kesterite dans notre travail [27, 28].

### 2.5.3 Durée de vie des porteurs minoritaires et défauts

La durée de vie  $\tau$  correspond au temps moyen entre la création d'une paire électron-trou et sa recombinaison. La recombinaison à l'intérieur d'un matériau peut être modélisée soit de manière rigoureuse, en modélisant tous les défauts ponctuels existants et en considérant aussi leur impact électrostatique, ou de manière simplifiée en ne considérant que la minorité globale du matériau qui peut être mis en œuvre comme un défaut neutre (aucune contribution à la région de charge d'espace). La valeur de la durée de vie des porteurs de Kesterite a été obtenue par Brammertz et al. [29, 30].

### 2.5.4 Modélisation avancée du contact arrière

Le molybdène (Mo) est la couche métallique qui est régulièrement utilisé comme contact arrière pour les cellules solaires inorganique à couche mince, y compris le CIGS et la Kesterite. Ce métal combine des avantages comme la haute conductivité, la faible susceptibilité à la corrosion dans une atmosphère de sélénium et la capacité de permettre la diffusion d'éléments alcalins du substrat dans des conditions de température élevée [31]. D'autre part, les étapes de recuit nécessaires à la formation de l'absorbeur sont également responsables à la croissance d'une couche inter faciale de MoS<sub>2</sub> entre le molybdène et la couche de CZTS. Dans la littérature, la majorité des articles traitant de la modélisation des cellules solaires CIGS/Kesterite négligent complètement les effets du MoS<sub>2</sub> et du molybdène en supposant la condition de bande plate entre l'absorbeur et le contact arrière [32]. Dans certain travaux dans la littérature, l'effet du contact arrière du métal est simulé sans tenir compte de la présence de MoS<sub>2</sub> [33, 34], résultant en une structure irréaliste. Dans les paragraphes qui suivent, nous discuterons des paramètres nécessaires pour modéliser cette couche.

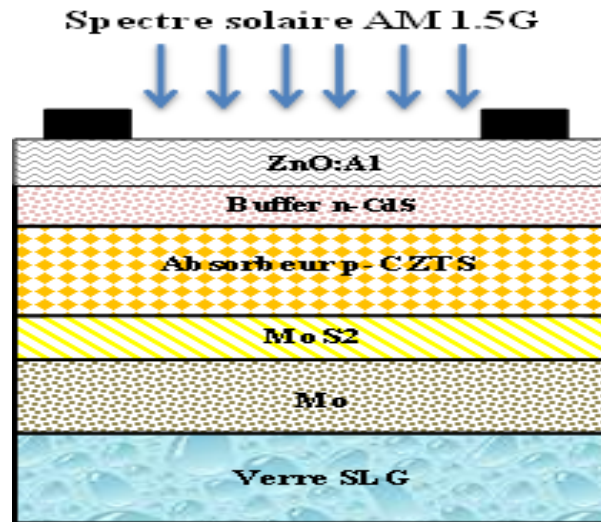
### 2.5.5 Fonction de travail du Molybdène

Le contact avant et arrière d'une cellule solaire peut être modélisé soit sous forme de couches dimensionnelles (de même comme les autres couches de l'empilement) ou de manière simplifiée, avec quelques conditions aux limites (modélisation sans dimension). La seconde approche nécessite un nombre limité de paramètres et elle est largement considérée suffisante pour la tâche de modélisation des cellules solaires au niveau du dispositif. Nous avons aussi utilisé cette approche et le paramètre principal dans ce cas nécessaire pour modéliser le métal Mo est juste sa fonction de travail  $W_f$ . Quelques valeurs possibles que le  $W_f$  du Mo peut prendre en fonction de l'orientation du film [35]. Si nous analysons ces valeurs, nous pouvons remarquer que la valeur la plus élevée possible est égale à 4,95 eV et est inférieure de 0,5 eV à la valeur nécessaire pour obtenir la condition de bande plate (5,45 eV).

### 2.6 Structure CZTS de base proposée

Le modèle du simulateur SCAPS-1D est utilisé pour résoudre un certain nombre de systèmes d'équations à une dimension pour les semi-conducteurs de base, à savoir les équations de Poisson et de continuité pour les électrons et pour les trous, en tenant compte des conditions aux limites des interfaces et des contacts [36]. Cela conduit à un système d'équations différentielles couplées en  $(\psi, n, p)$ . A partir de notre modèle développé, l'interface graphique du logiciel SCAPS nous a permis d'introduire quatre couches [37] (Figure 2.7), le molybdène (Mo) comme contact arrière

suivi de la couche de MoS<sub>2</sub> avec une bande interdite de 1,7 eV pour une épaisseur de 0,1 μm, la couche absorbante CZTS de type p avec une bande interdite de 1,5 eV pour une épaisseur variable (Var), la couche tampon de type n CdS avec une bande interdite de 2,4 eV pour une épaisseur de 0,05 μm suivie d'une couche fenêtre ZnO:Al pour le contact frontal avec une bande interdite de 3,3 eV et pour une épaisseur de 0,2 μm.



**Figure 2.7** Structure de la cellule solaire CZTS de base proposée [37].

Notre cellule ainsi modélisée a été exposée sous un spectre lumineux solaire AM 1.5G depuis son contact frontal pour une puissance de 1 (kW/m<sup>2</sup>) et pour une température de 300° K. Sous éclairage, des porteurs libres en excès se créent et le niveau de Fermi se divise en des niveaux quasi-Fermis. Cette subdivision entre ces niveaux est responsable de la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  de la structure. La réflexion interne et la transmission ont été ajustées au niveau du contact frontal. Dans ce travail, les défauts des différentes couches sont pris en considération. Ils sont considérés de type donneur pour la couche absorbante CZTS, tandis que pour la couche buffer, ils sont de type accepteur. Pour une 1<sup>ère</sup> étude et afin d'optimiser cette structure CZTS, nous négligeons les défauts d'interface entre absorbteur/buffer et buffer/fenêtre. Les paramètres du dispositif et du matériau utilisés dans cette étude ont été sélectionnés sur la base des valeurs expérimentales et de la littérature et sont répertoriés dans le tableau 2.1 et tableau 2.2 [37, 38]. Le contact métallique frontal est considéré comme une bande plate standard tandis que le contact métallique arrière dont le travail de sortie électronique est variable permettra d'optimiser les performances de sortie de la structure considérée. Les effets de la recombinaison radiative et des captures d'électrons/trous Auger ont été introduits dans la simulation. De plus, les valeurs des coefficients d'absorption pour toutes les couches de la structure sont calculées à partir d'un fichier par SCAPS.

**Tableau 2.1** Paramètres de la structure utilisée dans la simulation

Propriétés de la cellule	
Température de la cellule T ° (K)	300
Resistance série Rs ( $\Omega.cm^2$ )	4.25
Résistance shunt Rsh ( $\Omega.cm^2$ )	400
<b>Fonction de travail électronique du contact métallique arrière (eV)</b>	Var
Vitesse de recombinaison en surface de l'électron: SRV (e-) (cm / s)	$10^5$
Vitesse de recombinaison en surface du trou : SRV (e+) (cm / s)	$10^7$
<b>Fonction de travail électronique du contact métallique avant (eV)</b>	Bande Plate
Vitesse de recombinaison en surface de l'électron : SRV (e-) (cm / s)	$10^7$
Vitesse de recombinaison en surface du trou : SRV (e+) (cm / s)	$10^5$

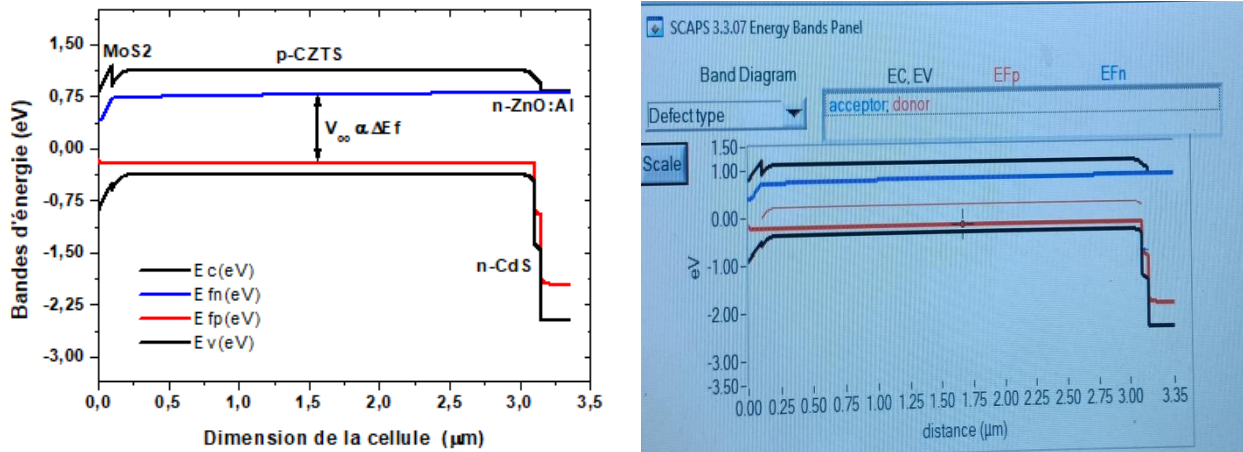
**Tableau 2.2** Paramètres physiques des différentes couches

Paramètres	MoS2	CZTS	CdS	ZnO:Al
Epaisseur ( $\mu m$ )	0.1	<b>Variable</b>	0.05	0.2
Energie de la Bande interdite Eg(eV)	1.7	1.5	2.4	3.3
Affinité électronique $\chi$ (eV)	4.2	4.5	4.5	4.6
Permittivité diélectrique relative $\epsilon_r$ (eV)	13.6	10	10	9
Densité effective d'état de la bande de conduction Nc( $cm^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.8 \times 10^{19}$	$2.2 \times 10^{18}$
Densité effective d'état de la bande de valence Nv( $cm^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$2.4 \times 10^{18}$	$1.8 \times 10^{19}$
Vitesse thermique de l'électron Vthe <sup>-</sup> (cm/s)	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Vitesse thermique du trou Vthe <sup>+</sup> (cm/s)	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Mobilité de l'électron $\mu_n$ ( $cm^2/V.s$ )	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$3.5 \times 10^2$	$1 \times 10^2$
Mobilité du trou $\mu_p$ ( $cm^2/V.s$ )	$2.5 \times 10^1$	$2.5 \times 10^1$	$5 \times 10^1$	$2.5 \times 10^1$
Densité en atomes donneurs ND( $cm^{-3}$ )	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{18}$
Densité en atomes accepteurs NA( $cm^{-3}$ )	$10^{16}$	<b>Variable</b>	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^5$
Coefficient d'absorption $\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	Scaps	Scaps	Scaps	Scaps
Coefficient de recombinaison radiative Br ( $cm^3/s$ )		$5 \times 10^{-9}$		
Coefficient de capture Auger de l'électron ( $cm^6/s$ )		$1 \times 10^{-29}$		
Coefficient de capture Auger du trou ( $cm^6/s$ )		$1 \times 10^{-29}$		
Densité de défauts ( $cm^{-3}$ )	_	D : $10^{13}$	A : $6.10^{16}$	_

## 2.7 Résultats et discussions

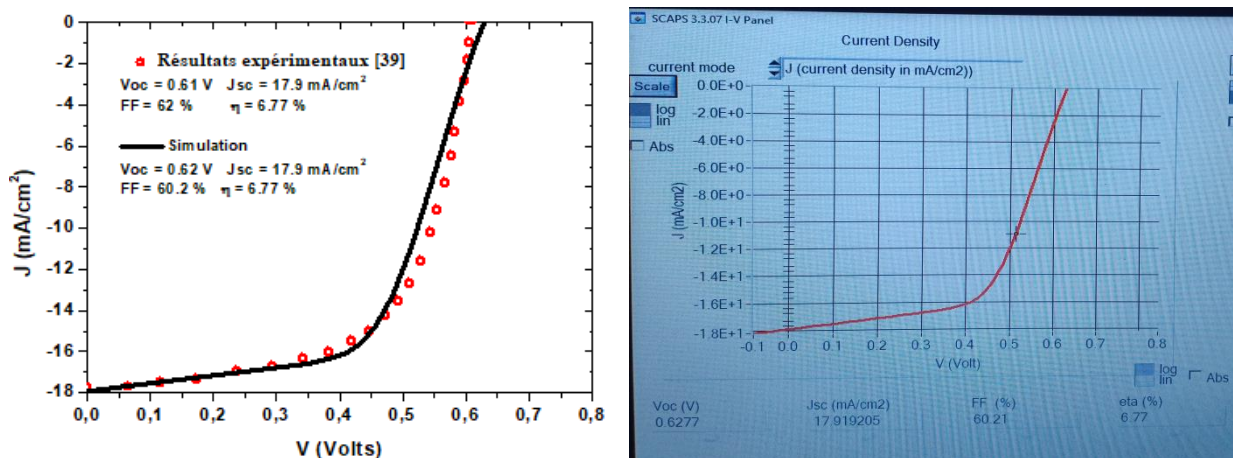
### 2.7.1 Simulation et validation de la structure de base CZTS

Afin de valider la structure de base proposée MoS<sub>2</sub>/p-CZTS/n-CdS/ZnO:Al avant optimisation, nous avons dessiné les bandes d'énergie en mettant en évidence les décalages des bandes de conduction et de valence. Lorsque l'hétérojonction s'est formée, le niveau de Fermi de toutes les couches s'aligne et toutes les bandes s'alignent en conséquence à l'équilibre avec le niveau du vide. La discontinuité de la bande d'énergie est la préoccupation majeure pour les dispositifs photovoltaïques à couche mince basée sur l'hétérojonction. Un contact Schottky est formé à l'interface CZTS/MoS<sub>2</sub> du fait que le travail de sortie de Mo (5 eV) est inférieur à celui de CZTS (~6,0 eV). Les diagrammes graphiques des bandes d'énergie de la structure pour la condition hors équilibre sont représentés sur la Figure 2.8.



**Figure 2.8 a.** Diagramme des bandes d'énergie de la cellule CZTS proposée sous éclairciment avant optimisation [37] **b.** Photo capture d'écran prise après simulation par SCAPS-1D.

La Figure 2.9 montre la superposition de la caractéristique J-V simulée de notre structure proposée obtenue avec les données du tableau 2.1 et du tableau 2.2, avant optimisation à partir de la courbe expérimentale Mitzi [39] et qui montre un bon accord avec le modèle proposée. Les valeurs obtenues présentent un rendement de conversion de 6,77 % pour une épaisseur de la couche absorbante de 3,0  $\mu\text{m}$ , une concentration d'atomes accepteurs de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , avec un bon compromis avec les résultats expérimentaux rapportés utilisant une structure similaire générée par des techniques de pulvérisation et d'évaporation sous vide [39]. Cela nous permettra tout au long de nos travaux d'optimiser les paramètres de la structure proposée et d'améliorer ses performances. Ainsi, nous étudierons les effets de l'épaisseur de la couche absorbante, de la concentration en porteurs accepteurs et du travail de sortie électronique du contact métallique arrière en fixant les valeurs des paramètres des autres couches (ZnO:Al, CdS et MoS<sub>2</sub>).

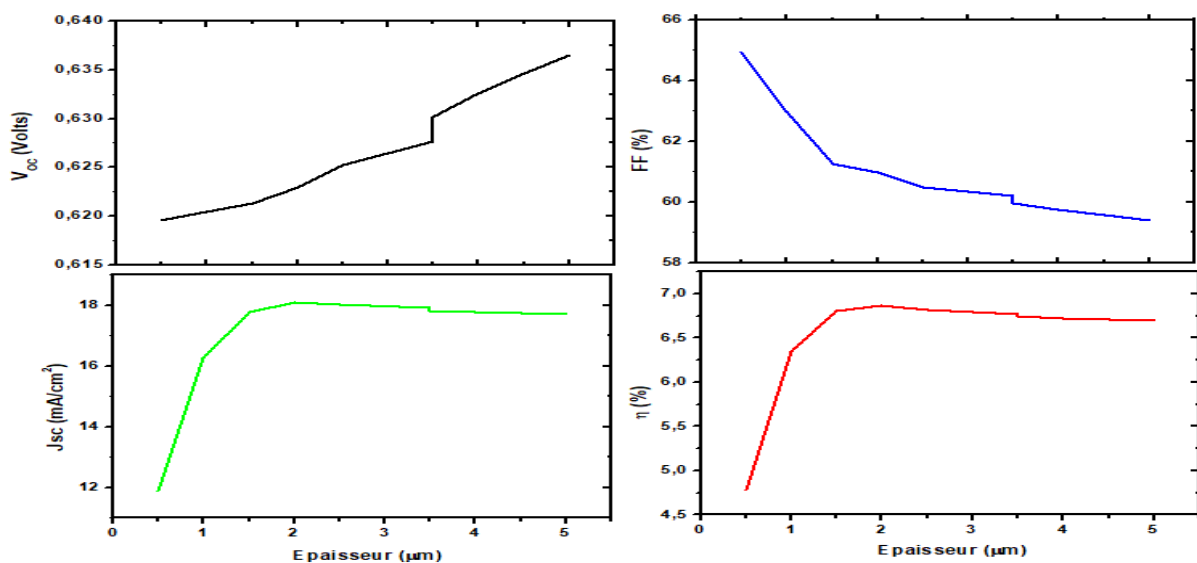


**Figure 2.9 a.** Comparaison entre la caractéristique J-V simulée et expérimentale [39] de la cellule CZTS proposée avant optimisation [37]. **b.** Photo capture d'écran prise après simulation par SCAPS-1D.

### 2.7.2 Effet de l'épaisseur de la couche CZTS

L'épaisseur de la couche absorbante est le paramètre le plus important [40-43] ; il constitue la quasi-totalité de la dimension de la structure solaire en couches minces. Il représente la couche active dont la majorité des photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa bande interdite sont absorbés. Ce paramètre géométrique représente aussi le siège de la plupart des mécanismes de photo génération et de recombinaison des porteurs libres, cependant la durée de diffusion des porteurs représente une contrainte. Une des difficultés de la technologie des structures solaires est de contrôler l'épaisseur de la couche absorbante pour obtenir les meilleures performances. Dans ce travail représenté par la Figure 2.10, l'épaisseur de la couche absorbante varie entre 0,5-5  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons observer son impact sur les paramètres de sortie  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF, et le rendement de conversion de la puissance  $\eta$ .

Nous observons que  $J_{SC}$  et  $V_{OC}$  augmentent proportionnellement avec l'épaisseur de la couche absorbante, et donc l'efficacité de conversion de l'ensemble de la structure proposée augmente à son tour. La tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  augmente de 16 mV, le facteur de forme FF diminue en conséquence de 5%. La densité de courant de court-circuit  $J_{SC}$  est améliorée de 6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , lorsque la valeur de l'épaisseur de l'absorbeur dépasse 1,5  $\mu\text{m}$  et elle est maximale aux alentours de 18  $\text{mA}/\text{cm}^2$  pour une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ , ensuite la courbe décroît légèrement au-delà de cette valeur. Le rendement  $\eta$  suit la même forme que  $J_{SC}$ , il augmente de 3,5 % et se sature autour de la valeur de 2  $\mu\text{m}$ . En conclusion, la valeur optimale de l'épaisseur de l'absorbeur obtenue pour les meilleures performances possibles est de 2  $\mu\text{m}$ .



**Figure 2.10** Variation des Paramètres de sortie simulée avec l'épaisseur de la couche absorbante CZTS [37].



### 2.7.3 Effet de la concentration en porteurs accepteurs $N_A$ de la couche CZTS

La concentration en porteurs accepteurs  $N_A$  de la couche active CZTS est un paramètre aussi important que son épaisseur, dont l'influence sur les performances de notre structure proposée est simulée dans ce travail. La Figure 2.11 montre la variation des paramètres de sortie  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF et le rendement de conversion  $\eta$  en fonction de  $N_A$  dans la plage  $10^{15}$ - $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . Il a été constaté que  $V_{OC}$  augmente d'une valeur normalisée de 0,2 avec la concentration de porteurs, tandis que FF augmente d'une valeur normalisée de 0,1.  $J_{SC}$  décroît rapidement avec  $N_A$ , en passant de la valeur normalisée 1 pour  $N_A = 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  à 0,3 pour  $N_A = 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . Ceci s'explique par l'existence d'un champ électrique dans la région de charge d'espace étroitement proportionnel à  $V_{OC}$ . Le modèle mathématique de la diode à jonction PN illustre convenablement ce phénomène [43].

$$I_0 = Aqn^2 \left( \frac{D_n}{L_n N_A} + \frac{D_p}{L_p N_D} \right) \quad (2.21)$$

( $D_n$ ,  $D_p$ ) : coefficients de diffusion des porteurs majoritaires électrons - trous.

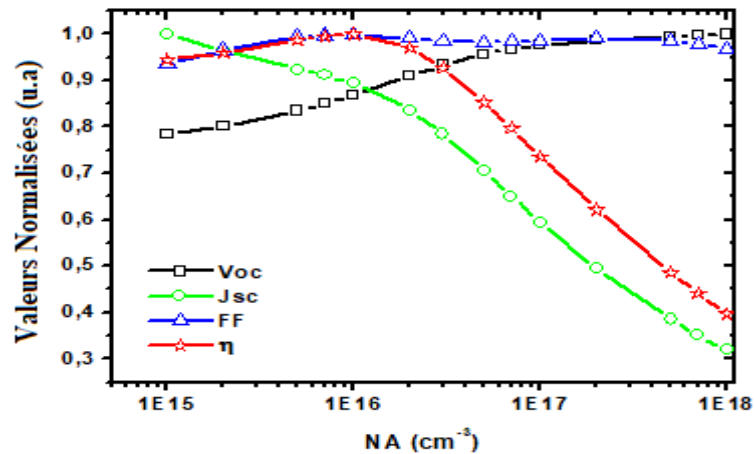
( $L_n$ ,  $L_p$ ) : longueurs de diffusion des porteurs majoritaires électrons-trous.

A : surface de la cellule solaire.

n : concentration intrinsèque des porteurs.

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.22)$$

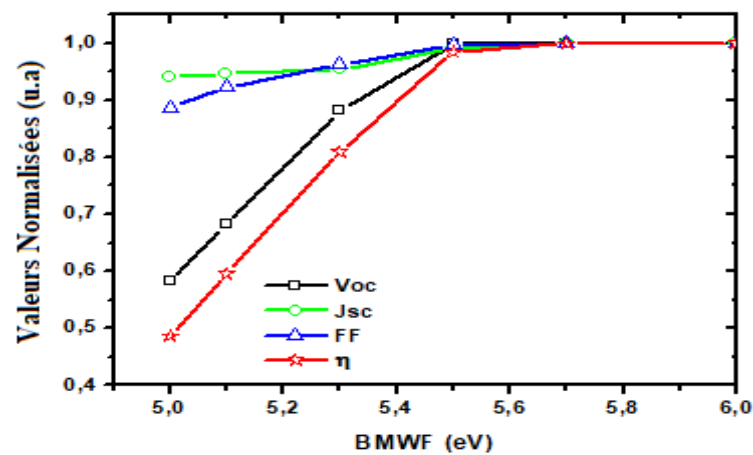
Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature [32, 33]. Il a également été constaté que lorsque  $N_A$  augmente, le rendement de conversion se dégrade, et donc le contrôle de ce paramètre est l'une des préoccupations les plus pertinentes de la recherche [44, 45]. Le paramètre optimisé de la concentration en porteurs accepteurs  $N_A$  est calculé pour la valeur de  $1 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ , ce qui permet d'acquérir les meilleures performances pour la structure.



**Figure 2.11** Variation des paramètres de sortie normalisés ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF,  $\eta$ ) avec la concentration en porteurs accepteurs  $N_A$  de la couche CZTS [37].

### 2.7.4 Effet de la fonction de travail du contact métallique arrière de la couche CZTS

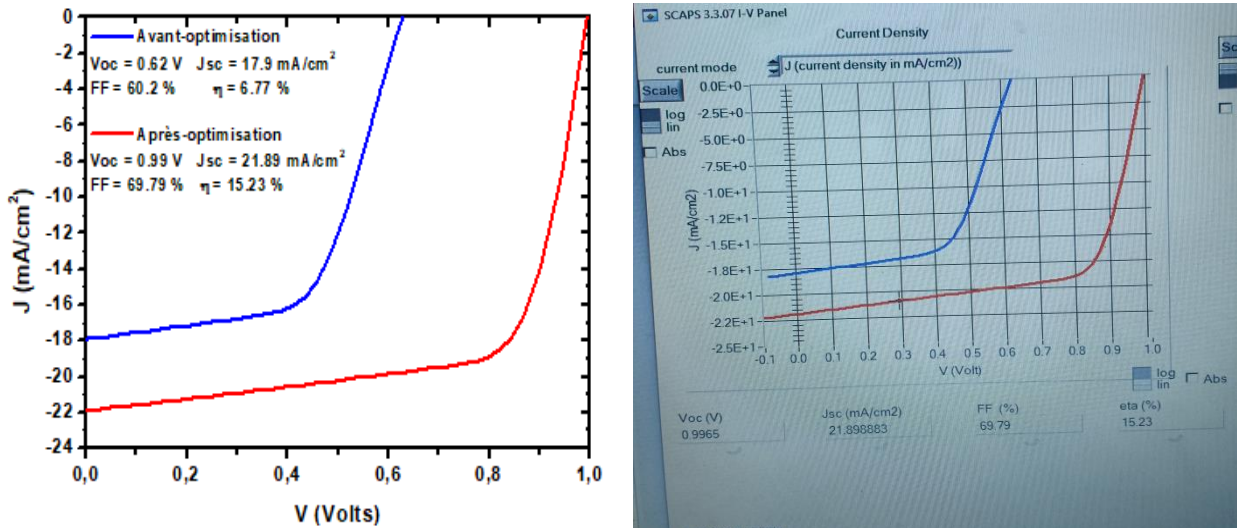
Un autre paramètre d'une grande importance technologique pour les structures solaires est le contact métallique arrière. Dans la Figure 2.12, les valeurs de la fonction de travail des électrons varient dans la plage de 5 à 6 eV afin d'étudier leurs impact sur les performances de sortie de la cellule proposée. Au début, il a été observé que  $V_{OC}$  et  $\eta$  augmentaient presque linéairement avec la fonction de travail du métal pour la même plage de 5,0 à 5,5 eV respectivement pour des valeurs normalisées de 0,6-0,98 et 0,5-0,98. Par la suite, ces deux grandeurs de sortie ainsi que  $J_{SC}$  et FF ont gardé une forme presque constante pour la gamme de 5,5 eV à 6,0 eV. D'après les résultats de la simulation, on peut admettre que le Platine dont la valeur du travail de sortie des électrons optimal de 5,7 eV représente le matériau le plus approprié pouvant remplacer le Molybdène comme contact métallique arrière [46-48].



**Figure 2.12** Variation des paramètres de sortie normalisés ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , F,  $\eta$ ) avec la fonction de travail électronique du contact métallique arrière de la cellule CZTS proposée [37].

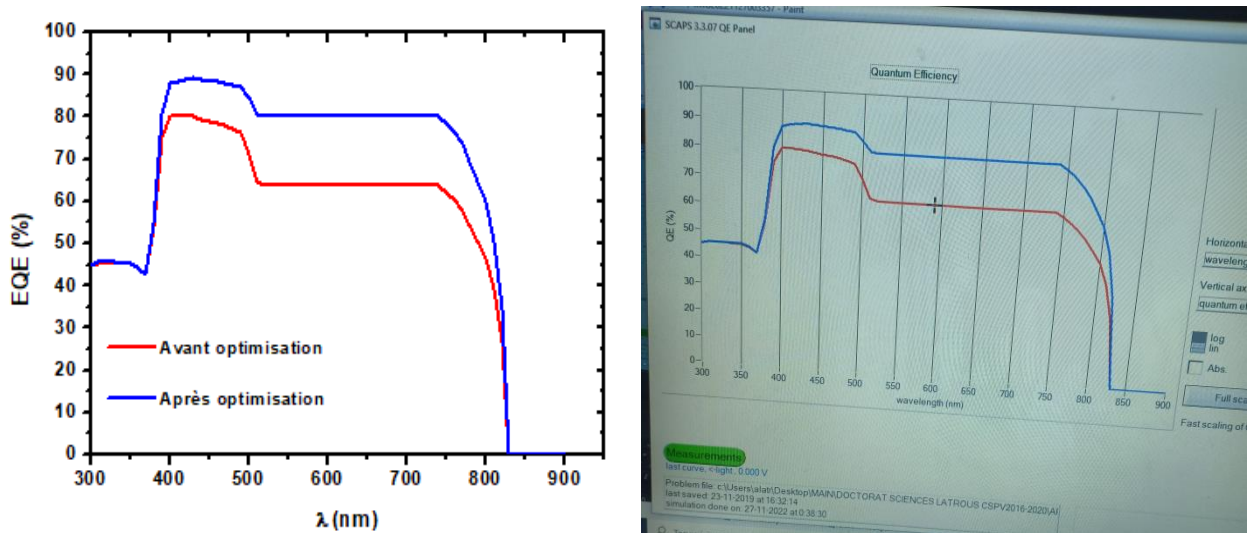
### 2.7.5 Optimisation de la structure proposée

La caractéristique J-V de la structure proposée après optimisation est représentée sur la Figure 2.13. La cellule solaire optimisée présente de bien meilleures performances par rapport à celle avant optimisation pour un rendement  $\eta=15,23\%$  (amélioration observée : 8,46 %) avec  $J_{SC} = 21,9\text{ mA/cm}^2$  (amélioration observée : 3,99 mA/cm<sup>2</sup>),  $V_{OC} = 1\text{ V}$  (amélioration observée : 0,38 V) et FF = 69,79 % (amélioration observée : 9,58 %). En considérant les résultats de la simulation, les performances de sortie de la structure ont été calculées pour des paramètres de la couche active optimales, à savoir une épaisseur : 2  $\mu\text{m}$ , une concentration en porteurs accepteurs :  $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  et un travail de sortie des électrons du contact métallique arrière : 5,7 eV.



**Figure 2.13 a.** Comparaison entre les caractéristiques J-V simulées de la cellule CZTS proposée avant et après optimisation [37]. **b.** Photo capture d'écran prise après simulation par SCAPS-1D.

Le rendement quantique externe (EQE) calculée pour l'ensemble de la structure avant et après optimisation est illustré par la Figure 2.14. Sur le graphique, il a été observé une nette amélioration de l'efficacité dans la région du visible entre 400 nm et 800 nm (amélioration observée : 16 %). En dehors de cette plage, aucun décalage n'a été observé entre les courbes.



**Figure 2.14 a.** Comparaison du rendement quantique externe de la cellule CZTS avant et après optimisation [37]. **b.** Photo capture d'écran prise après simulation par SCAPS-1D.

### 2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons simulé, comparée et validée la structure de base proposée MoS<sub>2</sub>/CZTS/CdS/ZnO:Al par le logiciel SCAPS-1D, avec les résultats expérimentaux. Nous avons trouvé un bon compromis de conversion du rendement de 6,77 % avant optimisation en utilisant du molybdène comme contact métallique arrière. Pour améliorer les performances de la structure solaire, nous avons optimisé trois paramètres de la couche active CZTS à savoir ; l'épaisseur de la couche absorbante, la concentration en atomes accepteurs N<sub>A</sub> et la fonction de travail des électrons du contact métallique arrière BMWF. Les valeurs optimisées de ces paramètres trouvées ont été respectivement de 2.0μm, 1×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> et 5,7 eV. Après optimisation, J<sub>SC</sub> a augmenté de 3,98 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>OC</sub> de 0,37 V et FF de 9,59 % pour un rendement globale de 15,23 %. Les résultats trouvés ont montré que le platine en tant que contact métallique arrière et en remplacement du molybdène augmente les performances de la structure. Tout au long de cette simulation, nous avons négligé les effets d'interface. Ainsi, une extension à ce travail comme perspective, consistera à les introduire dans les calculs pour étudier leurs effets sur les performances de sortie de la structure. Après l'analyse d'une cellule kesterite CZTS standard et la familiarisation avec le logiciel SCAPS-1D, nous aborderons une étude approfondie en introduisant des phénomènes physiques, à savoir, les effets des interfaces générés lors des dépôts des couches afin de contribuer à l'amélioration du rendement.

## 2.9 Références

- [1] H. Mathieu, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", Masson, 4<sup>ème</sup> édition, Paris, (1998).
- [2] S. M. Sze, Kwok. K. Ng, "Physics of Semiconductor devices", 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons, New Jersey, (2007).
- [3] D. Diouf, "Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière", thèse de Doctorat, Université Paris-Sud11, (2010).
- [4] A. Niemegeers and M. Burgelman, "Numerical modelling of AC-characteristics of CdTe and CIS solar cells," in Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996.
- [5] S. Degrave, M. Burgelman, and P. Nollet, "Modelling of polycrystalline thin film solar cells : new features in SCAPS version 2.3," in 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003.
- [6] J. Verschraegen and M. Burgelman, "Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps," Thin Solid Films, vol. 515, no. 15, pp. 6276- 6279, 2007.
- [7] K. Decock, J. Lauwaert, and M. Burgelman, "Characterization of graded CIGS solar cells," Energy Procedia, vol. 2, no. 1, pp. 49-54, 2010.
- [8] K. Decock, S. Khelifi, and M. Burgelman, "Modelling multivalent defects in thin film solar cells," Thin Solid Films, vol. 519, no. 21, pp. 7481-7484, 2011.
- [9] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, and A. Abass, "Advanced electrical simulation of thin film solar cells," Thin Solid Films, vol. 535, pp. 296–301, 2013.
- [10] K. Decock, P. Zabierowski, and M. Burgelman, "Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells," Journal of Applied Physics, vol. 111, 043703, pp. 1-8, 2012.
- [11] A. Niemegeers, M. Burgelman, S. Degrave, J. Verschraegen, K. Decock, "SCAPS manual", (Version 24 April 2012).
- [12] Y.S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T.K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, and al., "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells by Thermal co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length," Advanced Energy Materials, vol. 5, no.7, 1401372, pp. 1-4, 2014.
- [13] C. Persson, "Electronic and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 5, 053710, pp. 1-9, 2010.
- [14] G. Brammertz, Y. Ren, M. Buffière, S. Mertens, J. Hendrickx, H. Marko, and al., "Electrical characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells from selenization of sputtered metal layers," Thin Solid Films, vol. 535, no. 1, pp. 348-352, 2013.

- [15] H. Katagiri, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 426-432, 2005.
- [16] M. Buffiere, G. Brammertz, S. Oueslati<sup>1</sup>, H. El Anzeery, J. Bekaert, K. Ben Messaoud, and al., "Spectral current-voltage analysis of kesterite solar cells," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 17, 175101, pp. 1-6, 2014.
- [17] M. Neuschitzer, Y. Sanchez, S. López-Marino, H. Xie, A. Fairbrother, M. Placidi, S. Haass, and al., "Optimization of CdS buffer layer for high-performance Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells and the effects of light soaking: elimination of crossover and red kink," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 11, pp. 1660-1667, 2015.
- [18] S. Gao, Z. Jiang, L. Wu, J. Ao, Y. Zeng, Y. Sun, and al "Interfaces of high-efficiency kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS(e)<sub>4</sub> thin film solar cells," *Chinese Physics B*, vol. 27, 018803, pp. 1-17, 2018.
- [19] J. Tao, J. W. Chai, Z. Zhang, J. S. Pan, and S. J. Wang, "The energy-band alignment at molybdenum disulphide and high-k dielectrics interfaces," *Applied Physics Letters*, vol 104, no. 23, 232110, pp. 1-4, 2014.
- [20] J.M. Bernhard, "Work Function Study of Iridium Oxide and Molybdenum Using UPS and Simultaneous Fowler-Norheim I-V Plots with Field Emission Energy Distributions," PhD thesis. University of North Texas, 1999, p. 140.
- [21] A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, and A. Mittiga, "Valence band offset at the CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> interface probed by x-rayphotoelectron spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 17, 175101, pp. 1-4, 2013.
- [22] J. Li, M. Wei, Q. Du, W. Liu, G. Jiang, and C. Zhu, "The band alignment at CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> heterojunction interface," *Surface and Interface Analysis*, vol .45, no. 2, pp. 682–684, 2013.
- [23] I. Repins, N. Vora, C. Beall, Su-Huai Wei, Y. Yan, M. Romero, G.Teeter, and al., "Kesterites and Chalcopyrites: A Comparison of Close Cousins," *MRS Proceedings*, vol. 1324, pp. 97-108, 2011.
- [24] K.H. Kim, and I. Amal, "Growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films by selenization of sputtered single-layered Cu-Zn-Sn metallic precursors from a Cu-Zn-Sn alloy target," In:*Electronic Materials Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 225-230, 2011.
- [25] R. A. Wibowo, E.S Lee, B. Munir, and K.Ho. Kim, "Pulsed laser deposition of quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, no. 10, pp. 3373-3379, 2007.

- [26] S. A. Dinca, E. A. Schiff, B. Egaas, R. Noufi, D. L. Young, and W. N. Shafarman, "Hole drift mobility measurements in polycrystalline  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, no. 23, 235201, pp. 1-12, 2009.
- [27] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, and al., "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 7, 1301465, pp. 1-5, 2013.
- [28] M Gloeckler, A.L. Fahrenbruch, and J.R. Sites, "Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline," 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003.
- [29] G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K. Ben Messaoud, S. Sahayaraj, and al., "Characterization of defects in 9.7% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -CdS-ZnO solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 16, 163904, pp. 1-4, 2013.
- [30] S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong, and S.H. Wei, "Classification of lattice defects in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  earth-abundant solar cell absorbers," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 25, no. 11, pp. 1522-1539, 2013.
- [31] P.C. Huang, C. Huang, M. Lin, C. Chou, C. Hsu, and C. Kuo, "The effect of sputtering parameters on the film properties of molybdenum back contact for CIGS solar cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, pp. 1-9, 2013.
- [32] T. Gokmen, O. Gunawan, and D.B. Mitzi, "Semi-empirical device model for  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 3, 033903, 2014.
- [33] M. Patel, and A. 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: Condensed Matter*, vol. 407, no. 21, pp. 4391-4397, 2012.
- [34] E. Schlenker, V. Mertens, J. Parisi, R. Reineke-Koch, and M. Köntges, "Schottky contact analysis of photovoltaic chalcopyrite thin film absorbers," *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, vol. 362, no. 2-3, pp. 229-233, 2007.
- [35] J.M. Bernhard, "Work Function Study of Iridium Oxide and Molybdenum Using UPS and Simultaneous Fowler-Norheim I-V Plots with Field Emission Energy Distributions," PhD thesis. University of North Texas, 1999, p. 140.
- [36] Information on <http://www.scaps.elis.ugent.be>.
- [37] A.R. Latrous, R. Mahamdi, N. Touafek, and M. Pasquinelli, "Performance Enhancement in CZTS Solar Cells by SCAPS-1D," *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec*, vol. 10, no. 2, pp. 75-81, 2021.
- [38] F.A. Jhuma, M.Z. Shaily, and M.J. Rashid, "Towards high-efficiency CZTS solar cell through buffer layer optimization," *Mat. Ren. Sust. Energy*, vol. 8, no. 6, pp. 1-7, 2019.

- [39] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, "The path towards a high performance solution-processed kesterite solar cell," *Sol. En. Mat*, vol. 95, no. 6, pp. 1421-1436, 2011.
- [40] S. Yaşar, S. Kahraman, S. Çetinkaya, Ş. Apaydın, İ. Bilican, and İ. Uluer, "Numerical thickness optimization study of CIGS based solar cells with wxAMPS," *Optik*, vol. 127, no. 20, pp. 8827-8835, 2016.
- [41] M.D. 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," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2016, pp. 1-9, 2016.
- [42] A. Cherouana, and R. Labbani, "Study of CZTS and CZTSSe solar cells for buffer layer selection," *Appl. Surf*, vol. 424, pp. 251-255, 2017.
- [43] J.H.N. Tchognia, Y. Arba; K. Dakhsi; B. Hartiti; A. Ridah, J.M. Ndjaka, and al., "Optimization of the output parameters in kesterite-based solar cells by AMPS-1D," *Proceeding of the 3<sup>rd</sup> International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, (2015).
- [44] C. Maykel, E. Valencia-Resendiz, F.A. Pulgarín-Agudelo, and O. Vigil-Galán, "Determination of minority carrier diffusion length of sprayed-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films," *Solid State Electron.*, vol. 118, pp. 1-3, 2016.
- [45] B. Liu, J. Guo, R. Hao, L. Wang, K. Gu, S. Sun, and A. Aierken, "Effect of NA doping on the performance and the band alignment of CZTS/CdS thin film solar cell," *Solar Energy*, vol. 201, pp. 219-226, 2020.
- [46] H.B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *J. Appl. Phys*, vol. 48, no. 11, pp. 4729-4733, 1977.
- [47] F.Z. Boutebakh, M.L. Zeggar, N. Attaf, and M.S. Aida, "Electrical properties and back contact study of CZTS/ZnS heterojunction," *Optik.*, vol. 144, pp. 180-190, 2017.
- [48] J.J. Scragg, J.T. Wätjen, M. Edoff, T. Ericson, T. Kubart, and C. Platzer-Björkman, "A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 47, pp. 19330-19333, 2012.



# Chapitre 3

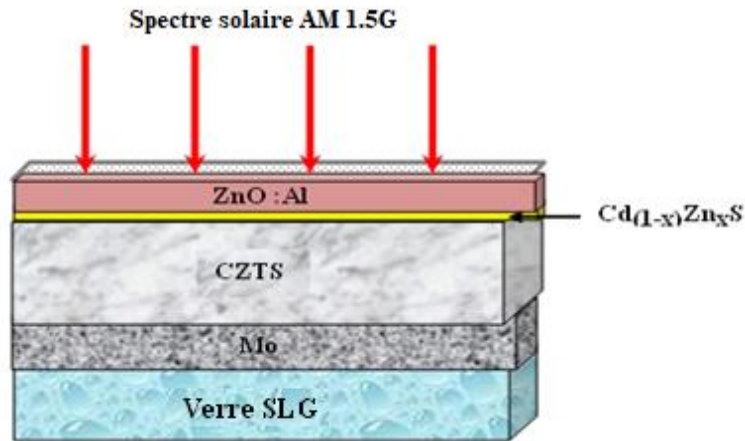
## Effets des interfaces sur les performances de la cellule CZTS

### 3.1 Introduction

Les effets d'interface pourraient réduire la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$ , parmi lesquels l'alignement des bandes d'énergie de l'hétérojonction absorbeur/buffer, ce qui peut provoquer une forte recombinaison des porteurs au niveau de ces interfaces [1]. Différentes valeurs de décalage des bandes de conduction (CBO) ont été décrites [2]. D'après les calculs des premiers principes, le CBO serait de type "falaise" et les enquêtes les plus récentes, y compris les mesures, admettent que le CBO de type "falaise" agit de manière significative sur la recombinaison à l'interface et donc sur le déficit en  $V_{OC}$ . La création de la falaise agirait comme une barrière pour arrêter le flux d'électrons injectés (porteurs majoritaires) de la couche tampon vers l'absorbeur sous polarisation directe [3,4]. Pour remédier à cela au niveau du déficit en  $V_{OC}$  et éviter la dégradation des performances de notre cellule kesterite, le choix de la couche buffer est primordial afin de réduire les pertes par recombinaison à l'interface de la jonction absorbeur/buffer. L'effet des décalages de bandes au niveau de ces interfaces ont été entrepris principalement pour les couches tampons ZnS et CdS [5]. Le minimum de la bande de conduction (CBM) du ZnS en tant que couche tampon dans les cellules solaires CZTS est situé au-dessus du CBM de la couche absorbante CZTS, puis il forme une barrière aux électrons photo générés et conduit à des pertes de porteurs élevées, alors que dans le cas de CdS son CBM est situé sous le CBM de la couche absorbante CZTS provoquant un important CBO négatif qui augmente la recombinaison d'interface. Dans cette perspective, et tout au long de notre étude, un bon compromis concernant la couche tampon  $Cd(1-x)Zn_xS$  avec des bandes interdites convenables sera choisie pour que son CBM puisse être choisi en contrôlant la stœchiométrie  $Zn/(Zn+Cd)$ . L'alignement des bandes d'énergie CBO à l'interface de la jonction CZTS/ $Cd(1-x)Zn_xS$  sera étudié pour la structure proposée SLG/Mo/CZTS/ $Cd(1-x)Zn_xS$ /ZnO:Al. Par la suite, nous entamerons un autre effet d'interface représentant la phase secondaire  $Cd(1-x)Zn_xS$  créée entre CZTS et CdS lors des dépôts. L'impact de ces deux effets, à savoir le décalage de la bande de conduction (CBO) ainsi que la création de la phase secondaire (PS) à l'interface de l'hétérojonction absorbeur/buffer nous permettra de simuler les paramètres de sortie des deux modèles de cellules proposées et ainsi contribuer à améliorer leurs performances.

### 3.2 Présentation de la structure proposée

Nous avons proposé dans cette première partie de travail, la structure SLG/Mo/CZTS/Cd(1-x)ZnxS/ZnO:Al, comme illustré sur la Figure 3.1 adoptée comme modèle de base [6]. Dans cette première cellule proposée, le verre SLG (Soda Lime Glass) sert de substrat, suivi du Molybdène (Mo) qui sert de contact arrière sur lequel se trouve une couche mince de kesterite CZTS dopée de type p qui sert de couche active absorbante. Une couche mince de Cd(1-x)ZnxS dopé n avec une bande interdite directe accordable entre 2,64 eV ( $x = 0$ ) et 3,42 eV ( $x = 1$ ) et l'affinité électronique qui varie entre 4,8 eV ( $x = 0$ ) et 3,9 eV ( $x = 1$ ) est déposé sur la couche CZTS, suivi d'une couche fenêtre ZnO de type n, qui agit comme un contact frontal sur lequel des contacts en aluminium sont développés. Le logiciel de simulation solaire SCAPS-1D pour les cellules solaires à couche mince est exploité pour injecter les paramètres du dispositif ainsi que les paramètres du matériau de chaque couche sur la base de la résolution de l'équation de Poisson et des équations de continuité électron-trou [7]. Les paramètres physiques sont sélectionnés à partir des valeurs de la littérature et sont répertoriés dans le tableau 3.1 [8-10]. Les différents coefficients d'absorption  $\alpha$  pour tous les matériaux utilisés dans cette étude sont inclus dans SCAPS-1D. Nous avons opté pour une température de fonctionnement fixée à 300°K. Le rayonnement solaire est incident au contact frontal avec un spectre global de masse d'air 1.5 (AM1.5G) et une puissance lumineuse solaire de ( $10^3 \text{ W/m}^2$ ) et en tenant compte d'une résistance série 3,25 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) et d'une résistance shunt 400 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) [8-10]. Dans le tableau 3.1, nous avons fixé les valeurs des épaisseurs de la couche buffer Cd(1-x)ZnxS, la couche fenêtre, les bandes interdites, les affinités électroniques des couches absorbantes et fenêtre, les densités d'atomes donneurs pour les couches buffer et fenêtre. Nous avons varié l'épaisseur ainsi que la densité d'atomes accepteurs  $N_A$  pour la couche absorbante CZTS. Le travail de sortie des électrons du contact métallique arrière BMWF est supposé variable [10]. Les effets des recombinaisons radiatives et des captures d'électrons/trous Auger ont été aussi pris en considération tout au long de ce travail. A noter également que l'influence des défauts aux différentes interfaces (CZTS/Cd(1-x)ZnxS) et (Cd(1-x)ZnxS/ZnO) n'est pas prise en compte. Dans cette étude, l'effet de la couche MoS<sub>2</sub> créée n'est pas prise en considération car son impact n'est pas significatif par rapport aux autres effets d'interfaces.



**Figure 3.1.** Structure de la cellule CZTS proposée [6].

**Tableau 3.1.** Valeurs physiques pour les différentes couches de la cellule CZTS proposée

Paramètres	CZTS	$\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$	ZnO:Al
Epaisseur [ $\mu\text{m}$ ]	Variable	0.05	0.2
Bande interdite $E_g$ [eV]	1.5	Variable	3.35
Affinité électronique $\chi$ [eV]	4.25	Variable	4.4
Permittivité diélectrique $\epsilon_r$ [eV]	10	10	9
$N_C$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$
$N_V$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
Vitesse thermique de l'électron [cm/s]	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Vitesse thermique du trou [cm/s]	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Mobilité de l'électron $\mu_n$ [ $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ]	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$1 \times 10^2$
Mobilité du trou $\mu_p$ [ $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ]	$2.5 \times 10^1$	$2.5 \times 10^1$	$2.5 \times 10^1$
Densité des donneurs $N_D$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{18}$
Densité des accepteurs $N_A$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Variable	0	0
Coefficient d'absorption $\alpha$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Scaps	Scaps	Scaps
Coefficient de recombinaison radiative	$5 \times 10^{-9}$	-	-
Coefficient de capture de l'électron Auger	$1 \times 10^{-29}$	-	-
Coefficient de capture de trou Auger	$1 \times 10^{-29}$	-	-
Type de défaut (A/D/N)	A: $8.5 \times 10^{15}$	D: $1 \times 10^{17}$	D: $1 \times 10^{18}$
Densité des défauts [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$7 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$

$N_C$  – Densité effective d'états de la bande de conduction,  $N_V$  – Densité effective d'états de la bande de valence

### 3.3 Résultats et discussions

#### 3.3.1 Calcul des bandes d'énergie

Avant optimisation, la première étape de notre travail consiste à simuler et valider par le logiciel SCAPS-1D la structure de base proposée SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al avec les résultats expérimentaux [8]. Le diagramme d'alignement des bandes d'énergie pour la condition hors équilibre des différentes couches est représenté sur la Figure 3.2 en fonction

des paramètres résumés dans le tableau 3.1. Nous observons les décalages des différentes bandes, à savoir la bande de conduction et la bande de valence ainsi que les différentes bandes interdites et les affinités électroniques à l'interface de jonction CZTS/CdS. L'énergie de la bande interdite de la couche buffer est de 2,4 eV et son affinité électronique est de 4,0 eV. Beaucoup de travaux de la littérature ont montré que le CBO et le VBO au niveau de l'interface de l'hétérojonction absorbeur/buffer sont tous les deux négatifs, ce qui provoque une augmentation de la recombinaison des porteurs et par conséquent une diminution de  $V_{OC}$ , en raison de l'énergie d'activation relativement inférieure de la bande interdite de l'absorbeur [1, 11]. Ce décalage de bande provoque une importante recombinaison des charges minoritaires, et par conséquent la valeur de  $V_{OC}$  sera réduite. La formation de l'hétérojonction provoque l'alignement du niveau de Fermi des bandes de toutes les couches en équilibre avec le niveau de vide. Sous éclairage, des porteurs libres en excès sont générés et le niveau de Fermi se subdivise en niveaux quasi-Fermi en raison de la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ . D'après nos résultats sur les calculs des diagrammes de bandes d'énergie, nous avons obtenu un CBO en forme de pointe à l'interface de l'hétérojonction CZTS/CdS. L'affinité électronique du CdS ( $\sim 4$  eV) est inférieure à celle du CZTS ( $\sim 4,25$  eV) qui générera un CBO positif en forme de pointe avec  $\Delta E_c = 0,25$ eV qui empêchera le mouvement des électrons de la couche CZTS vers la couche buffer et un décalage de bande de valence négative VBO,  $\Delta E_v = -0,65$  eV voir Figure 3.3.

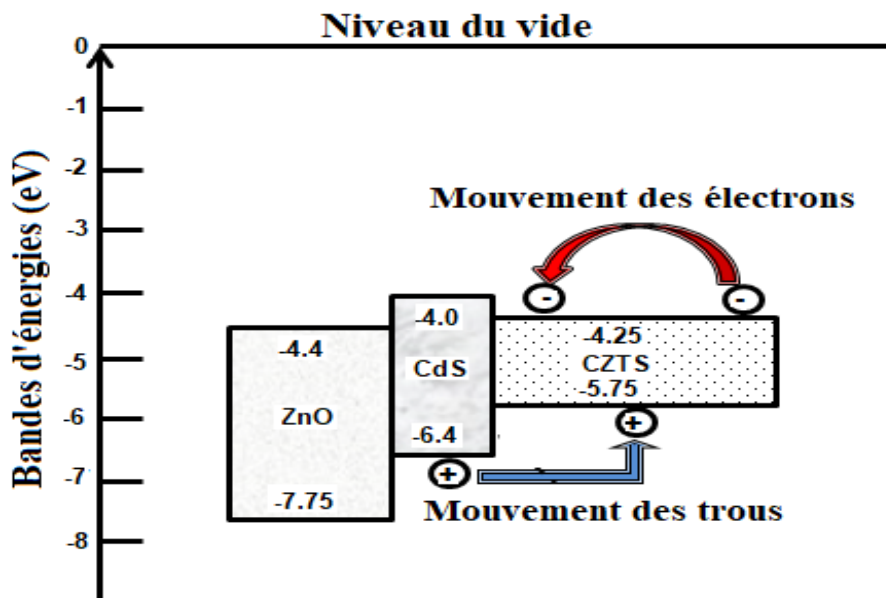


Figure 3.2 Représentation du diagramme des bandes d'énergie de la cellule CZTS proposée [6].

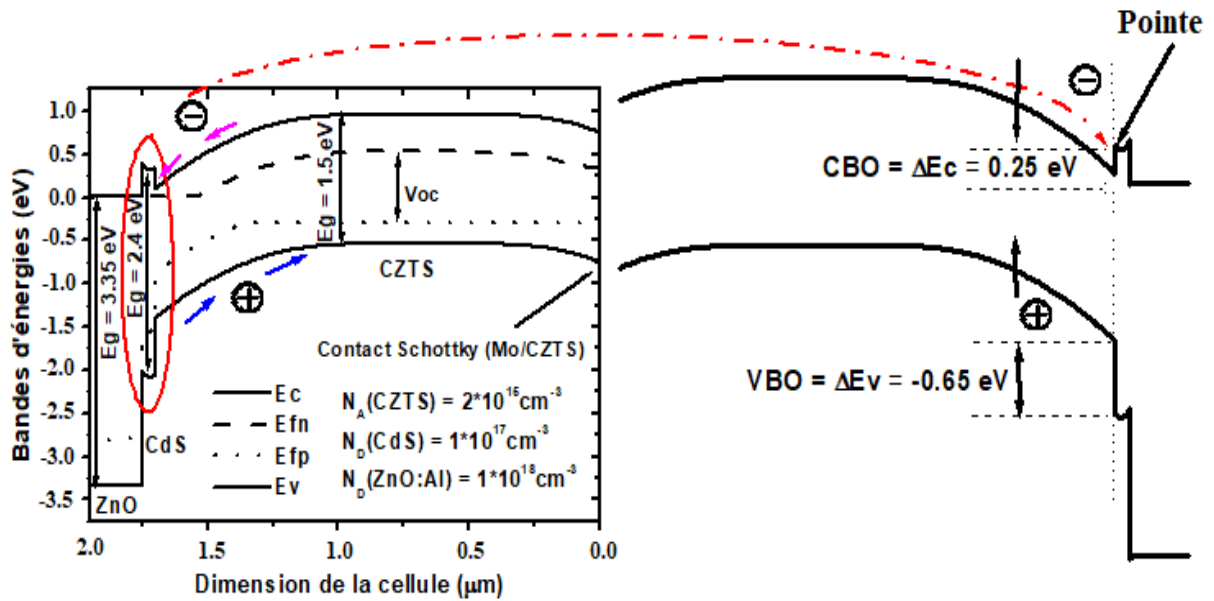


Figure 3.3 Bandes d'énergie simulées avant optimisation de la cellule CZTS proposée [6].

### 3.3.2 Simulation et validation de la caractéristique densité courant-tension (J-V)

Pour valider le modèle de la structure de base avant optimisation et sous éclaircissement, la courbe représentant la densité de courant en fonction de la tension (J-V) a été simulée et comparée à la courbe expérimentale [12] conformément aux paramètres exposés dans le tableau 3.1. Il y a un bon accord entre les courbes expérimentales et de simulation qui valide notre ensemble de paramètres comme base de référence pour la simulation dans notre travail Figure 3.4.

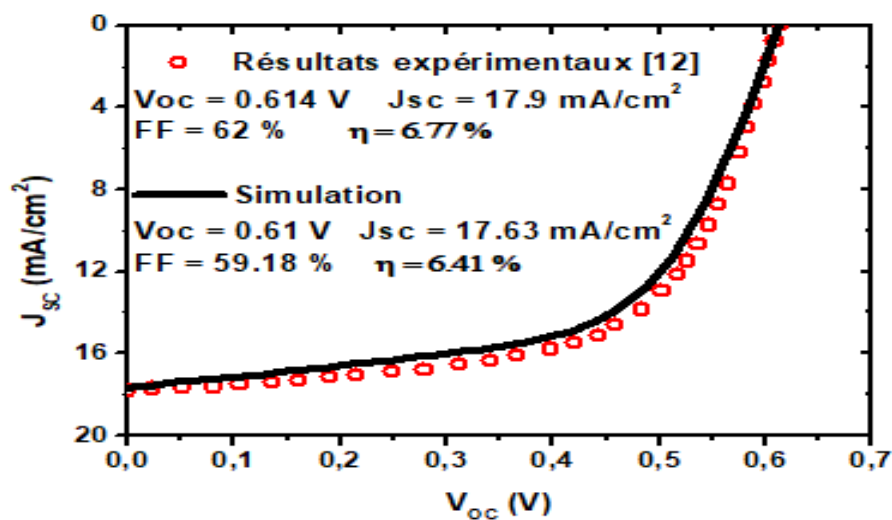


Figure 3.4 Comparaison entre la caractéristique J-V simulée et expérimentale [12] de la cellule CZTS proposée avant optimisation [6].

### 3.3.3 Effet du CBO à l'interface CZTS/Cd(1-x)ZnxS

Dans cette section, nous allons étudier l'impact de la stœchiométrie  $[Zn]/([Zn] + [Cd])$  de la couche mince Cd(1-x)ZnxS sur l'alignement des bandes d'énergie, donc sur les décalages des bandes de conduction (CBO) et les décalages de bandes de valence (VBO) conduisant à la création de pics ou de falaises à l'interface de la jonction absorbeur/buffer. Ces décalages de bandes empêchent les deux types de porteurs, les électrons et les trous de se déplacer et de traverser ces obstacles. On assiste donc à une forte recombinaison à l'interface de la jonction CZTS/Cd(1-x)ZnxS et à l'intérieur du dispositif, produisant une dégradation des performances de la structure. Dans cette perspective, des calculs par le simulateur SCAPS-1D ont été entrepris de manière à introduire une couche buffer prometteuse Cd(1-x)ZnxS dans la structure de base, en faisant varier sa stœchiométrie  $x$  entre la valeur 0 (CdS) et la valeur 1 (ZnS). Sa bande interdite varie donc respectivement entre 2,64 eV et 3,42 eV ainsi que l'affinité électronique entre 4,8 eV et 3,9 eV. La bande interdite et l'affinité électronique de Cd(1-x)ZnxS pour différentes compositions de Zn peuvent être calculées par extrapolation des courbes expérimentales [13, 14] données par les Equations (3.1) et (3.2), d'autre part, le CBO et le VBO se déduisent des équations (3.3) et (3.4) comme suit :

$$E_g(\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}) = 2.642 + 1.067x - 0.285x^2 \text{ (eV)} \quad (3.1)$$

$$\chi(\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}) = 4.8 - 0.9x \text{ (eV)} \quad (3.2)$$

$$\Delta E_C = \chi(\text{CZTS}) - \chi(\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}) \text{ (eV)} \quad (3.3)$$

$$\Delta E_V = [E_g(\text{CZTS}) + \chi(\text{CZTS})] - [E_g(\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}) + \chi(\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S})] \text{ (eV)} \quad (3.4)$$

Tous les calculs simulés représentant l'alignement des bandes d'énergie des bandes de conduction et de valence en fonction des dimensions de la cellule proposée sont représentés sur la Figure 3.5. Il a été observé que le CBO au niveau de la jonction CZTS/Cd(1-x)ZnxS joue un rôle important dans le contrôle de la transmission des porteurs à travers le contact métallique. La quantité de ce décalage est déterminée par la différence d'affinité électronique de la couche absorbeur/buffer. L'augmentation des décalages de bandes positifs et négatifs formerait respectivement des structures sous forme de pointe et de type falaise. Avec une affinité électronique croissante de la couche buffer Cd(1-x)ZnxS, les décalages des bandes de conduction au niveau de l'interface CZTS/Cd(1-x)ZnxS passerait d'une forme de pic à une

autre forme de type falaise voir tableau 3.2. Afin de déterminer ces décalage, l'impact du CBO sur les performances  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF et  $\eta$  a été simulé.

Le processus de recombinaison à l'interface de la couche CZTS/Cd(1-x)ZnxS a déjà été traité par la littérature [15]. En fait, le diagramme des bandes d'énergie de la structure photovoltaïque proposée CZTS/Cd(1-x)ZnxS/ZnO:Al sur la Figure 3.5 illustre le transfert facile des électrons de la couche absorbante CZTS vers le contact frontal via l'interface Cd(1-x)ZnxS/ZnO:Al. Les paramètres de sortie, à savoir le rendement de conversion  $\eta$ , le facteur de forme FF, la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  ainsi que la densité du courant de court-circuit  $J_{SC}$  les plus élevés obtenus sont respectivement de 6,9 %, 65,6 %, 0,757 V et 13,9 mA/cm<sup>2</sup> pour une valeur optimale du CBO = -0,2eV correspondant à un buffer optimal Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S pour une stœchiométrie  $x = 0.4$ . Néanmoins, en dehors de cette valeur du CBO, nous pouvons observer une diminution de FF et  $\eta$  voir Figure 3.6.

Le phénomène de recombinaison représente le principal facteur de diminution de l'efficacité quantique EQ qui est cohérent avec la diminution du facteur de forme et du courant de court-circuit. On peut également conclure que les valeurs négatives du VBO ne sont pas un obstacle au déplacement des porteurs de la surface à l'interface absorbeur/buffer vers la couche absorbante, et ne modifient pas de manière significative les performances de la cellule solaire. En conséquence, le CBO sera un facteur déterminant dans l'amélioration du flux optique produit et l'augmentation du rendement.

**Tableau 3.2** Variations de l'énergie de la bande interdite  $E_g$ , de l'affinité électronique  $\chi$ , CBO et VBO à l'interface de la jonction CZTS/Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S en fonction de x [6].

Valeur de x dans Cd <sub>(1-x)</sub> Zn <sub>x</sub> S	$E_g$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\Delta E_C$ (eV)	$\Delta E_V$ (eV)
0 (CdS)	2.64	4.8	-0.55	-0.59
0.2 (Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> S)	2.84	4.62	-0.37	-1.05
<b>0.4 (Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S)</b>	<b>3</b>	<b>4.44</b>	<b>-0.2</b>	<b>-1.31</b>
0.6 (Cd <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> S)	3.13	4.26	-0.01	-1.62
0.8(Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S)	3.35	4.08	0.17	-2.02
1.0 (ZnS)	3.42	3.9	0.35	-2.27



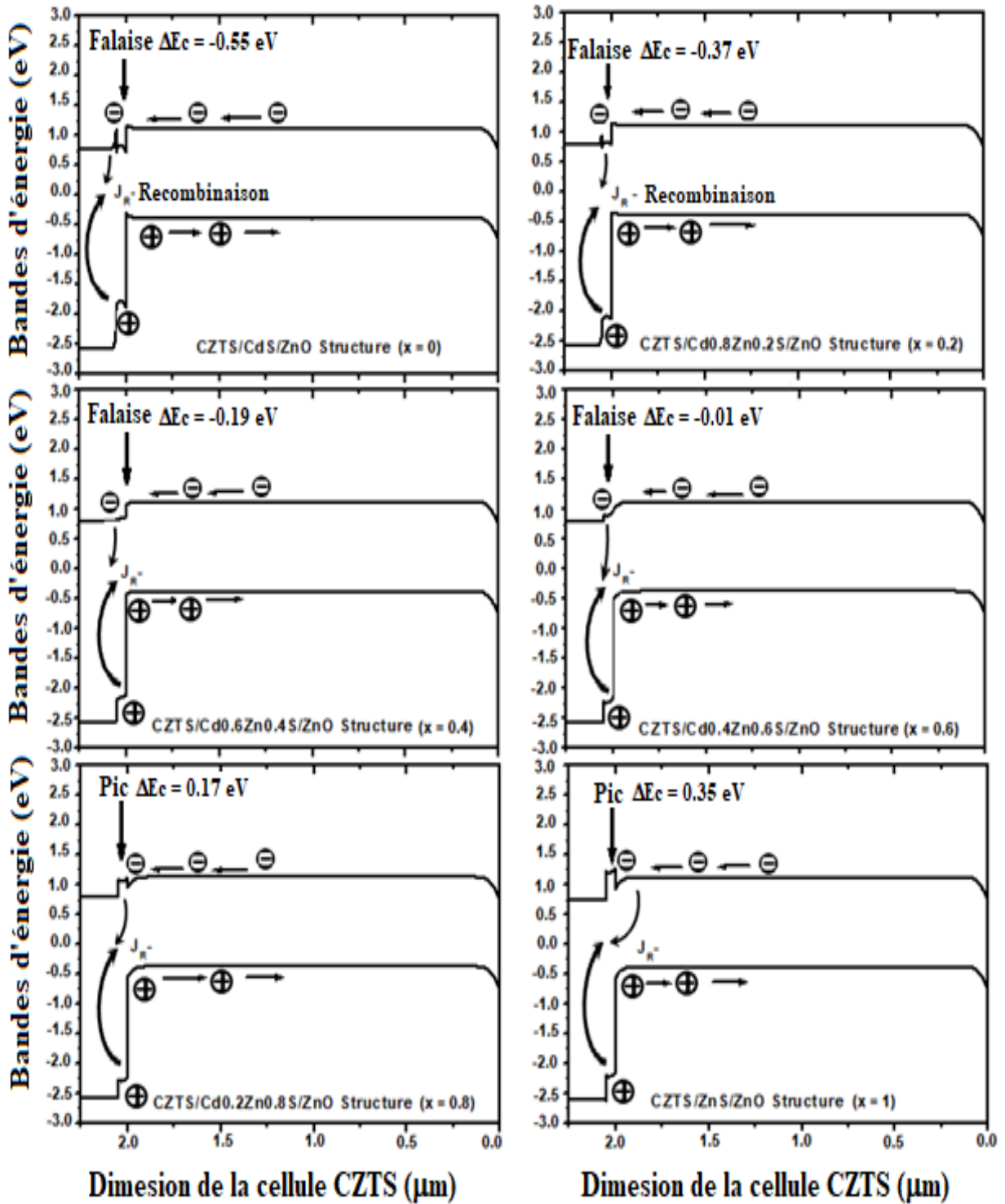
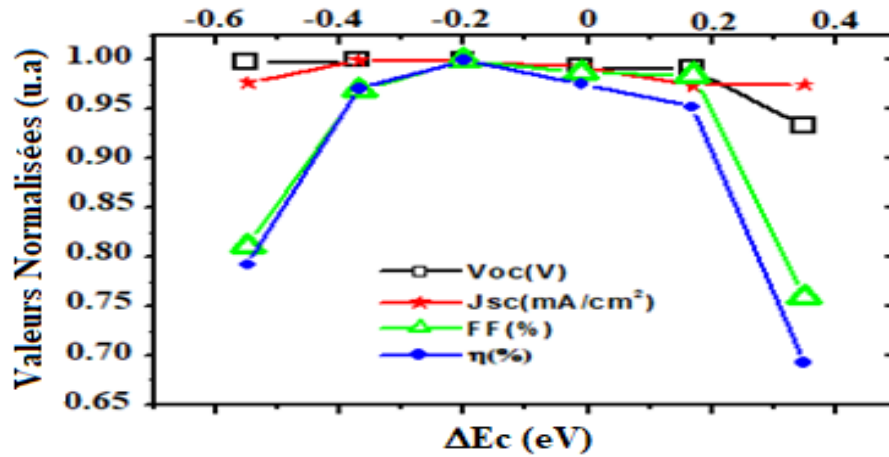
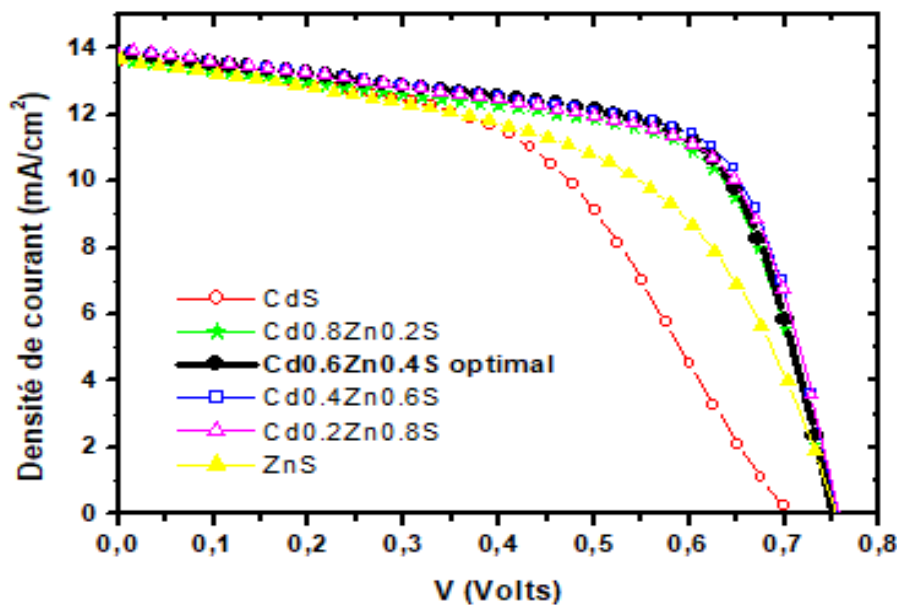


Figure 3.5 Evolution du diagramme des bandes d'énergie de la cellule CZTS proposée [6].



**Figure 3.6** Variation de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF and  $\eta$  en fonction de  $\Delta E_c$  à l'interface de la jonction CZTS/ $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  de la cellule proposée [6].

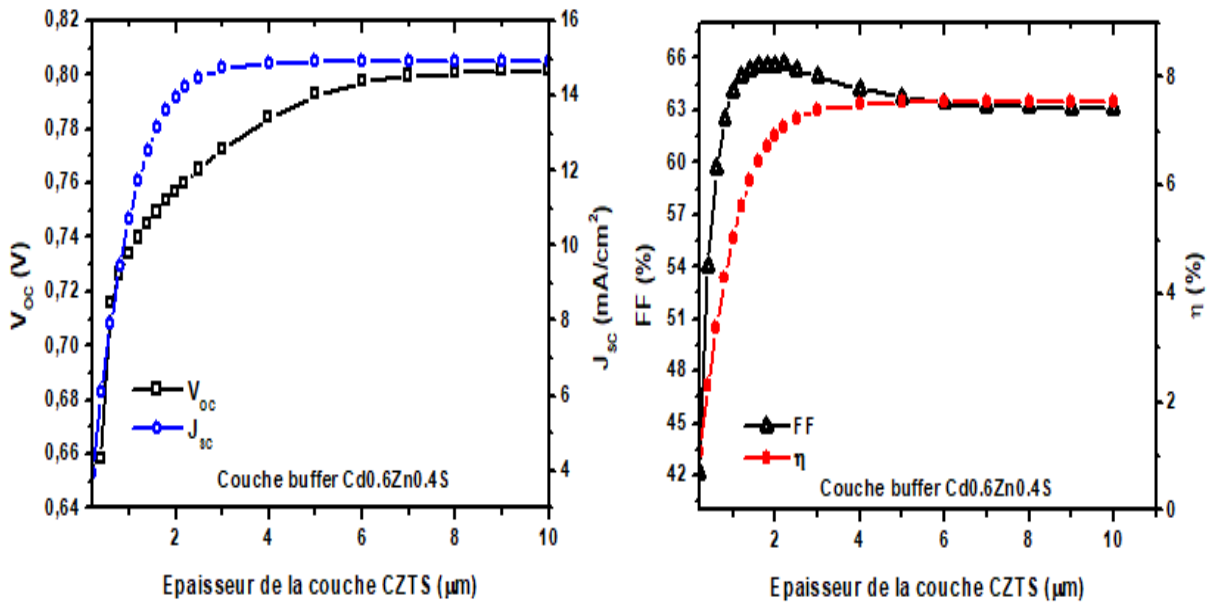
Les résultats de simulation de la structure proposée utilisant des couches tampons alternatives  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  au lieu de la couche tampon standard CdS montrent que ces matériaux semi-conducteurs en couches minces sont adaptés pour participer à l'amélioration des performances du dispositif en adoptant comme couche optimale, la couche tampon  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ . La caractéristique de toute la structure kesterite paramétrée par la variation de la couche buffer  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  est illustrée sur la Figure 3.7. Pour toutes ces raisons, cette couche représentera la couche la plus appropriée utilisée afin d'optimiser les paramètres de la structure.



**Figure 3.7** Caractéristique J-V de la structure proposée avant optimisation en fonction de la variation de la stœchiométrie  $x$  de la couche buffer  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  [6].

### 3.3.4 Effet de l'épaisseur de la couche CZTS

Après avoir optimisé la couche tampon Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S, nous mettons particulièrement l'accent sur d'autres facteurs influençant les performances de la structure proposée, en particulier l'épaisseur de la couche absorbante [16, 17]. Pour analyser son impact, des calculs ont été effectués pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CZTS allant de 10 nm à 10 μm, en supposant tous les autres paramètres constants comme décrit dans le Tableau 3.1. Comme le montre la Figure 3.8, les courbes obtenues après simulation montrent qu'en augmentant l'épaisseur de l'absorbant de 0.2 μm à 10 μm,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et augmentent en conséquence. On peut également remarquer que  $V_{oc}$  a augmenté d'environ 20%, tandis que  $J_{sc}$  a diminué de 18%. FF et le rendement de conversion ont ainsi augmenté respectivement de 10 % et 11 % par rapport à la structure de base avant optimisation. Une bonne amélioration a été notée pour une épaisseur optimale de la couche absorbante de 2,5 μm.

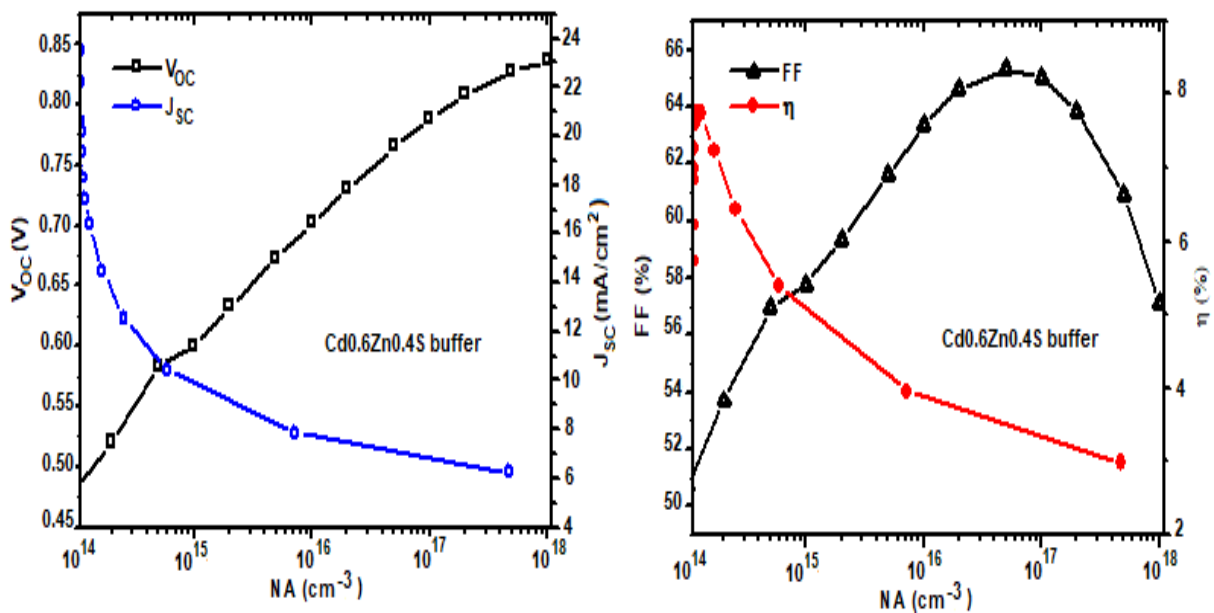


**Figure 3.8** Variation de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS [6].

### 3.3.5 Effet de la concentration en porteurs accepteurs $N_A$ de la couche CZTS

De même, la concentration en porteurs accepteurs  $N_A$  de la couche active CZTS joue un rôle majeur dans l'amélioration des performances de la structure. Dans cette perspective, l'un des objectifs de notre travail est d'étudier son effet sur le rendement global de la cellule solaire proposée [16, 17]. Après avoir fixé la valeur optimale de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS à 2,5 μm, nous calculons les paramètres de sortie optimaux ( $V_{oc} = 0,825$  V,  $J_{sc} = 23,5$  mA/cm<sup>2</sup>, FF = 65,3 %,  $\eta = 7,7$  %) voir Figure 3.9. Lorsque la concentration des porteurs

augmente de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , le semi-conducteur devient dégénéré ; c'est l'une des préoccupations majeures pour limiter la valeur la plus élevée de  $N_A$ . Cela générera une réduction de la région de charge d'espace du côté de l'absorbeur qui à son tour entraînera une forte diminution des photoporteurs générés dans cette région [10], et donc une diminution de la densité de courant  $J_{sc}$  et de l'efficacité de conversion d'énergie. Par contre,  $V_{oc}$  augmente d'environ 0,35 V, tandis que FF augmente jusqu'à 65 % pour  $N_A = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , ensuite décroît jusqu'à une valeur de 57 % pour  $N_A = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Une bonne amélioration a également été notée pour une concentration optimale en porteurs accepteurs  $N_A : 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

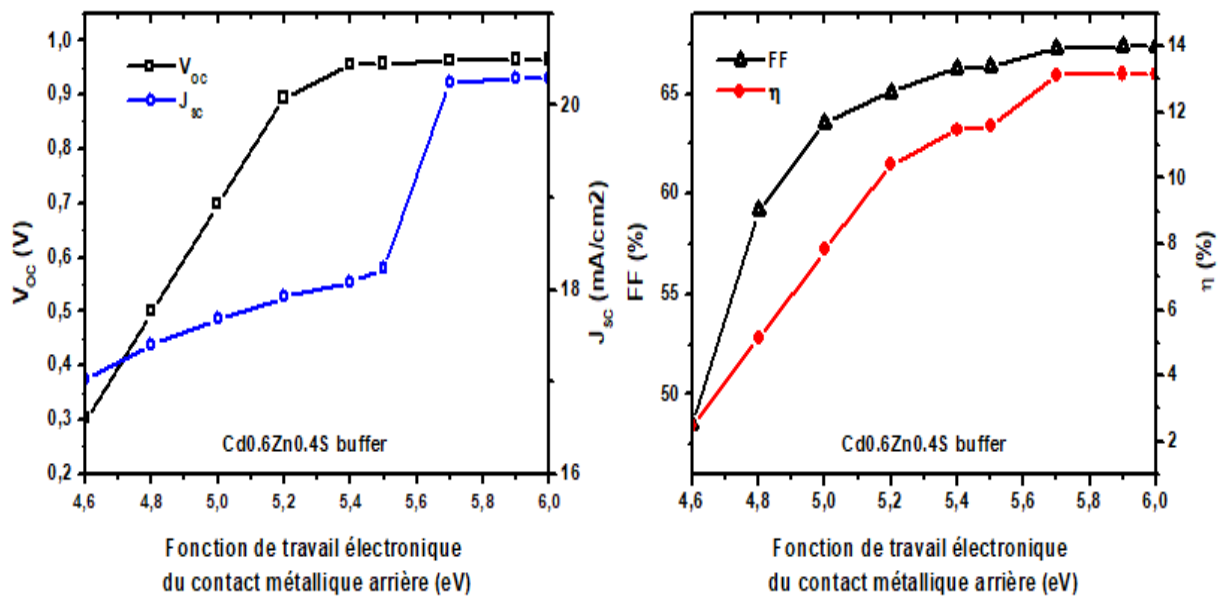


**Figure 3.9** Variation de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et  $\eta$  en fonction de la concentration des porteurs accepteurs  $N_A$  de la couche absorbante CZTS [6].

### 3.3.6 Effet de la fonction de travail du contact métallique arrière de la couche CZTS

L'influence de la fonction de travail du contact métallique arrière (BMWF) est prise en compte dans ce travail. Après avoir fixé la valeur optimale de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS à  $2,5 \mu\text{m}$  et la valeur optimale de la concentration en porteurs accepteurs  $N_A = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , nous faisons varier les valeurs du travail de sortie des électrons  $\phi$  du métal du contact arrière (BMWF) dans la plage 4,6 eV - 6 eV pour calculer leurs influence sur les paramètres de sortie. Une amélioration des performances de la cellule proposée a été obtenue, voir Figure 3.10 ( $V_{oc} = 0,961 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 20,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , FF = 67,3 %,  $\eta = 13,1 \%$ ). Une augmentation remarquablement nette est observée pour BMWF dans la plage de 5,2 à 6 eV, où  $J_{sc}$  a atteint environ  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  [18], en raison de l'amélioration de l'interface CZTS/Mo par un bon contact ohmique. L'efficacité de conversion reste presque constante pour une

variation du BMWF entre 5,7 et 6 eV. D'après le graphique, la valeur optimale se situe à 5,7 eV.



**Figure 3.10** Variation de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF et  $\eta$  en fonction de la fonction de travail du contact métallique arrière de la couche absorbante CZTS [6].

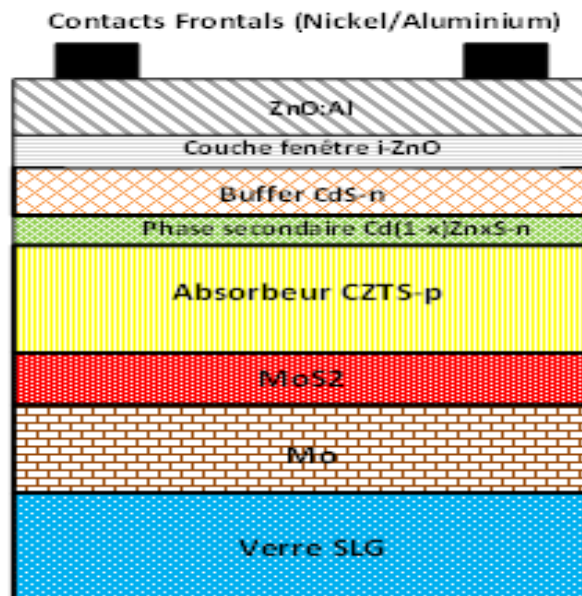
### 3.4 Effet de la phase secondaire Cd(1-x)ZnxS

Le remplacement de CdS par le ternaire Cd(1-x)ZnxS est une alternative appropriée parce que la valeur de la bande interdite d'énergie de ce matériau peut être augmentée par dopage au Zn (ZnS,  $E_g = 3,6$  eV) [19-21]. Kumar et al. [22] ont synthétisé des poudres de Cd(1-x)ZnxS par réaction à l'état solide puis des couches minces Cd1-xZnxS déposées. De plus, le dopage Zn sur CdS forment un matériau hautement résistif, ce qui contribue à augmenter la résistance du film [23]. L'ajout de Zn avec Cd-S améliore la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) et le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) dans les dispositifs à hétérojonction du fait de la diminution de pertes d'absorption dans la couche fenêtre [24]. Le dopage Zn sur CdS est également potentiellement utile en tant que matériau fenêtre pour la fabrication des jonctions p-n sans décalage de réseau. De nombreuses citations de littératures [25-30] se sont penchées sur une étude approfondie des aspects structurels et optiques des échantillons Cd(1-x)ZnxS même si les propriétés des nanoparticules de CdS dopées au Zn sont encore rares. Parmi les différentes méthodes physiques et chimiques disponible pour préparer le CdS dopé au métal de transition (TM) au nanoparticules [31-34], la co-précipitation est choisie pour la synthèse du Cd(1-

$x$ )Zn $x$ S car c'est l'une des méthodes pour préparer les nanoparticules à grande échelle et à faible coût [35-41].

### 3.5 Description de la structure proposée

Dans la présente étude et comme deuxième partie de notre travail de recherche, nous supposons qu'une nouvelle couche ultra-mince Cd(1-x)Zn $x$ S est intercalée dans la structure proposée entre la couche tampon CdS et la couche absorbante CZTS représentée par une phase secondaire (PS) qui se forme au-dessus du CZTS [42]. Notre objectif est d'étudier son impact sur les paramètres de sortie de notre structure illustrée par les différents résultats obtenus par simulation avec le simulateur SCAPS-1D afin de tester et prédire les changements des performances de notre cellule [43]. Nous allons donc examiner en particulier l'influence de l'épaisseur de cette couche buffer en fonction de la variation de la proportion de Zn/(Zn+Cd) représentée par la fraction  $x$ . La structure standard à base de CZTS proposé consiste en un empilement de multicouches minces déposées sur du verre sodocalcique SLG ; (Mo/MoS<sub>2</sub>/CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al). Une électrode métallique arrière à base de Molybdène (Mo), MoS<sub>2</sub> formé entre l'absorbeur et le contact arrière; une couche absorbante de type p-CZTS, une couche tampon de type n, typiquement CdS pour créer la jonction de la cellule solaire, une couche dopée ZnO (TCO) et un contact frontal transparent ZnO:Al. Des grilles de contact métalliques Ni/Al complètent la cellule (Figure 3.11).



**Figure 3.11** Représentation de la cellule CZTS proposée en fonction de la phase secondaire Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S

Nous allons donc définir avec l’outil de calcul SCAPS-1D un grand nombre de paramètres des dispositifs de cellules solaires à couches minces empilés tableau 3.3, et résoudre en chaque point les équations fondamentales des cellules solaires : l’équation de Poisson et les équations de continuité pour les électrons et les trous. Ces paramètres comprennent entre autre l’épaisseur, le dopage, les défauts, les densités des états d’interface, les sections efficaces, les coefficients d’absorption optique, l’énergie de la bande interdite et l’affinité électronique. Pour cette structure proposée, nous avons fixé les valeurs de la plupart des paramètres des différentes couches, et varié l’épaisseur et la concentration  $N_A$  de la couche active CZTS, l’épaisseur, l’énergie de la bande interdite ainsi que l’affinité électronique de la phase secondaire Cd(1-x)ZnxS en fonction de la stoechiométrie x. Le modèle de Shockley-Read-Hall (SRH) est utilisé pour décrire la recombinaison de courants dans les niveaux profonds du substrat. Tous les défauts des couches du substrat sont positionnés au milieu de la bande interdite [44]. Pour la simulation sous éclaircissement, le spectre standard AM1.5 sera utilisé et la température de fonctionnement de la cellule est fixée à 300°K. Les résistances série  $R_S$  et shunt  $R_{Sh}$  seront prises en compte dans cette étude avec des valeurs fixées respectivement à  $0,96 \Omega.cm^2$  et  $1490 \Omega.cm^2$  [45, 46].

**Tableau 3.3** Valeurs des paramètres d'entrée pour simulation de la cellule CZTS proposée

Paramètres des couches	MoS2	CZTS	Cd(1-x)ZnxS	CdS	ZnS	i-ZnO
Epaisseur [ $\mu m$ ]	0.1	Variable	Variable	Variable	Variable	0.2
Energie de gap $E_g$ [eV]	1.6	1.5	Variable	Variable	Variable	3.3
Affinité électronique $\chi$ [eV]	4.2	4.25	Variable	Variable	Variable	4.4
Peritivité diélectrique relative $\epsilon_r$ [eV]	13.6	10	10	10	10	9
Densité effective des états de la bande de conduction $N_C$ [ $cm^{-3}$ ]	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$
Densité effective des états de la bande de valence $N_V$ [ $cm^{-3}$ ]	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
Vitesse thermique de l'électron [ $cm/s$ ]	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Vitesse thermique du trou [ $cm/s$ ]	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Mobilité de l'électron $\mu_n$ [ $cm^2/V.s$ ]	$1 \times 10^2$	60	$1 \times 10^2$	100	100	$1 \times 10^2$
Mobilité du trou $\mu_p$ [ $cm^2/V.s$ ]	$2.5 \times 10^1$	20	$2.5 \times 10^1$	25	25	$2.5 \times 10^1$
Densité des donneurs $N_D$ [ $cm^{-3}$ ]	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^{17}$	Var	Var	$1 \times 10^{18}$
Densité des accepteurs $N_A$ [ $cm^{-3}$ ]	$1 \times 10^{16}$	Variable	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^1$	0
Coefficient d'absorption $\alpha$ [ $cm^{-1}$ ]	Scaps	Scaps	Scaps	Scaps	Scaps	Scaps

### 3.6 Résultats et discussions

#### 3.6.1 Simulation et validation de la caractéristique (J-V) en présence et en l'absence de la phase secondaire Cd(1-x)ZnxS

Habituellement, les phases secondaires ZnS sont séparés en haut et en bas de la couche absorbante CZTS, ce qui prouve que les phases secondaires sont plutôt de type Cd(1-x)ZnxS que de type ZnS pur [46]. L'effet prédominant du cadmium Cd est d'améliorer la microstructure de la kesterite, de faciliter la formation de gros grains et de modifier la nature des phases secondaires. Pour les cellules solaires CZTS, les phases ZnS hautement résistives sont généralement accumulées en haut ou en bas de la couche CZTS, contribuant à une résistance série  $R_s$  élevé du dispositif CZTS [47]. Avec du Cd en alliage avec l'absorbeur, le ZnS à haute résistance est également allié au Cd, formant une phase Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S [48] plus conductrice, ce qui contribue en conséquence à la réduction de  $R_s$ . Pour l'obtention de la caractéristique (J-V), nous utilisons les paramètres d'entrées regroupés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.4** Paramètres J-V mesurés et calculés de la structure CZTS proposée (a) Absence de PS avec validation du modèle avec l'expérimental [46] (b) Présence de PS (Cd(1-x)ZnxS)

Absence de PS	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub>	FF (%)	η (%)
MoS2/CZTS/CdS/i-ZnO	0.689	20.76	62.11	8.90
MoS2/CZTS/ZnS/i-ZnO	0.685	20.47	62.54	8.79
Données expérimentales [46]	0.683	20.70	62.50	8.80

(a)

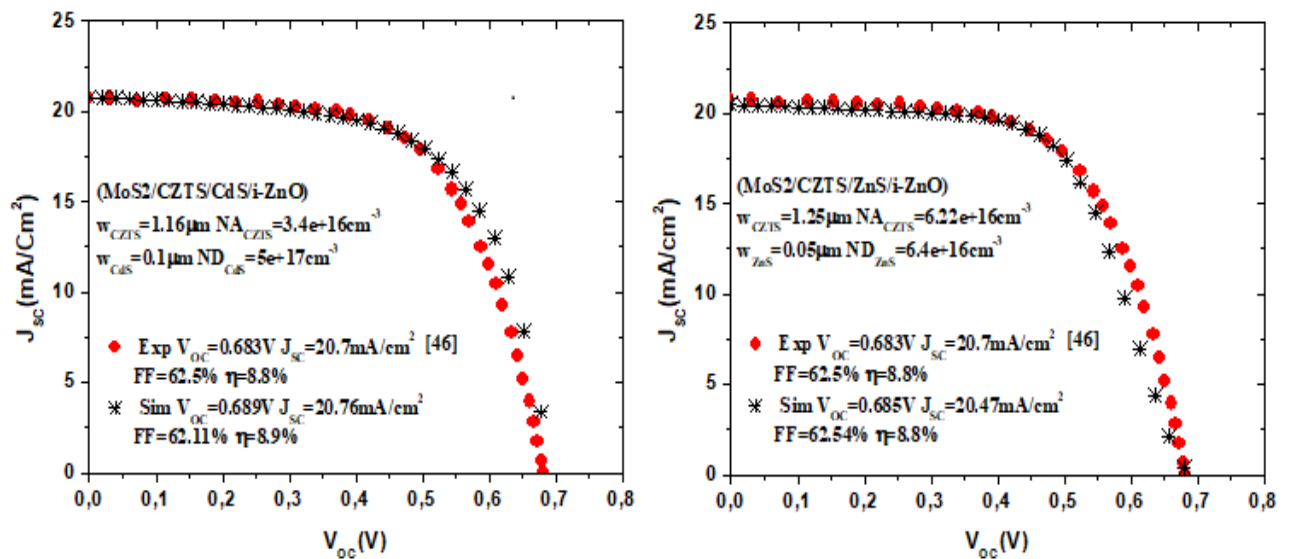
Présence de PS	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
MoS2/CZTS/CdS/i-ZnO (x = 0)	0.689	20.76	62.11	8.90
MoS2/CZTS/Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> S/CdS/i-ZnO	0.683	20.67	69.56	9.84
MoS2/CZTS/Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S/CdS/i-ZnO	0.683	20.72	69.67	9.87
MoS2/CZTS/Cd <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> S/CdS/i-ZnO	0.738	20.67	57.91	8.85
MoS2/CZTS/Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S/CdS/i-ZnO	1.437	20.34	17.64	5.16
MoS2/CZTS/ZnS/CdS/i-ZnO (x=1)	1.182	29.31	9.74	3.38
Données expérimentales [46]	0.683	20.70	62.50	8.80

(b)

La caractéristique (J-V) obtenue à partir de la simulation sous environnement SCAPS-1D, est représentée sur la Figure 3.12 à laquelle nous avons superposé les données expérimentales [46]. Pour une meilleure appréciation de ces résultats, nous les regroupons dans le tableau 3.4



en présence et en absence de la phase secondaire. Dans cette perspective, nous fixons respectivement les épaisseurs de la couche absorbante CZTS et la couche tampon CdS à 1.16  $\mu\text{m}$  et 0.1  $\mu\text{m}$ , tandis que les densités en atomes accepteurs NA de la couche CZTS et en atomes donneurs ND de la couche CdS sont respectivement de  $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . La fonction de travail électronique du contact métallique arrière (BMWF) est fixée à une valeur de 5 eV. L'impact des paramètres du modèle choisi (MoS2/CZTS/Cd(1-x)ZnxS/i-ZnO) en présence de la PS sur les performances de notre dispositif est mis en évidence, telle que tous les paramètres restent inchangés à l'exception des épaisseurs de la couche tampon CdS et de la couche Cd(1-x)ZnxS en fonction de x représentant la PS sont fixées respectivement à 0.09  $\mu\text{m}$  et 0.01  $\mu\text{m}$ . Un constat noté pour la meilleure structure (MoS2/CZTS/Cd0.6Zn0.4S/CdS/i-ZnO) avec PS : Cd0.6Zn0.4S avant optimisation des différents paramètres montre une augmentation du rendement  $\eta$ : 9.82 % et un meilleur facteur de forme FF :10.85 % par rapport à la structure standard (MoS2/CZTS/CdS/i-ZnO) en l'absence de la phase secondaire.

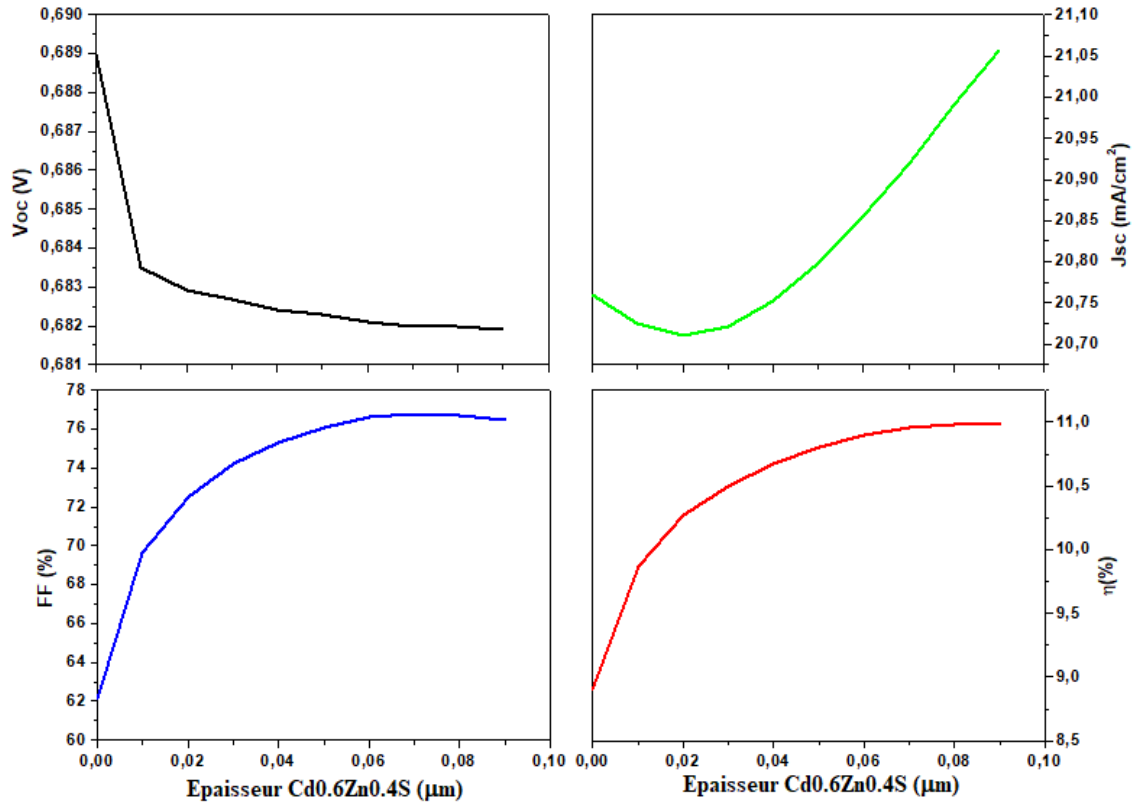


**Figure 3.12** Comparaison entre les courbes (J-V) expérimentales [46] et simulées des deux structures (MoS2/CZTS/CdS/i-ZnO) et (MoS2/CZTS/ZnS/i-ZnO) en l'absence de la phase secondaire.

### 3.6.2 Effet de l'épaisseur de la Phase secondaire Cd0.6Zn0.4S

Un paramètre important ayant un grand impact sur la performance des cellules photovoltaïques, est l'épaisseur des couches constituant le dispositif. Nous allons étudier les effets de l'épaisseur de la couche Cd(1-x)ZnxS représentant la PS sur les paramètres

électriques de notre structure proposée MoS<sub>2</sub>/CZTS/Cd(1-x)Zn<sub>x</sub>S/CdS/i-ZnO en termes de rendement ( $\eta$ ), de tension à vide ( $V_{oc}$ ), de densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) et de facteur de forme (FF) [49-51]. Ceci est montré dans la Figure 3.13.

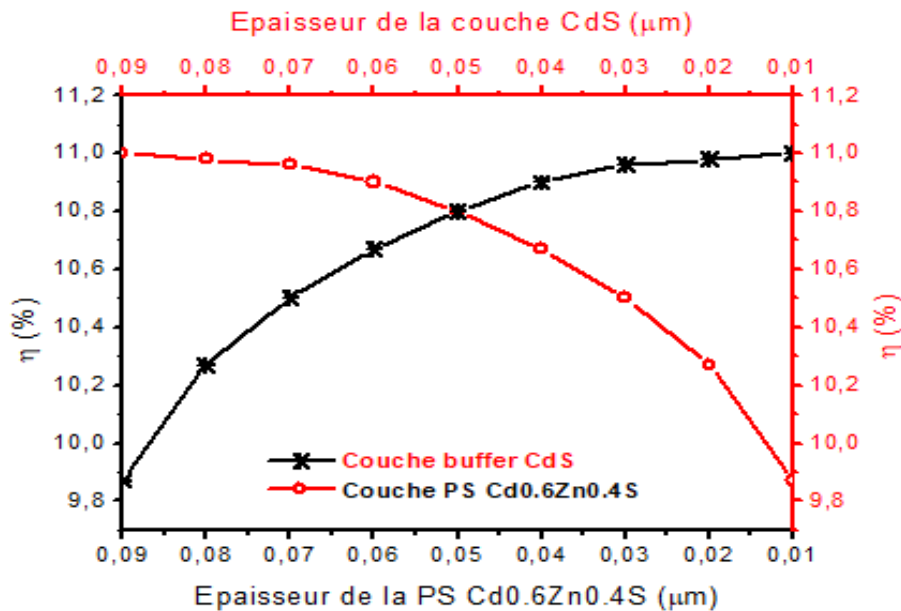


**Figure 3.13** Variation de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et  $\eta$  en fonction de l'épaisseur de la phase secondaire Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S

Les propriétés des autres couches sont maintenues constantes en faisant varier à la fois le rapport entre l'épaisseur de Cd(1-x)Zn<sub>x</sub>S et la couche tampon CdS, telle que l'épaisseur totale de la couche tampon et de la PS Cd(1-x)Zn<sub>x</sub>S est maintenue constante à une valeur de 0.1  $\mu\text{m}$ . Dans cette phase de travail, nous allons considérer comme PS la couche Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S, et nous allons augmenter le rapport des épaisseurs WCd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/WCdS, Nous constatons que  $J_{sc}$  varie de 20.76 mA/cm<sup>2</sup> à 21.057 mA/cm<sup>2</sup> (1.41 %), ce qui est considéré comme négligeable, correspondant à un faible gain dans l'absorption des photons dans la région de charge d'espace se produisant dans la PS (Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S) en raison de la bande interdite élevée de ce matériau ( $E_g = 3.0$  eV).  $V_{oc}$  reste presque constante, tandis que le facteur de forme FF et le rendement de conversion en puissance  $\eta$  augmentent respectivement de 18.78 % et de 19.01 % suivant ce même ratio des épaisseurs. Les meilleures performances sont obtenues pour des épaisseurs optimales de la couche buffer et de la phase secondaire respectivement de

0.01  $\mu\text{m}$  et de 0.09  $\mu\text{m}$ . On obtient alors un  $J_{\text{SC}} = 21.057 \text{ mA/cm}^2$  et un rendement de conversion en puissance de 10.99 %.

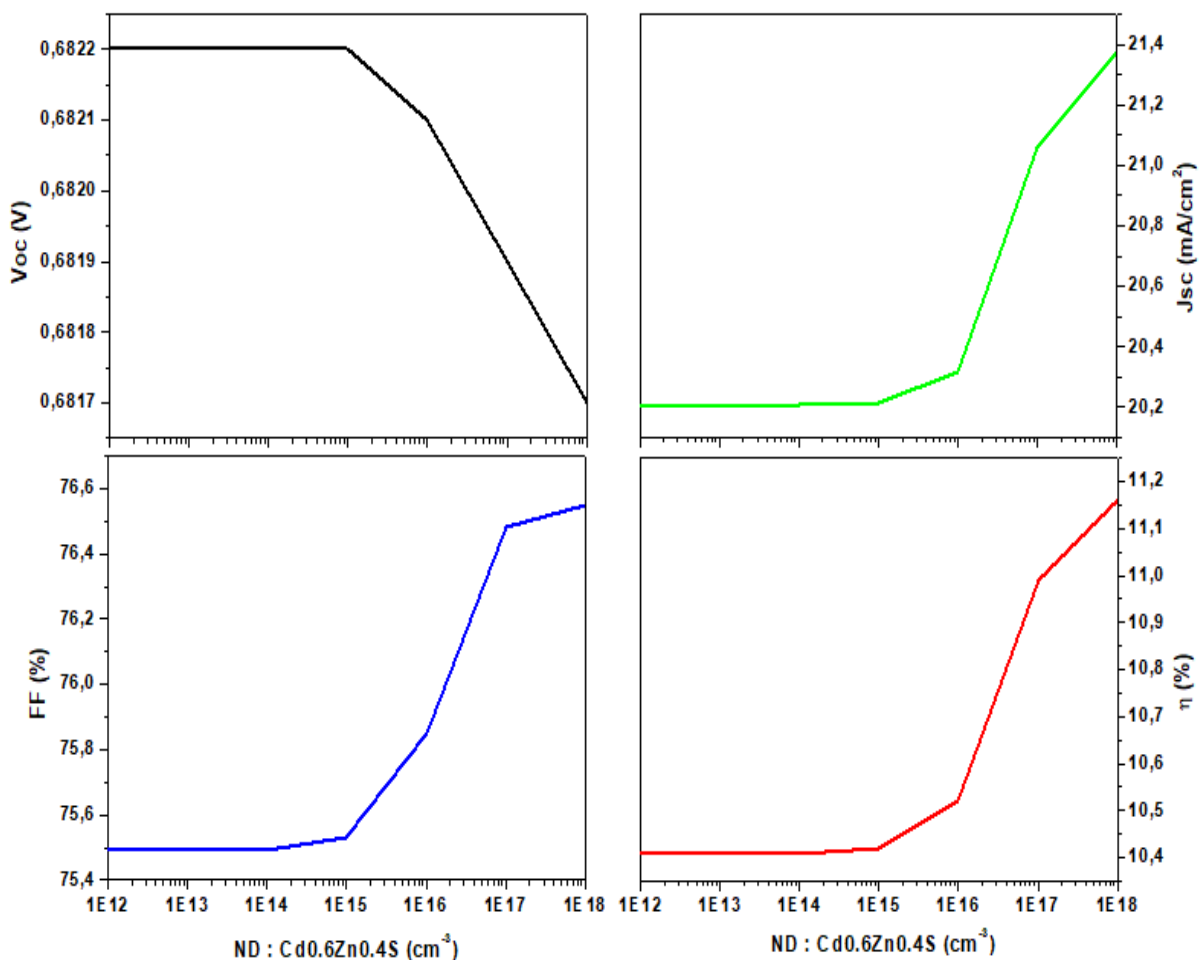
Le rôle principal de la couche buffer n-CdS est de former une jonction p-n avec la couche absorbante p-CZTS. La bande interdite optique du CdS est d'environ 2,4 eV, ce qui permet une quantité maximale de lumière dans la région de jonction. De plus, la bande de conduction décalée entre les couches absorbante et tampon joue un rôle majeur dans le transport des porteurs minoritaires dans la région de la jonction. Idéalement, l'épaisseur de la couche tampon doit être aussi petite que possible pour réduire la résistance série du dispositif PV. Mais une couche tampon très fine entraîne une mauvaise collecte des porteurs photogénérés en raison de la réduction de la largeur de la région de charge d'espace de la jonction. De plus, une couche tampon mince peut également entraîner un courant de fuite plus élevé [52-54]. En revanche, une couche tampon plus épaisse absorbera plus de photons qui ne peuvent plus atteindre la couche absorbante CZTS. Cela diminuera le rendement quantique de la structure. Dans la présente étude, le dispositif est simulé en faisant varier les épaisseurs des couche tampon CdS et PS Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S respectivement de 90-10 nm et de 10-90 nm. Le rendement de la cellule s'améliore avec diminution de l'épaisseur CdS et augmentation de l'épaisseur de la PS. Pour la présente étude, une solution optimale est représentée sur la Figure. 3.14, pour une épaisseur de la couche tampon CdS ~ 50 nm et celle de la PS ~ 50 nm, correspondant à un rendement de 10,80 %.



**Figure 3.14** Variation des Rendements  $\eta$  en fonction des épaisseurs des couches CdS et Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S.

### 3.6.3 Effet du dopage $N_D$ de la Phase secondaire Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S

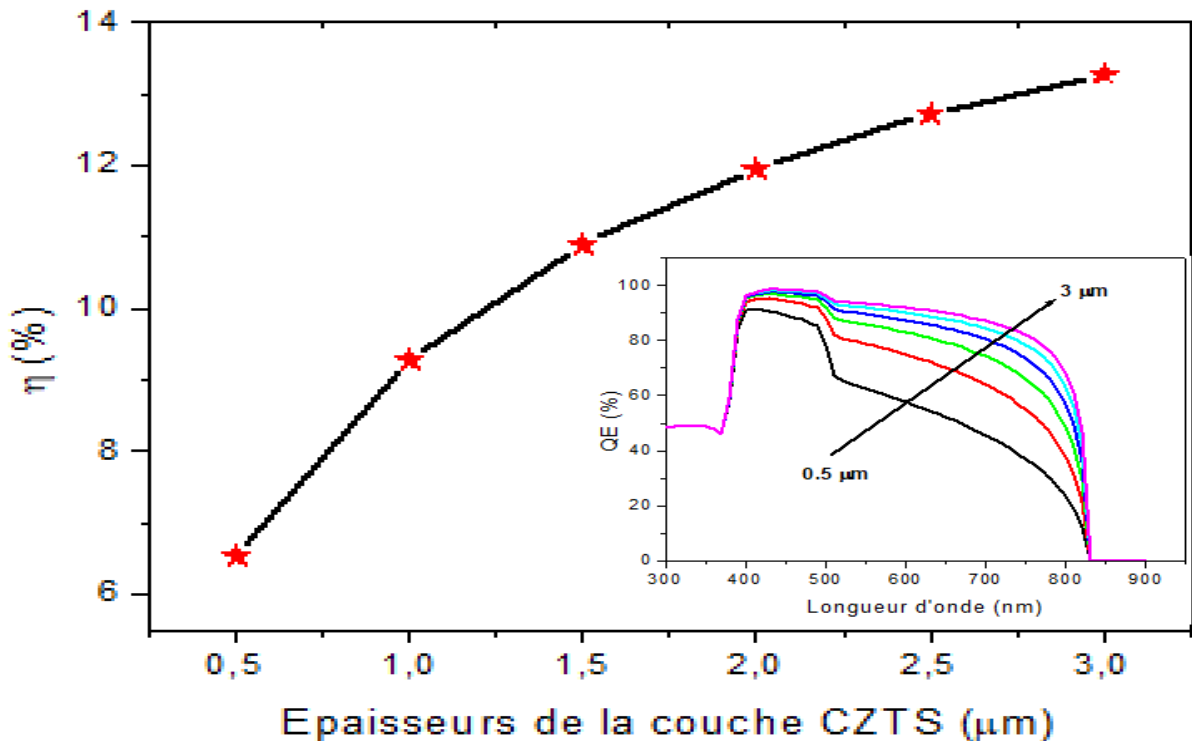
Sur la Figure 3.15, nous avons représenté les variations des performances de la cellule proposée avec la concentration  $N_D$  de la Phase secondaire Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S entre  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Nous observons que la courbe de la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) prend une valeur constante 0.6822 V pour  $N_D$  :  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ - $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , elle décroît par la suite jusqu'à 0.6817 V pour  $N_D$ : $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Toutes les autres courbes de  $J_{sc}$ , FF et  $\eta$  restent presque constantes avec le dopage  $N_D$  pour des concentrations variant de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Ceci s'explique principalement par la réduction de la largeur de la région de charge d'espace dans cette phase secondaire à cause de l'augmentation de la concentration en porteurs provoquant une augmentation du nombre de photons absorbés dans la couche absorbante [55, 56]. Par la suite ces performances  $J_{sc}$ , FF et  $\eta$  augmentent au-delà de la valeur  $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour prendre respectivement les valeurs  $21.4 \text{ mA/cm}^2$ , 76.5% et 11.15%.



**Figure 3.15** Variation de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et  $\eta$  avec  $N_D$  de la phase secondaire Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S.

### 3.6.4 Effet de l'épaisseur de la couche CZTS

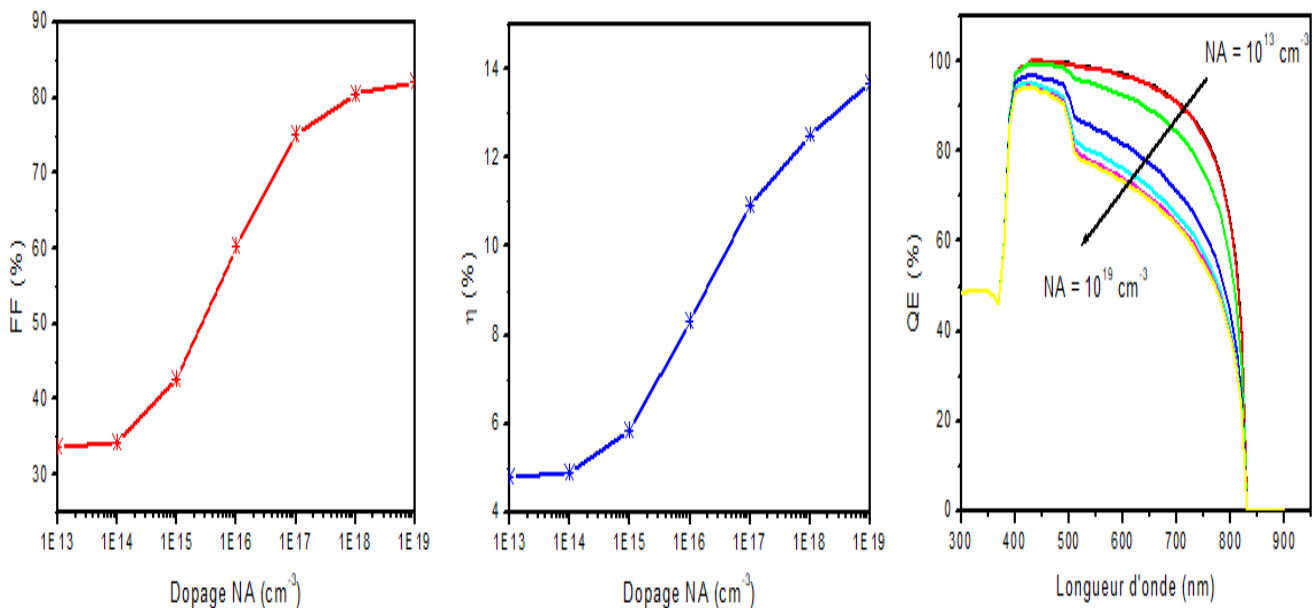
La couche absorbante est la composante la plus importante de la cellule solaire où les photons incidents sont absorbés et les porteurs en excès sont générés. L'absorption des photons dans un matériau semi-conducteur suit la loi de Beer-Lambert. Par conséquent, plus de photons avec des longueurs d'onde plus élevées sont absorbés en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante générant un plus grand nombre de transporteurs en excès. Cela conduit à un rendement quantique (QE) plus élevé et donc à une augmentation du rendement de la cellule. Dans la présente étude, l'effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur le rendement de la cellule est simulé en modifiant l'épaisseur de CZTS de 0,5-3  $\mu\text{m}$  voir Figure 3.16. Le rendement des cellules solaires augmente initialement avec l'épaisseur de la couche CZTS et sature presque à des valeurs plus élevées. Cette saturation du rendement est due à la probabilité accrue de recombinaison SRH (due à la longueur de diffusion finie des porteurs) avec l'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur [57, 58]. De plus, une couche absorbante plus épaisse signifie un coût de matériau et un coût de fabrication plus élevés. Ainsi, l'épaisseur optimisée pour la couche absorbante CZTS est de 1.16  $\mu\text{m}$ . Le rendement de la cellule correspondante et le facteur de forme sont respectivement de 9,87 % et 69.67 %.



**Figure 3.16** variation de  $\eta$  et QE de la cellule proposée en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CZTS.

### 3.6.5 Effet du dopage $N_A$ de la couche CZTS

CZTS est un semi-conducteur naturel de type p en raison de l'existence de défauts antisite CuZn et de lacunes Cu. En raison de défauts antisite extrêmement stables, il est impossible de réaliser une conductivité de type n dans le CZTS. Pour l'application PV, les lacunes de Cu sont préférées aux défauts antisite CuZn car les premiers constituent des accepteurs de niveau superficiel [59]. Par conséquent, la stœchiométrie Cu/Zn et Cu/Sn détermine la concentration de trous majoritaires dans le CZTS. Dans la présente étude, la concentration de trous  $N_A$  dans la couche absorbante CZTS varie de  $10^{13}$  et  $10^{19}/\text{cm}^3$ . Le rendement ainsi que FF sont maximales pour une concentration de trous de  $10^{19}/\text{cm}^3$  (Figure 3.17). La différence des niveaux quasi-fermis correspondant aux porteurs minoritaires des deux côtés de la jonction devient importante avec l'augmentation de la densité de porteurs. Cela conduit à une augmentation de  $V_{OC}$  jusqu'à une certaine concentration critique après quoi le semi-conducteur atteint la dégénérescence. A l'état dégénéré, la longueur de diffusion des porteurs est très faible ce qui conduit à une réduction drastique de la tension en circuit ouvert et donc du rendement. D'autre part  $J_{SC}$  diminue continuellement avec augmentation de la densité des porteurs en raison de la recombinaison. On observe également que le rendement quantique est réduit pour des densités d'accepteurs dues au processus de recombinaison. Par conséquent, la densité de trous optimisée pour l'absorbeur CZTS est choisie à  $5.4 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  pour laquelle le rendement de la cellule est de 9,87% correspondant à un FF de 69,67%.



**Figure 3.17** Variation des performances de sortie FF,  $\eta$  et QE en fonction du dopage  $N_A$  de la couche absorbante CZTS.

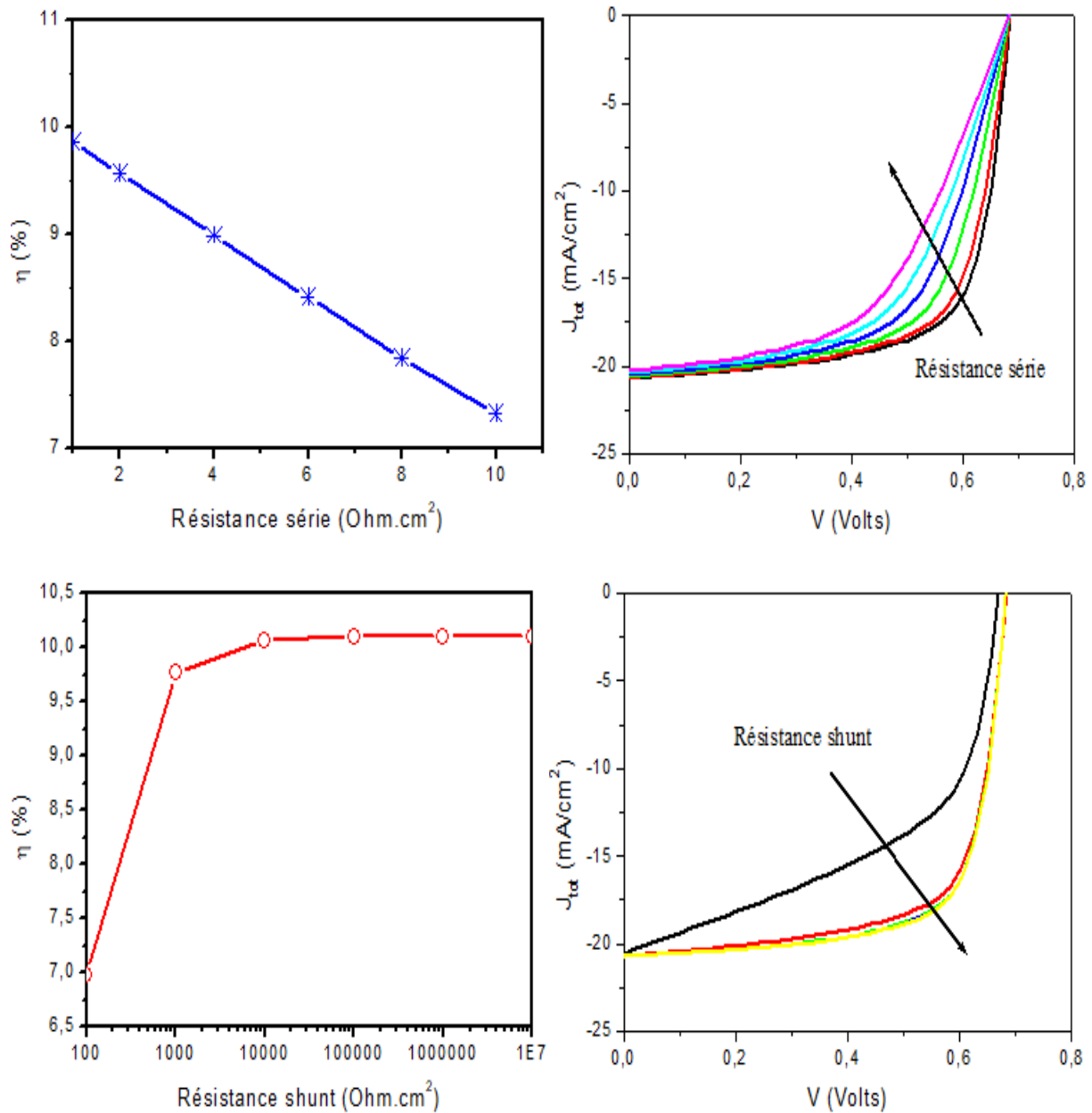
### 3.6.6 Effets de la résistance série $R_S$ et de la résistance shunt $R_{Sh}$

La présence de résistances parasites affecte le facteur de forme FF de la cellule solaire. Ces effets parasites comprennent les résistances séries ( $R_S$ ) et les résistances shunt ( $R_{Sh}$ ) qui sont inévitables en pratique pour toutes les cellules. Une cellule PV idéale devrait avoir une résistance série nulle et une résistance shunt infinie. En présence de ces résistances parasites, la relation courant-tension pour la cellule PV est donnée par [60, 61]:

$$I = I_0 \exp \left[ \frac{e(V - IR_S)}{nk_b T} \right] - I_{ph} - \frac{V - IR_S}{R_{Sh}} \quad (3.5)$$

La résistance frontale au niveau de la couche fenêtre (ZnO :Al) et les électrodes arrières sont les principales sources de résistances séries. La résistance inter faciale entre les différentes couches contribue également à la résistance série. La formation de sulfure (par exemple MoS2 pour Mo/CZTS) à l'interface absorbeur/contact arrière est responsable de la résistance série élevée des dispositifs basés sur du CZTS. Une résistance série élevée conduit à une diminution de FF engendrant une altération du rendement du dispositif.

D'après la Figure 3.18, le rendement de la cellule solaire CZTS se trouve diminuer de 9.86 % à 7.33 % pour une augmentation de la résistance série de  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . D'autre part, une résistance shunt conduit à un courant de fuite dans le dispositif. Dans les cellules solaires à couches minces, les joints de grains agissent comme le principal chemin de court-circuit. Dans l'hétérojonction CZTS/CdS, le courant de fuite est classiquement réduit par l'insertion d'une couche HR-ZnO au-dessus de la couche buffer CdS. Dans la présente étude, la cellule CZTS a été simulée pour une résistance shunt variant de  $10^2$  et  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Les valeurs de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  ainsi que FF diminuent pour les faibles valeurs de  $R_{Sh}$  ( $\leq 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Cela conduit à une réduction du rendement de la cellule. Par conséquent, pour la cellule optimisée, les valeurs de  $R_S$  et  $R_{Sh}$  obtenues sont respectivement de  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  avec  $\eta$  et FF respectivement de 10.1 % et 70.93 %.



**Figure 3.18** Variation du rendement de conversion  $\eta$  de la structure proposée en fonction des résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$ . Evolution de la caractéristique J-V.

### 3.6.8 Optimisation finale de la structure proposée

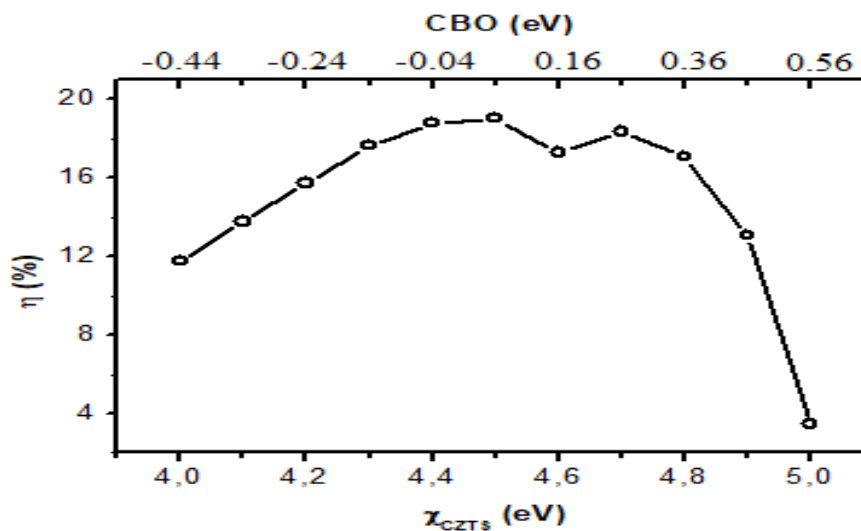
La dernière étape d'optimisation a été réalisée en ce qui concerne le décalage de bande de conduction (CBO) à l'interface de l'hétérojonction CZTS/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/CdS. L'interface dépend fortement des affinités électroniques ( $\chi$ ) qui peuvent être modifiées en changeant les conditions de dépôt. Les méthodes de dépôt et les conditions de post-dépôt peuvent avoir un impact important sur la nature de ces hétérojonction et donc de l'alignement des bandes. L'interface de l'hétérojonction peut donner lieu à un "pic" (type I) ou à une "falaise" (type II)



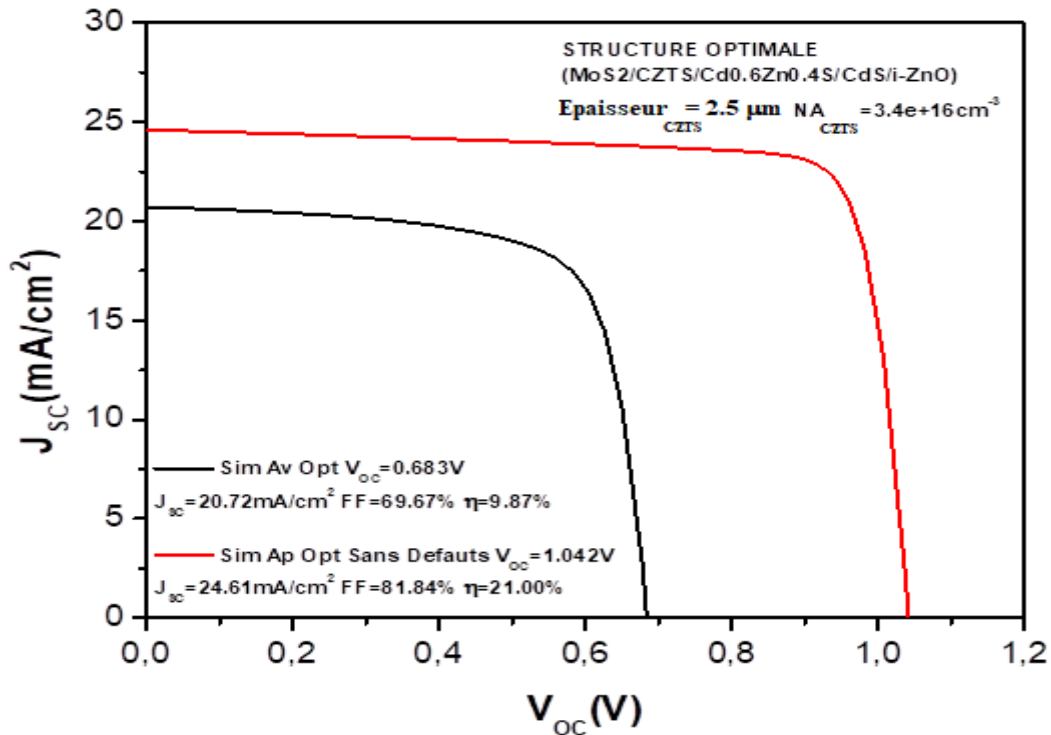
de type CBO en fonction de la différence des affinités électroniques de l'absorbeur et de la couche tampon. Le décalage des bandes en forme de falaise augmente la probabilité de recombinaison d'interface des porteurs majoritaires. La hauteur de la barrière Schottky pour les porteurs majoritaires ( $W_{BS}$ ) entre le contact arrière et p-CZTS est donnée par [10]:

$$W_{BS} = E_g - (W_f - \chi_{CZTS}) \quad (3.6)$$

$W_f$  est la fonction de travail du contact arrière (5,5 eV) et  $E_g$  est la bande interdite de p-CZTS (1,5 eV). Avec l'augmentation du  $\chi_{CZTS}$  de 4,0 à 5,0 eV, la barrière de contact arrière passe également de 0 à 1,0 eV. Cela affecte également le rendement de la cellule globale et l'efficacité chute. Par conséquent, pour la cellule optimisée,  $\chi_{CZTS}$  a été simulée pour une valeur de 4,5 eV voir Figure 3.19 avec (CBO = 0,06 eV ;  $W_{BS} = 0,5$  eV). L'effet de divers paramètres des couches (épaisseur, concentration de porteurs) sur le rendement du dispositif CZTS/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/CdS/i-ZnO entièrement optimisé est illustré à la Fig. 3.20. La croissance de couches absorbantes plus épaisses n'est pas rentable. En plus de cela, pour des couches CZTS plus épaisses, des phases secondaires (par exemple ZnS, Cu<sub>2</sub>S et Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>) devraient être plus nombreuses et sont très difficiles à détecter expérimentalement. Ces phases secondaires détériorent le rendement global en formant des barrières secondaires supplémentaires. Pour la cellule optimisée, le rendement du dispositif est maximal  $\eta = 21\%$  pour une concentration en atomes accepteurs de  $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et une épaisseur de la couche active absorbante de 2.5  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3.19** Variation du rendement de conversion  $\eta$  de la cellule CZTS en fonction de  $\chi$  et CBO.



**Figure 3.20** Comparaison des courbes simulées avec phase secondaire avant et après optimisation pour la structure optimale (MoS2/CZTS/Cd0.6Zn0.4S/CdS/i-ZnO).

### 3.7 Conclusion

L'effet du décalage de la bande de conduction (CBO) à l'interface de la jonction absorbeur/buffer (CZTS/Cd(1-x)ZnxS) a été étudié à l'aide du logiciel SCAPS-1D. Nous avons calculé une valeur négative importante de -0,55eV pour le CBO "en forme de falaise" à l'interface de la jonction CZTS/CdS. La variation de la proportion x entre 0 et 1 nous a permis de simuler une couche buffer Cd0.6Zn0.4S optimale pour une valeur CBO de -0.2 eV de type falaise, de réduire la recombinaison à l'interface de la jonction ainsi que le déficit de V<sub>OC</sub>. Un rendement de 6.9 % avant optimisation a été calculé. En effet les résultats obtenus avec cette couche ont montré une augmentation de V<sub>OC</sub> de 7% par rapport à ZnS et une nette amélioration du rendement 30% par rapport à ZnS et 20% par rapport à CdS. L'optimisation de la structure proposée CZTS/Cd0.6Zn0.4S/ZnO :Al avec épaisseur de l'absorbeur 2.5 μm, une concentration NA de 1×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> et un BMWF de 5.7 eV nous a permis d'obtenir un rendement amélioré aux alentours de 13 %.

Nous avons aussi étudié l'effet de la phase secondaire (PS) représentée par la couche Cd(1-x)ZnxS qui s'est formée au niveau de l'interface CZTS/CdS entre l'absorbeur et le buffer. Nous avons trouvé un bon compromis avant optimisation pour la structure proposée à PS Cd0.6Zn0.4S avec amélioration du rendement 9.87 % par rapport à la structure de base

MoS<sub>2</sub>/CZTS/CdS/i-ZnO. L'optimisation de cette cellule sans défauts pour une épaisseur de l'absorbeur de 2.5 μm, une concentration en porteurs accepteurs NA de  $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et une fonction de travail du contact métallique arrière du Molybdène de 5.5 eV, nous a permis d'obtenir un rendement de 21 %.

Après avoir étudié théoriquement la cellule solaire à base de Kesterite, nous aborderons une étude expérimentale (dépôts par sol-gel spin coating) de la couche active CZTS et présenterons quelques caractérisations disponibles au sein du laboratoire LEA Batna2.

### 3.8 Références

- [1] K. Kaur, N. Kumar, and M. Kumar, "Strategic review of interface carrier recombination in earth abundant Cu–Zn–Sn–S–Se solar cells: Current challenges and future prospects," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 7, pp. 3069-3090, 2017.
- [2] A. Kumar, and A.D. Thakur, "Role of contact work function, back surface field and conduction band offset in CZTS solar cell," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 57, no. 8S3, 08RC05, pp. 1-9, 2018.
- [3] X. Liu, Y. Feng, H. Cui, F. Liu, X. Hao, G. Conibeer, D.B. Mitzi, and al., "The current status and future prospects of kesterite solar cells: A brief review," *Progress in Photovoltaic*, vol. 24, no. 6, pp. 879-898, 2016.
- [4] K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri, and K.B. Thapa, "Current challenges and future prospects for a highly efficient (> 20%) kesterite CZTS," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 196, pp. 138-156, 2019.
- [5] D. Wang, W. Zhao, Y. Zhang, and S.F. Liu, "Path towards high-efficient kesterite solar cells," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, no. 4, pp. 1040-1053, 2018.
- [6] A.R. Latrous, R. Mahamdi, N. Touafek, and M. Pasquinelli, "Conduction Band Offset Effect on the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells Performance," *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, vol. 45, no. 6, pp. 431-437, 2021.
- [7] M. Burgelman, K. Decock, A. Niemegeers, J. Verschraegen, and S. Degrave, "Scaps Manual," e-Book, University of Gent Department of Electronics and Information Systems (ELIS) Belgium 2021.
- [8] A. Haddout, A. Raidou, M. Fahoume, N. Elharfaoui, and M. Lharch, "Influence of CZTS layer parameters on cell performance of kesterite thin-film solar cells," *Proceedings of the 1st International Conference on Electronic Engineering and Renewable Energy*, Saidia, Morocco, pp. 640-646, 2018.
- [9] F.A. Jhuma, M.Z. Shaily, and M.J. Rashid, "Towards high-efficiency CZTS solar cell through buffer layer optimization," *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 8, no. 6, pp. 1-7, 2019.
- [10] M. Patel, and A. Ray, "Enhancement of output performance of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells-A numerical simulation approach and comparison to experiments," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, no. 21, pp. 4391-4397, 2012.
- [11] A. Crovetto, and O. Hansen, "What is the band alignment of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells?," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 169, pp. 177-194, 2017.

- [12] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, "The path towards a high performance solution-processed kesterite solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1421-1436, 2011.
- [13] N.B. Hasan, and R.A. Ghazi, "Study optical and electrical properties of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films prepared by spray pyrolysis technique," *International Journal of Engineering and Advanced Research Technology (IJEART)*, vol. 2, no. 10, pp. 33-36, 2016.
- [14] T.H. Chowdhury, M.T. Ferdaous, M.A Abdul Wadi, P. Chelvanathan, N. Amin, A. Islam, "Prospects of ternary Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S as an electron transport layer and associated interface defects in a planar lead halide perovskite solar cell via numerical simulation," *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, no. 5, pp. 3051-3058, 2018.
- [15] Z.W. Jiang, S-S. Gao, S-Y. Wang, D-X. Wang, P. Gao, Q. Sun, and al., "Insight into band alignment of Zn(O,S)/CZTSe solar cell by simulation," *Chinese Physics B*, vol. 28, no. 4, 048801, pp. 1-7, 2019.
- [16] A. Haddout, A. Raidou, and M. Fahoume, "A review on the numerical modeling of CdS/CZTS-based solar cells. *Applied Physics A*, vol. 125, no. 124, pp. 1-16, 2019.
- [17] A. Cherouana, and R. Labbani, "Study of CZTS and CZTSSe solar cells for buffer layers selection. *Applied surface Science*," vol. 424, no. 2, pp. 251-255, 2017.
- [18] M.T. Ferdaous, S.A. Shahahmadi, P. Chelvanathan, Md. Akhtaruzzaman, F.H. Alharbi, K. Sopian, and al., "Elucidating the role of interfacial MoS<sub>2</sub> layer in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells by numerical analysis," *Solar Energy*, Vol. 178, pp. 162-172, 2019.
- [19] E. A. Lund, H. Du, W. M. Hlaing OO, G. Teeter, and M. A. Scarpulla, "Investigation of combinatorial coevaporated thin film Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (II): Beneficial cation arrangement in Cu-rich growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, 173503, pp. 1-11, 2014.
- [20] I. D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, and L.V. Piskach, "Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>S–ZnS–SnS<sub>2</sub> system," *J. Alloys Compd.*, vol. 368, no. 1-2, pp. 135-143, 2004.
- [21] J. J. Scragg, and web-support@bath.ac.uk, "Studies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors," phd, University of Bath, 2010.
- [22] V. Kheraj, K.K. Patel, S.J. Patel, and D.V. Shah, "Synthesis and characterisation of Copper Zinc Tin Sulphide (CZTS) compound for absorber material in solar-cells," *J. Cryst. Growth*, vol. 362, pp. 174-177, 2013.
- [23] R. Wagner, and H.D. Wiemhöfer, "Hall effect and conductivity in thin films of low temperature chalcocite Cu<sub>2</sub>S at 20°C as a function of stoichiometry," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 44, no. 8, pp. 801-805, 1983.

- [24] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang, and Y. Xie, "Hexagonal Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> with metallic character: Another category of conducting sulfides," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 14, 143104, pp. 1-3, 2007.
- [25] H. Flammersberger, "Experimental study of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films for solar cells," 2010.
- [26] M. Y. Nadeem, and W. Ahmed, "Optical Properties of ZnS Thin Films," *Turk. J. Phys.*, vol. 24, no. 5, pp. 651–659, 2000.
- [27] K. Wang, B. Shin, K.B. Reuter, T. Todorov, D.B. Mitzi, and S. Guha, "Structural and elemental characterization of high efficiency Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 5, 051912, pp. 1-3, 2011.
- [28] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and H. Sugimoto, "Characterization of Front and Back Interfaces on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells," *27th EPSEC Frankf.*, 2012.
- [29] A. Walsh, S. Chen, S-H. Wei, and X-G. Gong, "Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 400-409, 2012.
- [30] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, and al., "Thermally evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 14, 143508, pp. 1-3, 2010.
- [31] T. Gürel, C. Sevik, and T. Çağın, "Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSSe<sub>4</sub> in kesterite and stannite structures," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 20, 205201, pp. 1-7, 2011.
- [32] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Cococcioni, and E.S. Aydil, "First principles calculation of the electronic properties and lattice dynamics of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub>," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 12, 123704, pp. 1-8, 2012.
- [33] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, and al., "Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 2, 021901, pp. 1-5, 2014.
- [34] L. Choubrac, "Cristallochimie de composés dérivés de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> pour des applications photovoltaïques," Thèse de doctorat en Chimie et sciences des matériaux, Nantes, 2014.
- [35] B. Long, S. Cheng, Y. Lai, H. Zhou, J. Yu, and Q. Zheng, "Effects of sulfurization temperature on phases and opto-electrical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films prepared by sol-gel deposition," *Thin Solid Films*, vol. 573, pp. 117-121, 2014.

- [36] J. P. Teixeira, R. A. Sousa, M. G. Sousa, A. F. da Cunha, P. A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and al., "Comparison of fluctuating potentials and donor-acceptor pair transitions in a Cu-poor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> based solar cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 16, 163901, pp. 1-4, 2014.
- [37] K. Tanaka, T. Shinji, and H. Uchiki, "Photoluminescence from Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films with different compositions fabricated by a sputtering-sulfurization method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 126, pp. 143-148, 2014.
- [38] P. A. Fernandes, M.P. Salomé, and A.F. Da Cunha, "Study of polycrystalline Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films by Raman scattering," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 28, pp. 7600-7606, 2011.
- [39] A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, and al., "Development of a selective chemical etch to improve the conversion efficiency of Zn-rich Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 19, pp. 8018-8021, 2012.
- [40] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, and al., "In situ growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by reactive magnetron co-sputtering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2431-2434, 2010.
- [41] P. A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and A.F. Da Cunha, "Growth and Raman scattering characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2519-2523, 2009.
- [42] P. A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and A.F. Da Cunha, "A study of ternary Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 21, 215403, pp. 1-11, 2010.
- [43] L. S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert, and K.C. Molloy, "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>) on Glass," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 1792-1799, 1999.
- [44] M.C. Baykul, and N. Orhan, "Band alignment of Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S produced by spray pyrolysis method," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 8, 1925-1928, 2010.
- [45] S.D. Chavhan, S. Senthilarasu, and S.H. Lee, "Annealing effect on the structural and optical properties of a Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin film for photovoltaic applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 15, pp. 4539-4545, 2008.
- [46] C. Yan, K. Sun, J. Huang, S. Johnston, F. Liu, B.P. Veettil, and al., "Beyond 11% Efficient Sulfide Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnxCd<sub>1-x</sub>SnS<sub>4</sub> Solar Cell: Effects of Cadmium Alloying" *ACS. Energy. Letters.* vol. 2, no. 4, pp. 930-936, 2017.

- [47] P. Kumar, A. Misra, D.Kumar, N. Dhama, T.P.Sharma, and P.N.Dixit, "Structural and optical properties of vacuum evaporated  $Cd_xZn_{1-x}S$  thin films," *Opt. Mater*, vol. 27, no. 2, pp. 261-264, 2004.
- [48] L.C. Burton, and T.L. Hench, " $Zn_xCd_{1-x}S$  films for use in heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett*, vol. 29, no. 9, pp. 612-614, 1976.
- [49] T. Yamaguchi, Y.Yamamoto, T.Tanaka, Y.Demizu, and A.Yoshida, "(Cd,Zn)S thin films prepared by chemical bath deposition for photovoltaic devices," *Thin Solid Films*, vol. 281-282, pp. 375-378, 1996.
- [50] O.M. Hussain, P.S. Reddy, B.S. Naidu, S. Uthanna, and P.J. Reddy, "Characterization of thin film  $ZnCdS/CdTe$  solar cells," *Semicond. Sci. Technol*, vol. 6, no. 7, pp. 690-694, 1991.
- [51] I.O. Oladeji, and L. Chow, "Synthesis and processing of  $CdS/ZnS$  multilayer films for solar cell application," *Thin Solid Films*, vol. 474, no. 1-2, pp. 77-83, 2005.
- [52] M. Bedir, R. Kayali, and M ÖZTAŞ, "Effect of the Zn Concentration on the Characteristic Parameters of  $Zn(x)Cd(1-x)S$  Thin Films Developed by Spraying Pyrolysis Method Under the Nitrogen Atmosphere," *Turk. J. Phys*, vol. 26, no. 2, pp. 121-126, 2002.
- [53] S. Jana, R. Maity, S. Das, M.K. Mitra, and K.K. Chattopadhyay, "Synthesis, structural and optical characterization of nanocrystalline ternary thin films by chemical process," *Phys. E*, vol. 39, no.1, pp. 109-114, 2007.
- [54] H. Sekhar, and D.N. Rao, "Spectroscopic studies on Zn-doped CdS nanopowders prepared by simple coprecipitation method," *J. Mater. Sci*, vol. 47, pp. 1964-1971, 2012.
- [55] F. Yang, and N-N. Yan, S. Huang, Q. Sun., L-Z. Zhang, and Y. Yu, "Zn-doped CdS nanoarchitectures prepared by hydrothermal synthesis: mechanism for enhanced photocatalytic activity and stability under visible light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 9078-9084, 2012.
- [56] M.S. Hossain, M.A. Islam, Q. Huda, M.M. Aliyu, T. Razykov, M.M. Alam, and al, "Growth optimization of  $Zn_xCd_{1-x}S$  thin films by radio frequency magnetron co-sputtering for solar cell applications," *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 202-209, 2013.
- [57] H. Alehdaghi, M. Marandi, M. Molaei, A. Irajizad, and N. Taghavinia, "Facile synthesis of gradient alloyed  $Zn_xCd_{1-x}S$  nanocrystals using a microwave-assisted method," *J. Alloys Compd*, vol. 586, pp. 380-384, 2014.
- [58] R.E. Bailey, and S. Nie, "Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size," *J. Am. Chem. Soc*, vol. 125, no. 23, pp. 7100-7106, 2003.



- [59] X. Zhong, S. Liu, Z. Zhang, L. Li, Z. Wei, and W. Knoll, "Synthesis of high-quality CdS, ZnS, and  $Zn_xCd_{1-x}S$  nanocrystals using metal salts and elemental sulfur," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 2790-2794, 2004.
- [60] H. Wu, Y. Yao, W. Li, L. Zhu, N. Ni, and X. Zhang, "Microwave-assisted synthesis of  $Zn_xCd_{1-x}S$ -MWCNT heterostructures and their photocatalytic properties," *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, pp. 2225-2234, 2010.
- [61] J. Zhu, J. Zhang, J. Zhen, C. Chen, J. Lu, and S. Chen, "Controllable synthesis of water-soluble luminescent  $Cd_xZn_{1-x}S$  nanocrystals," *Phys. B*, vol. 405, pp. 3452-3457, 2010.

# Chapitre 4

## Elaboration par spin coating et caractérisation des films CZTS

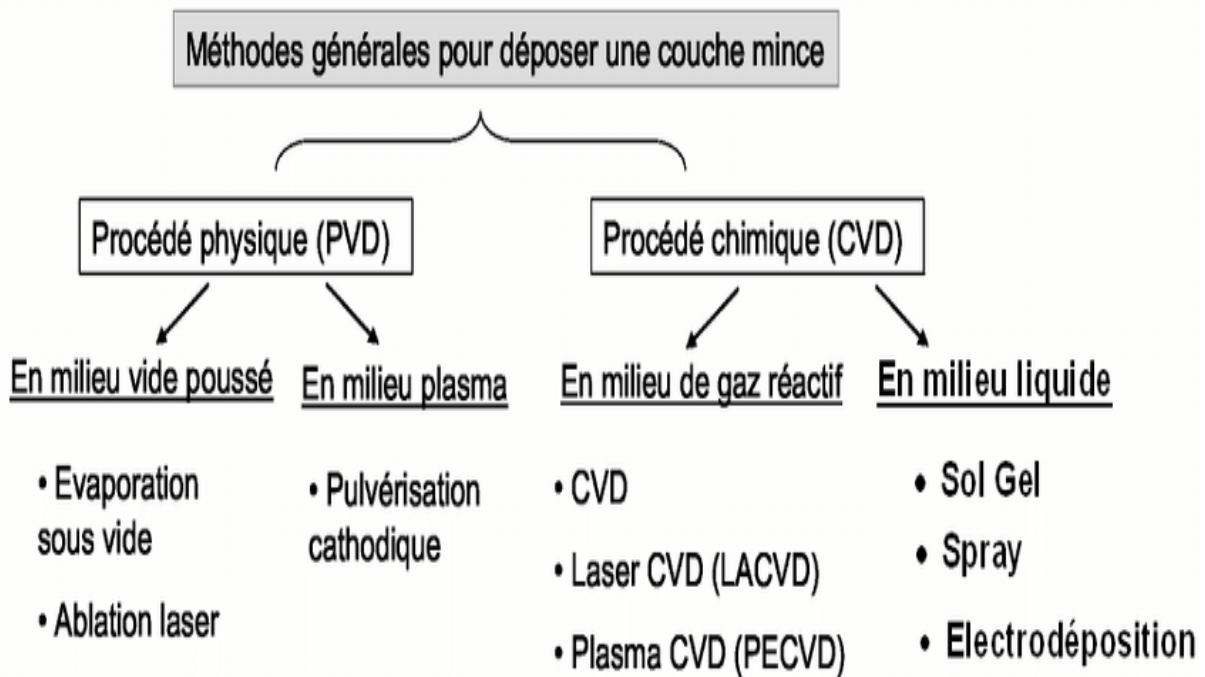
### 4.1 Introduction

Plusieurs techniques sont utilisées pour le dépôt des couches minces CZTS. La notion de couche mince fait allusion à l'épaisseur de la couche de l'absorbeur CZTS qui est de l'ordre des centaines de nanomètres. Pour déterminer la technique la plus avantageuse dans la fabrication des cellules solaires, les deux critères que sont le coût et le respect de l'environnement s'avèrent primordiales. Certaines parmi les méthodes de dépôt permettent d'atteindre de hauts rendements en laboratoire, mais le coût du procédé et sa mise en œuvre peut se révéler difficile à développer à grande échelle. D'autres techniques par contre conduisent à des rendements de conversion plus faibles par des procédés à faibles coûts qui sont facilement transposables à l'échelle industrielle. On peut classer les différentes techniques de dépôt de CZTS en couches minces en deux catégories. La première catégorie est constituée des techniques qui nécessitent un vide poussé pour leur mise en œuvre telles que l'évaporation thermique [1], la pulvérisation [2] et le dépôt laser pulsé [3]. Ces méthodes peuvent déposer des couches minces CZTS de haute qualité sur des substrats de verre revêtus de molybdène (Mo). Cependant, ces techniques nécessitent un équipement compliqué pour maintenir un vide et des températures de traitement élevées. La seconde catégorie est composée des techniques pouvant être conduites hors vide préalable avec réduction des coûts de production et satisfaction des exigences de grandes surfaces, notamment l'électrodéposition [4], les techniques de pyrolyse par pulvérisation [5], le traitement sol-gel [6], les méthodes de revêtement par centrifugation [7] et les méthodes de bain chimique [8]. Parmi ceux-ci, la méthode de revêtement par centrifugation présente les avantages d'une technique d'élaboration simple, d'un faible coût, d'une sécurité écologique et de dépôt à grande échelle de différentes couches minces semi-conductrices. Cependant, peu d'études ont rapporté la préparation de films minces CZTS spin-coated sans précurseurs toxiques tels que l'hydrazine [9] ou l'éthanolamine (MEA) [7]. Les chercheurs ne comprennent pas encore clairement les relations des paramètres de dépôt aux teneurs atomiques en Cu, Zn, Sn et S, la morphologie de surface et les propriétés électriques des couches minces CZTS revêtues par centrifugation.

### 4.2 Techniques de dépôt des couches minces CZTS

Le dépôt de couche mince désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer un film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. Dans le domaine photovoltaïque, certaines techniques permettent d'atteindre de hauts rendements de conversion optique en laboratoire, mais le coût élevé du procédé et sa mise en œuvre complexe limite leur développement à grande échelle. Par contre, d'autres techniques conduisent à des rendements de conversion plus faibles par des procédés à faibles coûts qui

sont facilement transposables à l'échelle industrielle. D'autre part, les propriétés structurales, optiques et électriques dépendent de la composition de la couche mince. Ces propriétés sont fortement reliées aux conditions de croissance. Le choix du procédé de dépôt est donc primordial pour obtenir des composés qui permettent d'atteindre de très hauts rendements. Plusieurs techniques de dépôt sont aujourd'hui utilisées pour la croissance de la couche active de CZTS. Ces techniques se répartissent en deux grandes catégories, selon que le processus est essentiellement physique ou chimique (Figure 4.1).



**Figure 4.1** Présentation des principaux procédés de dépôts de couches minces.

#### 4.2.1 Techniques de dépôt sous vide

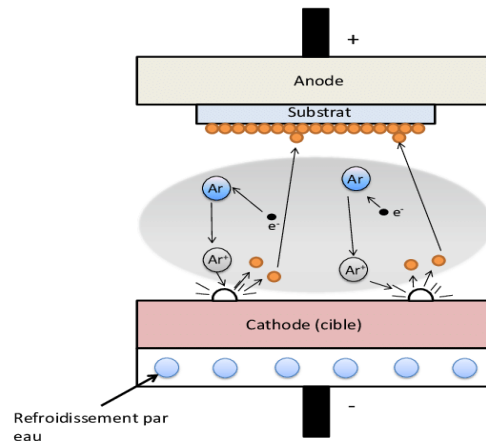
Le potentiel uniforme des méthodes de dépôt sous vide ainsi que leur capacité à fournir de façon précise les flux d'éléments, permettent d'obtenir des couches minces de hautes qualités. De ce fait, la grande majorité des procédés industriels de fabrication de couches minces destinées à la réalisation de cellules photovoltaïques s'opèrent sous vide. La pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique sont principalement les méthodes sous vide impliquées dans les dépôts de couches minces CZTS. Pour ces techniques, deux approches sont principalement connues pour l'élaboration des couches minces de CZTS.

- Les procédés en une étape, où tous les éléments sont incorporés en même temps. Ce type de technique donne les meilleurs résultats pour le CIGS, mais jusqu'à présent tel n'est pas le cas pour le CZTS.

- Les procédés en deux étapes consistent tout d'abord à déposer une couche constituée de métaux ou une couche quaternaire amorphe à température ambiante puis suivie d'une étape de recuit. Les chalcogènes (soufre et sélénium) peuvent être incorporés dans le précurseur ou pendant l'étape de recuit.

### a. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

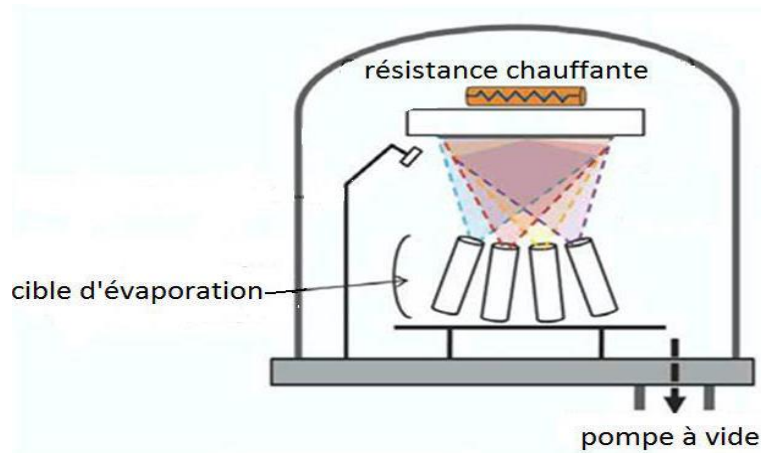
La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions pour en arracher des atomes de la cible qui viennent se condenser sur un substrat situé en face de la cible voir Figure 4.2. L'argon qui est un gaz inerte, pas cher et à faible énergie d'ionisation, est généralement le gaz le plus utilisé pour former le plasma dans le sputtering. Les dépôts par sputtering s'effectuent sous un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa et peuvent se faire à température ambiante ou à des températures supérieures à la température ambiante [2,10-15].



**Figure 4.2** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

### b. Evaporation thermique

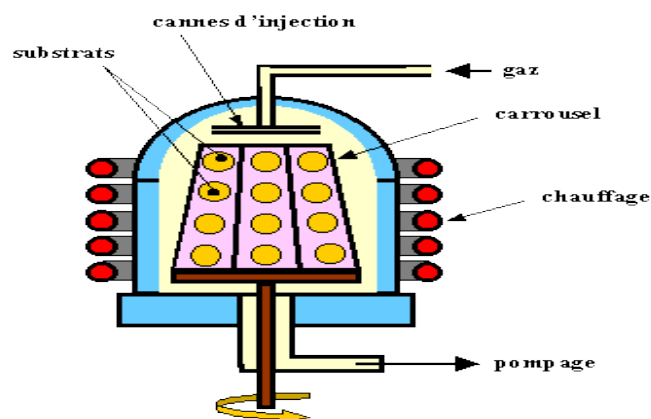
Le principe consiste à chauffer jusqu'à vaporisation une cible dont les éléments viennent se déposer sur un substrat porté à une température adéquate. Les cibles sont des matériaux ou des composés très purs et leur chauffage peut être engendré soit par effet joule, soit par bombardement à l'aide d'un faisceau d'électrons. Le dépôt du matériau commence dès lors que la cible atteint ses points de fusion puis de vaporisation. Il s'opère alors une condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat chauffé et placé en face [1,16] (Figure 4.3).



**Figure 4.3** Schéma de principe de la croissance par co-évaporation de couches minces.

### c. Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE : Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat monocristallin préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiée dans une chambre sous un vide poussé de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr (Figure 4.4). Elle permet de faire croître des couches nanostructurées à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. Les flux atomiques des sources à évaporer sont dirigés simultanément de façon symétrique vers le substrat où ils se condensent. Ce processus a été utilisé pour la croissance de films minces [17]. Cependant, bien que cette méthode présente des avantages très intéressants, son système sophistiqué et son coût élevé freinent son développement industriel.



**Figure 4.4** Schéma de principe de croissance de couches minces par épitaxie par jet moléculaire

#### 4.2.2 Techniques de dépôt hors vide

Afin de réduire le coût de production et obtenir des cellules photovoltaïques sur de grande surface, des techniques hors vide ont été utilisées pour déposer des couches minces de CZTS. Parmi ces techniques, les sol-gel spin coating et dip coating des précurseurs ainsi que la pyrolyse par spray (spray pyrolysis) sont explorées.

##### a. Spray pyrolysis

Dans la pyrolyse par pulvérisation, la solution de précurseurs est atomisée à travers une buse. La buse transforme la solution en petites gouttelettes, appelées aérosols. Ces aérosols peuvent tomber sur les substrats préchauffés. La décomposition paralysante des aérosols dépend de la température du substrat. Les formations de couches minces avec les propriétés souhaitées ne sont possibles qu'à la température optimale du substrat [18-20] (Figure 4.5).

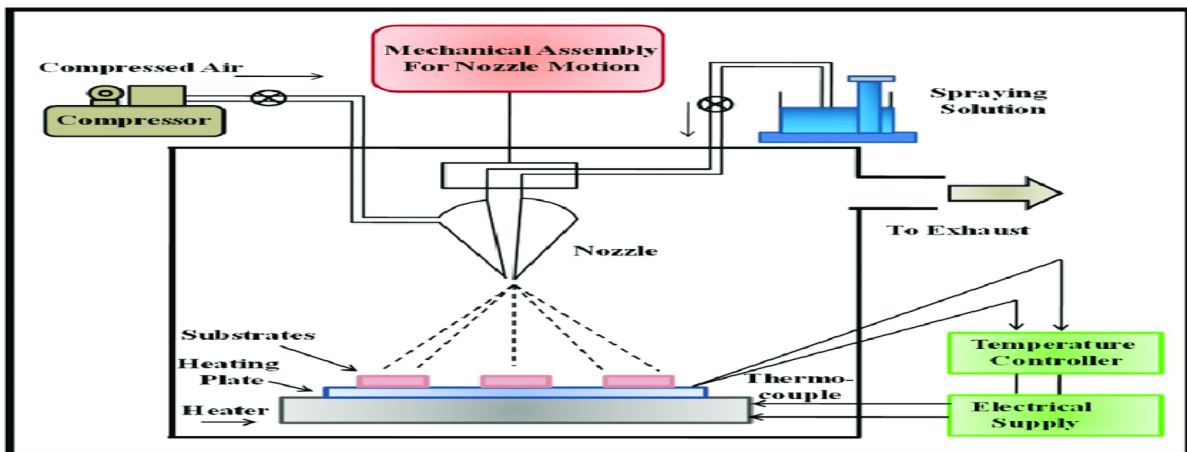


Figure 4.5 Schéma de principe de la méthode spray pyrolysis.

##### b. Dip coating

Comme dans le cas du spin coating, le dip coating ou dépôt par trempage peut être décomposé en quatre étapes comme on peut également le voir sur la Figure 4.6. Contrairement au spin coating, la première étape du dip coating consiste à tremper le substrat dans une solution de précurseurs ioniques, de préférence à une vitesse constante. La seconde étape consiste à maintenir le substrat pendant quelques secondes dans la solution. En retirant le substrat de la solution, il se forme alors un dépôt de fluide sur ce dernier. Connaissant la viscosité de la solution, sa densité et la vitesse de sortie du substrat, il est possible de déterminer l'épaisseur du fluide déposée. Une évaporation facile du solvant constitue la dernière étape du dip coating [21,22].

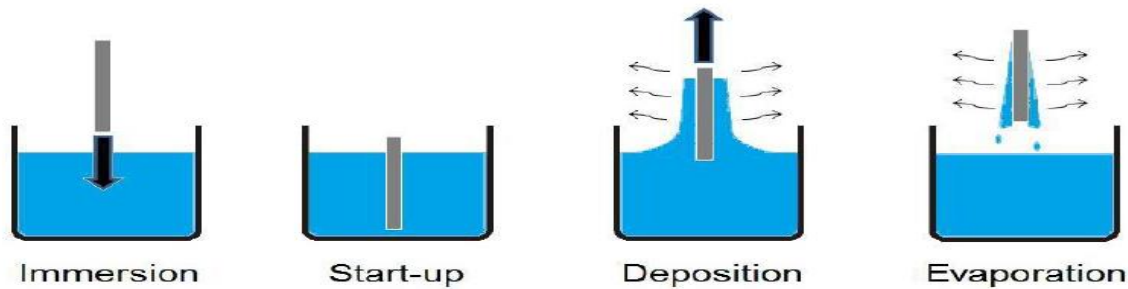


Figure 4.6 Les quatre étapes du dip coating.

### c. Spin coating

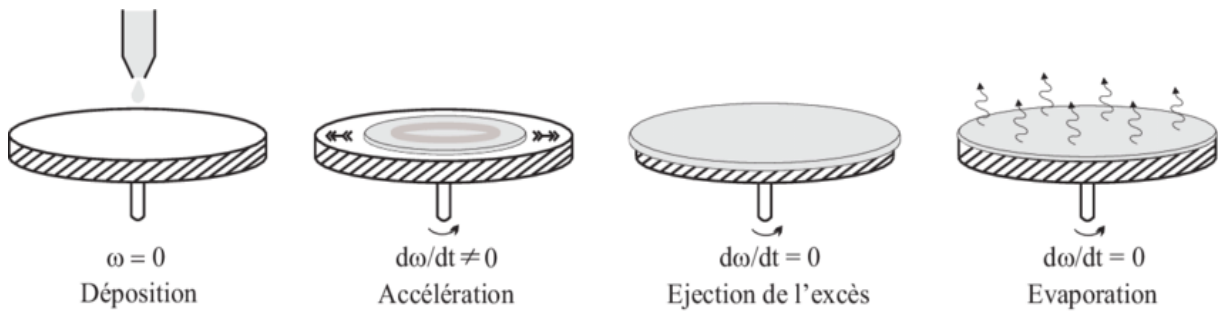
Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales [23-28] (Figure 4.7) :

- **1<sup>ère</sup> étape : Dépôt de la solution sur le substrat** : cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat ; ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. Habituellement la quantité versée sur le substrat est de quelques gouttes, l'utilisation d'un micro-filtre s'avère parfois nécessaire afin d'éliminer les particules qui sont précipitées dans la solution, et qui pourraient entraîner des défauts dans la couche déposée. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité du sol versé est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.
- **2<sup>ème</sup> étape : Rotation accélérée du substrat (Spin-up)** : cette étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation (début de la rotation) jusqu'à sa vitesse de rotation finale désirée (typiquement entre 300 et 4000tr/min). Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Au début la solution s'étale lentement puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat. Lorsque le substrat atteint sa vitesse finale désirée, la couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges.
- **3<sup>ème</sup> étape : rotation à vitesse constante (Spin-off)** : dans cette étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominant le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement (l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes). Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la



force centrifuge. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité augmente à un niveau où l'écoulement cesse.

- **4<sup>ème</sup> étape : évaporation** : dans cette étape, le substrat tourne à une vitesse décroissante –phase décéléré-, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié. A ce stade, la solution est gelée sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable. Ce comportement a été étudié par Meyerhofer.
- Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc...) et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération). En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de modéliser le calcul d'épaisseur du film déposé.

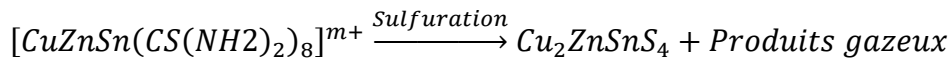
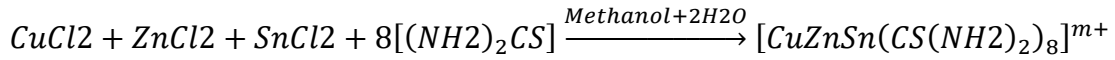
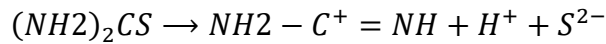
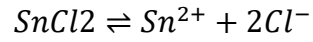
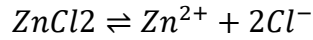
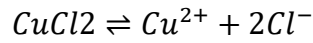


**Figure 4.7** Principe de dépôt de couches minces par spin coating.

### 4.2.3 Elaboration des films CZTS par spin coating

Notre travail expérimental, d'élaboration et de caractérisation des films CZTS, s'est déroulé au sein du laboratoire LEA de Batna. Des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ont été déposées par la méthode sol-gel spin coating à partir d'une solution non aqueuse contenant différentes masses de précurseurs (Pesage à l'aide d'une balance PIONNER), du chlorure cuivrique  $\text{CuCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$  (2M), du chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  (1M), du chlorure stannique  $\text{SnCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$  (1M) et de la thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (8M) dissous dans différents volumes de solvants, du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  et de l'eau dé ionisée  $2\text{H}_2\text{O}$  (DIW). Un sol-gel jaune clair s'est formé grâce à la centrifugeuse thermique STIR (SCIOLOGEX) à des vitesses réglables pendant plusieurs minutes. La solution obtenue est ensuite filtrée pour supprimer les résidus. Verser quelques gouttes de la préparation sur du substrat de verre sodocalcique (SLG) correctement nettoyé, le tout est placé dans une centrifugeuse (VTC-100-Vaccum Spin coater) en ajustant les temps et les vitesses initiaux et finaux suivi par un séchage et refroidissement adéquat sur une plaque

chauffante. Ce processus de Spin coating est répété autant de fois (4-10) couches. Finalement, nos échantillons sont placés dans un four pour recuit thermique (340-550°C). Le processus chimique des films minces cristallins CZTS peut être exprimé par les équations [29]:



Le processus de fabrication du film CZTS par la technique sol-gel spin coating est illustré par un organigramme (Figure 4.8). Nous allons présenter quelques photos des dispositifs d'élaboration des films CZTS par spin coating réalisées au sein du laboratoire LEA Batna 2 (Figure 4.9).

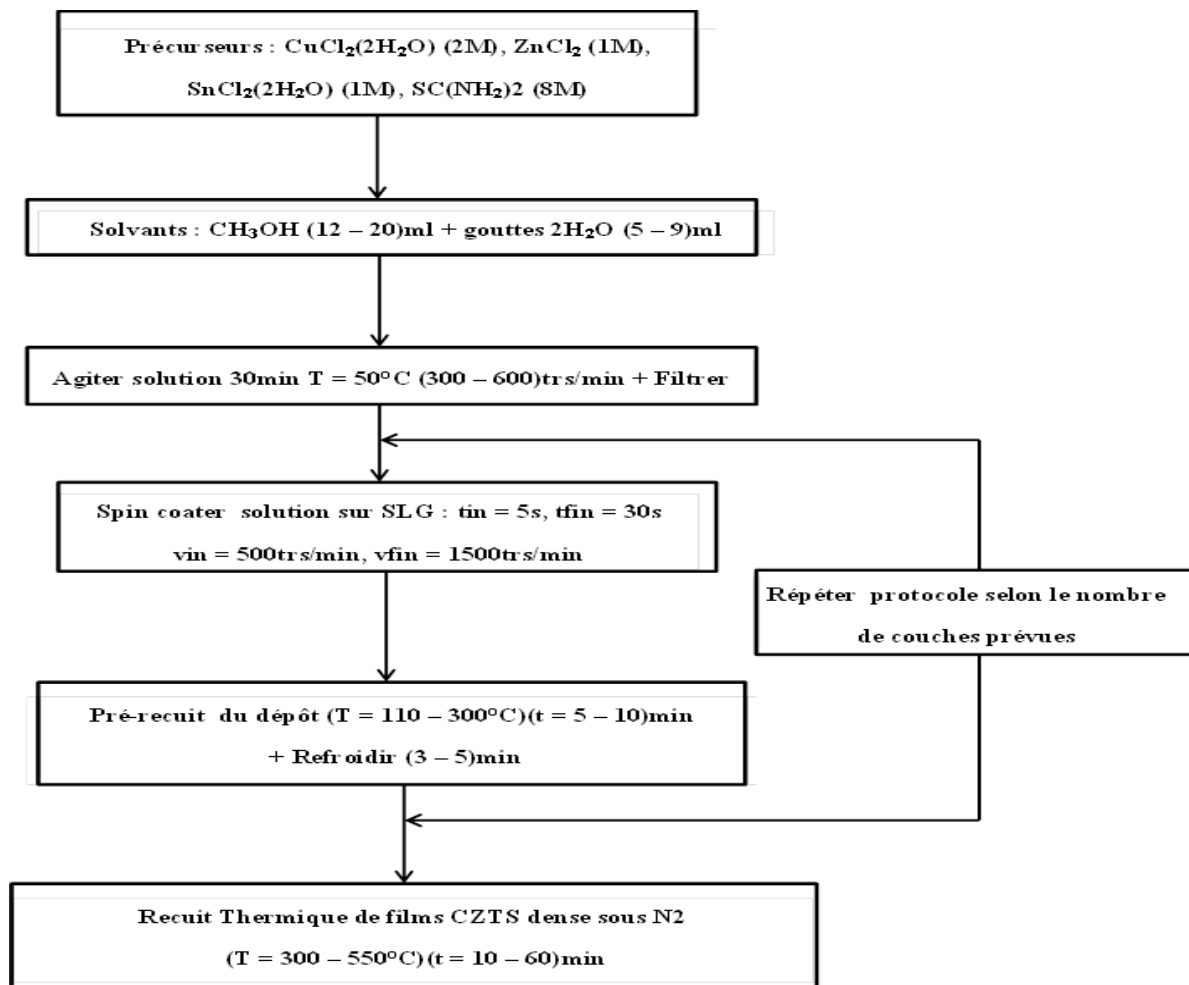


Figure 4.8 Protocole expérimental sol-gel spin coating.

### 1- Photos Préparation solution

Précurseurs + Solvants + Filtrage



Balance de Pesage



Agitateur Thermique



### 2- Photos Dépôt Solution

SLG + Solution + Spin coater

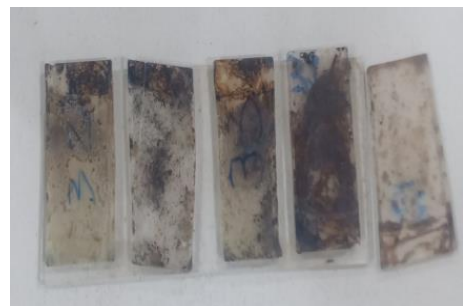


### 3- Photos Recuit Thermique

Présentation du Four + Nacelle



Films CZTS réalisés



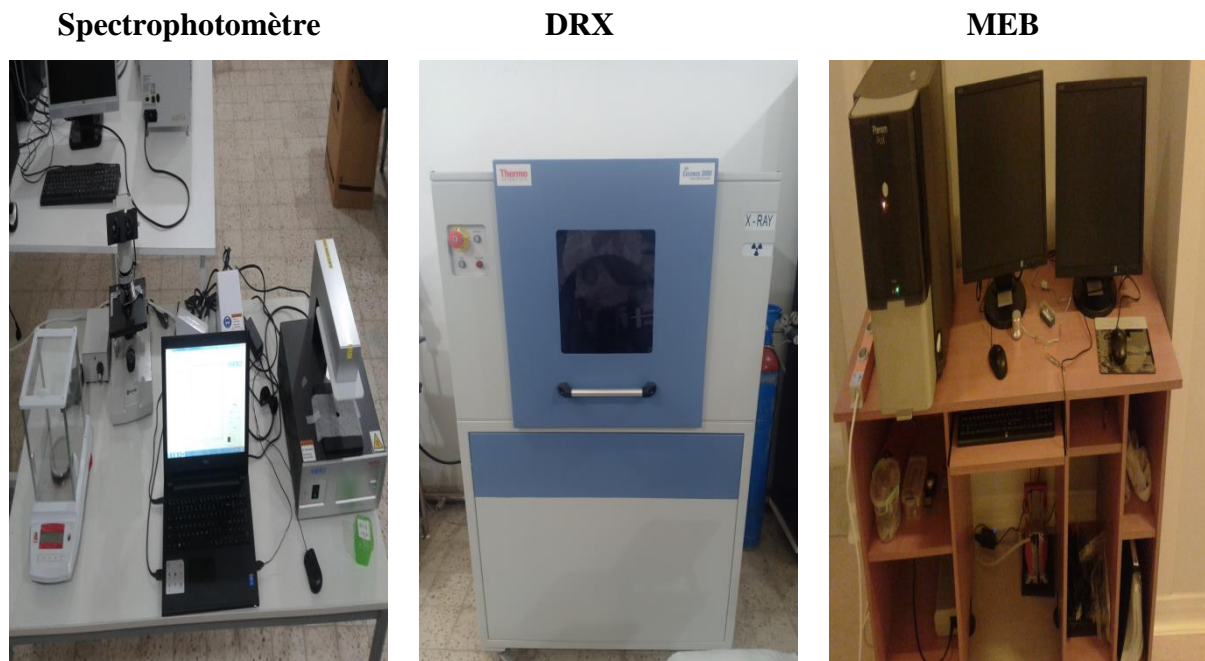
**Figure 4.9** Photos des dispositifs du protocole expérimental élaboration et recuit thermique des films CZTS réalisés au Laboratoire LEA Batna 2.

#### 4.2.4 Caractérisations des films CZTS

Après dépôts, traitements thermiques de plus de trente-quatre (34) échantillons et treillage, nous avons pu mettre en évidence quatre (04) grandes séries selon les caractérisations réalisées suivantes :

- Première série par Profilomètre
- Deuxième série par Spectrophotomètre UV-Visible-NIR
- Troisième série par DRX
- Quatrième série par MEB

Ces échantillons CZTS réalisés ont été analysés en étudiant leur composition, leurs propriétés structurale, optique et géométrique. Le diffractomètre à rayons X (DRX) modélise les diagrammes de diffraction des rayons du film. La transmission spectrale des films a été enregistrée dans la gamme de longueurs d'onde de 400 à 1500 nm en utilisant le Spectrophotomètre UV-VIS-NIR. La microstructure et la surface de la morphologie ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Enfin la micro-géométrie des films a été enregistrée pour extraire les épaisseurs des échantillons grâce à un profilomètre au sein de l'université d'Oran. Nous allons présenter quelques photos des dispositifs de caractérisations des films CZTS au sein du laboratoire LEA Batna 2 (Figure 4.10).



**Figure 4.10** Photos des dispositifs de caractérisations des films CZTS prises au Laboratoire LEA Batna 2

### 4.3 Résultats de la caractérisation par profilomètre de la 1<sup>ère</sup> série d'échantillons

Avant de présenter et d'analyser les résultats de la caractérisation par profilomètre, nous avons jugé nécessaire de présenter le protocole expérimental de la 1<sup>ère</sup> série d'échantillons.

#### 4.3.1 Protocole expérimental de la 1<sup>ère</sup> série d'échantillons

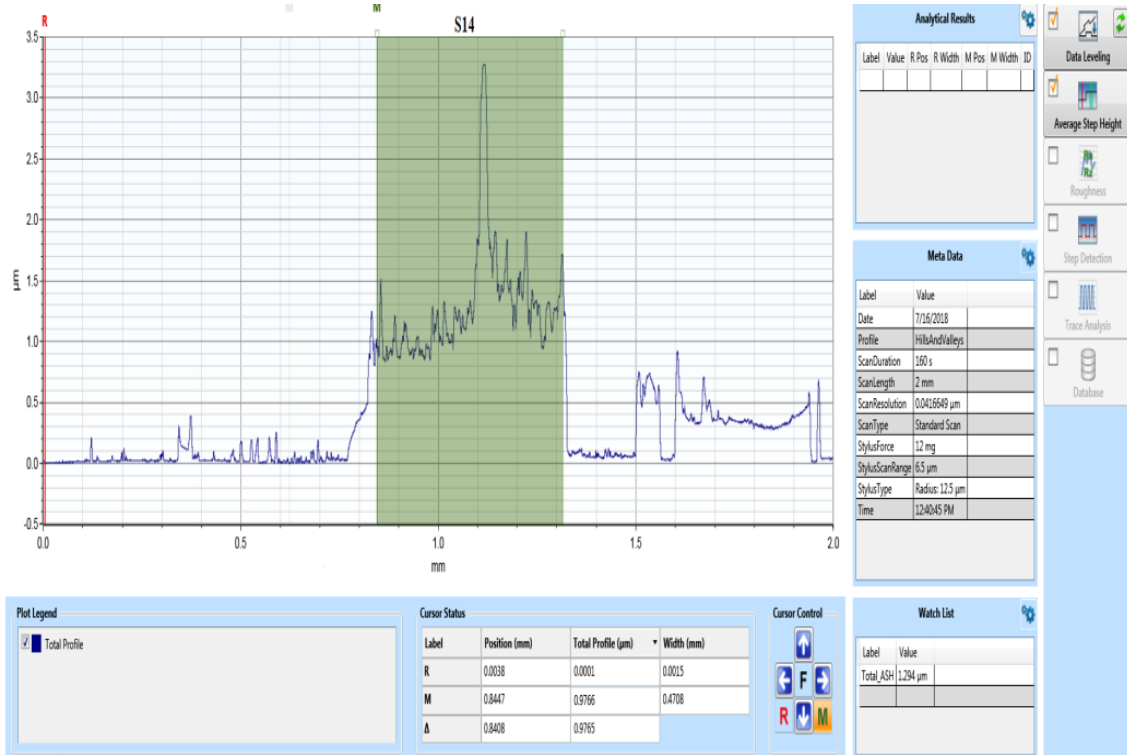
Nous avons élaboré les échantillons (S14-S15-S16) par la méthode sol-gel spin coating suivant différentes conditions de température, de durée de dépôts et de recuit thermique afin d'obtenir la micro géométrie des surfaces ainsi que l'ordre de grandeurs des épaisseurs de ces films. Les résultats obtenus sont représentés suivant le Tableau 4.1.

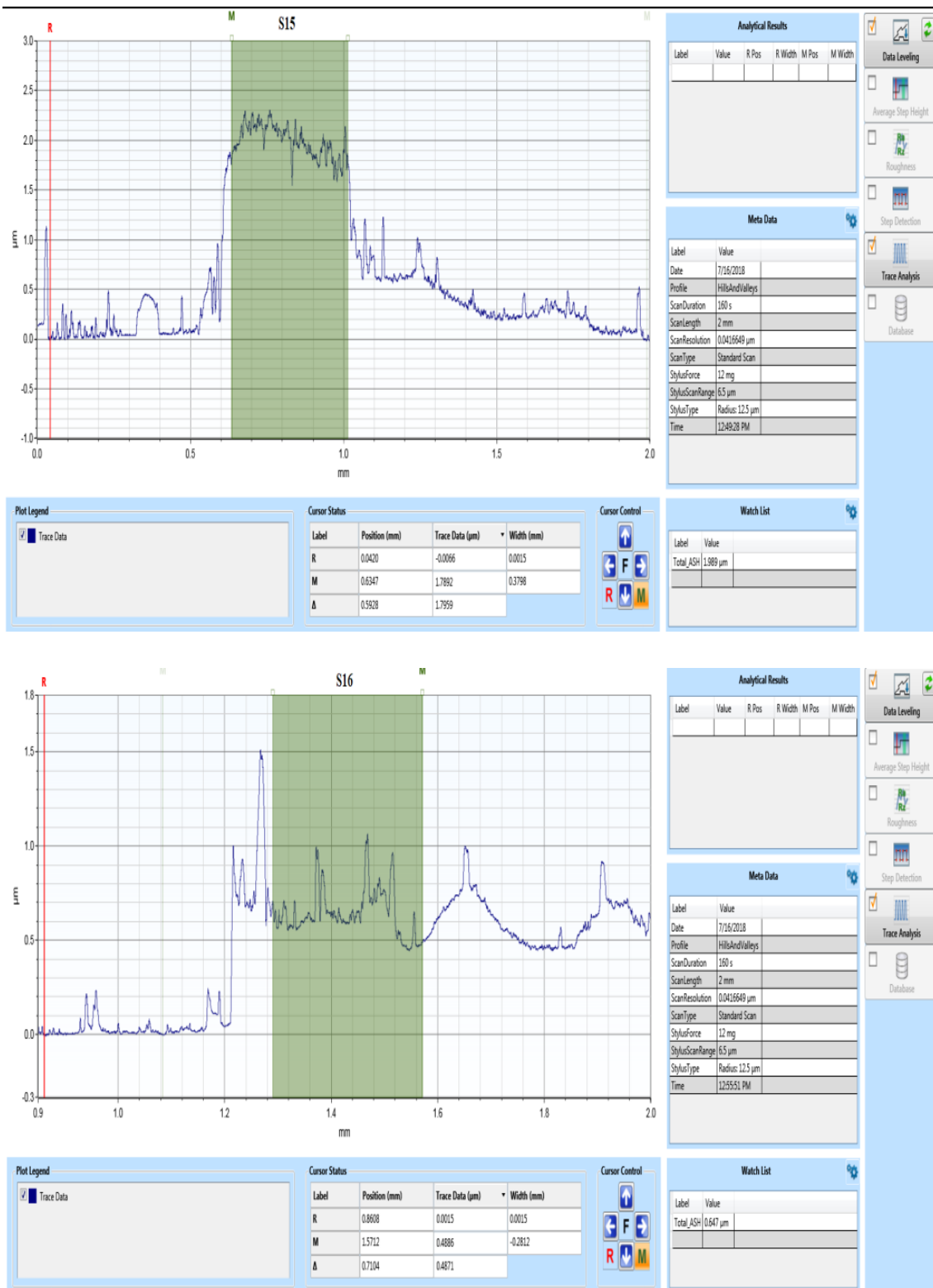
**Tableau 4.1** Paramètres du protocole spin coating de la 1<sup>ère</sup> série d'échantillons

CZTS	PRECURSEURS (g)	SOLVANTS (ml)	AGITATION THERMIQUE	SPIN COATING	SECHAGE	RECUIT THERMIQUE SOUS (N2)
S14 04 couches avec rampe	(2M)CuCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)=1.7045 (1M)ZnCl <sub>2</sub> = 0.6814 (1M)SnCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)= 1.0381 (8M)SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 3.0426	CH <sub>3</sub> OH=12 DIW=5	T°= 50°C v=300trs/min t= 45min	tin=5s vin=500trs/min tfin=30s vfin=1500trs/min	T°=200°C t=5min refroid=3min	T°=550°C t=60min
S15 04 couches avec rampe	Idem à S14	CH <sub>3</sub> OH=20 DIW=5	Idem à S14	Idem à S14	Idem à S14	Idem à S14
S16 06 couches avec rampe	Idem à S14	Idem à S15	Idem à S14	Idem à S14	Idem à S14	Idem à S14

#### 4.3.2 Analyse des résultats de la caractérisation par profilomètre

La Figure 4.11 illustre les graphes obtenus par profilomètre et les résultats de la moyenne des épaisseurs.





**Figure 4.11** Graphes des épaisseurs de la première série d'échantillons (S14-S15-S16) obtenus par profilomètre.

Les épaisseurs mentionnées par le profilomètre sont comprises entre 0.5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ . Ces épaisseurs sont bien adaptés comme couches actives dans une cellule solaire et sont en bonne concordance avec la littérature [30-33]. Ceci dénote l'effort fourni lors de l'élaboration de ces films minces pour applications photovoltaïques. Le Tableau 4.2 résume les épaisseurs de la 1<sup>ère</sup> série d'échantillons (S14-S15-S16).

**Tableau 4.2** Epaisseurs de la 1<sup>ère</sup> série d'échantillons caractérisée par profilomètre

Echantillon	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
S14	1.294
S15	1.989
S16	0.647

#### 4.4. Résultats de la caractérisation par spectrophotomètre de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons

Avant de présenter et d'analyser les résultats de la caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible-NIR, nous avons jugé nécessaire de présenter le protocole expérimental de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons.

##### 4.4.1. Protocole expérimental de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons

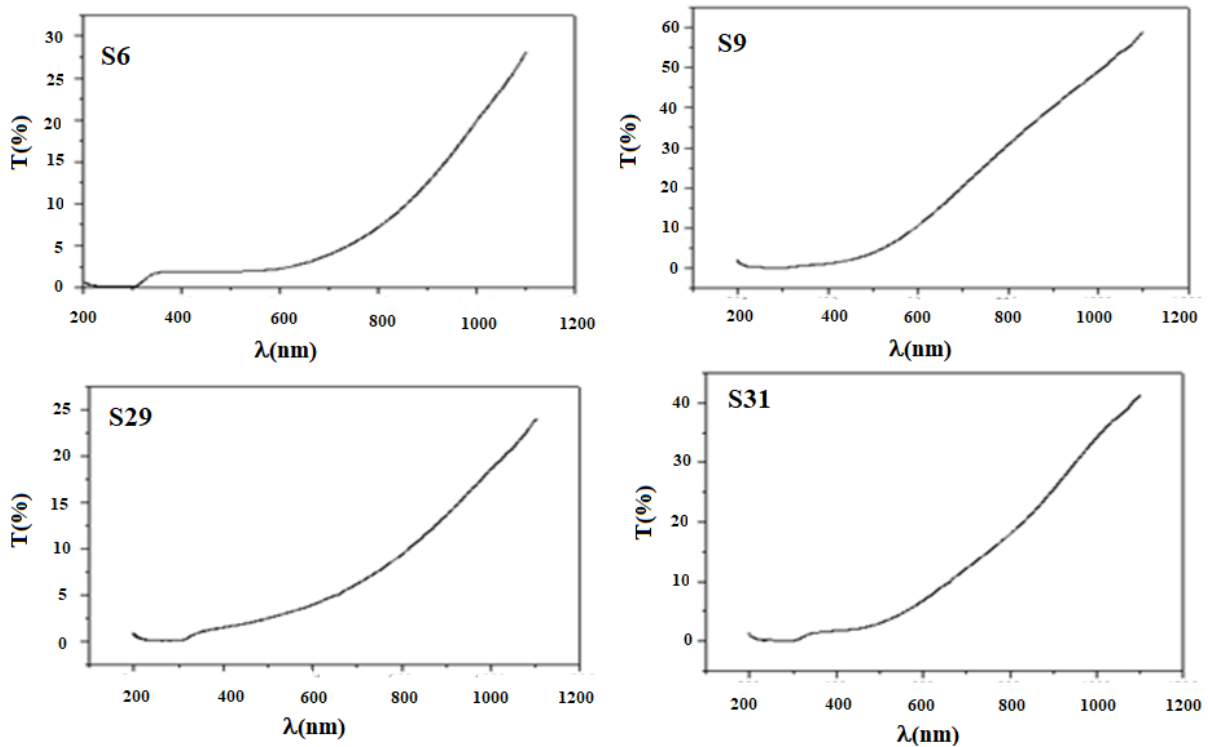
Nous avons élaboré les films CZTS (S6-S9-S29-S31) par la méthode sol-gel spin coating suivant différentes conditions de température, de durée de dépôts et de recuit thermique afin d'obtenir l'énergie de gap  $E_g$  suivant le Tableau 4.3.

**Tableau 4.3** Paramètres du protocole spin coating de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons

CZTS	PRECURSEURS (g)	SOLVANTS (ml)	AGITATION THERMIQUE	SPIN COATING	SECHAGE	RECUIT THERMIQUE SOUS (N <sub>2</sub> )
S6 04 couches	(2M)CuCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)=1.7045 (1M)ZnCl <sub>2</sub> = 0.6814 (1M)SnCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)= 1.0381 (8M)SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 3.0426	CH <sub>3</sub> OH=20 DIW=5	T°= 50°C v=300-600trs/min t= 30min	t <sub>in</sub> =5s v <sub>in</sub> =500trs/min t <sub>fin</sub> =30s v <sub>fin</sub> =1500trs/min	T°=200°C t=5min refroid=3min	T°=340°C t=30min
S9 04 couches	Idem à S6	Idem à S6	Idem à S6	Idem à S6	T°=300°C t=20min refroid=3min	T°=550°C t=60min
S29 04 couches	(2M)CuCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)=1.7045 (1M)ZnCl <sub>2</sub> = 0.6814 (1M)SnCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)= 0.9478 (8M)SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 3.0426	CH <sub>3</sub> OH=21 DIW=9	Idem à S6	t <sub>in</sub> =1s v <sub>in</sub> =500trs/min t <sub>fin</sub> =30s v <sub>fin</sub> =1500trs/min	Idem à S6	Idem à S6
S31 04 couches	Idem à S29	Idem à S29	Idem à S6	Idem à S29	Idem à S6	T°=350°C t=30min

#### 4.4.2 Résultats de la caractérisation de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons

Le spectrophotomètre UV-Visible-NIR fourni la transmittance T en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  représenté par les graphes voir Figure 4.12.



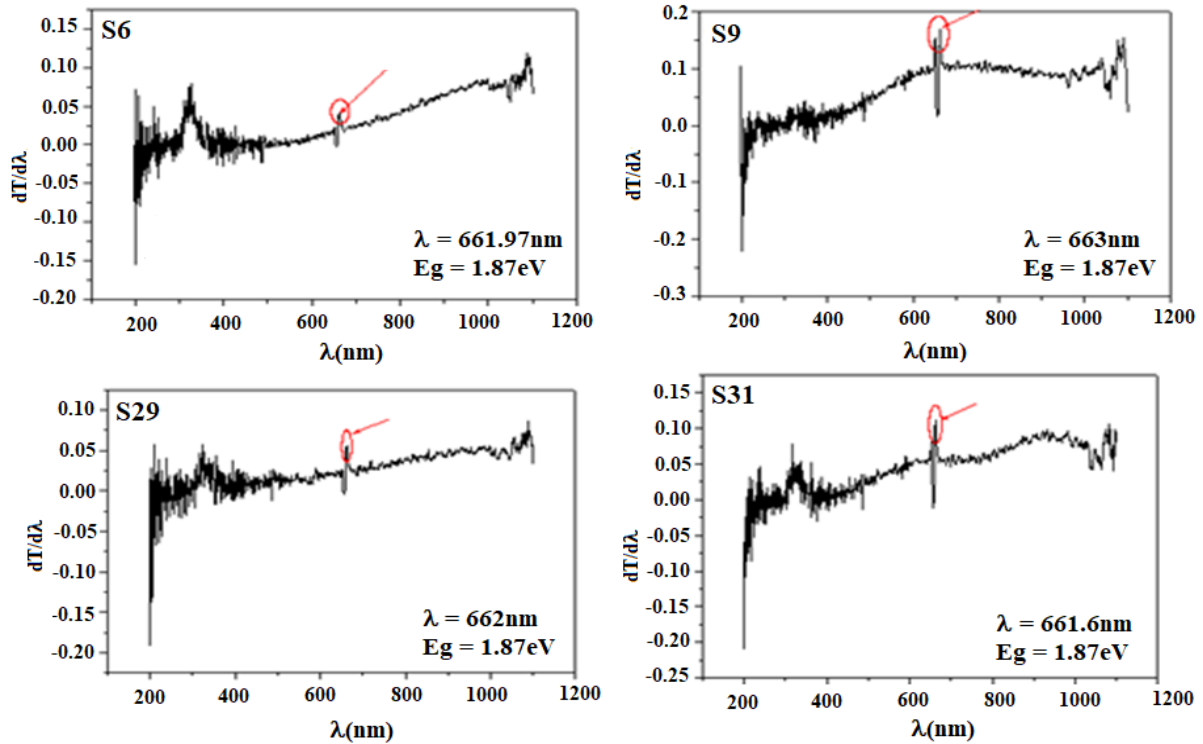
**Figure 4.12** Graphes de Transmittance T(%) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons (S6-S9-S29-S31) obtenus par spectrophotomètre

#### 4.4.3 Propriétés optiques

Le spectre de transmission des films formés sur substrat de verre est analysé par un spectrophotomètre UV-visible fonctionnant dans la gamme (400-1200 nm) pour obtenir l'énergie de la bande interdite  $E_g$ . Cette énergie varie suivant les différents échantillons sélectionnés et est extraite suivant différentes techniques [34-41]., nous pouvons citer l'extrapolation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (pente), la dérivée première de la transmittance  $dT/d\lambda$  (prendre le premier pic maximal) et enfin la seconde dérivée de la transmittance  $d^2T/(d\lambda)^2$  (pic max + pic min)/2 Ces propriétés optiques montrent que les films enduits par centrifugation conviennent bien à l'application de cellules solaires. Dans cette perspective, nous avons analysé une série d'échantillons (S6-S9- S29-S31). Les propriétés optiques du film synthétisé par la méthode spin coating ont été déterminées par la mesure du spectre d'Absorbance (Transmittance) et la bande interdite optique a été estimée par la



méthode de la dérivée de la Transmittance en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Pour calculer l'énergie de gap  $E_g = hc/\lambda$  de la couche active CZTS, nous avons opté pour la technique  $dT/d\lambda$  en fonction de  $\lambda$  afin de tirer le pic maximum dans la gamme du visible [400-1200] nm voir Figure 4.13.



**Figure 4.13** Graphes de la dérivée de la Transmittance  $dT/d\lambda$  (%) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) de la 2<sup>ème</sup> série d'échantillons (S6-S9-S29-S31) avec détermination de  $E_g$ .

#### 4.4.4 Analyse des résultats de la caractérisation par spectrophotomètre

Une bande interdite  $E_g$  de 1,87 eV a été obtenue pour les film CZTS de la 2<sup>ème</sup> série recuit sous azote N<sub>2</sub> en l'absence de sulfuration, qui est en dehors de la plage optimale de la bande interdite, à savoir 1,4-1,6 eV [42, 43]. La bande interdite élevée peut être attribuée aux composés précurseurs organiques résiduels de l'échantillon pour une durée et une température de recuit relativement courtes. Cela peut être dû aussi à la présence du composé binaire Cu<sub>x</sub>S qui possède une bande interdite optique directe allant de 1,7 à 2,16 eV pour x variant de 1 à 2 [44, 45]. Pour un temps de recuit relativement faible, le composé CZTS peut être bien présent mais entouré de nombreuses impuretés et la bande interdite élevée peut être due à la présence d'une ou plusieurs de ces impuretés. Nous pouvons également attribuer la bande interdite élevée

à l'environnement de recuit qui n'est pas apte à maintenir tous les éléments du composé dans une proportion stoechiométrique. Pawar et al [46] ont rapporté que la bande interdite du film mince CZTS est de 2,7 eV avant recuit et se situe dans la plage de 1,48 à 1,7 eV après recuit dans diverses atmosphères telles que les gaz : Ar, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S. D'où l'une des principales conditions pour synthétiser le composé CZTS en utilisant une voie de solution avec de bonnes propriétés optiques est d'avoir un environnement, ainsi qu'une température et une durée de recuit appropriées.

#### 4.5 Résultats de la caractérisation par DRX de la 3<sup>ème</sup> série d'échantillons

Avant de présenter et d'analyser les résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), nous avons jugé nécessaire de présenter le protocole expérimental de la 3<sup>ème</sup> série d'échantillons.

##### 4.5.1 Protocole expérimental de la 3<sup>ème</sup> série d'échantillons

Nous avons élaboré les échantillons de la 3<sup>ème</sup> série (S26-S28-S30-S31) par la méthode sol-gel spin coating suivant différentes conditions de température, de durée de dépôts et de recuit thermique entre 300°C et 350°C durant des intervalles de temps comprises entre 10min et 30min. Les résultats du protocole expérimental sont représentés dans le Tableau 4.4.

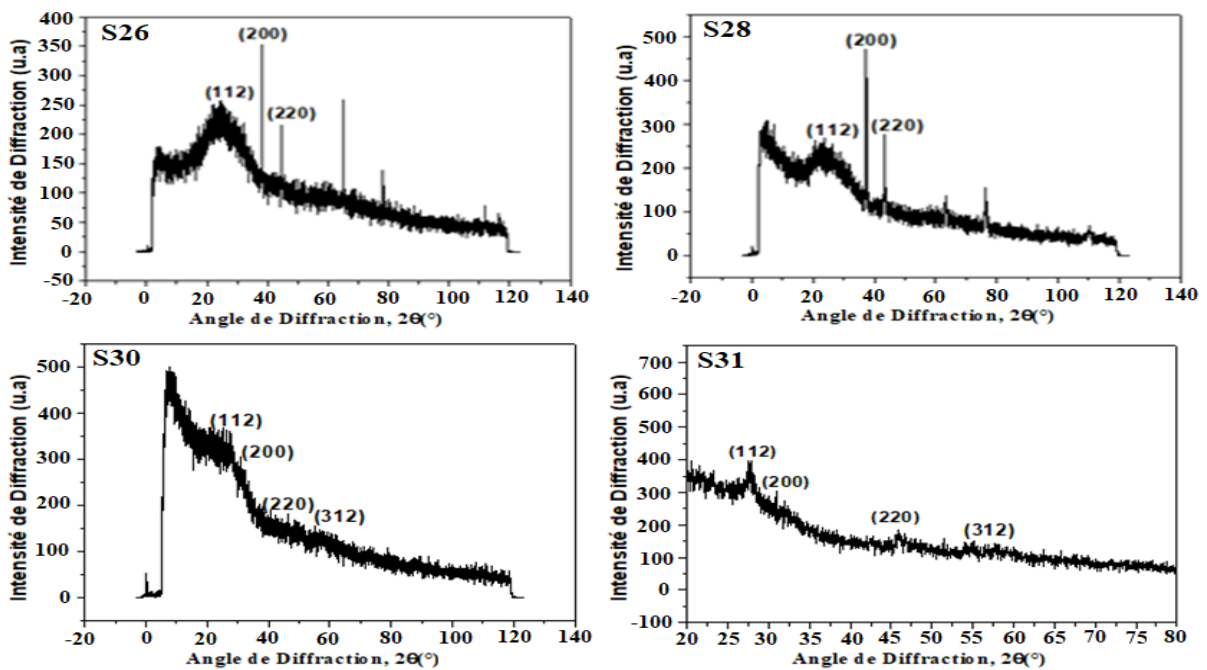
**Tableau 4.4** Paramètres du protocole spin coating de la 3<sup>ème</sup> série d'échantillons

CZTS	PRECURSEURS (g)	SOLVANTS (ml)	AGITATION THERMIQUE	SPIN COATING	SECHAGE	RECUIT THERMIQUE SOUS (N <sub>2</sub> )
S26 04 couches	(2M)CuCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)=1.7045 (1M)ZnCl <sub>2</sub> = 0.6814 (1M)SnCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)= 1.0381 (8M)SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 3.0426	CH <sub>3</sub> OH=20 DIW=5	T°= 50°C v=300-600trs/min t= 30mn	tin=5s vin=500trs/min tfin=30s vfin=3000trs/min	T°=200°C t=5min refroid=5min	T°=300°C t=10min
S28 04 couches	Idem à S26	Idem à S26	Idem à S26	tin=1s vin=500trs/min tfin=30s vfin=3000trs/min	T°=110°C t=10min refroid=5min	Idem à S26
S30 04 couches	Idem à S26	CH <sub>3</sub> OH=21 DIW=9	Idem à S26	Idem à S28	T°=250°C t=5min refroid=3min	T°=350°C t=30min
S31 04 couches	Idem à S26	Idem à S30	Idem à S26	Idem à S28	T°=200°C t=5min refroid=3min	Idem à S30

##### 4.5.2 Analyse des résultats de la caractérisation par DRX

Les résultats correspondants à la diffraction des rayons X voir Figure 4.14 [47-52], nous indiquent que la structure kesterite à couches minces Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> avec un système tétragonal s'est bien formée. Les principaux pics sont situés à des valeurs 2θ : 28,5°, 33,1°, 47,4° et 56,25° avec des plans de réflexion respectivement de (112), (200), (220) et (312). Le film

synthétisé est de type polycristallin avec un pic situé à la position  $28.5^\circ$  correspondant à la direction préférentielle (112) qui est caractéristique d'une structure kesterite [53, 54]. Les pics majeurs situés aux différentes positions indiquent une bonne cristallinité du composé. La faible intensité de ces pics peut être attribuée au temps de recuit très court puisque le composé n'a pas eu suffisamment de temps pour croître complètement, ajouté à ceci, la présence d'autres composés tels du Cu<sub>2</sub>S et du ZnS agissant comme phase secondaires sans oublier l'environnement de recuits [55, 56] qui doit être bien sulfuré afin d'assurer au maximum la présence du film kesterite CZTS.



**Figure 4.14** Spectres de diffraction des rayons X de la 3<sup>ème</sup> série d'échantillons (S26-S28-S30-S31).

#### 4.6 Résultats de la caractérisation par MEB de la 4<sup>ème</sup> série d'échantillons

Avant de présenter et d'analyser les résultats de la caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons jugé nécessaire de présenter le protocole expérimental de la 4<sup>ème</sup> série d'échantillons.

##### 4.6.1 Protocole expérimental de la 4<sup>ème</sup> série d'échantillons

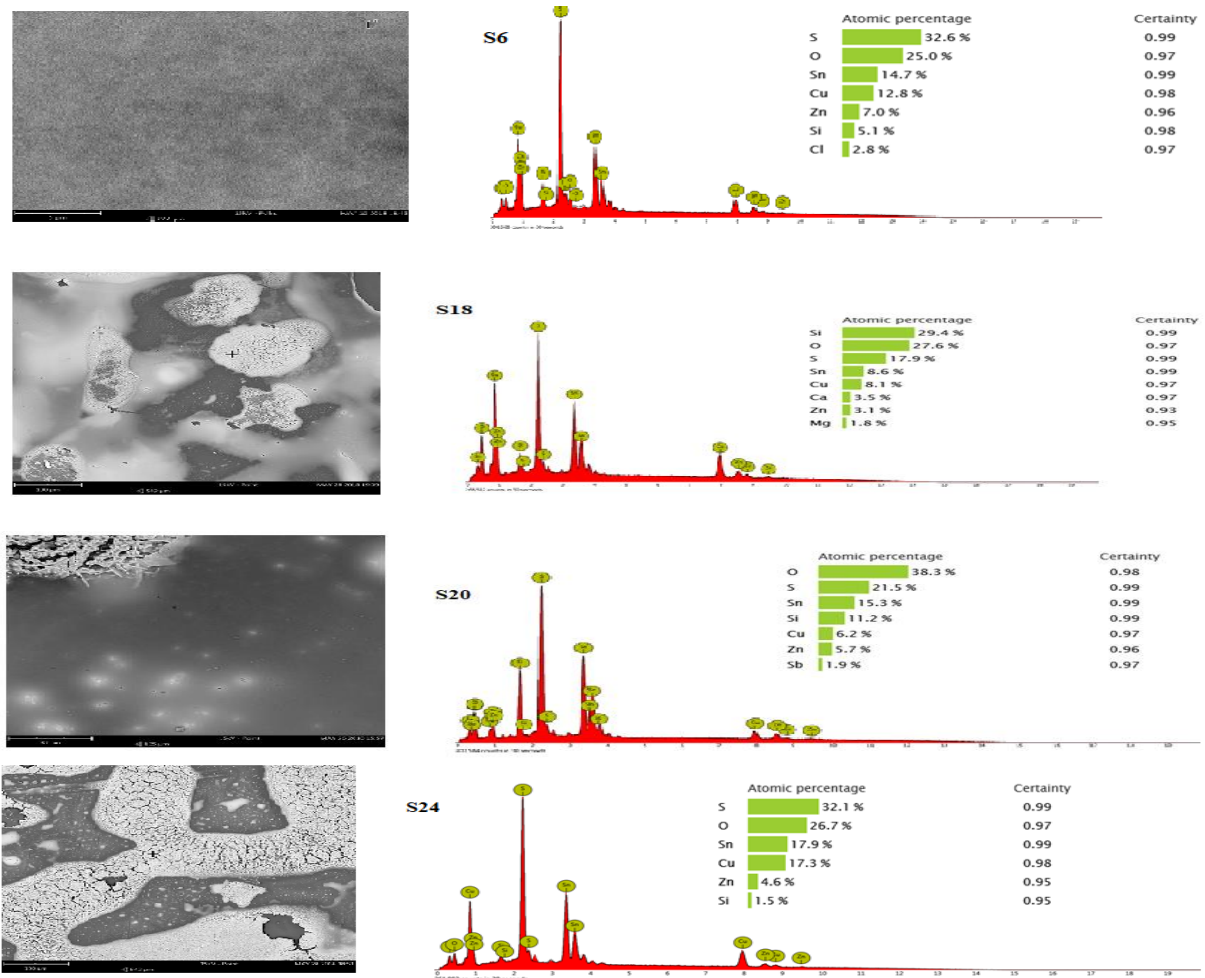
Nous avons élaboré les échantillons de la 4<sup>ème</sup> série (S6-S18-S20-S24) par la méthode sol-gel spin coating déposés sur des substrats en verre (SLG) pour des conditions de températures de recuits de  $340^\circ\text{C}$ . Les résultats du protocole expérimental sont représentés dans le Tableau 4.5.

**Tableau 4.5** Paramètres du protocole spin coating de la 4<sup>ème</sup> série d'échantillons

CZTS	PRECURSEURS (g)	SOLVANTS (ml)	AGITATION THERMIQUE	SPIN COATING	SECHAGE	RECUIT THERMIQUE SOUS (N2)
S6 04 couches	(2M)CuCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)=1.7045 (1M)ZnCl <sub>2</sub> = 0.6814 (1M)SnCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)= 1.0381 (8M)SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 3.0426	CH <sub>3</sub> OH=20 DIW=5	T°= 50°C v=300-600trs/min t= 30min	tin=5s vin=500trs/min tfin=30s vfin=1500trs/min	T°=200°C t=5min refroid=3min	T°=340°C t=30min
S18 04 couches	Idem à S6	CH <sub>3</sub> OH=21 DIW=9	Idem à S6	tin=1s vin=500trs/min tfin=30s vfin=3000trs/min	Idem à S6	Idem à S6
S20 08 couches	Idem à S6	Idem à S18	Idem à S6	Idem à S18	Idem à S6	Idem à S6
S24 04 couches	Idem à S6	Idem à S6	Idem à S6	Idem à S6	Idem à S6	Idem à S6

### 4.6.2 Analyse des photos MEB

La morphologie des différents films élaborés (S6-S18-S20-S24) a été observée par microscope électronique à balayage (MEB) [57-60]. Cet appareil nous renseigne sur la rugosité de surface, la morphologie des couches et la structure (aspect colonnaire). Nous avons rapporté les images MEB Figure 4.15.



**Figure 4.15** Images MEB de la 4<sup>ème</sup> série d'échantillons (S6-S18-S20- S24).

Les photos MEB montrent clairement que les films élaborés (S6-S18-S20-S24) possèdent des caractéristiques de surface non uniforme. Nous avons regroupé différentes proportions des éléments données en (%) voir Tableau 4.6. Etant donné que le protocole expérimental s'est déroulé dans des conditions de sulfuration insuffisante, les résultats obtenus confirment les faibles pourcentages des différents constituants formant la couche active CZTS, à savoir le soufre (S), l'étain (Sn), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn).

**Tableau 4.6** Composition des éléments de la 4<sup>ème</sup> série d'échantillons caractérisée par MEB

Echantillon	Composition élémentaire (%)			
S6	S = 32.6	Sn = 14.7	Cu = 12.8	Zn = 7
S18	S = 17.9	Sn = 12	Cu = 16.6	Zn = 6.6
S20	S = 21.5	Sn = 15.3	Cu = 6.2	Zn = 5.7
S24	S = 32.1	Sn = 17.9	Cu = 17.3	Zn = 4.6

#### 4.7 Conclusion

Les couches minces de  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) ont été synthétisées par la méthode sol-gel et déposées sur des substrats de verre ordinaires par la technique spin coating. Le recuit a été fait dans l'air sous azote  $N_2$  à des températures variant entre 300 °C et 550 °C pour des durées allant jusqu'à 60 min. Une énergie de gap de 1.87 eV a été obtenue à partir des mesures optiques moyennant un spectrophotomètre fonctionnant dans l'UV-Visible-NIR. Le spectre de DRX indique que les films obtenus sont de type poly cristallins appartenant à une structure kesterite avec une direction privilégiée suivant (112). La morphologie des différents films a été observée par microscope électronique à balayage (MEB). Cet appareil nous a renseigné sur la rugosité de surface, la morphologie des couches et la structure (pourcentages des éléments constitutifs de la kesterite : Cu, Zn, Sn et S). Enfin un profilomètre nous a permis de mesurer le relief de différents échantillons kesterite (04-06 couches avec rampe) afin d'extraire la micro-géométrie des épaisseurs obtenues dont les valeurs variaient aux alentours de 0.6  $\mu m$  et 2  $\mu m$ .

#### 4.8 Références

- [1] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, and al., "Thermally evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 14, 143508, pp. 1-3, 2010.
- [2] S.M. Pawar, A.I. Inamdar, B.S. Pawar, K.V. Gurav, S.W. Shin, X. Yanjun, and al., "Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) absorber by rapid thermal processing (RTP) sulfurization of stacked metallic precursor films for solar cell applications," *Mater. Lett.*, vol. 118, pp. 76-79, 2014.
- [3] S.A. Vanalakar, G.L. Agawane, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, K.S. Jeon, and al., "A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 619, pp. 109-121, 2015.
- [4] S.G. Lee, J. min, K. Huyn, S. Woo, Y. Jo, A.I. Inamdar, S.M. Pawar, and al., "Structural, morphological, compositional, and optical properties of single step electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films for solar cell application," *Cur. Appl. Phys.*, vol. 14, no. 3, pp. 254-258, 2014.
- [5] S.M. Bhosale, M.P. Suryawanshi, M.A. Gaikwad, P.N. Bhosale, J.H. Kim, A.V. Moholkar, and al., "Influence of growth temperatures on the properties of photoactive CZTS thin films using a spray pyrolysis technique," *Mater. Lett.*, vol. 129, pp. 153-155, 2014.
- [6] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, and H. Uchiki, "Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell efficiency," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 95, no. 3, pp. 838-842, 2011.
- [7] S.K. Swami, A Kumar, and V Dutta, "Deposition of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films by spin coating technique for solar cell application," *Energy Proc.*, vol. 33, pp. 198-202, 2013.
- [8] C. Gao, T. Schnabel, T. Abzieher, C. Krämmmer, M. Powalla, H. Kalt, and al., "Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells based on chemical bath deposited precursors," *Thin Solid Films.*, vol. 562, pp. 621-624, 2014.
- [9] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and al., "Beyond 11% efficiency: Characteristics of state-of-the-art Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 34-38, 2013.

- [10] 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," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 65, no. 1-4, pp. 141-148, 2001.
- [11] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, and B-A. Schubert, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells prepared with sulphurized dc-sputtered stacked metallic precursors," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7382-7385, 2010.
- [12] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and A.F. Da Cunha, "Growth and Raman scattering characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2519-2523, 2009.
- [13] L. Grenet, S. Bernardi, D. Kohen, C. Lepoittevin, S. Noël, N. Karst, and al., "Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> based solar cell produced by selenization of vacuum deposited precursors," *Sol. Energy. Mat. Sol. Cells*, vol. 101, pp. 11-14, 2012.
- [14] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, and al., "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-type thin film solar cells using abundant materials," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5997-5999, 2007.
- [15] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, and al., "In situ growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by reactive magnetron co-sputtering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2431-2434, 2010.
- [16] C. Sripan, V.E. Madhavan, A.K. Viswanath, and R. Ganesan, "Sulfurization and annealing effects on thermally evaporated CZTS films," *Materials Letters*, vol. 189, pp. 110-113, 2017.
- [17] Y. Shimamune, K. Jimbo, G. Nishida, M. Murayama, A. Takeuchi, and H. Katagiri, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> formation by co-evaporation and subsequent annealing in S-flux using molecular beam epitaxy system," *Thin Solid Films*, vol. 638, pp. 312-317, 2017.
- [18] S. Patel, and J.V. Gohel, "Synthesis and characterization of Copper Zinc Tin Sulfide films prepared by spray pyrolysis deposition," *International Conference on Sustainable Development for Energy and Environment, India*, 2017.
- [19] O.V. Diachenko, A.S. Opanasuyk, D.I. Kurbatov, N.M. Opanasuyk, O.K. Kononov, D. Nam, and H. Cheong, "Surface morphology, structural and optical properties of MgO films obtained by spray pyrolysis technique," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 130, no. 3, pp. 805-810, 2016.
- [20] A. Moumen, B. Hartiti, P. Thevenin, and M. Siadat, "Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis," *Opt. Quantum Electron*, vol. 49, no. 70, pp. 1-12, 2017.

- [21] G. Rajesh, N. Muthukumarasamy, E. P. Subramaniam, S. Agilan, and D. Velauthapillai, "Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by dip-coating method without sulphurization," *J. Sol-Gel. Sci. Technol*, vol. 66, no. 2, pp. 288-292, 2013.
- [22] M.C. Benachour, R. Bensaha, and R. Moreno, "Annealing duration influence on dip-coated CZTS thin films properties obtained by sol-gel method," *Optik*, vol. 187, pp. 1-8, 2019.
- [23] K. Todorov, K.B. Reuter, and D.B. Mitzi, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber," *Adv. Mater*, vol. 22, no 20, pp. E156– E159, 2010.
- [24] H. Ahmoum, G. Li, M.S. Su'ait, M. Boughrara, P. Chelvanathan, Y. Khaaissa, and al., "The impact of precursor thickness and surface roughness on the power factor of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) at near room temperature: Spin-coating deposition," *Superlattices and Microstructures*, vol. 160, 107091, pp. 1-6, 2021.
- [25] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, and Y. Zhu, "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency," *Adv. Energy Mater*, vol. 4, no. 7, 1301465, pp. 1-5, 2014.
- [26] C. Choi, "Properties of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films prepared by sol-gel method using two types of solution," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 14, no. 2, pp. 255-259, 2013.
- [27] M.Y. Yeh, P.H. Lei, S.H. Lin, and C.D. Yang, "Copper-Zinc-Tin-Sulfur Thin Film Using Spin-Coating Technology," *Materials*, vol. 9, no. 7, 526; pp. 1-12, 2016.
- [28] S.B. Patel, and J.V. Gohel, "Effect of Type of Solvent on the Sol-Gel Spin Coated CZTS Thin Films," *Phys Astron Int J*, vol. 1, no. 4, 00023, pp. 1-5, 2017.
- [29] J.J. Chaudhari, and U.S. Joshi, "Fabrication of high-quality kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by an optimized sol-gel sulphurization technique for solar cells," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, pp. 14411-14420, 2020.
- [30] S.Y. Gezgina, A. Houimi, and H.Ş. Kılıç, "Production and photovoltaic characterisation of n-Si/p-CZTS heterojunction solar cells based on a CZTS ultrathin active layers," *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 199, 163370, pp. 1-11, 2019.
- [31] I.S. Babichuk, M.O. Semenenko, S. Golovynskyi, R. Caballero, O.I. Datsenko, I.V. Babichuk, "Control of secondary phases and disorder degree in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by sulfurization at varied subatmospheric pressures," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 200, 109915, pp. 1-9, 2019.
- [32] J. M. V. Cunha, C. Rocha, C. Vinhais, P.A. Fernandes, and P.M.P. Salomé, "Understanding the AC Equivalent Circuit Response of Ultrathin  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Solar Cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 9, no. 5, pp. 1442-1448, 2019.



- [33] S. Zhang, F. Yu, Q. Yuan, Y. Wang, S. Wei, and T. Tesfamichael, "UV-ozone induced surface passivation to enhance the performance of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 200, 109892, pp. 1-10, 2019.
- [34] J.H. Nkuissi Tchognia, Y. Arba, B. Hartiti, K. Dakhsi, J.M. Ndjaka, A. Ridah, P. Thevenin, "Deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) prepared by a solution route for solar cells applications," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 6, no. 8, pp. 2120-2124, 2015.
- [35] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, and A. Ates, "Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol-gel method," *J. Phys. D: Appl. Phys*, vol. 42, no. 6, 065421, pp. 1-8, 2009.
- [36] A. Asherya, A.A.M. Farag, and M.A. Shenashen, "Optical absorption and dispersion analysis based on single-oscillator model of polypyrrole (PPy) thin film, *Synthetic Metals*," vol. 162, no. 15-16, pp. 1357-1363, 2012.
- [37] F. Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, and Y. Caglar, "Microstructure and electro-optical properties of sol-gel derived Cd-doped ZnO films," *Superlattices and Microstructures*, vol. 47, no. 6, pp. 732-743, 2010.
- [38] S. Aksoy, Y. Caglar, S. Ilican, and M. Caglar, "Sol-gel derived Li-Mg co-doped ZnO films: Preparation and characterization via XRD, XPS, FESEM," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 512, no. 1, pp.171-178, 2012.
- [39] A.A.M. Farag, M. Cavaş, F. Yakuphanoglu, and F.M. Amanullah, "Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 30, pp. 7900-7908, 2011.
- [40] D. Souri, and Z.E. Tahan, "A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors," *Appl. Phys. B*, vol. 119, pp. 273-279, 2015.
- [41] A. Qasem, M. S. Mostafa, H.A. Yakout, M. Mahmoud, E.R. Shaaban, "Determination of optical bandgap energy and optical characteristics of Cd<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>S<sub>20</sub> thin film at various thicknesses," *Optics & Laser Technology*, vol. 148, no. 12, 107770, pp. 1-12, 2022.
- [42] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, and al., "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-type thin film solar cells using abundant materials," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5997-5999, 2007.
- [43] F. Y. Liu, K. Zhang, Y. Lai, J. Li, Z. Zhang, and Y. Liu, "Growth and Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films by DC Reactive Magnetron Sputtering for Photovoltaic Applications," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 13, no. 11, pp. H379-H381, 2010.

- [44] H. M. Pathan, J.D. Desai, and C.D. Lokhande, "Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu<sub>2</sub>S) thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 202, no. 1-2, pp. 47-56, 2002.
- [45] K.Y.K. Kumar, P.U. Bhaskar, G.S. Babu, and V.S. Raja, "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by spray pyrolysis," *Phys. Status Solidi A*, vol. 207, no. 1, pp. 149-156, 2010.
- [46] B.S. Pawar, S.M. Pawar, K.V. Gurav, S.W. Shin, J.Y. Lee, S.S. Kolekar, and J.H. Kim, "Effect of Annealing Atmosphere on the Properties of Electrochemically Deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) Thin Films," *ISRN Renewable Energy*, vol. 2011, pp. 1-5, 2011.
- [47] W. Xinkun, W. Liu, S. Cheng, Y. Lai, and H. Jia, "Photoelectric properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by thermal evaporation," *Journal of Semiconductors*, vol. 33, no. 2, 022002, pp. 1-4, 2012.
- [48] P. Amrit, S. Jain, M. Tomar, V. Gupta, and B. Joshi, "Synthesis and characterization of sol gel derived nontoxic CZTS thin films without sulfurization," *Int J Appl Ceram Technol*, vol. 17, no. 3, pp. 1194-1200, 2020.
- [49] Y.H. Khattak, F. Baig, H. Toura, I. Harabi, S. Beg, and B. MaríSoucase, "Single step electrochemical deposition for the fabrication of CZTS kesterite thin films for solar cells," *Applied Surface Science*, vol. 497, 143794, pp. 1-7, 2019.
- [50] N.A. Bakr, S.A. Salman, and S.A. Hameed, "Deposition and Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films for Solar Cell Applications," *International Journal of Applied Engineering Research*, vol. 13, no. 6, pp. 3379-3388, 2018.
- [51] R. B .Mahewar, R.R. Vidule, and L.S. Ravangave, "Structure, morphology and optical parameters of spray deposited CZTS thin films for solar cell applications," *Indian Journal of Science and Technology*, vol.13, no. 21, pp. 2149-2156, 2020.
- [52] S. Mahajan, E. Stathatos, N. Huse, R. Birajdar, A. Kalarakis, and R. Sharma, "Low cost nanostructure kesterite CZTS thin films for solar cells application," *Materials Letters*, vol. 210, pp. 92-96, 2018.
- [53] Z. Su, C. Yan, K. Sun, Z. Han, F. Liu, and J. Liu, "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing stacked precursor thin films via successive ionic layer adsorption and reaction method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7678-7682, 2012.
- [54] G.Y. Ashebir, C. Dong, Z. Wan, J. Qi, J. Chen, Q. Zhao, and al., "Solution-processed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticle film as efficient hole transporting layer for stable perovskite solar cells," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 129, pp. 204-208, 2019.

- [55] A. Ashfaq, J. Jacob, N. Bano, M.A Un Nabi, A. Ali, W. Ahmad, and al., "A two-step technique to remove the secondary phases in CZTS thin films grown by sol-gel method," *Ceramics International*, vol. 45, No. 8, pp. 10876-10881, 2019.
- [56] H. Ahmoum, P. Chelvanathan, M.S. Su'ait, M. Boughrara, G. Li, A.H.A. Al-Waeli, and al., "Impact of preheating environment on microstructural and optoelectronic properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films deposited by spin-coating," *Superlattices and Microstructures*, vol. 140, 106452, pp. 1-8, 2020.
- [57] H. Toura, Y.H. Khattak, F. Baig, B. MariSoucase, M. Ebn Touhami, and B. Hartiti, "Effect of complexing agent on the morphology and annealing temperature of CZTS kesterite thin films by electrochemical deposition," *Current Applied Physics*, vol.19, no. 5, pp. 606-613, 2019.
- [58] M.F. Sanchez, T.G. Sanchez, M. Courel, O. Reyes-Vallejo, Y. Sanchez, E. Saucedo, and al., "Effect of post annealing thermal heating on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells processed by sputtering technique," *Solar Energy*, vol. 237, pp. 196-202, 2022.
- [59] S. Jain, S.K. Swami, V. Dutta, and S.N. Sharma, "Impact on Structural, Morphological, and Compositional Properties of CZTS Thin Films Annealed in Different Environments," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 133, 108879, pp. 1-27, 2021.
- [60] R.J. Deakate, H.S. Chavan, H. Im, and A.I. Inamdar, "Spray-deposited kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS): Optical, structural, and electrical investigations for solar cell applications," *Ceramics International*, vol. 48, no. 1, pp. 795-802, 2022.

# Conclusion générale et Perspectives

## Conclusion générale et Perspectives

La cellule solaire à base de kesterite est une technologie photovoltaïque émergente et prometteuse, qui pourrait avoir l'opportunité de réaliser une production de cellules solaires à couches minces à faible coût et à volume élevé. Après avoir subi un développement rapide au cours des dernières décennies, la technologie a attiré une attention croissante et a démontré un potentiel élevé en matière de rendement élevé. CZTS possède une région stable étroite en ce qui concerne le potentiel chimique, ce qui rend la formation de phases secondaires très facile. La formation de phases secondaires peut conduire à une résistance fortement élevée, la résistance shunt dépend de la bande interdite de la phase, ce qui limitera également les performances du dispositif. De plus, l'interface de l'hétérojonction pourrait également contribuer à la perte de performances en raison de l'alignement défavorable des bandes ou de la réaction préjudiciable lors du recuit à haute température.

Dans notre travail, on s'est focalisé sur deux aspects, un aspect purement théorique reposant sur des calculs numériques par le logiciel Scaps-1D pour des dispositifs de structures solaires standards proposées et un autre aspect expérimental concernant l'élaboration de la couche active absorbante CZTS par une technique chimique simple hors vide sol-gel spin coating, suivi par des traitements thermiques et des caractérisations appropriés.

Notre travail expérimental s'était déroulée au niveau du laboratoire (LEA) Batna-2, où nous avons élaboré quelques échantillons CZTS par la méthode spin coating. Plusieurs couches contenant différentes molarités de précurseurs  $\text{CuCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$  (2M),  $\text{ZnCl}_2$  (1M),  $\text{SnCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$  (1M) et de la thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (8M) mélangés à du Méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  et à quelques gouttes d'eau dé ionisée  $\text{H}_2\text{O}_2$  (DIW) ont été mixés par agitation thermique à des vitesses variables entre 300-600tr/min et pour des temps et des températures prédéfinis préalablement respectivement de 30 min et 50 °C, ensuite on a déposé quelques gouttes de la solution préparée sur des substrats en verre (SLG), avec un nombre de couches variant entre 4 et 10, le tout sur le plateau de la centrifugeuse en ajustant respectivement les durées et les vitesses de rotation initiales et finales suivi immédiatement par un séchage à des températures entre 200 °C et 300°C et un refroidissement de 3 min. Des recuits thermiques sous azote ( $\text{N}_2$ ) ont été effectués à des températures allant de 300 °C à 550 °C et pour des intervalles de temps comprises entre 30 min et 60 min.

Les films CZTS ont été caractérisés pour en extraire les paramètres optiques, structurales, morphologiques et géométriques. Des mesures micro géométriques des épaisseurs des

échantillons ont permis de relever quelques ordres de grandeurs des épaisseurs allant de 0.6  $\mu\text{m}$  jusqu'à 2  $\mu\text{m}$  pour un nombre de couches déposé de 4 à 6 couches. Nous avons obtenu des gaps variant entre 1.87 eV et 2.56 eV. Les photos MEB montrent que les films possèdent des caractéristiques de surface non uniforme. Les résultats obtenus confirment les faibles pourcentages des différents constituants formant la couche active CZTS, à savoir le soufre (S), l'étain (Sn), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn). Les analyses par diffraction aux rayons X ont montré la qualité poly cristalline du matériau, avec la présence de plusieurs pics. Une orientation préférentielle pour le film CZTS avec un pic suivant la direction (112) a été observée ainsi que d'autres pics de moindre intensité prouvant la présence de plusieurs phases secondaires.

Dans les calculs de simulation par le logiciel SCAPS-1D, un bon compromis de conversion du rendement de 6,77 % a été obtenu avant optimisation et validé par l'expérimental utilisant du molybdène comme contact métallique arrière. Nous avons optimisé trois paramètres de la couche active CZTS à savoir ; l'épaisseur de la couche absorbante, la concentration en atomes accepteurs  $N_A$  et la fonction de travail des électrons du contact métallique arrière. Après optimisation,  $J_{SC}$  a augmenté de 3,98  $\text{mA}/\text{cm}^2$  et FF de 7,79 % pour un rendement globale de 15,23 %.

Nous avons aussi pris en considération les effets d'interfaces sur les performances des structures proposées. Les décalages de la bande de conduction (CBO) à l'interface de jonction absorbeur/buffer (CZTS/ $\text{Cd}(1-x)\text{Zn}x\text{S}$ ) nous a permis d'obtenir une valeur négative importante de -0,55eV pour le CBO "en forme de falaise" à l'interface de la jonction CZTS/CdS, qui représente l'un des principaux mécanismes de recombinaison, alors qu'une valeur calculée de 0,35 eV pour le CBO "en forme de pic" à l'interface de la jonction CZTS/ZnS a montré la formation d'une barrière aux électrons photogénérés et a conduit à de fortes pertes de porteurs. Une nette amélioration du rendement de 13 % a été obtenu pour un CBO de type falaise de -0.2 eV à l'interface de la jonction. L'insertion de la couche  $\text{Cd}(1-x)\text{Zn}x\text{S}$  comme PS entre l'absorbeur CZTS et le buffer CdS se créant lors de l'empilement dans les calculs avant optimisation, a permis l'obtention d'une couche optimale  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  avec amélioration du rendement 9.87 % par rapport à la structure de base  $\text{MoS}_2/\text{CZTS}/\text{CdS}/\text{i-ZnO}$ . L'optimisation de cette cellule sans prise en compte des défauts pour une épaisseur de l'absorbeur de 2.5  $\mu\text{m}$ , une concentration en porteurs accepteurs  $N_A$  de  $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et une fonction de travail du Molybdène de 5.5 eV, nous a permis d'obtenir un rendement  $\eta = 21\%$ .

Un travail de recherche complémentaire, consistera à élargir l'étude théorique en prenant en compte les défauts cristallins ainsi que les effets d'autres phases secondaires de la couche active CZTS sur les paramètres de sortie en particulier le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque.

De plus, on visera à améliorer l'environnement lors de l'élaboration du film CZTS, en rajoutant respectivement au cours du protocole de dépôt et dans le four tubulaire une quantité nécessaire et suffisante de Soufre et/ou de Sélénium, dans le but final de réduire les phases secondaires se produisant au cours du recuit thermique afin d'améliorer d'avantage les performances de la cellule kesterite.

Enfin, l'arrivage de la commande de la cible kesterite nous permettra d'élaborer des films CZTS très prometteurs pour la fabrication d'une cellule solaire.

# Production scientifique



## Production scientifique

### Publications

**A.R. Latrous**, R. Mahamdi, N. Touafek, and M. Pasquinelli, "Performance Enhancement in CZTS Solar Cells by SCAPS-1D," *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec*, vol. 10, no. 2, pp. 75-81, 2021.

<https://www.naturalspublishing.com/ContIss.asp?IssID=1813>

**A.R. Latrous**, R. Mahamdi, N. Touafek, and M. Pasquinelli, "Conduction Band Offset Effect on the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells Performance," *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, vol. 45, no. 6, pp. 431-437, 2021.

<https://www.iieta.org/Journals/ACSM/Archive/Vol-45-No-6-2021>

### Communication

**A.R. Latrous**, R. Mahamdi, and N. Touafek, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells performance optimization by the SCAPS-1D simulator", The First International Conference on Materials, Energy & Environment (MEE'2020), January 20-21<sup>st</sup>; 2020, El Oued, Algeria. Abstract ID: EP19 Proceeding MEE'2020.

# Résumés

### Résumé

La kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ou CZTS est un semi-conducteur de type p composé d'éléments abondants, non toxiques, peu onéreux, et un gap direct qui en font un excellent candidat par rapport aux autres cellules solaires. Par contre, le décalage de la bande de conduction (CBO) au niveau de l'interface absorbeur/buffer, les phases secondaires et les défauts cristallins provoquent une dégradation du rendement de conversion en puissance de la cellule photovoltaïque. Notre contribution est l'étude théorique des cellules photovoltaïques à base de CZTS par le logiciel SCAPS-1D qui comprend la simulation, la validation, et l'optimisation des paramètres de structures proposées. Après optimisation de la structure  $\text{MoS}_2/\text{CZTS}/\text{CdS}/\text{ZnO}:\text{Al}$ , une augmentation a été observée pour  $J_{\text{SC}} : 3,98 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $V_{\text{OC}} : 0,37 \text{ V}$ ,  $\text{FF} : 7,79\%$  et  $\eta : 15,23\%$ . De plus, l'effet de CBO à l'interface de la jonction ( $\text{CZTS}/\text{Cd}(1-x)\text{Zn}_x\text{S}$ ) dans la cellule  $\text{CZTS}/\text{Cd}(1-x)\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnO}:\text{Al}$  a été traité. Les résultats obtenus montrent une amélioration des paramètres ( $V_{\text{OC}}=0,961\text{V}$ ,  $J_{\text{SC}}=20,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $\text{FF}=67,3\%$ ,  $\eta=13,1\%$ ) pour une couche buffer  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  optimale avec un  $\text{CBO} = -0,2 \text{ eV}$ . Enfin, l'effet de la phase secondaire est pris en compte dans la structure ( $\text{MoS}_2/\text{CZTS}/\text{Cd}(1-x)\text{Zn}_x\text{S}/\text{CdS}/i\text{-ZnO}$ ) et les résultats obtenus montrent une nette amélioration ( $V_{\text{OC}} = 1,042 \text{ V}$ ,  $J_{\text{SC}} = 24,61 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $\text{FF} = 81,84\%$ ,  $\eta = 21\%$ ).

Quant à la partie expérimentale, après optimisation des paramètres de dépôts des couches CZTS par sol-gel spin coating ont été élaborées sur des substrats SLG à partir de précurseurs  $(\text{CuCl}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $(\text{SnCl}_2)_2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  dissous dans un solvant. Des caractérisations ont été réalisées après dépôts, séchages et recuits thermiques de ces films. Les spectres DRX ont montré la formation de plusieurs pics avec un pic correspondant aux directions (112) illustrant la présence de kesterite. L'énergie de gap a été déduite :  $1.87 \text{ eV}$  à partir de la transmittance obtenu par l'UV-Visible-NIR. Les pourcentages des différents constituants du CZTS par MEB ont été relevés. Les épaisseurs des films obtenus par profilomètre sont comprises entre  $0,6 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$ . L'étude théorique et les résultats de la caractérisation peuvent contribuer à la réalisation d'une couche active CZTS d'une cellule photovoltaïque.

## Abstract

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> kesterite or CZTS is a p-type semiconductor composed of abundant, non-toxic, inexpensive, and direct gap elements that make it an excellent candidate over other solar cells. On the other hand, the conduction band offset (CBO) at the level of the interface absorber/buffer, the secondary phases and the crystalline defects cause a degradation of the efficiency of conversion into power of the photovoltaic cell. Our contribution is the theoretical study of photovoltaic cells based on CZTS by the SCAPS-1D software which includes the simulation, validation, and optimization of the parameters of the proposed structures. After optimization of the MoS<sub>2</sub>/CZTS/CdS/ZnO:Al structure, an increase was observed for  $J_{SC}$ : 3.98 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC}$ : 0.37 V, FF: 7.79% and  $\eta$ : 15.23% . In addition, the effect of CBO at the (CZTS/Cd(1-x)Zn<sub>x</sub>S) junction in the CZTS/Cd(1-x)Zn<sub>x</sub>S/ZnO:Al cell was discussed. The results obtained show an improvement in the parameters ( $V_{OC}$ =0.961V,  $J_{SC}$ =20.2 mA/cm<sup>2</sup>, FF=67.3%,  $\eta$ =13.1%) for an optimal Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S buffer layer with a CBO = - 0.2 eV. Finally, the effect of the secondary phase is taken into account in the structure (MoS<sub>2</sub>/CZTS/Cd(1-x)Zn<sub>x</sub>S/CdS/i-ZnO) and the results obtained show a clear improvement ( $V_{OC}$  = 1.042 V,  $J_{SC}$  = 24.61 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 81.84%,  $\eta$  = 21%).

As for the experimental part, after optimization of the deposition parameters, the CZTS layers by sol-gel spin coating were developed on SLG substrates from precursors (CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, (SnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O and SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dissolved in a solvent. Characterizations were carried out after deposition, drying and thermal annealing of these films. XRD spectra showed the formation of several peaks with one peak corresponding to the (112) directions illustrating the presence of kesterite. The gap energy was deduced: 1.87 eV from the transmittance obtained by UV-Visible-NIR. The percentages of the different CZTS constituents by SEM were recorded. The thicknesses of the films obtained by profilometer are between 0.6  $\mu$ m and 2  $\mu$ m. The theoretical study and the results of the characterization can contribute to the realization of a CZTS active layer of a photovoltaic cell.

تعد مادة الكاستريت  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  أو CZTS من أشباه الموصلات من النوع p والمكونة من عناصر وفيرة ، غير سامة ، غير مكلفة وذو فجوة مباشرة، تجعل منها مرشحاً ممتازاً، مقارنة بالخلايا الشمسية الأخرى.

من ناحية أخرى ، فإن إزاحة نطاق التوصيل (CBO) على مستوى امتصاص/المخزن المؤقت للواجهة ، والمراحل الثانوية والعيوب البلورية تتسبب في تدهور كفاءة تحويل الطاقة للخلية الكهروضوئية.

مساهمتنا هي الدراسة النظرية للخلايا الكهروضوئية بناءً على CZTS بواسطة برنامج SCAPS-1D الذي يتضمن محاكاة والتحقق من صحة وتحسين معاملات الهياكل المقترحة. بعد تحسين الخلية  $\text{MoS}_2/\text{CZTS}/\text{CdS}/\text{ZnO}:\text{Al}$  ، لوحظت زيادة في  $J_{SC}$  : 3.98 مللي أمبير/سم<sup>2</sup> ،  $V_{OC}$  : 0.37 فولت ، FF : 7.79% و  $\eta$  : 15.23%. بالإضافة إلى ذلك ، تمت مناقشة تأثير CBO عند الواجهة (Cd (1-x)ZnxS/CZTS) في الخلية  $\text{CZTS}/\text{Cd}(1-x)\text{ZnxS}/\text{ZnO}:\text{Al}$ . تظهر النتائج التي تم الحصول عليها تحسناً في معاملات (  $V_{OC}$  = 0.961 فولت ،  $J_{SC}$  = 20.2 مللي أمبير/سم<sup>2</sup> ، FF = 67.3% ،  $\eta$  = 13.1%) للطبقة  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  المثلى مع CBO = -0.2 فولت. أخيراً ، يتم أخذ تأثير المرحلة الثانوية في الاعتبار في الخلية ( $\text{MoS}_2/\text{CZTS}/\text{Cd}(1-x)\text{ZnxS}/\text{CdS}/\text{i-ZnO}$ ) وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها تحسناً واضحاً ( $V_{OC}$  = 1.042 فولت ،  $J_{SC}$  = 24.61 مللي أمبير/سم<sup>2</sup> ، FF = 81.84% ،  $\eta$  = 21%).

بالنسبة للجزء التجريبي، بعد تحسين معاملات الترسيب، تم تطوير طبقات CZTS بواسطة طلاء دوران sol-gel على ركائز SLG من السلائف  $(\text{CuCl}_2)_2\text{H}_2\text{O}$  ،  $\text{ZnCl}_2$  ،  $(\text{SnCl}_2)_2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  مذابة في مذيب. أجريت التوصيفات بعد الترسيب والتجفيف والتلدين الحراري لهذه الأفلام. أظهرت أطياف XRD تشكيل عدة قمم مع ذروة واحدة تتوافق مع الاتجاهات (112) التي توضح وجود الكستريت. تم استنتاج طاقة الفجوة: 1.87 إلكترون فولت من النفاذية التي تم الحصول عليها بواسطة UV-Visible-NIR. تم تسجيل النسب المئوية لمكونات CZTS المختلفة بواسطة SEM. تتراوح سماكة الأغشية التي تم الحصول عليها بواسطة مقياس البروفيل بين 0.6 ميكرومتر و 2 ميكرومتر. يمكن أن تساهم الدراسة النظرية ونتائج التوصيف في تحقيق طبقة CZTS النشطة للخلايا الكهروضوئية.