

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE EN SCIENCES, TECHNOLOGIES
ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE PHYSIQUE ET
APPLICATIONS

B.P. 812 Yaoundé
Email: crfd_stg@uy1.uninet.cm



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCES, TECHNOLOGIES AND
GEOSCIENCES

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT FOR PHYSICS AND
APPLICATIONS

B.P. 812 Yaoundé
Email: crfd_stg@uy1.uninet.cm

LABORATOIRE DE MECANIQUE, MATERIAUX ET STRUCTURES

Mechanics, Materials and Structures Laboratory

Modélisation et Investigation Numériques d'une Cellule Solaire à Couches Minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Mécanismes de Pertes et Couches Tampons Alternatives

Thèse soumise en vue de l'obtention du Doctorat/PhD de Physique

Option : Sciences des Matériaux

Par :

DJINKWI WANDA Martial

D.E.A. en Physique

Matricule : 97T370

Dirigée par :

NDJAKA Jean-Marie Bienvenu

Professeur, Université de Yaoundé I



Année 2021



DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THÈSE DE DOCTORAT/Ph.D

Nous, Professeur **ZEKENG Serges Sylvain** et Professeur **NJANDJOCK NOUCK Philippe**, respectivement Examineur et Président du jury de la Thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **DJINKWI WANDA Martial**, Matricule 97T370, préparée sous la direction du Professeur **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, intitulée : « **MODELISATION ET INVESTIGATION NUMERIQUES D'UNE CELLULE SOLAIRE A COUCHES MINCES DE Cu_2ZnSnS_4 : MECANISMES DE PERTES ET COUCHES TAMPONS ALTERNATIVES** », soutenue le Mercredi, **28 Avril 2021**, en vue de l'obtention du grade de Docteur/Ph.D en Physique, Spécialité **Mécanique, Matériaux et Structures**, attestons que toutes les corrections demandées par le jury de soutenance ont été effectuées.

En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé, le Juin 2021

Examineur

Pr ZEKENG Serges Sylvain

Le Chef de Département de Physique



Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu

Le Président du jury

Pr NJANDJOCK NOUCK Philippe

DEDICACE

A mon feu père qui nous a quittés très tôt et qui n'a pas eu l'occasion de savourer le fruit de son travail.

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Structures du Département de Physique, de l'Université de Yaoundé I, sous la direction du Professeur Jean-Marie Bienvenu NDJAKA, Chef du Laboratoire des Sciences des Matériaux.

Cette thèse est le fruit de la grâce et de la miséricorde du Seigneur Dieu Tout-Puissant, qui m'a animé de la volonté, de la détermination et de la santé. Il m'a également permis de regarder, de voir et de révéler quelques aspects cachés de la véritable nature d'une cellule solaire à couches minces de Cu_2ZnSnS_4 . Elle est une synergie d'efforts rendus possibles par des personnes ressources, aimables et généreuses. Je voudrais ici témoigner ma gratitude à ces personnes, particulièrement ;

Au Professeur Jean-Marie Bienvenu NDJAKA, Chef de Département de Physique à l'Université de Yaoundé I. Il m'a non seulement fait confiance en me confiant ce travail de recherche, mais aussi m'a encadré, guidé et encouragé tout au long de ce travail. De plus, il m'a prodigué des conseils et apporté les connaissances scientifiques nécessaires. Il a toujours fait preuve de beaucoup de patience et d'amabilité à mon égard ;

Au Docteur Soumaïla OUEDRAOGO, Maître Assistant à l'Université de Ouagadougou, dont la disponibilité, l'attention constante, la générosité

la pertinence de la pensée et de la critique ont été capitales pour la réalisation et l'aboutissement de cette thèse ;

Au Docteur Ariel TEYOU NGOUPO, Assistant à l'Université de Yaoundé I, dont la contribution a permis une meilleure structuration et une organisation cohérente de ce travail ;

Au Président du Jury, Pr. NJANDJOCK NOUCK Philippe, Professeur, Université de Yaoundé I et aux Membres, Pr. ZEKENG Serges Sylvain, Professeur, Université de Yaoundé I, Pr. FOTUE Alain Jervé, Maître de Conférences, Université de Dschang, Pr. HONA Jacques, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I et Pr. BIYA MOTTO Frédéric, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I, qui ont accepté de consacrer une partie de leur temps à la lecture et à l'appréciation de ce travail de recherche ;

A tous les Enseignants du Département de Physique, de l'Université de Yaoundé I, qui ont su, au cours de mon séjour au sein dudit département, me transmettre les connaissances nécessaires à l'épanouissement et à la formation de mon esprit, aussi bien intellectuel que moral ;

A messieurs François NKENGNE, Professeur Certifié de langue française, et Issiaka NJUPOUEN, Professeur certifié de langue française et Directeur du groupe LE.RE.COR., et mademoiselle Brenda TANKEU, qui ont accepté de faire une seconde lecture afin de procéder à une correction orthographique et grammaticale de ce document ;

A mon épouse, dont les encouragements, la sollicitude, l'écoute, le soutien et l'affection m'ont permis de surmonter bon nombre d'épreuves qui auraient pu affecter l'aboutissement de ce travail ;

A mes parents, qui n'ont ménagé aucun effort pour mon éducation ;

A tous mes frères et sœurs, pour leur affection, leur amour à mon égard, leurs conseils et leurs soutiens multiformes tout au long de ma vie scolaire, estudiantine et sociale ;

A ma belle-famille, pour l'affection et le soutien constants à mon endroit ;

A mes enfants, pour leur amour et leurs encouragements ;

A ma grande famille, maternelle et paternelle, pour leurs soutiens multiformes ;

A mes amis et frères, pour leur affection, leur amour, leurs conseils et les épreuves endurées et surmontées au quotidien ;

A tous mes camarades de promotion, mes collègues de service, surtout ceux du Lycée de Dibombari, du Département de Physique au C.E.F.T.I. et du groupe Horizon Etude, pour la saine ambiance et l'amour qui nous animent ;

A tous ceux que j'ai oubliés et qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à l'aboutissement de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

TABLE DES MATIERES

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table des matières	v
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Liste des abréviations	xvi
Liste des symboles	xviii
Résumé	xxi
Abstract	xxii
Introduction générale	1
Chapitre 1 Revue de la littérature	9
Introduction.....	10
1.1 Le rayonnement solaire.....	10
1.2 L'effet photovoltaïque.....	12
1.2.1 Historique.....	12
1.2.2 Principe de l'effet photovoltaïque.....	13
1.3 Les filières à couches minces photovoltaïques.....	14
1.3.1 La filière du silicium amorphe (a-Si).....	15
1.3.2 La filière du tellure de cadmium (CdTe).....	16
1.3.3 La filière chalcopyrite (CIGS).....	17

1.4	Le composé CZTS : Etat de l'art.....	18
1.4.1	Historique du composé CZTS.....	18
1.4.2	Propriétés du composé CZTS.....	18
1.4.2.1	Cristallographie.....	18
1.4.2.2	Stabilité thermodynamique.....	20
1.4.2.3	Défauts intrinsèques.....	21
1.4.2.4	Défauts complexes.....	23
1.4.2.5	Propriétés optiques.....	24
1.4.2.6	Propriétés électriques et masse effective.....	24
1.5	La photopile CZTS.....	25
1.5.1	Historique de la photopile CZTS.....	25
1.5.2	Structure de la photopile CZTS.....	27
1.5.2.1	La couche fenêtre OTC.....	28
1.5.2.2	La couche tampon.....	30
1.5.2.3	L'absorbeur.....	32
1.5.2.4	Le contact arrière.....	32
1.5.2.5	Le substrat.....	32
1.5.3	Les techniques de dépôt de la couche mince CZTS.....	34
1.5.3.1	Les techniques de dépôt sous vide.....	34
1.5.3.2	Les techniques de dépôt à faible coût.....	41
1.5.4	Les phases secondaires.....	49
1.5.4.1	Les différentes phases secondaires possibles.....	49
1.5.4.2	Impacts des phases secondaires.....	52
1.5.5	Les interfaces dans la cellule solaire CZTS.....	53
1.5.5.1	Alignement des bandes à l'interface CdS/CZTS.....	54
1.5.5.2	Ancrage du niveau de <i>Fermi</i>	55
	Conclusion.....	56
	Chapitre 2 Méthodologie numérique	58
	Introduction.....	59
2.1	Les semiconducteurs.....	59
2.1.1	Généralités sur les semiconducteurs.....	59
2.1.1.1	Quelques propriétés fondamentales des semiconducteurs.....	59
2.1.1.2	Les composés semiconducteurs.....	62

2.1.2	Densité d'états, probabilité de présence et concentration des porteurs dans les semiconducteurs non dégénérés.....	63
2.1.2.1	Densité d'états.....	63
2.1.2.2	Probabilité de présence.....	64
2.1.2.3	Concentration des porteurs.....	65
2.1.3	Semiconducteurs intrinsèques.....	67
2.1.3.1	Densité intrinsèque des porteurs de charge.....	67
2.1.3.2	Position du niveau de <i>Fermi</i> intrinsèque.....	67
2.1.4	Semiconducteurs extrinsèques.....	68
2.1.5	Semiconducteur hors d'équilibre	70
2.2	Génération-recombinaison et durée de vie des porteurs.....	70
2.2.1	Etats volumiques.....	70
2.2.1.1	Recombinaison directe électron-trou.....	71
2.2.1.2	Recombinaison assistée par des centres de recombinaison.....	73
2.2.2	Etats de surface et d'interface.....	75
2.2.2.1	Etats de surface.....	75
2.2.2.2	Etats d'interface.....	76
2.3	Simulation numérique de la cellule solaire.....	77
2.3.1	Equation de <i>Poisson</i>	77
2.3.2	Equation de continuité.....	79
2.4	Logiciel SCAPS-1D : son environnement.....	81
2.4.1	Présentation de SCAPS-1D.....	81
2.4.2	Environnement de SCAPS-1D.....	81
2.5	Caractérisation d'une cellule solaire.....	84
2.5.1	Caractéristique courant-tension (J-V).....	84
2.5.1.1	Densité courant dans une cellule solaire.....	84
2.5.1.2	Paramètres de performance d'une cellule solaire.....	86
2.5.1.3	Rendement de conversion d'une cellule solaire.....	89
2.5.1.4	Influence des résistances parasites.....	89
2.5.2	Caractéristique courant-tension-température (J-V-T).....	91
2.5.3	Efficacité quantique (EQ).....	96
2.6	Construction du modèle opérationnel.....	99
2.6.1	Choix des paramètres d'entrée.....	99

2. 6.1.1 Paramètres des contacts.....	99
2.6.1.2 Paramètres des matériaux.....	100
2.2.6.2 Validation du modèle.....	101
Conclusion.....	102
Chapitre 3 Résultats et discussion	104
Introduction.....	105
3.1 Etude des paramètres sensibles de l'absorbeur CZTS.....	106
3.1.1 Influence de l'épaisseur sur la caractéristique J-V.....	106
3.1.2 Influence de l'épaisseur sur les paramètres électriques.....	107
3.1.3 Effet du dopage de la couche CZTS.....	114
3.1.4 Impact des défauts intrinsèques de la couche CZTS.....	118
3.2 Durée de vie des porteurs minoritaires dans le CZTS.....	122
3.2.1 Impact de la durée de vie des électrons sur les paramètres électriques.....	122
3.2.2 Rendement quantique et durée de vie.....	125
3.3 Les couches tampons alternatives.....	128
3.3.1 Modélisation des couches tampons (Zn,Mg)O et Zn(O,S).....	130
3.3.2 Influence de la composition du (Zn,Mg)O.....	136
3.3.3 Influence de la composition du Zn(O,S).....	141
3.3.4 Performace de la photopile CZTS et les couches tampons.....	147
Conclusion.....	149
Conclusion générale et perspectives	151
Références bibliographiques	156
Annexes	171
Publications issues de cette thèse	179

TABLE DES FIGURES

1	<i>Diagramme statistique de répartition de l'énergie électrique générée en 2017 (IEA, 2017)</i>	2
2	<i>Diagramme statistique des parts de marché des différentes filières du photovoltaïque et l'histogramme des rendements de conversion associés (source DGEC, ADEME, DGRI)</i>	4
3	<i>Abondance naturelle et normalisée des quelques éléments chimiques, constituant les absorbeurs conventionnels des photopiles [5].....</i>	5
4	<i>Prix minimum des matières premières pour différentes technologies photovoltaïques [6].....</i>	6
1.1	<i>Schéma indiquant les Air Mass en fonction de la zone spatiale</i>	11
1.2	<i>Spectre solaire à la surface de l'atmosphère Terrestre (AM0) et à la surface du sol (AM1.5G et AM1.5D) [8].....</i>	11
1.3	<i>Schéma descriptif du principe photovoltaïque.....</i>	14
1.4	<i>Vue en perspective de la maille unité kesterite du CZTS et la séquence des plans atomiques [25].....</i>	19
1.5	<i>Polyèdre calculé dans le plan (μ_{Zn}, μ_{Sn}) représentant la zone de potentiels chimiques où le CZTS est stable et limité par les lignes de couleur correspondant respectivement aux frontières des domaines de formation des phases secondaires, pour $\mu_{Cu} = -0,2 \text{ eV}$; les énergies en électron volts [24].....</i>	21

1.6	<i>Les niveaux d'ionisation des défauts intrinsèques dans la bande interdite du CZTS [30]</i>	22
1.7	<i>Récapitulatif de l'évolution du rendement des cellules solaires à base de CZTS au fil du temps</i>	27
1.8	<i>Structure d'une cellule solaire CZTS : (a) représentation schématique ; (b) image au microscope électronique par transmission (MET) [42]</i>	28
1.9	<i>Transmission optique de quelques contacts avant utilisés dans les cellules solaires [57]</i>	29
1.10	<i>Schéma du dispositif de co-évaporation [53]</i>	36
1.11	<i>Schéma du montage de la pulvérisation utilisé par Jumbo et al. [51]</i>	38
1.12	<i>Schéma de principe de la technique de dépôt par laser pulsé [79]</i>	40
1.13	<i>Schéma du principe d'électro-dépôt [66]</i>	41
1.14	<i>Etapas de dépôt par spin coating [66]</i>	44
1.15	<i>Etapas de dépôt par dip coating [66]</i>	45
1.16	<i>Schéma du principe de l'approche de la pyrolyse par pulvérisation [92]</i>	46
1.17	<i>Diagramme de phase ternaire Cu₂S, SnS₂ et ZnS en fonction de la concentration atomique à 670 K (proportion atomique du soufre étant de 50%) [100]</i>	49
1.18	<i>Spectre DRX montrant les pics d'intensité des phases CTZS, CTS et ZnS [102]</i>	51
1.19	<i>Profil EDX montrant la formation de la phase ZnS à l'interface MoS_x et l'interdiffusion des atomes Mo et Cd [53]</i>	53
1.20	<i>Discontinuité de bandes à l'interface tampon/absorbeur : a) falaise à l'interface CdS/CZTS ; b) pic à l'interface (Zn,Mg)O/CZTS</i>	54
2.1	<i>Mécanisme de conduction des trous : a) en absence de champ ; b) en présence de champ (\vec{E} : Champ électrique)</i>	61
2.2	<i>Schéma de la structure de bandes : a) isolant ; b) semiconducteur ; c) métal</i>	62
2.3	<i>Processus de recombinaison bande à bande : processus radiatif et Auger</i>	72
2.4	<i>Centres de recombinaison</i>	74
2.5	<i>Principe de l'équation de continuité</i>	79
2.6	<i>Interface graphique : Panel de définition SCAPS-1D, version 3.3.04</i>	82
2.7	<i>Panel de définition de la cellule solaire</i>	83

2.8	<i>Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire à jonction p-n.....</i>	84
2.9	<i>Caractéristique courant-tension de la photopile CZTS à l'obscurité (en bleu) et sous éclairage (en rouge) ; la tache verte représente le point de fonctionnement de puissance maximale $P_m(0,56 ; 15,10)$.....</i>	86
2.10	<i>Représentation schématique des deux régimes du V_{co}.....</i>	88
2.11	<i>Impact des résistances parasites sur la tension en circuit ouvert de la cellule solaire CZTS : cas de la résistance série (courbe en bleu); cas de la conductance (courbe en rouge).....</i>	90
2.12	<i>Impact des résistances parasites sur la densité de courant de court-circuit de la cellule solaire CZTS : cas de la résistance série (courbe en bleu); cas de la conductance (courbe en rouge).....</i>	90
2.13	<i>Impact des résistances parasites sur le facteur de forme de la cellule solaire CZTS : cas de la résistance série (courbe en bleu); cas de la conductance (courbe en rouge).....</i>	90
2.14	<i>Impact des résistances parasites sur le rendement de la cellule solaire CZTS : cas de la résistance série (courbe en bleu); cas de la conductance (courbe en rouge).....</i>	91
2.15	<i>Caractéristique courant-tension en fonction de la température, sous illumination ; la flèche indique le sens d'évolution de la température.....</i>	92
2.16	<i>Vue d'ensemble des régions de recombinaison dans la cellule solaire CZTS, localisées par les points A, B, C et D, où A est le contact arrière, B est la zone quasi-neutre, C est la zone de charge d'espace et D est l'interface CdS/CZTS.....</i>	92
2.17	<i>Courbe de la tension en circuit ouvert (V_{co}) en fonction de la température (T) de la cellule solaire CZTS; détermination de l'énergie d'activation à partir d'un ajustement de droite d'équation y avec un coefficient de corrélation $r = 1,00$.....</i>	94
2.18	<i>Rendement quantique d'une cellule solaire CZTS à 0 V (ligne bleue) et à -1 V (ligne rouge) ; les numéros indiquent les zones de pertes optiques et électrique.....</i>	98
3.1	<i>Caractéristiques J-V sous illumination pour différentes épaisseurs de l'absorbeur</i>	107
3.2	<i>Variation de la tension en circuit ouvert (V_{co}) en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur (w).....</i>	108
3.3	<i>Variation de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur (w).....</i>	108
3.4	<i>Variation du facteur de forme (FF) en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur (w).</i>	109

3.5	<i>Variation du rendement (η) en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur (w).....</i>	109
3.6	<i>Profile de génération des paires électrons-trous photogénérées pour différentes épaisseurs de l'absorbeur : 250 nm (bleu), 600 nm (rouge) et 1000 nm (noir)...</i>	110
3.7	<i>Courbes montrant l'efficacité quantique pour différentes valeurs de l'épaisseur de l'absorbeur CZTS.....</i>	111
3.8	<i>Evolution en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur, du rendement de conversion photovoltaïque de quelques cellules solaires à couches minces de CZTS, tirée de la littérature [34, 42, 53].....</i>	113
3.9	<i>Variation de la tension en circuit ouvert (V_{CO}) en fonction de la densité des trous de l'absorbeur (p).</i>	115
3.10	<i>Variation de la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) en fonction de la densité des trous de l'absorbeur (p).....</i>	115
3.11	<i>Variation du facteur de forme (FF) en fonction de la densité des trous de l'absorbeur (p).....</i>	116
3.12	<i>Variation du rendement (η) en fonction de la densité des trous de l'absorbeur (p).</i>	116
3.13	<i>Variation de la tension en circuit ouvert (V_{CO}) en fonction de la densité des défauts.....</i>	119
3.14	<i>Variation de la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) en fonction de la densité des défauts.....</i>	119
3.15	<i>Variation facteur de forme (FF) en fonction de la densité des défauts.....</i>	120
3.16	<i>Variation du rendement (η) en fonction de la densité des défauts.....</i>	120
3.17	<i>Variations de la tension en circuit ouvert (V_{CO}) en fonction de la DV des porteurs minoritaires dans le CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm.....</i>	123
3.18	<i>Variations de la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) en fonction de la DV des porteurs minoritaires dans le CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm.....</i>	123
3.19	<i>Variations du facteur de forme (FF) en fonction de la DV des porteurs minoritaires dans le CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm.....</i>	124
3.20	<i>Variations du rendement (η) en fonction de la DV des porteurs minoritaires dans le CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm.....</i>	124
3.21	<i>Courbes du rendement quantique, pour $DV = 0,01ns$ en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur.....</i>	127
3.22	<i>Courbes du rendement quantique, pour $DV = 0,1 ns$ en fonction de l'épaisseur de</i>	

<i>l'absorbeur</i>	127
3.23 <i>Courbes du rendement quantique, pour DV = 1 ns en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur</i>	128
3.24 <i>Alignement de bandes à l'interface Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS, en fonction de la concentration x en magnésium</i>	132
3.25 <i>Alignement de bandes à l'interface ZnO_{1-y}S_y/CZTS, en fonction de la concentration y en soufre</i>	133
3.26 <i>Discontinuité de bandes de conduction à l'interface de l'hétérojonction Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS, en fonction du taux x en magnésium</i>	134
3.27 <i>Discontinuité de bandes de conduction à l'interface de l'hétérojonction ZnO_{1-y}S_y/CZTS, en fonction du taux y en soufre</i>	134
3.28 <i>Schéma illustrant le remplacement du CdS par le (Zn,Mg)O</i>	135
3.29 <i>Influence de la concentration x de Mg sur la tension en circuit ouvert (V_{co}) des cellules solaires (Ni/Al)MgF₂/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS/Mo/Substrat, comparer avec celle du CdS de référence (point en bleu)</i>	136
3.30 <i>Influence de la concentration x de Mg sur la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) des cellules solaires (Ni/Al)MgF₂/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS/Mo/Substrat, comparer avec celle du CdS de référence (point en bleu)</i>	137
3.31 <i>Influence de la concentration x de Mg sur le facteur de forme (FF) des cellules solaires (Ni/Al)MgF₂/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS/Mo/Substrat, comparer avec celle du CdS de référence (point en bleu)</i>	137
3.32 <i>Influence de la concentration x de Mg sur le rendement (η) des cellules solaires (Ni/Al)MgF₂/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS/Mo/Substrat, comparer avec celle du CdS de référence (point en bleu)</i>	138
3.33 <i>Bandes de conduction du CdS (courbe en bleu) et du Zn_{1-x}Mg_xO sous illumination (E_F indique le niveau de Fermi et ΔE_c et ΔE'_c représentent la DBC aux interfaces Zn_{0,75}Mg_{0,25}O/CZTS et ZnO-i/Zn_{0,75}Mg_{0,25}O, respectivement)</i>	139
3.34 <i>Energie d'activation des défauts dans le dispositif (Ni/Al)MgF₂/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{0,75}Mg_{0,25}O/CZTS/Mo/Substrat</i>	140
3.35 <i>Courbes de rendement quantique avec les couches tampons CdS (courbe bleue) et Zn_{0,75}Mg_{0,25}O (courbe rouge)</i>	140

3.36	<i>Influence de la concentration y de S sur la tension en circuit ouvert (V_{co}) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/ZnO_{1-y}S_y/CZTS/Mo/Substrat$, comparer avec celle du CdS de référence (point en bleu).....</i>	142
3.37	<i>Influence de la concentration y de S sur la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/ZnO_{1-y}S_y/CZTS/Mo/Substrat$, comparer avec celle du CdS de référence (point en bleu)...</i>	142
3.38	<i>Influence de la concentration y de S sur le facteur de forme (FF) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/ZnO_{1-y}S_y/CZTS/Mo/Substrat$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).....</i>	143
3.39	<i>Influence de la concentration y de S sur le rendement (η) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/ZnO_{1-y}S_y/CZTS/Mo/Substrat$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).....</i>	143
3.40	<i>Bandes de conduction du CdS (courbe en bleu) du $ZnO_{0,7}S_{0,3}$ (courbe en rouge) et du ZnS (courbe en vert) sous illumination (E_F indique le niveau de Fermi).....</i>	144
3.41	<i>Courbes de rendement quantique avec les couches tampons CdS (courbe bleue), $ZnO_{0,7}S_{0,3}$ (courbe en rouge) et ZnS (courbe en vert).....</i>	145
3.42	<i>Caractéristique J-V avec les couches tampons CdS (courbe bleue), $ZnO_{0,7}S_{0,3}$ (courbe en trait interrompu rouge) et ZnS (courbe en vert).....</i>	146

LISTE DES TABLEAUX

1.1	<i>Récapitulatif des paramètres de maille, des positions relatives des anions dans la maille primitive et des distances interatomiques anion-cation.....</i>	20
1.3	<i>Phases secondaires attendues.....</i>	50
1.4	<i>Pics Raman du matériau CZTS et de ses phases secondaires, en fonction des nombres d'onde (cm^{-1}).....</i>	51
2.1	<i>Composés binaires de formule $A^x B^{8-x}$.....</i>	62
2.2	<i>Paramètres de base pour la simulation de la cellule CZTS.....</i>	100
2.3	<i>Comparaison des résultats simulés et expérimentaux [53].....</i>	101
3.1	<i>Paramètres de base de MgO et ZnS.....</i>	131
3.2	<i>Paramètres de performance des cellules solaires à base des couches tampons CdS et $Zn_{0,75}Mg_{0,25}O$.....</i>	141
3.3	<i>Paramètres de performance des cellules solaires à base des couches tampons CdS, $ZnO_{0,7}S_{0,3}$ et ZnS.....</i>	146
3.4	<i>Comparaison des paramètres de performance des cellules solaires à base des couches tampons $(Zn,Mg)O$ et $Zn(OS)$.....</i>	147

LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME	:	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'énergie
ALD	:	Atomic Layer Deposition
AM	:	Air Mass
BSF	:	Back Surface Field
CBD	:	Chemical Bath Deposition
CIGS	:	Copper-Indium-Gallium-Selenium
CIS	:	Copper-Indium -Selenium
CZTS(Se)	:	Copper-Zinc-Tin-Sulfur(Selenium)
DBC/DBV	:	Discontinuité de la Bande de Conduction/de Valence
DFT	:	Density Functional Theory
DGEC	:	Direction Générale de l'Energie et du Climat
DGRI	:	Direction Générale de la Recherche et de l'Innovation
DRX	:	Diffraction par Rayon-X
DV	:	Durée de Vie
EDX	:	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EPIA	:	European Photovoltaic Industry Agency

IEA	: International Energy Agency
ILGAR	: Ion Layer Gas Reaction
IRENA	: Internationl Renewable Energy Agency
MBC	: Minimum de la Bande de Conduction
MBV	: Maximum de la bande de valence
MET	: Microscope électronique par transmission
MOCVD	: Metal Organic Chemical Vapor Deposition
NEXAFS	: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
NREL	: National Renewable Energy Laboratry
NV	: Niveau du Vide
OTC	: Oxyde Transparent Conducteur
PLD	: Pulsed Laser Deposition
RF	: Radiofréquence
SCAPS-1D	: Solar Cell Capacitance Simulator in 1-Dimension
SILAR	: Successive Ionic Layer Absorption and Reaction
SLG	: Soda Lim Glass
SOLOPOWER	: Solar Energy Company
SPL	: Spectroscopie photoluminescente
TWh	: TéraWattheures
USA	: United States of America
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZCE	: Zone de charge d'espace
ZSW	: Zentrum für Sonnenenergie – und Wasserstoff

LISTE DES SYMBOLES

Symboles Grecs

Symboles	Significations	Unités
χ	Affinité électronique	eV
ξ	Champ électrique	V/m
A	Coefficient d'absorption	cm^{-1}
$\varepsilon/\varepsilon_0$	Constante diélectrique absolue/du vide	F/m
ρ	Densité surfacique de charge	C/cm^2
$\Delta E_C/\Delta E_V$	Discontinuité de la bande de conduction / de valence	eV
δ	Distance interatomique	\AA
τ_e/τ_h	Durée de vie des électrons / des trous	s
γ	Indice du comportement de l'interface	
λ	Longueur d'onde	μm
μ_e/μ_h	Mobilité des électrons /des trous	cm^2/Vs
μ_i	Potentiel chimique	eV

η	Rendement de conversion	%
σ_e/σ_h	Section efficace de capture des électrons / des trous	cm^2
ϕ	Travail de sortie	eV
v_e/v_h	Vitesse thermique des électrons / des trous	cm/s

Symboles Latins

Symboles	Significations	Unités
A	Facteur de qualité	
C	Célérité de la lumière dans le vide	cm/s
C_i	Capacité de transition	F
e	Charge élémentaire	C
E_a	Energie d'activation	eV
E_A/E_D	Energie des niveaux accepteurs/donneurs	eV
E_g	Bande interdite du semiconducteur	eV
E_C/E_V	Niveau d'énergie de la bande de conduction / de valence	eV
E_F	Niveau de Fermi	eV
E_{Fn}/E_{Fp}	Quasi-niveau de Fermi	eV
EQ	Rendement quantique	%
FF	Facteur de forme	%
G	Taux de génération	%
h	Constante de Planck	J/s
J_0	Densité de courant de saturation	mA/cm^2
J_{CC}	Densité de courant de court-circuit	mA/cm^2
J_e/J_h	Densité de courant des électrons / les trous	mA/cm^2
J_{ph}	Densité de courant photogénéré	mA/cm^2
J_{pm}	Densité de courant au point maximum	mA/cm^2
J_n/J_p	Flux des électrons / des trous	cm^{-2}
k	Constante de Boltzmann	J/K

m_e^*/m_h^*	Masse effective des électrons / des trous	kg
n	Densité d'électrons libres	cm^{-3}
n_i	Densité intrinsèque des porteurs libres	cm^{-3}
n_p	Densité d'électrons piégés	cm^{-3}
N_C/N_V	Densité effective dans la bande de conduction / de valence	cm^{-3}
N_A/N_D	Densités des atomes accepteurs / donneurs	cm^{-3}
N_A^-/N_D^+	Densités des atomes accepteurs / donneurs ionisés	cm^{-3}
N_t	Densité des défauts	cm^{-3}
p	Densité des trous libres	cm^{-3}
p_p	Densité des trous piégés	cm^{-3}
R_s	Résistance série	Ω/cm^2
R_{sh}	Résistance shunt	Ω/cm^2
T	Température	K
V	Potentiel électrique	V
V_{CO}	Tension en circuit ouvert	V
V_i	Tension de polarisation	V
V_{bi}	Tension de diffusion	V
w	Épaisseur de l'absorbeur	μm
W_i	Épaisseur de la zone de charge d'espace	μm

RESUME

Ces travaux portent sur l'investigation numérique, à l'aide du code SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in 1 Dimension), des mécanismes de pertes et sur la probable possibilité de remplacement de la couche tampon CdS par des couches tampons alternatives dépourvues de cadmium, en l'occurrence celles des composés (Zn,Mg)O et Zn(O,S) dans les cellules solaires à couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Il ressort que, pour un certain nombre de raisons liées aux propriétés structurales, électriques et optiques du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, l'épaisseur de l'absorbeur doit être au plus égale à 600 nm pour espérer obtenir des photopiles à haut rendement de conversion photovoltaïque au-delà de 15%. De plus, l'augmentation du dopage affecte positivement la tension en circuit ouvert et le facteur de forme. Néanmoins, un dopage de moins de 10^{16} cm^{-3} est bénéfique pour les cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, spécialement pour des absorbeurs ultra-minces. On note également des forts courants de recombinaison au niveau du contact arrière et dans la masse de l'absorbeur, estimés à $3,6 \text{ mA/cm}^2$ et $2,1 \text{ mA/cm}^2$ respectivement. En outre, les couches tampons alternatives, avec des taux de magnésium et de soufre appropriés, 25% pour le magnésium et supérieur à 30% pour le soufre, pourraient être de véritables atouts pour lesdites cellules solaires.

Mots-clés : cellule solaire ; effet photovoltaïque ; $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; couches tampons alternatives ; mécanismes de pertes.

ABSTRACT

These works carry on the numerical investigation, with Solar Cell Capacitance Simulator in 1 Dimension (SCAPS-1D) code, of the losses mechanisms and on the likely replacement of the CdS buffer layer by cadmium-free alternative buffer layers, like those of (Zn,Mg)O and Zn(O,S) compounds, in the thin film solar cells based of Cu₂ZnSnS₄. It comes out that, for a few reasons bound to the structural, electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ compound, the absorber's thickness has to be less or equal to 600 nm to hope to achieve a high photovoltaic conversion beyond 15%. Besides, the increase of dopage has a positive effect on the open circuit voltage and on the fill factor. Nevertheless, a dopage less than 10¹⁶ cm⁻³ is beneficial to the Cu₂ZnSnS₄ based solar cells, especially when the absorber's thicknesses are thinner. We notice a strong recombination current at the back contact and in the bulk of absorber rated 3.6 mA/cm² and 2.1 mA/cm² respectively. In addition, the alternative buffer layers with the suitable concentration of magnesium and sulfur, around 25% for magnesium and above 30% for sulfur, could be real trumps of those types of solar cells.

Keywords: solar cell; photovoltaic effect; Cu₂ZnSnS₄; alternative buffer layers; loss mechanisms.

INTRODUCTION GENERALE

Le début du XXI^e siècle est miné par des problématiques qui menacent la survie et le développement de l'humanité. Parmi ces problématiques, on peut citer la forte demande sans cesse croissante de la consommation mondiale en énergie, l'épuisement des réserves en énergie fossile et l'impact environnemental à travers l'émission des gaz à effet de serre, en l'occurrence le CO₂, émanant de l'exploitation et de l'utilisation des sources d'énergie fossile. Ces crises énergétiques et environnementales ont graduellement attiré l'attention de la Communauté Internationale et de plusieurs Gouvernements des pays développés. Les Institutions de Recherche et les Industries, dans le cadre du développement durable, se sont lancées à la recherche des solutions énergétiques adéquates, encadrées par une législation commune. Cependant la catastrophe nucléaire de Fukushima, en Mars 2011, a permis, à la Communauté Internationale, de relancer le débat sur la course effrénée au nucléaire civil et de reconnaître que le meilleur moyen de résoudre ces différentes crises est l'exploitation des énergies renouvelables, quasi-inépuisables et propres du point de vue environnemental. La *figure 1* illustre assez-bien cet engouement. En effet, 25% de l'énergie électrique générée en 2017 proviennent de telles sources. La conséquence immédiate est la baisse substantielle du taux d'émission en CO₂, telle que confirmée dans le rapport 2017 de l'IEA, relatif à l'émission du CO₂ par rapport à la consommation globale en énergie. Fort de cette mouvance mondiale, il est juste de se questionner sur la place de l'énergie solaire dans ce nouvel ordre mondial.

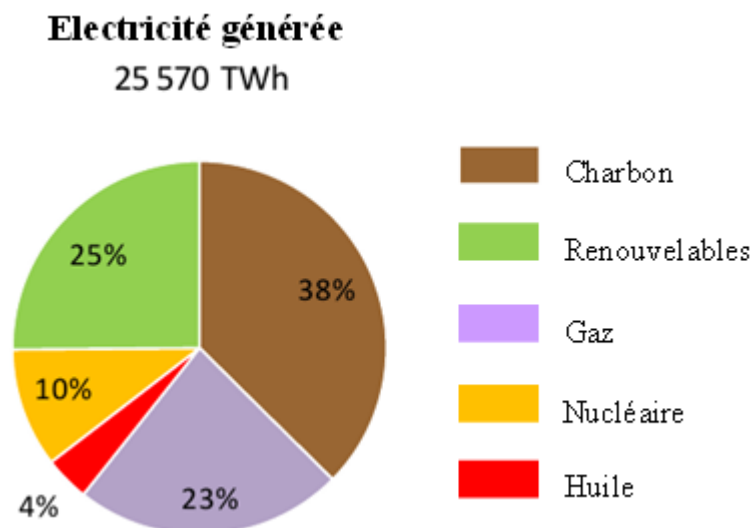


Figure 1 : *Diagramme statistique de répartition de l'énergie électrique générée en 2017 (IEA, 2017).*

L'énergie solaire est considérée comme la plus disponible et la plus effective parmi les différentes sources d'énergies renouvelables existantes. Du fait de son abondance et de son caractère d'énergie propre, les Chercheurs prédisent qu'en 2050, l'énergie directement récoltée du soleil pourrait couvrir 20% de la consommation mondiale et être au-dessus de 50% d'ici 2100 [1], afin de résoudre le déficit énergétique de la planète dû conjointement à un boom industriel, à une révolution dans les transports et aux réserves limitées des combustibles fossiles estimées en 2003 à 47 ans pour l'huile, à 64 ans pour le gaz naturel et à 156 ans pour le charbon [2]. Cependant, selon l'Association de l'Industrie Photovoltaïque Européenne (EPIA), la puissance installée de l'énergie solaire dans le monde pourrait se situer entre 396 et 540 *GW*, soit environ 2,2 % de la production électrique mondiale qui, certes encourageante, est bien loin de l'objectif à l'horizon 2050.

A cet effet, les systèmes photovoltaïques, ces dernières années, font l'objet d'une intense activité de recherche à cause d'un certain nombre d'avantages :

- Premièrement, ils sont capables de transformer directement l'énergie solaire en énergie électrique suivant un phénomène appelé *effet photovoltaïque*. En outre, leur rendement de conversion théorique est supérieur à celui d'autres générateurs d'énergie électrique de source renouvelable.
- Deuxièmement, ce sont des systèmes exempts de parties mobiles, offrant de ce fait moins d'entretien pour une longue durée de fonctionnement.

Au regard de ces atouts, les systèmes photovoltaïques se présentent alors comme une solution idoine à l'électrification des pays du continent africain, notamment ceux du sahel et du sud-sahélien qui possèdent un potentiel d'énergie solaire très important pouvant leur permettre de résoudre la crise d'électrification à laquelle ils font face. En effet, selon l'Indice Mondial de la Performance de l'Architecture Énergétique, publié en Mars 2018, ces pays ont les plus faibles taux d'électrification : au Cameroun par exemple, il est de 53,70%.

Toutefois, les problèmes majeurs que pose l'électricité photovoltaïque sont le prix de revient du *kWh* toujours plus élevé et le rendement encore faible par rapport aux sources fossiles. Il faut, néanmoins, signaler que les avancées technologiques, surtout l'introduction du silicium multicristallin, moins pur et bon marché, et la technologie à couches minces, dans la chaîne de production des photopiles, ont permis de baisser les coûts de production par rapport à la filière du silicium monocristallin. Cette avancée a entraîné progressivement, depuis 2010, une chute de 73% du prix de l'électricité photovoltaïque, d'après l'Agence

Internationale des Energies Renouvelables (IRENA). Les projections envisagent encore une réduction significative du prix de revient pour les décennies à venir, ce qui rendrait ainsi l'énergie photovoltaïque compétitive par rapport aux combustibles fossiles.

La *figure 2* présente les différentes parts de marché actualisées des filières de la chaîne photovoltaïque et les rendements de conversion associés. Il ressort de cette figure que, bien que les systèmes photovoltaïques à couches minces ne représentent que 10% des parts du marché, ils font l'objet d'un grand attrait. Ce sont des systèmes faits d'un empilement de matériaux photovoltaïques déposés sur un substrat de verre ou sur un support souple. Cette architecture permet, non seulement, d'exploiter les diverses qualités des matériaux qui les composent, notamment leur capacité à utiliser chacun une longueur d'onde lumineuse un peu différente, mais aussi de résoudre le problème d'interconnexions monolithiques [3], d'éviter les pertes de matériaux estimées à environ 30% lors du découpage des fines plaquettes à partir des blocs monocristallin de silicium très durs, les traitements coûteux et les étapes énergivores dans le processus de fabrication de la photopile.

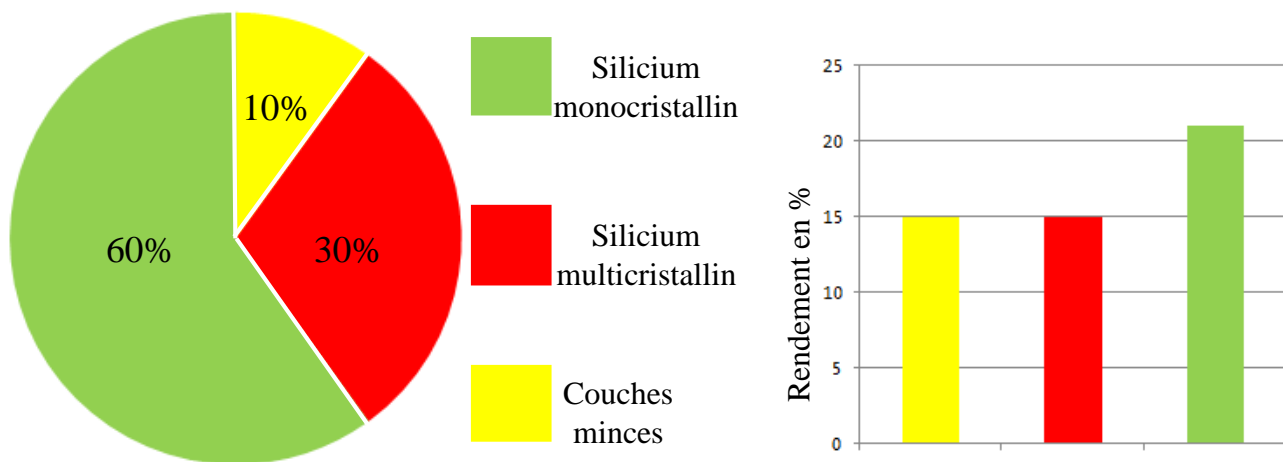


Figure 2 : Diagramme statistique des parts de marché des différentes filières du photovoltaïque et l'histogramme des rendements de conversion associés (sources : DGEC, ADEME et DGRI).

Ainsi, trois familles de matériaux photovoltaïques ont permis le développement des photopiles de seconde génération, basées sur la technologie à couches minces. La première est celle du silicium microcristallin et/ou amorphe, présentant de bons rendements de conversion, mais handicapée par *l'effet Staebler-Wronski*. La deuxième est celle du tellure de cadmium (CdTe), moins cher que le silicium, mais peu abondant dans la nature et dont le caractère toxique fait l'objet de beaucoup de controverses. La troisième s'appuie sur un

alliage de cuivre, d'indium et de sélénium (CIS) auquel s'ajoute parfois le gallium (CIGS). Ces deux matériaux permettent une très bonne absorption du spectre solaire. Par exemple, les cellules solaires à base de CIGS ont déjà réalisé des efficacités de conversion de 20,8% au laboratoire [4]. Néanmoins, il n'en demeure pas moins que les réserves naturelles de gallium sont limitées et la forte demande de l'indium sur le marché, par les industries de fabrication des écrans plats, handicapent et nuisent à la production en masse des photopiles à couches minces de CIGS.

Face à ces insuffisances, le composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, référé comme le CZTS, fait l'objet d'une intense investigation comme une solution probante de substitution du CIGS dans l'architecture des photopiles à couches minces. Cela est dû à ses propriétés similaires au CIGS, à son caractère non toxique et à la relative abondance de ses constituants, telle qu'illustrée sur la *figure 3* [5].

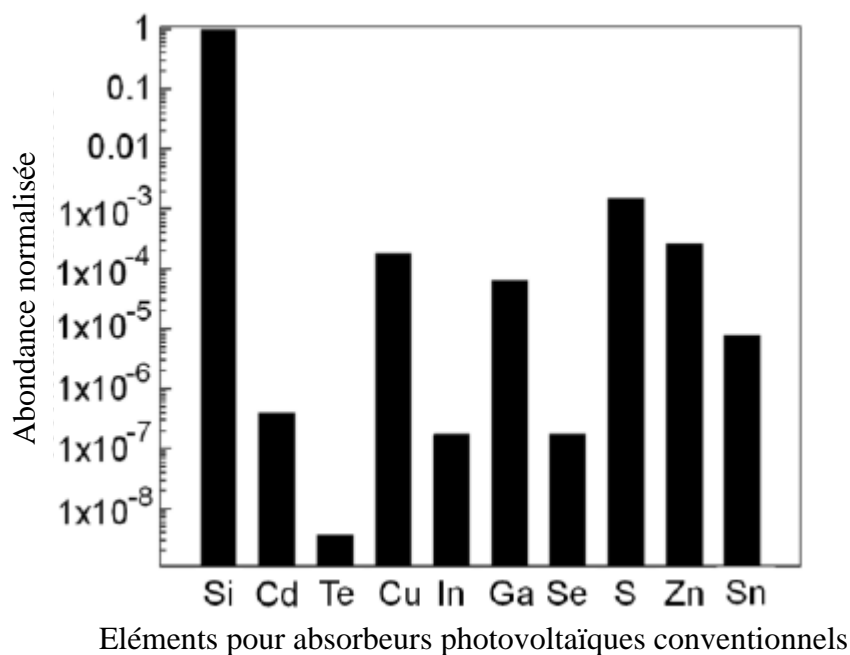
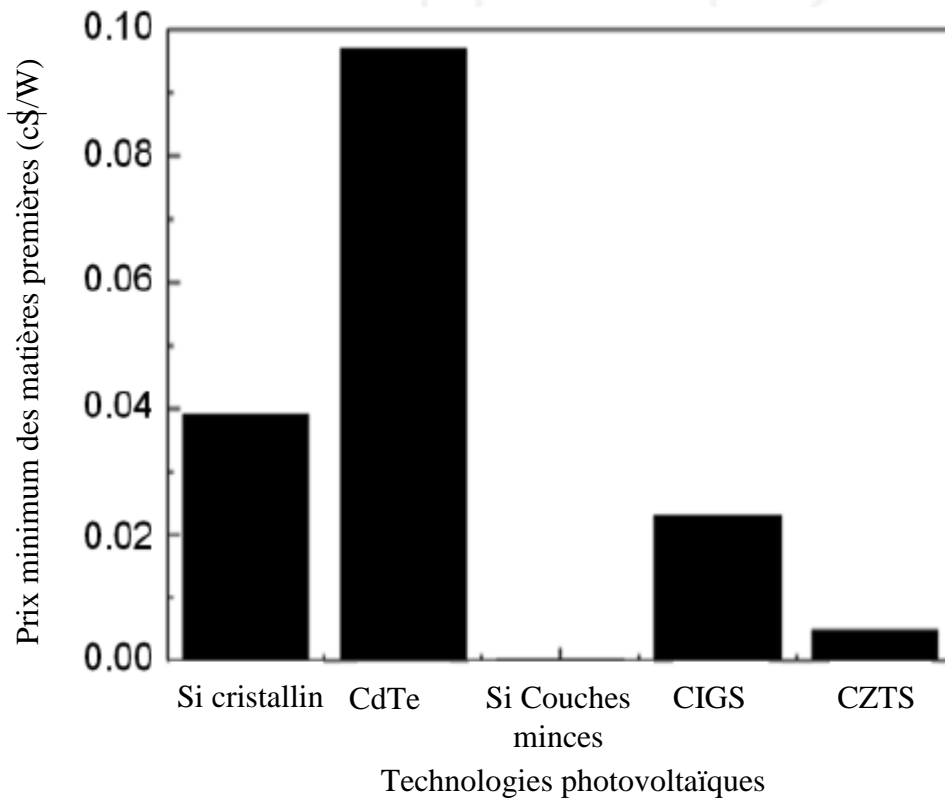


Figure 3 : Abondance naturelle et normalisée des quelques éléments chimiques, constituant les absorbeurs conventionnels des photopiles [5].

Une étude prospective menée par Wadia et *al.* [6], afin de calculer le prix minimum des matières premières pour les technologies photovoltaïques existantes et celles émergentes fait ressortir que celle utilisant le CZTS est la moins coûteuse. La *figure 4* en est une illustration forte. De plus, le CZTS est un matériau photovoltaïque ayant d'excellentes propriétés optiques et électriques.

Et pourtant, malgré ces atouts, la plus grande efficacité de conversion des cellules solaires à couches minces de CZTS, réalisée est de 9,2% [7], taux assez faible par rapport à celui des cellules solaires à base de CIGS (~20%). Ce contraste a poussé beaucoup de Chercheurs à se lancer dans des travaux visant à la compréhension des divers mécanismes de pertes et à la maîtrise des procédés technologiques d'élaboration de ce matériau, d'une part et au remplacement de la couche tampon CdS, toxique, par d'autres couches tampons alternatives, d'autre part, dont le but est, non seulement d'optimiser le rendement de la photopile, mais également de préserver l'environnement.



Figures 4 : *Prix minimum des matières premières pour différentes technologies photovoltaïques en centime dollar par watt (c\$/W) [6].*

Au regard des enjeux économique, social, environnemental et scientifique que pose la production de l'électricité photovoltaïque dans sa globalité et en particulier ceux liés à la technologie à couches minces, ce projet de thèse s'inscrit comme une réponse aux préoccupations sus-évoquées, dont les fondements s'appuient sur quatre piliers :

- La production des cellules solaires à grande échelle, faites de matériaux abondants ;
- La production des photopiles à faible coût pour les couches sociales les plus défavorisées, installées dans l'arrière-pays loin du réseau d'électrification ;

- La production des photopiles efficaces et propres du point de vue environnemental ;
- L'optimisation du rendement des cellules solaires CZTS.

Cette thèse fait suite aux travaux de :

- OUEDRAOGO Soumaïla, *Optimisation des paramètres électriques et énergétiques d'une cellule solaire en couches minces à base de CIGS*, Thèse de Doctorat/PhD encadrée dans la cadre du projet PIMASO et soutenue à l'Université de Ouagadougou, Année 2016 ;
- TEYOU NGOUPO Ariel, *Optimisation numérique par SCAPS-1D, des paramètres électriques d'une cellule solaire polycristalline à base de CdTe*, Thèse de Doctorat/PhD, Université de Yaoundé I, Année 2018 ;
- GUIRDJEBAYE NARNGAR, *Etude et optimisation par SCAPS-1D de la cellule solaire à base de CIGS*, Thèse de Doctorat/PhD, Université de Yaoundé I, Année 2020.

L'intérêt de cette thèse est d'approfondir les connaissances sur les mécanismes de perte dans la photopile CZTS, mais également de promouvoir des couches tampons alternatives, à l'instar des composés (Zn,Mg)O et Zn(O,S), en lieu et place du CdS toxique.

En effet, pour atteindre cet objectif et au vue de l'importance des couches absorbante et tampon dans le fonctionnement d'une photopile, il est juste de se questionner sur l'impact de ces dernières sur le rendement de la cellule solaire CZTS. Autrement dit,

- Quels sont les facteurs qui nuisent à l'efficacité de la photopile CZTS ?
- Quelles sont les conditions que doivent remplir les couches tampons alternatives, (Zn,Mg)O et Zn(O,S), afin d'optimiser le rendement de la photopile CZTS ?

Quelques hypothèses d'emblée se dégagent de ces réflexions :

- Est-ce l'influence de l'épaisseur, du dopage ou de l'état de pureté de l'absorbeur kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$?
- Est-ce la forte recombinaison au contact arrière ?
- Est-ce la durée de vie des porteurs minoritaires dans l'absorbeur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$?
- Est-ce une forte recombinaison dans le volume de l'absorbeur ?
- Est-ce la forte recombinaison à l'interface tampon/absorbeur, due à un mauvais alignement de bandes ?

- Est-ce un avantage de substituer le CdS par le (Zn,Mg)O ou Zn(O,S) ? Si oui, quelle doit être la composition idéale des atomes de magnésium et de soufre permettant d'optimiser le rendement de la photopile CZTS ?

Pour effectuer cette investigation, ce travail a été structuré en trois chapitres.

Le **premier chapitre** est une revue de la littérature. Tel qu'il s'intitule, il revisite les concepts de bases indispensables à la compréhension de ces travaux, notamment le rayonnement solaire, *l'effet photovoltaïque*, le principe et le fonctionnement d'une photopile, un bref exposé sur les différentes filières de cellules solaires à couches minces présentes sur le marché du photovoltaïque et la présentation de l'état de l'art sur le matériau CZTS, d'une part et la photopile associée, d'autre part.

Le **deuxième chapitre** est un résumé de la méthodologie utilisée dans ces travaux. Y seront présentés un bref aperçu sur la physique des semiconducteurs liée à la technologie à couches minces, les éléments de bases de la cellule solaire, le concept de base de la simulation numérique d'une cellule solaire, le code de simulation SCAPS-1D dans sa version 3.3.04, quelques techniques de caractérisation d'une cellule solaire et le modèle opérationnel exploité dans ces travaux, accompagné d'un test de validation.

Le **troisième chapitre** est essentiellement réservé aux résultats et aux discussions. Il est subdivisé en trois grandes parties. La première est une investigation de l'influence des caractéristiques de l'absorbeur CZTS sur le comportement de la photopile, à partir des paramètres de performance extraits de la caractéristique courant-tension (J-V). La deuxième est une étude sur la corrélation entre la durée de vie des porteurs minoritaires et l'épaisseur de la couche absorbante CZTS. La troisième, quant à elle, est une analyse du rendement de conversion des photopiles CZTS, contenant les couches tampons alternatives Zn(Mg,O) et Zn(O,S).

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTERATURE

Introduction

Ce chapitre qui se veut introductif est une vue d'ensemble sur la problématique photovoltaïque. Il présente les concepts inhérents au phénomène photovoltaïque, notamment, quelques notions indispensables sur le rayonnement solaire, le principe de l'effet photovoltaïque et le fonctionnement de la photopile dans son ensemble. Au vue de la place essentielle qu'occupe la technologie à couches minces dans ce travail, un bref aperçu sur les différentes filières à couches minces sera présenté. Pour terminer, il sera question d'un exposé sur l'état de l'art de la recherche sur le matériau quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et la photopile associée.

1.1 Le rayonnement solaire

Bien que notre planète soit continuellement traversée par divers rayonnements photoniques émis lors des réactions de fusion nucléaire qui ont lieu au sein des étoiles du système solaire, le soleil demeure la principale source de photons utilisables pour des applications photovoltaïques terrestres et spatiales (dans notre système solaire), du fait de sa proximité. Il émet des photons de longueurs d'onde différentes, constituant le spectre solaire qui, au cours de leur parcours en direction de la terre, subissent différentes interactions à l'instar des phénomènes de réflexion, de réfraction, de diffusion et d'absorption (modérée pour la partie visible du spectre solaire). Ces phénomènes sont non seulement dus aux divers gaz de l'atmosphère (ozone, vapeur d'eau et CO_2) et aux aérosols à des degrés variables en fonction de la fréquence, mais également aux conditions climatiques.

Pour tenir compte des fluctuations du spectre solaire, on définit le nombre de masse d'air (ou coefficient d'Air Mass), souvent désigné par la syntaxe "AM" suivie d'un nombre, qui est le quotient de la division de la longueur L du trajet optique direct à travers l'atmosphère terrestre, par la longueur L_0 du trajet verticalement vers le haut, c'est-à-dire au zénith :

$$AM = \frac{L}{L_0} \approx \frac{1}{\cos \theta}. \quad (1.1)$$

θ est l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à la normale à la surface de la terre. Les figures 1.1 et 1.2, suivantes, illustrent les différents Air Mass et les spectres correspondants.

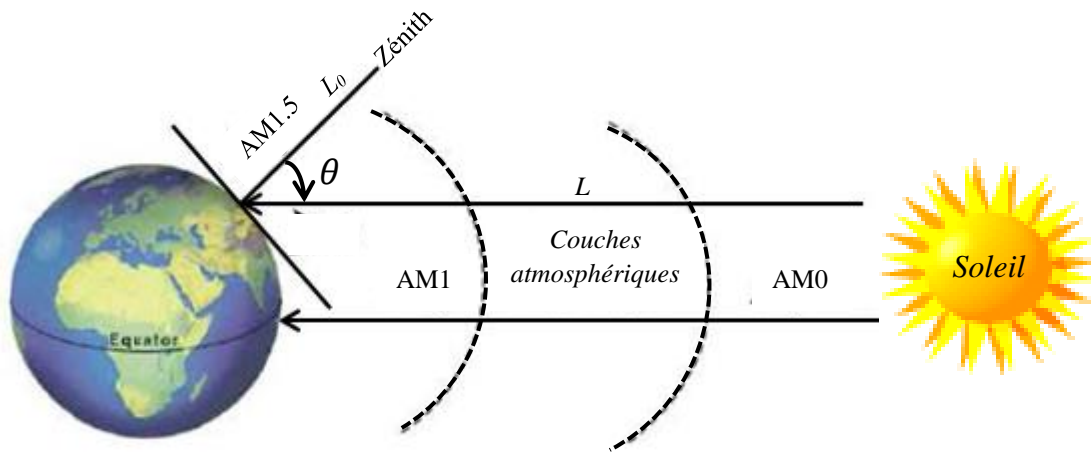


Figure 1.1 : Schéma indiquant les Air Mass en fonction de la zone spatiale.

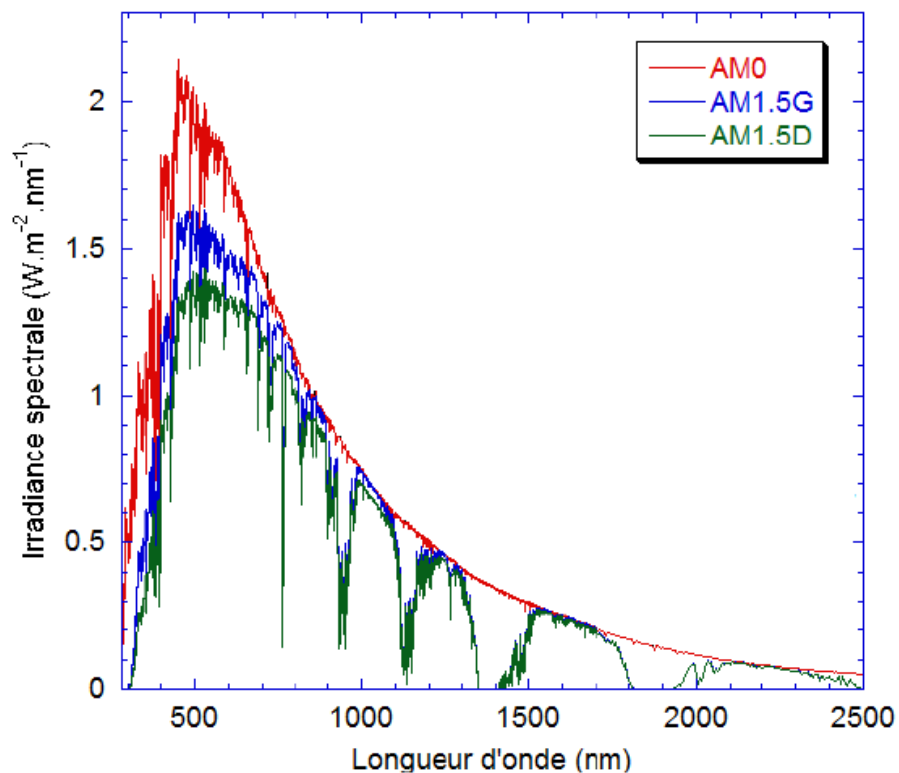


Figure 1.2 : Spectre solaire à la surface de l'atmosphère Terrestre (AM0) et à la surface du sol (AM1.5G et AM1.5D) [8].

Le coefficient d'Air Mass est couramment utilisé pour caractériser les performances des cellules solaires dans des conditions normalisées. Par exemple,

- Le spectre à la surface de l'atmosphère, c'est-à-dire au-delà de l'atmosphère terrestre, est approximé par celui du Corps Noir de 5800 K. Il est appelé « AM0 », qui signifie « zéro atmosphère ». Il permet de caractériser les cellules solaires pour les

applications spatiales, en l'occurrence les satellites de communication et les engins spatiaux.

- Le spectre à la surface de la mer, estimé directement à partir du soleil au zénith, est nommé « AM1 », qui signifie « une atmosphère ». Ce rayonnement arrivant normalement à la surface de la terre, sous une incidence de 0° , permet d'estimer la performance des cellules solaires dans les régions équatoriales et tropicales.
- Le spectre « AM1.5 », d'intensité 1000 W.cm^{-2} , recueilli aussi à la surface de la terre est presque une norme universelle permettant de tester et d'évaluer les cellules ou les modules solaires terrestres, y compris ceux utilisés dans les systèmes de concentration. Il correspond à une incidence de 45° . On définit également le spectre « AM1.5G » qui tient compte des radiations directes et diffuses, ainsi que le spectre « AM1.5D » qui se limite à la radiation directe provenant du Soleil.

1.2 L'effet photovoltaïque

1.2.1 Historique

L'effet photovoltaïque a été découvert pour la première fois en 1838 [9] par le physicien Français Alexandre Edmond Becquerel. Il observe lors d'une expérience, que le courant produit par une batterie électrolytique, avec des électrodes de platine, augmentait lorsque celle-ci était exposée au soleil. En 1873, l'ingénieur électricien Anglais Willoughby Smith découvre l'effet photovoltaïque dans les solides et quelques années plus tard, en 1877, le professeur de philosophie naturelle William Grylls Adams et son élève Richard Evans Day produisent de l'électricité en exposant le sélénium aux rayons solaires. C'était la première cellule photovoltaïque. Cependant, l'explication scientifique de l'effet photovoltaïque, pour les physiciens de cette époque, fut énigmatique, car ils n'arrivaient pas à comprendre comment un rayonnement pouvait interagir avec une particule. Il a fallu attendre un siècle après sa découverte, pour que le célèbre physicien Albert Einstein apporte une explication plausible à la photoconductivité.

En 1953, Calvin Fuller, Gerald Pearson et Daryl Chapin découvrent la cellule solaire au silicium. Cette cellule produisait suffisamment d'électricité et pouvait faire fonctionner de petits appareils électriques. Dès lors, ce matériau devait avoir une grande importance dans l'avenir de l'énergie solaire. Les premières cellules solaires, aux coûts très élevés, ne sont apparues sur le marché qu'à partir de 1956. Il faut signaler que, l'essor réel du

photovoltaïque commence dans les années 1960, avec les programmes de recherche d'autonomisation des engins spatiaux, qui ont engendré une augmentation très rapide des rendements de conversion des cellules solaires et la réduction du prix de ces cellules d'environ 80% au début des années 1970. On note par exemple l'utilisation des cellules solaires dans les satellites de communication Américains et Soviétiques dès le début des années 1960. En outre, la crise pétrolière de 1973, l'accident nucléaire de Tchernobyl de 1986, la guerre du Golfe de 1990 et le récent accident nucléaire de Fukushima de 2011, ont contribué à un engouement sans précédent, au niveau de la recherche fondamentale et appliquée, à l'amélioration nette des performances des dispositifs solaires, de la découverte et la synthétisation de nouveaux matériaux à propriétés photovoltaïques.

1.2.2 Principe de l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque peut se définir comme le phénomène de transformation directe du rayonnement solaire en électricité à la jonction de deux matériaux semiconducteurs, dopés respectivement de « type p » et de « type n », et donnant lieu à trois processus sous-jacents, à savoir :

- La génération des porteurs de charge, les « paires électron-trou », due à l'absorption des photons et des phonons dans les matériaux qui forment la jonction ;
- La séparation des porteurs photogénérés à la jonction ;
- La collection des porteurs de charge photogénérés aux extrémités de la jonction.

Autrement dit, l'effet photovoltaïque permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité, par le biais de la production de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière et, du transport et de la séparation de ces charges sous l'action du champ électrique créé à la jonction des matériaux semiconducteurs. Son principe repose sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage, afin d'améliorer la conductivité.

Dans la pratique, on juxtapose deux parties d'un même matériau (homojonction) ou de deux matériaux semiconducteurs (hétérojonction) différemment dopées, l'une possédant un excès d'électrons (type n) et l'autre un déficit d'électrons (type p). Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p . Ainsi, aux voisinages de la jonction, la zone initialement dopée n se charge

positivement, tandis que la zone initialement dopée p se charge négativement et il se crée un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p . La jonction dite $p-n$ est ainsi créée. En ajoutant des contacts métalliques aux bornes des zones n et p , on obtient une diode. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau (cas d'une homojonction) ou des deux matériaux (cas d'une hétérojonction) communiquent leur énergie aux atomes, suffisante pour les ioniser et faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction.

L'électron extrait laisse derrière lui un trou capable de se mouvoir. Ce processus engendre une paire électron-trou, dont leur séparation engendre une différence de potentiel aux bornes de la cellule. Si une charge est connectée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à un courant électrique dans la charge, tel qu'illustré sur la *figure 1.3*. Ce principe est le même dans toutes les filières de cellules solaires (silicium, couches minces et organiques), et cette thèse est principalement axée sur la filière à couches minces.

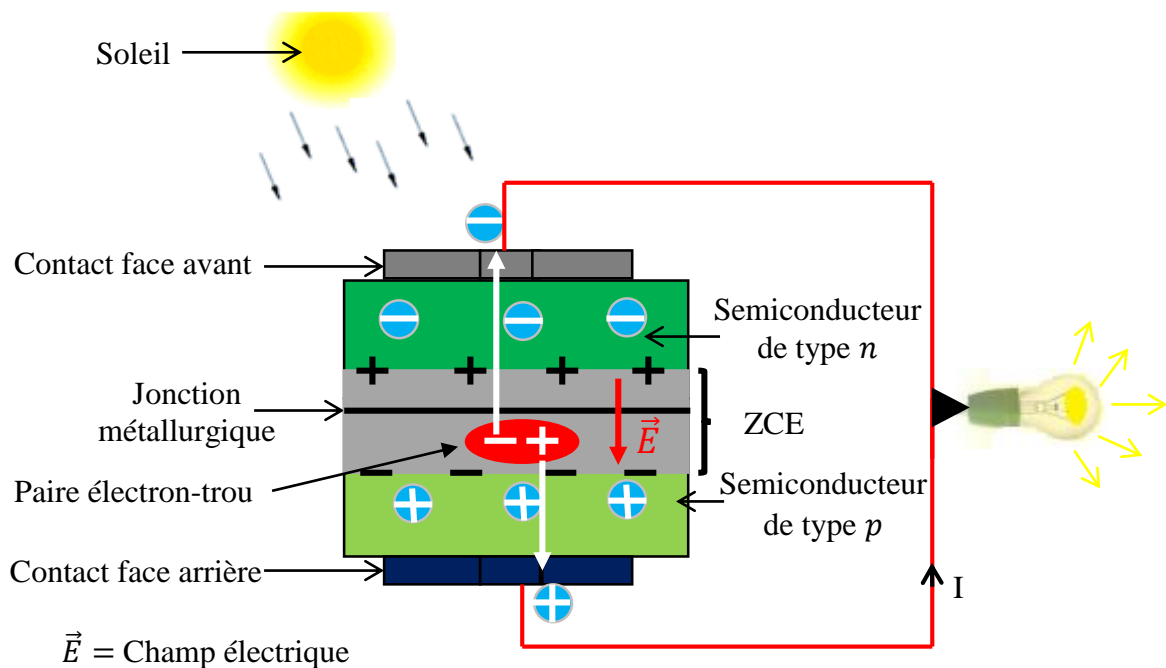


Figure 1.3 : Schéma descriptif du principe photovoltaïque

1.3 Les filières à couches minces photovoltaïques

En dépit de l'abondance de la matière première et du bon rendement des cellules so-

lares de première génération, faites de silicium monocristallin, le défi majeur reste l'enjeu économique. Les procédés d'obtention et de purification du silicium cristallin de meilleure qualité sont très énergétivores. Cette situation est un problème réel pour une production en masse et bon marché. Pour y faire face, les industriels et les scientifiques se sont lancés, à la fin des années 1970, à la recherche des solutions mieux adaptées, répondant aux exigences du marché. C'est dans cet objectif que les cellules solaires à couches minces ont vu le jour et font l'objet de nos jours d'une intense activité de recherche pour plusieurs raisons :

- Les matériaux utilisés dans la technologie à couches minces sont des semiconducteurs à gap direct et absorbent dix fois plus la lumière visible que le silicium cristallin.
- Pour une meilleure conversion spectrale, il est plus facile d'empiler dans une cellule photovoltaïque à couches minces deux ou trois matériaux différents. La diode frontale convertissant la partie bleue du spectre délivrant la plus haute tension en circuit ouvert ($V_{oc} \gg 1,00 V$ pour $E_g \gg 1,70 eV$) et la diode arrière convertissant la partie rouge avec une plus basse tension en circuit ouvert ($V_{oc} \gg 0,60 V$ pour $E_g \gg 1,10 eV$). L'optimisation du photocourant commun est obtenue par un traitement approprié des matériaux pendant la phase de dépôt.
- Les matériaux peuvent être déposés directement à partir d'une phase gazeuse ou d'une phase liquide, entraînant de grandes réductions de la consommation énergétique et des économies dans la méthode de fabrication. Grâce à cette technologie, les plaques industrielles actuelles sont déjà 50 fois plus grandes que la plus grande cellule solaire en silicium cristallin.
- La possibilité de produire des modules intégrés contenant un grand nombre de cellules. Les cellules photovoltaïques sont déposées sur des plaques de verre qui leur procurent une bonne protection et qui limitent le processus d'encapsulation à une protection arrière.
- L'industrie du verre s'est déjà adaptée à la production en masse des surfaces en verre, de technologie de pointe avec revêtement en oxyde transparent conducteur (OTC) par un procédé chimique de dépôt en phase vapeur et de films métalliques minces par pulvérisation cathodique sous vide.

1.3.1 La filière du silicium amorphe (a-Si)

Les cellules solaires à couches minces de silicium sont constituées du silicium amorphe, classé selon la taille des grains, allant du nanocristallin (n-Si) au microcristallin (μ -

Si) [10]. Ces cellules sont bon marché et présentent des rendements de conversion théoriques avoisinant 30%. Cependant, les cellules solaires à couches minces de silicium présentent quelques problèmes qui handicapent leur fonctionnement.

- La faible absorption de la partie rouge du spectre solaire qui est due à sa grande bande interdite. Néanmoins, la naissance de nouvelles filières basées sur le silicium amorphe, notamment celles des multi-jonctions au silicium amorphe dopé au germanium (a-Si:Ge) et au silicium microcristallin, de bande interdite plus petite, permet de surmonter cette faiblesse.
- La faible mobilité des trous, due à une forte concentration intrinsèque des liaisons pendantes, affecte fortement le rendement de ces cellules. L'une des solutions techniques, généralement employées, est la passivation de ces liaisons par incorporation en phase vapeur de l'hydrogène (a-Si:H). Malheureusement, le a-Si:H ne résiste pas à *l'effet Staebler-Wronski*, qui est la dégradation irréversible des propriétés électroniques d'un matériau lorsque ce dernier est exposé à une lumière intense. Il se traduit par une diminution de l'efficacité et de la stabilité de la cellule solaire au fil du temps [11, 12].

1.3.2 La filière du tellure de cadmium (CdTe)

Le tellure de cadmium est un matériau semiconducteur de type *p* ayant une bande interdite de 1,45 eV, appropriée pour la technologie photovoltaïque à couches minces. Sa concentration de porteur est de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} . La structure générale des cellules solaires à couches minces de CdTe est une hétérojonction *n*-CdS/*p*-CdTe. Cette hétérojonction présente l'avantage que le CdS et le CdTe peuvent être déposés avec les mêmes techniques ; ce qui contribue à la réduction du coût de production.

Les techniques classiques de dépôt généralement utilisées sont : la sublimation/condensation, le dépôt chimique en phase vapeur, la pulvérisation et l'électrodéposition. Le rendement record de ces cellules solaires est de 16,5% réalisé par NREL, en déposant le CdTe par sublimation et le CdS par bain chimique [13].

Malgré ce rendement satisfaisant et des progrès dans la compréhension de ce type de cellules, quelques problèmes émaillent cette filière :

- La difficulté de réaliser un contact ohmique stable et efficace au contact arrière [14]. L'exigence de matériaux de très grand travail de sorti demeure un talon d'Achille pour les chercheurs [11].
- Le caractère très toxique et polluant du cadmium, connu pour être un composé cancérigène [15], fait l'objet de beaucoup de controverses entre la communauté scientifique et les environnementalistes.
- La grande difficulté de dopage, en raison de la forte tendance à l'auto compensation.
- Les réserves mondiales limitées de tellure sont un handicap pour la production en masse des cellules solaires à base de CdTe.

1.3.3 La filière chalcopyrite (CIGS)

Les cellules solaires chalcopyrites sont basées sur le composé $CuInSe_2$, encore appelé CIS. Les chalcopyrites sont obtenues par substitution de l'indium par le gallium ou par le sélénium ou par le soufre, $(Cu(In,Ga)Se_2$ et $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$). Ces composés ont des propriétés optiques et électriques très intéressantes pour les applications photovoltaïques et offrent la possibilité de modification de leurs propriétés intrinsèques, en l'occurrence de leur bande interdite. Cette aptitude rend ces matériaux appropriés aussi bien pour des cellules à jonction simple que pour des cellules tandem. La structure générale des cellules solaires à couches minces de CIGS est une hétérojonction n -CdS/ p -CIGS.

Les techniques de dépôt couramment utilisées pour les cellules CIGS sont : la co-évaporation, la pulvérisation cathodique, l'électrodéposition, les nanoparticules, le spray-pyrolyse et l'impression. Le rendement de conversion record des cellules CIGS est de 20,8%, réalisé par les Laboratoires ZSW, en utilisant la co-évaporation [4].

En dépit de sa position de leader dans la filière à couches minces de cellules solaires, quelques problématiques majeures entachent la production en masse des cellules CIGS. On peut citer la limitation des réserves mondiales en indium et en gallium, la compétition avec les secteurs de l'électronique qui utilisent ces composés comme matière première et leurs prix élevés sur le marché.

Au regard de ces pesanteurs qui handicapent les différentes filières à couches minces présentes sur le marché du photovoltaïque de nos jours, les scientifiques se sont lancés à la recherche d'autres matériaux absorbants de cellules solaires, pouvant pallier favorablement ces difficultés. L'un des plus prometteurs est le Cu_2ZnSnS_4 , connu sous l'appellation CZTS,

fait de constituants relativement abondants et non toxiques. Les calculs théoriques prévoient des rendements de conversion au-dessus de 30% [16]. La section suivante sera uniquement consacrée à l'état de l'art sur ce composé et la photopile correspondante, qui fait l'objet de cette thèse.

1.4 Le composé CZTS : Etat de l'art

Cette section est réservée à la présentation du composé CZTS, de sa structure à ses propriétés optiques et électriques. Il s'agira, également, de la description de la structure d'une cellule solaire à couche mince de CZTS, du rôle joué par les différentes couches au cours de son fonctionnement, d'un aperçu sur les techniques classiques de dépôt desdites couches et d'un exposé sur les états de surface et des interfaces de la photopile CZTS.

1.4.1 Historique du composé CZTS

Le composé CZTS est un semiconducteur quaternaire faisant partie du groupe $I_2-II-IV-VI_4$. Il est synthétisé et analysé, pour la première fois, par *Nitsche et al.* en 1967 en utilisant la méthode chimique de transport de vapeur [17]. En 1974, grâce à la caractérisation par Diffraction aux Rayons X (DRX), les données détaillées de la maille cristalline du CZTS ont été reportées par *Schäfer et Nitsche*, notamment les distances entre les plans atomiques, les pics d'intensité de diffraction, les indices de Miller et les angles de diffraction [18]. Dès lors, ces données sont fréquemment référées dans la littérature pour déterminer les différentes phases structurales du CZTS. En 2011, *Lu et al.*, après avoir synthétisé des nanocristaux de CZTS par la méthode d'injection à chaud, ont clamé la phase wurtzite [19]. De plus, d'autres travaux ont révélé, par la suite, l'existence des phases kesterite et stannite, qui diffèrent par l'ordre d'agencement des cations dans la maille cristalline [19, 20].

Bien que le CZTS soit découvert à la fin des années soixante, et malgré ses propriétés photovoltaïques, il est resté, pendant environ quarante ans, sans intérêt pour les scientifiques et les industriels. Il faut attendre la fin des années deux mille, plus précisément en 2007, pour que ce composé se révèle être un candidat sérieux pour la technologie photovoltaïques à couches minces.

1.4.2 Propriétés du composé CZTS

1.4.2.1 Cristallographie

Les travaux de la littérature montrent que le CZTS synthétise plus dans les phases kes-

terite et stannite. Cependant, les calculs tirés du *premier principe* de la thermodynamique par *Chen et al.* [21], indiquent que la phase kesterite a une énergie de formation beaucoup plus petite et une structure cristalline plus stable que celles de la phase stannite. Plusieurs autres travaux de la littérature confirment ce résultat [22, 23], tel que prédisent les calculs *ab initio* [20]. En outre, les travaux de *Schorr* sur le CZTS ont révélé que, la phase kesterite est celle obtenue à une température inférieure à 876°C [24]. La *figure 1.4* est une illustration de la maille kesterite et ses caractéristiques sont indiquées dans le *tableau 1.1*.

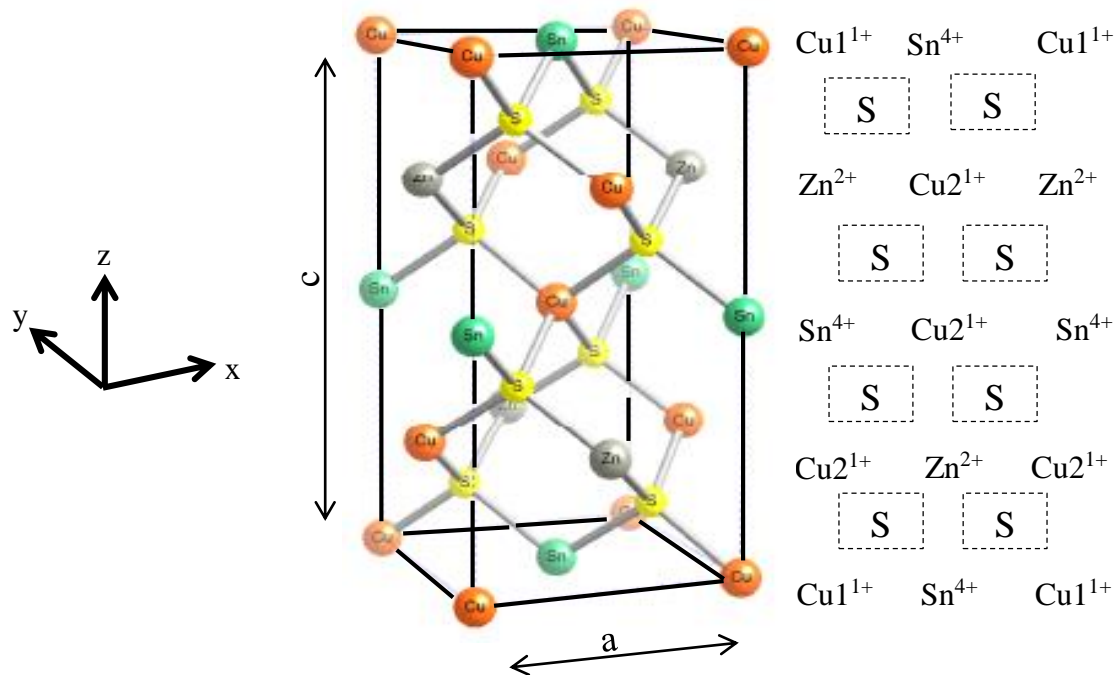


Figure 1.4 : Vue en perspective de la maille unité kesterite du CZTS et la séquence des plans atomiques [25].

La phase kesterite, de groupe spatial $I\bar{4}$ [21], est une structure proche de la chalcopyrite CIGS, où la moitié des atomes d'indium et (ou) de gallium est remplacée par les atomes de zinc (Zn) et l'autre moitié par ceux d'étain (Sn). De façon similaire à l'oxyde de zinc (ZnO) et au sulfure de zinc (ZnS), les anions et les cations dans le cristal CZTS, à structure kesterite, sont localisés dans un environnement tétraédrique, avec un empilement semblable au zinc-blende et un rapport $\frac{c}{a} \sim 2$. Les plans de cations, formés des couches CuSn, CuZn, CuSn et CuZn, sont agencés de manière ordonnée. Ils alternent et occupent respectivement les positions : $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$ (voir *figure 1.4*). Les paramètres de la maille primitive, les positions des atomes de soufre et la longueur des liaisons entre les anions et les cations sont récapitulés dans le *tableau 1.1*.

Tableau 1.1 : Récapitulatif des paramètres de maille, des positions relatives des anions dans la maille primitive et des distances interatomiques anion-cation.

Cu ₂ ZnSnS ₄				
Références		[23]	[26]	[27]
a (Å)		5,427	5,326	5,428
c (Å)		10,871	10,663	10,864
Position de S	X	0,756	0,760	-
	Y	0,757	0,769	-
	Z	0,872	0,870	-
Longueur de liaisons	δ_{Cu1-S} (Å)	-	2,295	-
	δ_{Cu2-S} (Å)	-	2,294	-
	δ_{Zn-S} (Å)	-	2,349	-
	δ_{Sn-S} (Å)	-	2,473	-

1.4.2.2 Stabilité thermodynamique

L'investigation de la stabilité thermodynamique du composé quaternaire CZTS à l'aide de la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*, menée par *Chen et al.*, révèle que la région de potentiels chimiques stable, où le CZTS se trouve dans les proportions stœchiométriques, est très réduite et satisfait l'équation [25] :

$$2\mu_{Cu} + \mu_{Zn} + \mu_{Sn} + 4\mu_S = \mu_{Cu_2ZnSnS_4} = -4,21 \text{ eV} \quad (1.2)$$

μ_i est le potentiel chimique de l'élément i .

Cette zone est limitée dans le domaine des potentiels chimiques par un polyèdre construit dans le repère tridimensionnel $(\mu_{Cu}, \mu_{Zn}, \mu_{Sn})$, dont une projection est montrée sur la *figure 1.5*, suivante.

Ainsi, en dépit du fait que le composé quaternaire CZTS offre la possibilité d'améliorer ses propriétés physiques, comme d'ailleurs la plupart des systèmes quaternaires, par rapport aux composés binaires et ternaires, les secondes phases CuS, Cu₂S, ZnS, SnS,

SnS_2 et Cu_2SnS_3 deviennent beaucoup plus compétitives. De ce fait, la formation d'une phase stœchiométrique désirée devient ardue. Pour éviter cette situation, *Chen et al.* prédisent que la région de potentiels chimiques stable doit être encore réduite et se localise autour du point $P(\mu_{\text{Cu}} = -0,20 \text{ eV}, \mu_{\text{Zn}} = -1,23 \text{ eV}, \mu_{\text{Sn}} = -0,50 \text{ eV})$ (voir *figure 1.5*). Le fait que μ_{Zn} soit très inférieur à μ_{Cu} montre que les conditions *Cu-riche/Zn-pauvre* sont nécessaires pour la croissance des cristaux de CZTS avec une seule phase.

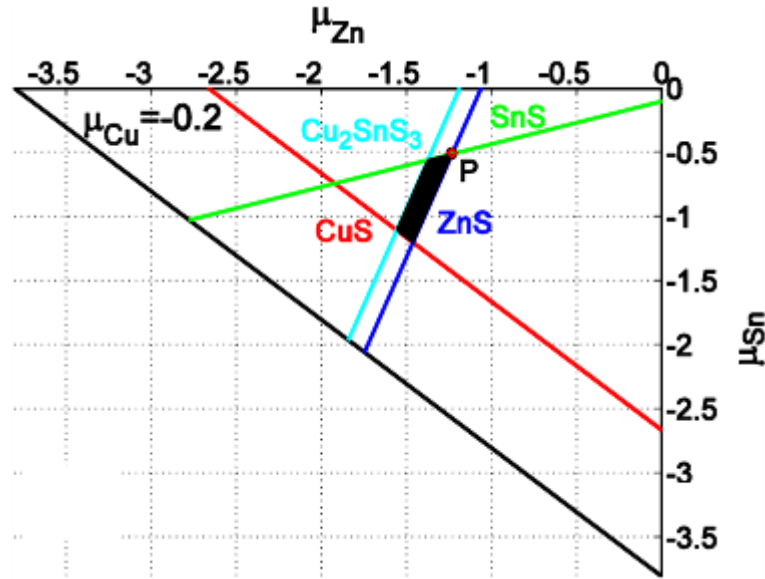


Figure 1.5 : Polyèdre calculé dans le plan $(\mu_{\text{Zn}}, \mu_{\text{Sn}})$ représentant la zone de potentiels chimiques où le CZTS est stable et limité par les lignes de couleur correspondant respectivement aux frontières des domaines de formation des phases secondaires, pour $\mu_{\text{Cu}} = -0,2 \text{ eV}$; les énergies en électron volts [25].

1.4.2.3 Défauts intrinsèques

Dans le composé CZTS, les défauts intrinsèques peuvent être classés en trois catégories :

- les lacunes, regroupant celles de cuivre (V_{Cu}), de zinc (V_{Zn}), d'étain (V_{Sn}) et de soufre (V_{S}) ;
- les défauts anti-sites Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Cu_{S} , Zn_{Sn} et Sn_{Zn} ;
- les défauts interstitiels Cu_i , Zn_i et Sn_i .

Ces défauts se forment lors de la croissance des couches minces de CZTS et leur densité dépend de la technique de croissance employée.

Dans les systèmes ternaires et quaternaires, ces défauts jouent un rôle majeur dans la conductivité du matériau. Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, les défauts dominants dans le composé CZTS ne sont pas les lacunes de cuivre (V_{Cu}), comme dans les chalcopyrites. Les calculs effectués par *Chen et al.* au point *P* (voir *figure 1.5*) montrent que l'énergie de formation des défauts V_{Cu} est égale à 0,57 eV, beaucoup plus élevée que celle des défauts anti-sites Cu_{Zn} qui est de 0,01 eV. Cela est cohérent avec le fait que la différence de potentiel chimique entre le Cu et le Zn est plus petite qu'entre le Cu et une lacune [25]. Cependant, l'énergie de transition du niveau accepteur (0/-) pour V_{Cu} est égale à 0,02 eV, au-dessus du maximum de la bande de valence (MBV), qui est peu profond par rapport à celui du niveau accepteur (0/-) du défaut anti-site Cu_{Zn} , situé à 0,12 eV, au-dessus du MBV. Cela est attribué au couplage *p-d* du défaut anti-site Cu_{Zn} qui est plus fort dans les conditions *Cu-riche/Zn-pauvre* exigées pour l'obtention d'une bonne qualité des cristaux CZTS. Malheureusement, cette situation n'est pas bénéfique pour les cellules solaires CZTS, à cause du niveau accepteur du défaut dominant Cu_{Zn} relativement profond.

Les calculs de *Chen et al.* montrent également que, les défauts donneurs ont de grandes énergies de formation, traduisant le fait que, les échantillons de CZTS exhibent une conductivité de type-*p* [28, 29]. La *figure 1.6* présente les états de défauts intrinsèques accepteur et donneur dans la bande interdite du composé CZTS.

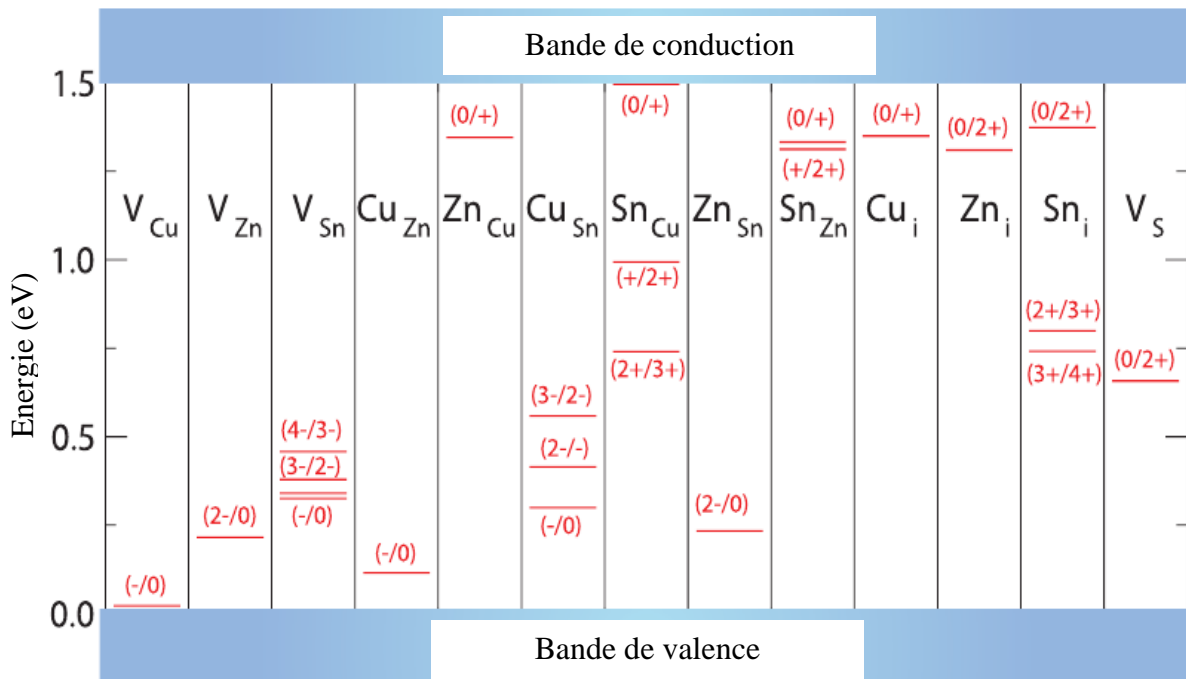


Figure 1.6 : Les niveaux d'ionisation des défauts intrinsèques dans la bande interdite du CZTS [30].

1.4.2.4 Défauts complexes

La présence des cations, dans les systèmes quaternaires, induit la formation des défauts complexes de compensation. Ces défauts peuvent dans certaines conditions être bénéfiques à la cellule solaire. Par exemple, la formation des défauts complexes $[2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}]^0$ dans le $CuInSe_2$ conduit à un domaine de phase- β , localement pauvre en cuivre, qui facilite la séparation entre les électrons et les trous ; ce qui améliore le rendement de la cellule solaire [31].

Dans le quaternaire CZTS, on a trois cations Cu, Zn et Sn à partir desquels les paires de défauts $[Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+]^0$ peuvent se former facilement, à cause de la faible disparité chimique et dimensionnelle entre ces deux éléments (grande entre Zn-Sn et Cu-Sn). De façon générale, lorsque le défaut anti-site Zn_{Cu} forme une paire de défaut avec le défaut anti-site Cu_{Zn} , l'énergie de formation de cette paire est de 0,21 eV, indépendamment des potentiels chimiques des éléments. Cette énergie peut être abaissée de plusieurs milli-électron volts, lorsque les domaines des paires anti-sites $[Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+]^0$ sont formés, entraînant un désordre partiel dans la sous maille Cu-Zn et donnant lieu à diverses structures du CZTS [32], telles que observées par *Schorr et al.* à partir des expériences de diffusion neutroniques [27].

De plus, il a été établi que, dans les systèmes quaternaires, la discontinuité de bandes entre les composés avec des degrés différents de désordre des paires de défauts anti-sites est faible. Par conséquent, la séparation des porteurs entre les différents sites de désordre n'est pas significative, spécialement pour les trous [21]. Raison pour laquelle, *Wei et al.* suggèrent que, la formation des paires de défauts complexes $[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]^0$, sous les conditions *Cu-pauvre/Zn-riche*, pourrait être bénéfique pour maximiser le rendement des cellules solaires CZTS, en comparaison à la paire complexe $[2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}]^0$ dans le $CuInSe_2$, telle que susmentionnée. Par exemple, la composition stœchiométrique ayant permis l'obtention de la plus grande efficacité de conversion des cellules solaires CZTS, est $([Cu]/([Zn]+[Sn])) = 0,91$ et $[Zn]/[Sn] = 1,06$ [7]. *Chen et al.* ont montré que, dans ces conditions au *point P*, l'énergie de formation de la paire de défaut $[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]^0$ est de 0,65 eV et peut diminuer rapidement lorsque le CZTS devient plus pauvre en Cu et plus riche en Zn, à condition d'éviter la précipitation des phases secondaires telles que ZnS, cela grâce à une barrière d'énergie cinétique [25].

1.4.2.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du composé CZTS ont été étudiées et les calculs théoriques de *Chen et al.* ont permis d'estimer sa bande interdite à 1,5 eV, pour la composition stœchiométrique de la phase kesterite [21]. Plusieurs travaux expérimentaux, sur les couches minces de CZTS, utilisant différentes techniques de dépôt, ont démontré que le CZTS est un semiconducteur à gap direct et sa bande interdite varie de 1,4 à 1,6 eV [33-37]. En outre, ces travaux ont également révélé un grand coefficient d'absorption variant entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} , dans les domaines du visible et du proche infra-rouge, à la température ambiante de 300 K. Ce résultat est confirmé par les travaux de *Jiang et al.* et *Ben Rabeh et al.*, pour des photons d'énergies supérieures à 1,2 eV [38, 39].

L'étude des mécanismes de recombinaison dans les couches minces de CZTS, par la technique de *Spectroscopie Photoluminescente (SPL)* à basse température, montre un large pic centré à environ 1,24 eV, typique de la transition de la paire donneur-accepteur, impliquant des états de queues de bandes créés par des fluctuations de potentiels [40, 41]. Par conséquent, cette présence des fluctuations de potentiels explique la forte compensation dans les échantillons de CZTS [41]. De plus, l'analyse des données de la SPL à temps résolu par *Wang et al.* ressort que la durée de vie des porteurs minoritaires dans le CZTS est inférieure à 1 ns [42].

Clas Persson a également étudié les propriétés optiques du CZTS, en utilisant la fonction diélectrique complexe, décrivant la polarisation d'un matériau en réponse à un champ électrique appliqué [43]. Il découle de ses travaux que, la permittivité relative, ϵ_r , du composé CZTS est comprise entre 6,5 et 7,1.

1.4.2.6 Propriétés électriques et masse effective

Les propriétés électriques du composé CZTS ont été étudiées par plusieurs groupes. Contrairement au silicium, dont les atomes de phosphore ou de bore sont intentionnellement introduits pour obtenir respectivement un semiconducteur de type *n* ou de type *p*, le dopage dans les échantillons de CZTS provient de la formation des défauts accepteurs, d'énergie de formation beaucoup plus faible que celle des défauts donneurs, qui lui confèrent, par conséquent, une conductivité de type *p*, tel que spécifié dans la *sous-section 1.4.2.3*. La concentration des trous varie entre 10^{16} et 10^{18} cm^{-3} , tel que le rapportent plusieurs groupes de recherche [29, 44-46]. Plusieurs valeurs de la résistivité ont été citées dans la littérature.

Mais les valeurs les plus rencontrées, pour les couches minces de CZTS, varient entre 10^{-3} et $10^{-1} \Omega.m$, correspondant aux données publiées par *Katagiri et al.* [34]. Les résultats des mesures de *l'effet Hall*, ont permis d'extraire la valeur de la mobilité des trous. Celles les plus publiées vont de 1 à $10 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [29, 34, 46-48]. Cette faible mobilité indique que, pour optimiser les cellules solaires à couches minces de CZTS, l'épaisseur du CZTS ne devrait pas être si élevée comme dans le cas des cellules solaires à couches minces de CIGS.

Les travaux de *Clas Person* [43], sur les propriétés optoélectroniques des matériaux $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, lui ont permis de montrer que le tenseur de masse effective des électrons est assez isotopique, contrairement à celui des trous qui présente une forte anisotropie. Il ressort de cette étude que, la masse effective des électrons dans le composé CZTS, calculée au bas de la bande de conduction, est $0,18m_0$, où m_0 est la masse de l'électron.

1.5 La photopile CZTS

1.5.1 Historique de la photopile CZTS

Les propriétés photovoltaïques du matériau CZTS ont été révélées pour la première fois par *Ito et Nakazawa*, de l'Université de Shinshu au Japon en 1988. Leurs travaux ont montré que, les couches minces de CZTS, déposées par pulvérisation cathodique «*sputtering*», présentent une bande interdite de $1,45 \text{ eV}$ [49], valeur optimale pour les matériaux absorbeurs de cellules photovoltaïques homojonction. Cependant, il a fallu attendre près de dix ans plus tard, en 1997, pour que la première cellule solaire à couches minces de CZTS, de structure *Verre/Mo/CZTS/CdS/ZnO/Al*, fut réalisée par *Katagiri et al.*, avec un rendement de conversion de 0,66%, en utilisant le procédé de dépôt par faisceau d'électrons «*electron beam deposition*», de précurseurs Cu/Sn/Zn , suivie d'une sulfuration par traitement thermique à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, sous atmosphère de diazote et de sulfure d'hydrogène ($\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}(5\%)$) [50]. En 2001, *Katagiri et al.* améliorent à 2,62% le rendement de leur cellule solaire, en remplaçant le source Zn par le sulfure de zinc (ZnS) et en augmentant la température du recuit à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ [34]. L'équipe de *Katagiri*, après avoir apporté des modifications à la chambre de sulfuration, en substituant le tube de verre de quartz, équipé d'une pompe rotative, par une chambre en acier inoxydable, munie d'une pompe turbo moléculaire, permettant de créer un vide poussé et susceptible d'éliminer au maximum toutes les impuretés gazeuses résiduelles introduites lors de la sulfuration, fabrique, en 2007, une

cellule solaire à base de CZTS d'efficacité 5,45% [51]. Dans le souci d'améliorer d'avantage le rendement de leurs cellules solaires, en 2008, la fameuse équipe de *Katagiri*, obtient un nouveau record de cellules solaires à base de CZTS, d'efficacité de conversion 6,77%, en utilisant la technique de co-pulvérisation, suivie d'un trempage des couches minces de CZTS dans une solution d'eau dé-ionisée, permettant de décaper ces dernières, en libérant de façon préférentielle les particules d'oxydes métalliques [52]. Dans la même lancée, en 2010, *Wang et al.* produisent également une cellule solaire à base de CZTS, avec un rendement de conversion de 6,8% [42]. Ils procèdent à une co-évaporation thermique, dans un système sous vide, utilisant quatre précurseurs d'éléments Cu, Zn, Sn et S. Ces quatre éléments sont simultanément déposés sur une couche de molybdène de 700 nm, préalablement déposée sur un substrat de verre sodé « *soda lime glass (SLG)* ». Le recuit est traité à une température de 540 °C, pendant 5 min, en présence de vapeur de soufre.

L'an 2012 est une année particulière dans l'histoire de la photopile CZTS, car en cette année, une cellule solaire à base de CZTS est fabriquée par *Ahmed et al.*, en utilisant la technique d'électro-dépôt «*electrodeposition*» [36]. Cette cellule solaire exhibe une efficacité de conversion de 7,3% et reste de nos jours le record d'efficacité des cellules solaires CZTS obtenues par cette méthode. Une année plus tard, en 2013, *Shin et al.* portent le rendement des cellules solaires à base de CZTS à 8,4%, en déposant la couche mince de CZTS par évaporation thermique sous vide à l'aide d'une source de précurseurs Cu, Zn et Sn, de type Knufsen, suivie d'une sulfuration sur du molybdène, posé sur un substrat de verre de sodé, maintenu à une température de 150 °C, afin de minimiser la formation des secondes phases à l'interface CZTS/Mo [53]. Le recuit est ensuite traité à une température de 570 °C, à la pression atmosphérique, pendant une durée de 5 min. Ce rendement est resté pendant environ trois années, le record d'efficacité des cellules solaires à base de CZTS. Il faut néanmoins signaler qu'en 2014, l'utilisation de l'absorbeur kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$, connu comme le CZTSSe, par *Wang et al.* a permis d'obtenir une efficacité de 12,6% [54].

En 2016, *Timmo et al.* réalisent une cellule solaire, qui présente un rendement de conversion de 9,1% et une tension en circuit ouvert record de 784 mV, à partir de couches minces mono-grain de CZTS, enrichies sous des conditions *Cu-pauvre/Zn-riche* [7]. Ils s'inspirent des travaux de *Grossberg et al.* et de *Rey et al.* qui révélaient antérieurement que, l'ordre entre les cations Cu et Zn dans la maille kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et un refroidissement à basse température, en-dessous d'une température critique $T_C \approx 260$ °C, après un traitement

thermique à haute température du recuit, permettent d'améliorer le rendement de la cellule solaire [55, 56].

La *figure 1.7*, suivante, présente l'évolution du rendement des cellules solaires à base de CZTS au fil temps. Il ressort de l'analyse de cette évolution que, l'amélioration des techniques de dépôt et du traitement post-thermique du recuit sont des facteurs clés ayant principalement contribué à ces mutations progressives.

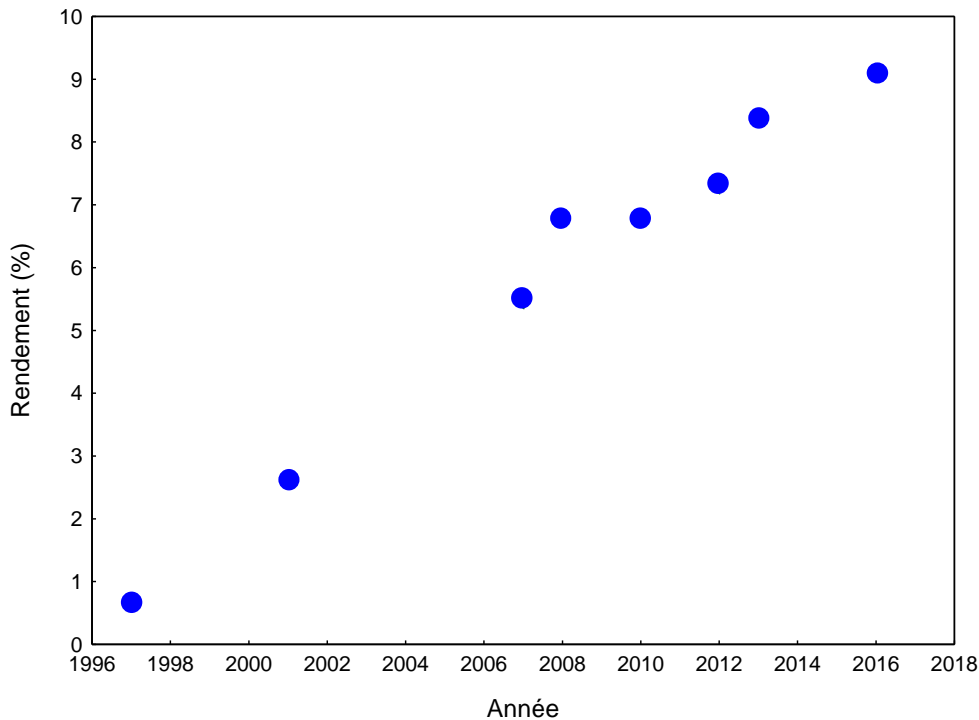


Figure 1.7 : Récapitulatif de l'évolution du rendement des cellules solaires à base de CZTS au fil du temps.

1.5.2 Structure de la photopile CZTS

Les cellules solaires à base de CZTS ont une architecture constituée d'un empilement de cinq couches minces essentielles ; celle couramment rencontrée est représentée à la *figure 1.8*, suivante. Les couches sont déposées sur un substrat rigide ou flexible, généralement du verre sodé. Elles sont composées :

- D'une couche mince d'oxyde transparent conducteur (OTC), encore appelée contact avant ou couche fenêtre, comprenant en général deux sous-couches, une couche d'oxyde de zinc (ZnO) dopée et une couche d'oxyde de zinc intrinsèque ;
- D'une couche de semiconducteur, de type-*n*, de sulfure de cadmium (CdS), qui est encore appelée couche tampon ;

- D'une couche de semiconducteur, de type-*p*, de CZTS, qui absorbe le rayonnement solaire ;
- D'une couche de molybdène (Mo), qui assure le contact arrière.

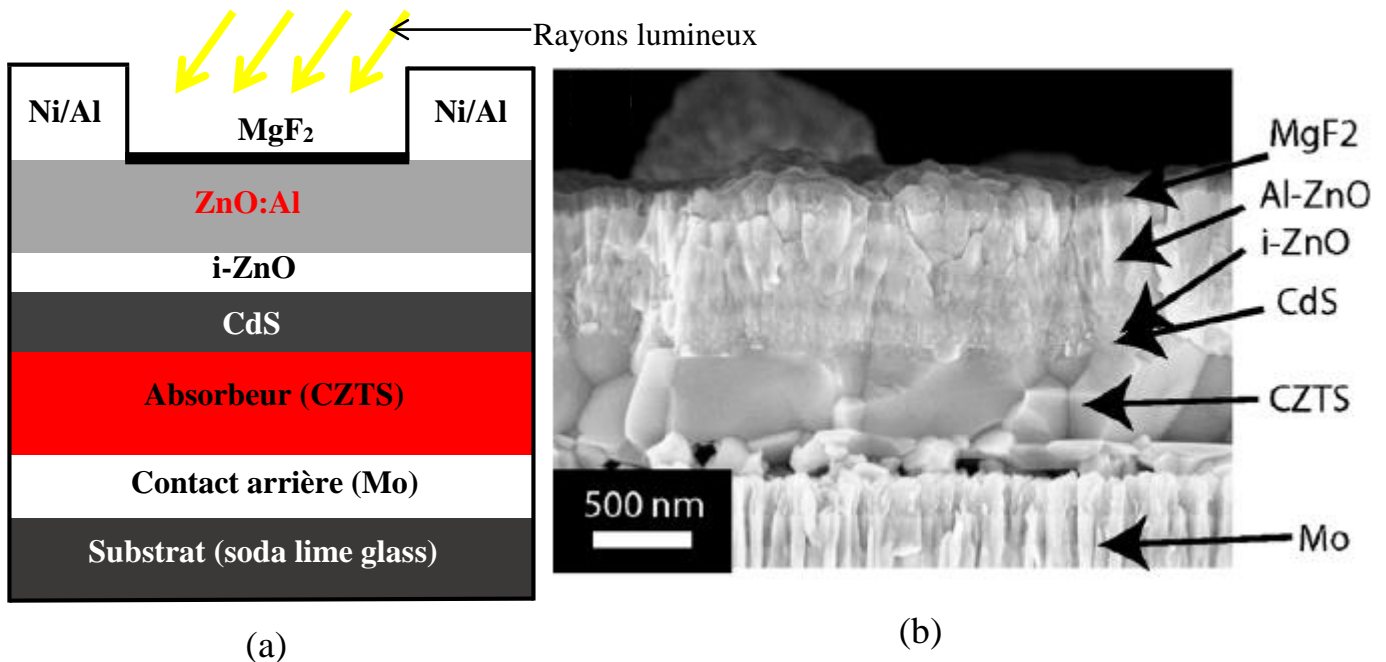


Figure 1.8 : Structure d'une cellule solaire CZTS : (a) représentation schématique ; (b) image au microscope électronique par transmission (MET) [42].

La jonction *p-n* métallurgique est réalisée par la mise en contact des matériaux CdS et CZTS. Dans les sous-sections suivantes, il sera question des rôles de chacune de ces couches dans le fonctionnement de la photopile.

1.5.2.1 La couche fenêtre OTC

La couche d'oxyde transparent conducteur est une fenêtre optique, faite de matériaux répondant à deux critères primordiaux :

- Une transparence suffisante pour laisser passer assez de rayonnement solaire pour les couches sous-jacentes, principalement la couche absorbante ;
- Une conductivité importante permettant de transporter les électrons photogénérés vers un circuit de charge.

En plus de ces propriétés fondamentales, la couche fenêtre doit jouir d'un faible coefficient de réflexion. Elle est souvent recouverte d'une fine couche antireflet, le fluorure de magnésium (MgF₂), dont le rôle est d'optimiser la transmission du rayonnement lumineux au niveau de sa surface libre [53].

La *figure 1.9*, suivante, obtenue par *Romeo et al.* [57], représente le spectre de transmission des différentes couches fenêtres, en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Elle montre que, les matériaux les plus transparents au spectre solaire sont le ITO (oxyde d'indium dopé d'étain), le SnO₂:F (oxyde d'étain dopé de fluor) et le ZnO. En outre, on peut remarquer que le ZnO a un coefficient de transmission assez élevé, oscillant autour 75%, pour des radiations de longueurs d'onde supérieures à 320 nm.

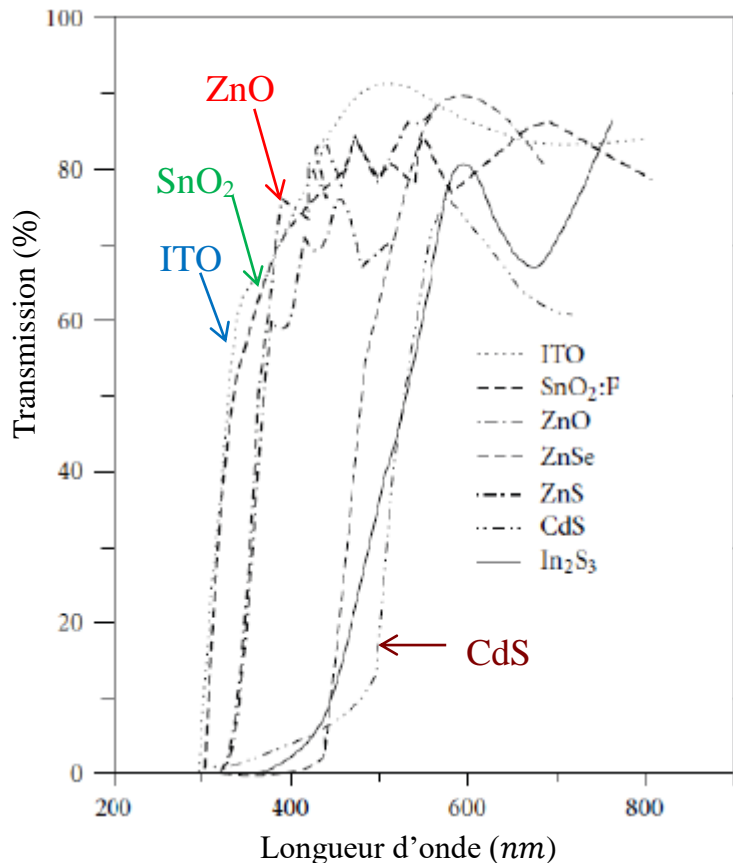


Figure 1.9 : Transmission optique de quelques contacts avant utilisés dans les cellules solaires [57].

La couche OTC couramment utilisée dans l'architecture des photopiles CZTS est le ZnO regroupant deux sous couches à savoir : le ZnO intrinsèque et le ZnO dopé par les éléments du groupe III, en particulier l'aluminium (ZnO:Al). Toutefois, les travaux de *Hagiwara et al.*, portant sur le dopage au bore (ZnO:B), ont révélé que le bore est une alternative possible, car il offre une grande mobilité des porteurs de charge et une transmission beaucoup plus élevée aux grandes longueurs d'onde du spectre solaire, induisant un courant de court-circuit important [58]. La sous-couche ZnO:Al, transparente et fortement dopée, permet une récupération des électrons photogénérés et collectés par une fine grille

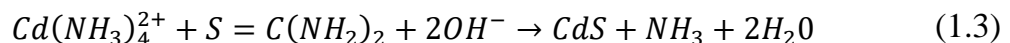
métallique Ni/Al, soigneusement déposée sur sa surface extérieure. Par ailleurs, la grande résistivité du ZnO intrinsèque contribue à la grande résistance série qui protège le dispositif des pertes électriques locales liées à la non uniformité de l'absorbeur [59].

La fenêtre optique est généralement déposée par pulvérisation cathodique.

1.5.2.2 La couche tampon

Positionnée entre la couche fenêtre et l'absorbeur, la couche tampon joue un rôle fondamental dans le fonctionnement de la photopile. C'est un semiconducteur de type n , qui forme avec l'absorbeur de type p , la jonction $p-n$. Au-delà de cette fonction, sur le plan électrique, la couche tampon permet d'optimiser l'alignement de bande à l'interface tampon/absorbeur et de créer une zone de déplétion suffisamment large afin de minimiser les effets tunnels, d'une part, et d'établir un potentiel de contact élevé permettant de produire une grande tension en circuit-ouvert, d'autre part. De plus, sa texture doit être homogène et compacte, dans le but de protéger la surface de l'absorbeur, la jonction électrique et mécanique contre des dommages, préjudiciables au rendement de la cellule solaire, qui pourraient être causés lors du dépôt de la couche fenêtre par pulvérisation cathodique. La couche tampon doit également, permettre d'éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante [60].

Les plus hauts rendements de conversion des cellules solaires à base de CIGS sont obtenus avec la couche tampon CdS [4], déposée par bain chimique « *chemical bath deposition (CBD)* », réalisée à partir d'une solution basique contenant du thiourée [$S = C(NH_2)_2$] et un complexe d'amine de cadmium [$Cd(NH_3)_4^{2+}$], suivant l'équation-bilan globale :



De plus, la technique de dépôt par bain chimique présente un certain nombre d'avantages. Elle peut notamment être utilisée pour de grandes surfaces ; elle est moins coûteuse et permet une couverture presque complète de la surface de l'absorbeur, même avec une épaisseur très faible de CdS, par rapport à d'autres méthodes, en l'occurrence l'évaporation. *Friedlmeier et al.* ont montré qu'avec une épaisseur de 10 nm, déposée par bain chimique, il est possible de former une jonction $p-n$ [61]. Toutefois, contrairement aux couches minces évaporées, les couches minces de CdS déposées par bain chimique, telles que le révèlent les travaux de *Kylner et al.* [62], contiennent de grandes quantités d'éléments oxygène (O), provenant de la

solution de dépôt, des impuretés supplémentaires, telles le carbone (C), l'azote (N) et les ions carbonates provenant de la thiourée, source des ions sulfures du CdS.

En dépit de ces quelques manquements et fort de sa notoriété, les concepteurs ont également adopté le CdS, déposé par bain chimique, comme couche tampon dans les cellules solaires à base de CZTS. Il faut néanmoins signaler que, malgré sa position de leader dans la production des photopiles à couches minces, aussi bien de CIGS ou de CdTe que de CZTS, le CdS est un matériau présentant quelques inconvénients intrinsèques qui handicapent son utilisation. Sa bande interdite, relativement petite ($2,4\text{ eV}$), est un problème majeur pour l'absorption des longueurs d'ondes, inférieures à 550 nm , du spectre solaire. De plus, son utilisation massive pose un problème environnemental et de santé, pour les concepteurs, du fait de la grande toxicité du cadmium (Cd). En effet, en 2014, il a été démontré que, le Cd est un composé excessivement cancérigène [63]. De nos jours, d'intenses activités de recherche sont entreprises afin de supprimer ou de substituer le CdS dans la chaîne de production des cellules solaires à couches minces.

Pour la première option, le dépôt direct du ZnO sur l'absorbeur, par pulvérisation cathodique, endommage très souvent sa surface, ce qui accroît les recombinaisons à l'interface ZnO/absorbeur. Les solutions innovantes sont celles proposées par *Hariskos et al.*, en 2005, le dépôt chimique en phase vapeur organométallique (*metal organic chemical vapor deposition, MOCVD*), le dépôt de couche atomique (*atomic layer deposition, ALD*) et le dépôt par réaction en phase gazeuse de couche d'ion (*ion layer gas reaction ILGAR*), qui sont des techniques moins énergétiques et peu endommageantes [64].

Pour la seconde option, le choix d'un matériau, comme couche tampon de cellules solaires, est motivé par certains critères dont il faut tenir compte :

- La bande interdite doit être relativement large, moins que celle de la couche fenêtre, afin de permettre aux rayonnements visibles et infra-rouge d'atteindre l'absorbeur ;
- La résistivité doit être assez grande pour réduire les pertes de courant à l'interface tampon/absorbeur ;
- L'affinité électronique doit être assez proche de celle de l'absorbeur afin de réduire les discontinuités des bandes au niveau de l'interface tampon/absorbeur et d'assurer un bon alignement de bandes ;
- La technique de dépôt doit être favorable au processus de fabrication de la cellule solaire.

Les composés à base de zinc (Zn), à ce sujet, font l'objet de beaucoup d'intérêt, car leurs propriétés se rapprochent des critères susmentionnés.

1.5.2.3 L'absorbeur

L'absorbeur est le matériau semiconducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. C'est une couche essentielle dans le fonctionnement de la photopile. Les photons, d'énergie supérieure ou égale à son gap, sont absorbés et y créent des paires électron-trou, qui sont séparés par le champ électrique dans la zone de charge d'espace et collectés au niveau des contacts avant et arrière. Ses propriétés, structurales, optiques et électriques, sont déterminantes pour l'efficacité de la cellule solaire. De plus, la technique de dépôt de l'absorbeur CZTS est un facteur clé dans la réalisation de photopiles à haut rendement. La *sous-section 1.5.3*, suivante, sera réservée aux différentes techniques de dépôt de l'absorbeur CZTS.

1.5.2.4 Le contact arrière

Le rôle du contact arrière est non seulement d'assurer la collection des porteurs de charges pour les transmettre à la charge, mais aussi d'être un bon réflecteur optique.

Parmi la gamme de matériaux étudiés pour jouer ce rôle dans les cellules solaires à couches minces, le molybdène (Mo) se présente comme un choix approprié [65]. Cela pour plusieurs raisons :

- C'est un bon conducteur, avec une résistivité de l'ordre de $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$;
- Sa température de fusion est d'environ 2623°C et il est alors capable de résister à tous les traitements thermiques qui s'imposent à la fabrication des cellules solaires à couches minces ;
- C'est un matériau sur lequel les couches minces absorbantes CIGS et CZTS adhèrent parfaitement, d'une part, et qui tend à favoriser leur croissance cristalline, d'autre part [66].

En général, le Mo est déposé par évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique sur un substrat.

1.5.2.5 Le substrat

Les substrats sont des supports, d'épaisseur variant entre 1 et 3 *mm*, rigide ou souple, dont le rôle est d'assurer une bonne tenue mécanique des différentes couches minces des

dispositifs photovoltaïques. De façon générale, les critères importants pour la sélection des substrats sont entre autres, son coefficient de dilatation thermique, l'état de rugosité de sa surface, sa teneur en impuretés, sa masse volumique et son coût.

Dans le cas des cellules solaires à base de CZTS, le substrat largement utilisé est le verre sodé « *soda lim glass (SLG)* ». Le choix porté sur ce substrat se justifie pour plusieurs raisons. Non seulement il répond, dans une grande mesure, aux critères susmentionnés, mais aussi il agit, lors de l'étape de recuit, comme une source de sodium (Na) qui diffuse vers la couche CZTS, via le Mo. Cette diffusion de Na a un effet bénéfique pour la cellule solaire CZTS, comme cela a été largement démontré dans les cellules solaires à base de CIGS à haut rendement [67, 68]. *Prabhakar et Jampana* ont démontré que la diffusion du Na dans l'absorbeur CZTS favorise la croissance des gros grains, améliore la conductivité et a un effet significatif sur la morphologie des couches minces de CZTS [69]. Cependant, la détection du Na dans les couches minces de CZTS, par spectrométrie de photoélectrons X, n'a révélé aucune présence du Na à la surface, montrant ainsi que, la diffusion du Na dans le CZTS est plus faible que dans l'absorbeur CIGS [70].

Au-delà de ses qualités avérées, les inconvénients du verre sodé sont sa fragilité, sa faible température de transition vitreuse, comprise entre 550 et 600 °C, son coût élevé et son poids. A ce titre, les efforts sont faits pour développer des substrats capables de résister à des températures supérieures à 600 °C. Dans cette optique, les substrats métalliques souples, à l'instar des feuilles d'inox, d'acier industriel, de titane, d'aluminium et de cuivre ont été expérimentés. Par exemple, les rendements de cellules solaires CIGS, de l'ordre de 18%, ont été obtenus avec des substrats en inox et en titane, respectivement par *Contreras et al.* et par *Yagioka et Nakada* [71, 72] ; mais avec un procédé très coûteux. En outre, les polyamides sont également explorés comme substrat. Ils offrent des avantages en termes de poids, de surface lisse et de coût. Leur inconvénient réside au niveau de leur faible tolérance thermique. A l'heure actuelle, les polyamides disponibles ont une stabilité thermique limite de 450 °C et ont déjà réalisé, avec les cellules solaires CIGS, des efficacités de conversion supérieures à 18% [73], en laboratoire. Néanmoins, il y a encore du chemin à faire dans le cadre des substrats organiques, car les couches minces d'absorbeur, de haute qualité, exigent des températures de dépôt allant jusqu'à 600 °C.

1.5.3 Les techniques de dépôt de la couche mince CZTS

De nos jours, il existe plusieurs techniques de dépôt des couches minces de CZTS. Chacune d'elle ayant connu de fortunes diverses au cours de son histoire, dans l'amélioration du rendement des photopiles CZTS. De façon générale, ces techniques sont la clé de la réalisation tant de la qualité de l'absorbeur, que de la production des photopiles à couches minces à haut rendement de conversion photovoltaïque. Au vue de leur importance dans la chaîne de production des photopiles, il est idoine de présenter, dans cette sous-section, quelques techniques de dépôt de l'absorbeur CZTS.

1.5.3.1 Les techniques de dépôt sous vide

Les techniques de dépôt, s'opérant sous vide, permettent de contrôler de façon précise le flux des éléments et d'obtenir des couches minces de hautes qualités. Elles sont d'ailleurs utilisées dans la grande majorité des procédés industriels de fabrication des couches minces, destinées aux cellules photovoltaïques.

Parmi les techniques sous vide, on peut principalement citer : l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique et le dépôt par laser pulsé. Deux approches sont généralement employées pour l'élaboration des couches minces de CZTS, à savoir :

- Le procédé en une étape, qui consiste à introduire tous les éléments simultanément. Contrairement aux bons résultats obtenus avec les cellules solaires CIGS, jusqu'à présent, ce procédé ne semble pas autant marcher avec les cellules solaires CZTS ;
- Le procédé en deux étapes, qui est constitué, tout d'abord, d'un dépôt d'une couche métallique (couche quaternaire amorphe) à température ambiante, puis d'une phase de recuit par un traitement thermique. Le chalcogène, soufre (S) peut être incorporé dans le précurseur ou pendant la phase de recuit. Cette étape est appelée la *sulfuration*.

a) Dépôt par évaporation thermique (*Thermal evaporation*)

L'évaporation thermique est la première technique de dépôt utilisée pour la réalisation des cellules solaires à couches minces de CZTS. Son succès vient de la simplicité de sa mise en œuvre.

L'évaporation thermique s'effectue sous vide, sous une pression de l'ordre de $10^{-4} Pa$ et à une température plus ou moins élevée, dépendant de l'élément ou du composé à évaporer. Le principe consiste à chauffer, jusqu'à évaporation, une source dont les éléments,

en phase vapeur, se déposent sur un substrat, porté à une température adéquate, afin de les condenser. Les sources sont des matériaux ou des composés très purs, chauffées soit par *effet Joule*, soit par bombardement à l'aide d'un faisceau d'électrons. Dans la pratique, on peut procéder par une co-évaporation ou par une évaporation suivie d'une sulfuration.

La co-évaporation, telle que susmentionnée, consiste à utiliser, simultanément, plusieurs sources précurseur d'éléments Cu, Zn, Sn et S, déposés directement sur un substrat maintenu à une température appropriée. Ce procédé, développé au *National Renewable Energy Laboratory (NREL)* aux Etats Unis (USA), a permis de fabriquer la cellule solaire la plus performante, à couches minces de CIGS, de l'heure [4]. *Tanaka et al.* l'utilisent, en 2010, pour déposer les couches minces de CZTS sur des substrats portés à des températures comprises entre 400 et 600 °C [74]. Cette méthode est également utilisée par *Wang et al.*, du Laboratoire IBM, pour produire des cellules solaires à couches minces de CZTS, déposées, sur des substrats de verre sodé, porté à une température de 540 °C [42]. Des changements techniques apportés au dispositif d'évaporation et des modifications au niveau du traitement thermique, ont permis à *Shin et al.*, du laboratoire IBM, d'améliorer l'efficacité de conversion des cellules solaires, à couches minces de CZTS à 8,4% [53]. Ils utilisent des sources précurseur des quatre éléments Cu, Zn, Sn et S. Ces éléments sont déposés sur une couche de Mo, préalablement posée sur un substrat de verre sodé, maintenu à une température de 150 °C. Le recuit étant traité à une température de 570 °C, à la pression atmosphérique, pendant une durée de 5 min. La *figure 1.10*, suivante, représente le schéma du principe du dispositif de co-évaporation.

Dans le cadre de l'évaporation en deux étapes, les couches sont préalablement déposées sur des substrats portés à une température relativement basse. Ensuite, elles sont traitées à chaud, sous une atmosphère de soufre. Ce procédé est utilisé par *Katagiri et al.* pour réaliser les couches minces de CZTS, évaporées par bombardement de faisceau d'électrons, suivi d'une sulfuration [51]. Les couches de Zn, Sn et Cu sont déposées séquentiellement sur le Mo posé sur un substrat de verre sodé, chauffé à environ 150 °C. La composition de la cible, en éléments Cu, Zn et Sn, est déterminée par l'épaisseur de chaque couche métallique. Le recuit est ensuite traité à 500 °C, sous une atmosphère de N₂(95%) + H₂S(5%), permettant de transformer les couches Cu/Zn/Sn empilées en couches minces de CZTS. En 2001, *Katagiri et al.* reprennent le même procédé, en remplaçant la source précurseur de Zn par un autre précurseur ZnS [34]. Le recuit étant traité à une température de 550 °C. La caractérisation des cellules solaires obtenues exhibe une densité de courant de court-circuit et

un facteur de forme qui diminue drastiquement avec l'augmentation de l'épaisseur du CZTS. Les auteurs pointent du doigt la grande résistance série de la couche absorbante CZTS, comme la principale cause des dégradations observées. Ce même phénomène est observé, quelques années plus tard, par Wang et al. [21].

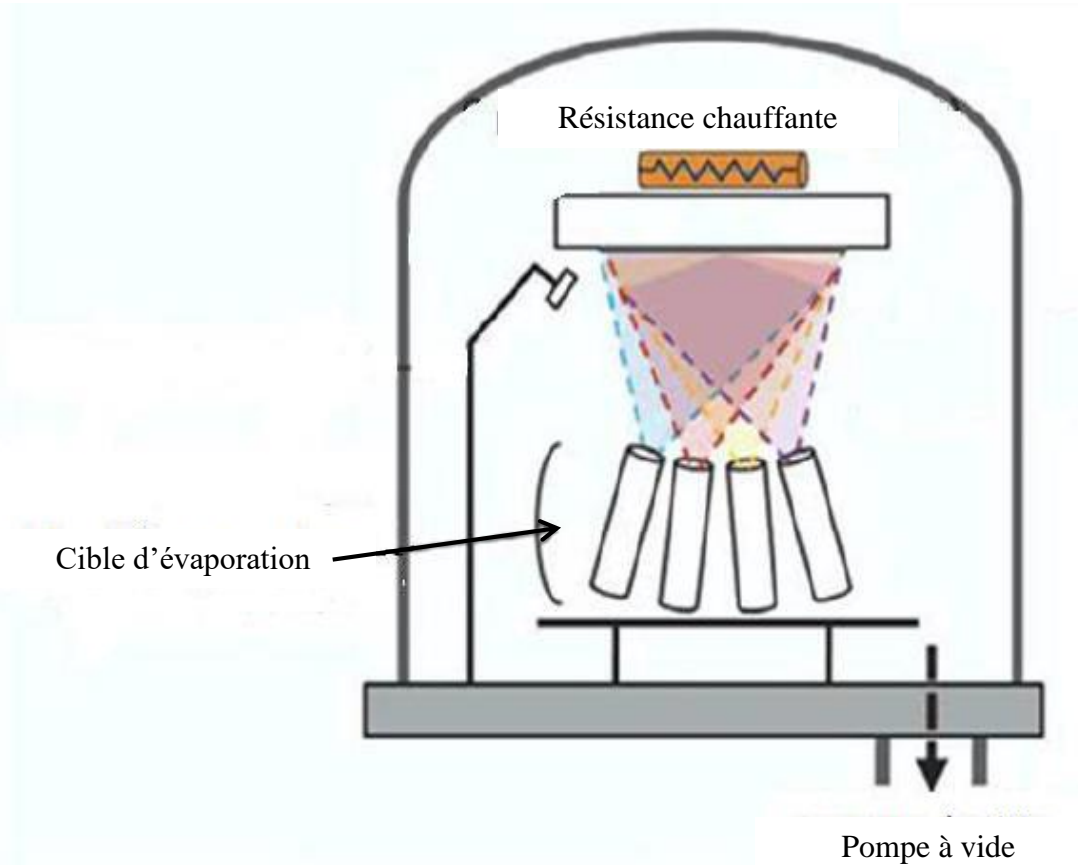


Figure 1.10 : Schéma du dispositif de co-évaporation [53].

Toutefois, même si la méthode d'évaporation conventionnelle est assez efficace pour la production des cellules solaires à couches minces à hauts rendements, son utilisation, comme procédé industriel, reste encore faible par rapport au procédé par pulvérisation cathodique. Cette dernière est suggérée pour être une technique par excellence dans la production industrielle des photopiles CZTS [75].

b) Dépôt par pulvérisation cathodique (*Sputtering*)

La pulvérisation cathodique est une technique appropriée pour le dépôt des couches minces de céramiques et de métaux, de bonne qualité, sur de grandes surfaces. Elle consiste à bombarder une cible par des ions, pour y arracher des atomes. Les atomes arrachés se projettent sur un substrat, faisant front avec la cible où ils s'y condensent. Les ions

proviennent généralement d'un plasma, l'argon (Ar) ionisé, qui est un gaz inerte, bon marché et à faible énergie d'ionisation.

Le dépôt par pulvérisation se fait sous vide, à une pression de l'ordre de $10^{-4} Pa$ et à une température de $300 K$ ou au-delà. Les paramètres, pression et température, influencent fortement la texture de la couche mince. Par exemple, aux pressions élevées, le nombre de collisions entre les ions du plasma et la cible augmente, entraînant un taux de dépôt important, malheureusement accompagné d'une porosité de la couche déposée. Par conséquent, les couches minces, denses, compactes et peu rugueuses nécessitent de faibles pressions, dont l'effet est de ralentir la vitesse de dépôt. Très souvent, on applique un champ magnétique à proximité de la cible, qui piège les ions du plasma près de la cible, afin d'accélérer le dépôt et réduire sensiblement la porosité de la couche. Cette technique particulière est connue sous l'appellation, pulvérisation cathodique à magnétron (*magnetron sputtering*). En effet, il existe la pulvérisation cathodique à magnétron radiofréquence (RF) (*RF magnetron sputtering*) et la pulvérisation cathodique à magnétron à courant continu (*DC magnetron sputtering*).

Ito et al. sont les premiers à déposer des couches minces de CZTS sur des substrats de verre, par pulvérisation cathodique en 1988 [49]. Ils constatent que, la dimension des grains augmente avec la température de dépôt des couches minces de CZTS, due à une grande mobilité des particules pulvérisées à la surface du substrat. De plus, la résistivité des couches minces de CZTS diminue de $4 \times 10^4 \Omega.cm$ à $1,3 \Omega.cm$ avec la température de dépôt.

En 2003, *Seol et al.* obtiennent des couches minces amorphes de CZTS, en utilisant la technique de pulvérisation cathodique à magnétron RF, à température ambiante, à partir de trois cibles, Cu_2S , ZnS et SnS_2 [76]. Après recuit sous atmosphère d'un mélange gazeux d'argon et de soufre (Ar + S), l'analyse de ces échantillons a révélé que, la puissance du pulvérisateur et la température du recuit influencent les propriétés des couches pulvérisées. Ils ont trouvé que, pour une puissance comprise entre $50 W$ et $100 W$, la composition atomique est appropriée. Par contre, au-delà de $100 W$, la concentration de Cu décroît significativement pendant que celle de Sn augmente. Les auteurs suggèrent que la densité du plasma est responsable des changements brusques des constituants Cu et Sn. De plus, les couches minces de CZTS, recuit à des températures supérieures à $250 ^\circ C$, cristallisent mieux.

En 2005, *Tanaka et al.* optent pour une pulvérisation cathodique hybride pour préparer les couches minces de CZTS [77]. Le système hybride est construit à l'intérieur de la

chambre de dépôt et constitué de deux cellules d'épanchement de Zn et de S, et de deux sources pulvérisatrices du Cu et du Sn. Les couches minces sont élaborées par dépôt successif de Sn, Zn et Cu, suivi par un recuit dans des vapeurs de soufre. Le substrat est porté à une température variant entre 300 °C et 500 °C. Ils constatent que, les couches minces obtenues deviennent déficitaires en Zn, pour des températures de substrats supérieures à 450 °C. Ceci étant dû à la forte pression de vapeur de Zn, aux grandes températures. Les auteurs proposent, comme solution, l'utilisation du composé binaire ZnS en lieu et place du Zn, ou l'introduction de vapeur de S pendant la phase de dépôt du Zn, pour former le sulfure de zinc à la surface du précurseur, afin d'éviter la perte en zinc.

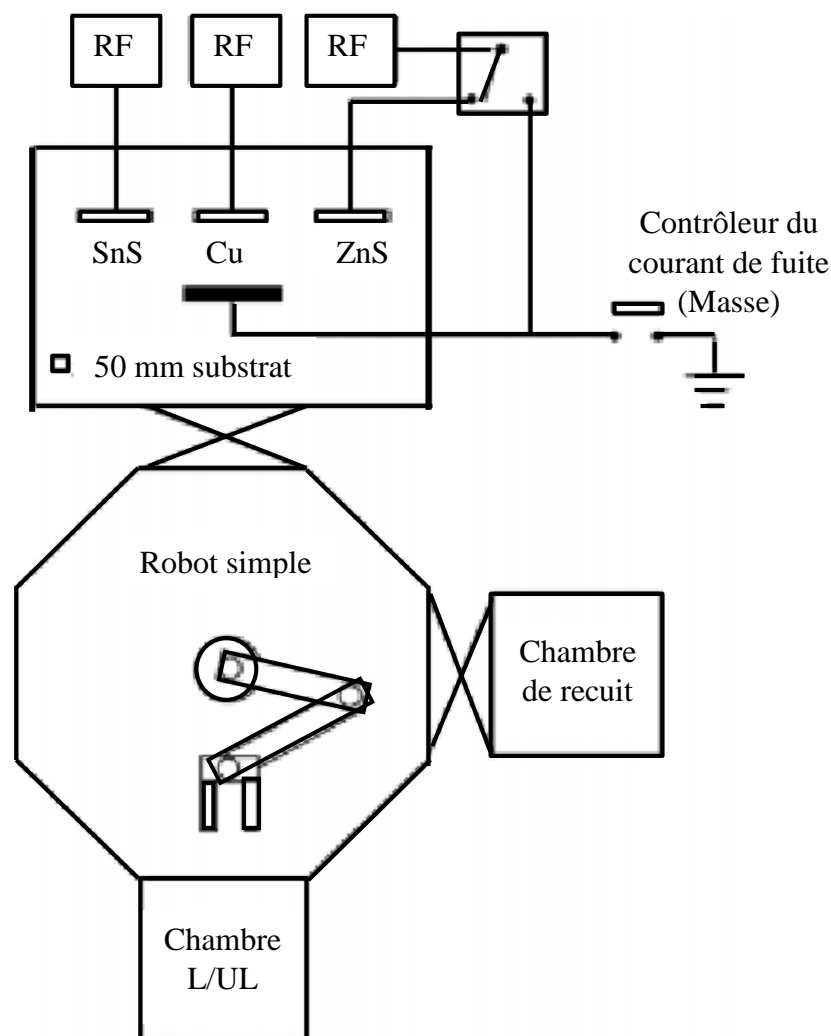


Figure 1.11 : Schéma du montage de la pulvérisation utilisé par Jumbo et al. [51].

De façon générale, après dépôt sur le substrat, les couches précurseurs de CZTS sont extraites de la chambre de dépôt et exposées à l'air libre, avant la phase de sulfuration, pour

qu'elles y opèrent une croissance cristalline. Cette exposition à l'air, peut entraîner l'absorption de l'humidité à la surface de la couche précurseur de CZTS, capable d'oxyder les couches métalliques et de détériorer la qualité de ces couches. Pour éviter ce phénomène dégradant, *Jumbo et al.* suppriment cette étape dans le processus de pulvérisation cathodique [51]. Les cibles de Cu, ZnS et SnS sont simultanément pulvérisées dans une atmosphère de vapeur d'argon à 0,5 Pa. Ensuite, les couches précurseurs de CZTS sont directement transférées dans la chambre de recuit, sans exposition à l'air, où elles subissent un traitement thermique à 580 °C, pendant 3 heures, sous une atmosphère de N₂ + H₂S (20%). Les couches minces développées par cette méthode sont pauvres en cuivre, un peu riches en zinc et riches en étain. L'amélioration du rendement des cellules à 5,45% est attribuée aux changements effectués dans la phase de recuit et à la bonne morphologie des couches minces. La *figure 1.11*, précédente, présente le dispositif de pulvérisation utilisé par *Jumbo et al.* Il faut néanmoins signaler que, la couche absorbante de la cellule solaire CZTS, ayant la meilleure performance de l'heure (9,1%) [7], a été déposée par pulvérisation cathodique.

En somme, les propriétés des couches minces et la performance des cellules solaires à couches minces de CZTS, obtenues par pulvérisation cathodique, ne dépendent pas seulement de la technique de dépôt, mais également des conditions de pulvérisation de la cible et de la composition de la cible elle-même.

c) Dépôt par laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition, PLD*)

Les couches minces de CZTS sont déposées par laser pulsé, pour la première fois par *Moyira et al.*, en 2007 [78]. Cette technique consiste à frapper une cible de CZTS par un faisceau laser pulsé, de grande puissance, dans une chambre sous vide. Le matériau CZTS, évaporé dans un plasma en forme de plume, se dépose en couche mince sur un substrat. On utilise très souvent le laser KrF pour évaporer la cible CZTS, fixée sur un support rotatif. Le schéma de la chambre de dépôt par laser pulsé, du dispositif utilisé par *Kim et al.* [79], est représenté sur la *figure 1.12*, suivante.

Dans la pratique, la cible, irradiée par faisceau laser, est une pastille de CZTS, synthétisée par un traitement mécano-chimique réactionnel des composées Cu₂S, ZnS et SnS₂ en poudre. La pastille obtenue est scellée sous vide dans un tube de quartz et maintenue pendant 24 heures à 750 °C. Comme dans le cas de la pulvérisation cathodique, les dépôts de couches minces, par laser pulsé, peuvent se faire à température ambiante ou à des températures élevées, sous vide poussé à une pression de 10⁻⁴ Pa. Le recuit des couches

minces déposées peut se faire sous différentes atmosphères, N_2 , Ar, S et $N_2(95\%) + H_2S(5\%)$. La température du recuit pouvant varier entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ et $500\text{ }^\circ\text{C}$. Les couches minces pulsées sont stœchiométriques. Cependant, plusieurs facteurs peuvent influencer les propriétés de ces couches, à savoir : la pression du gaz, la fréquence et l'énergie des impulsions, la qualité du matériau cible, la distance cible-substrat, la température du substrat et l'orientation du substrat. L'effet des gaz utilisés, au cours du traitement thermique, a d'ailleurs été étudié par *Vanalakar et al.* [80].

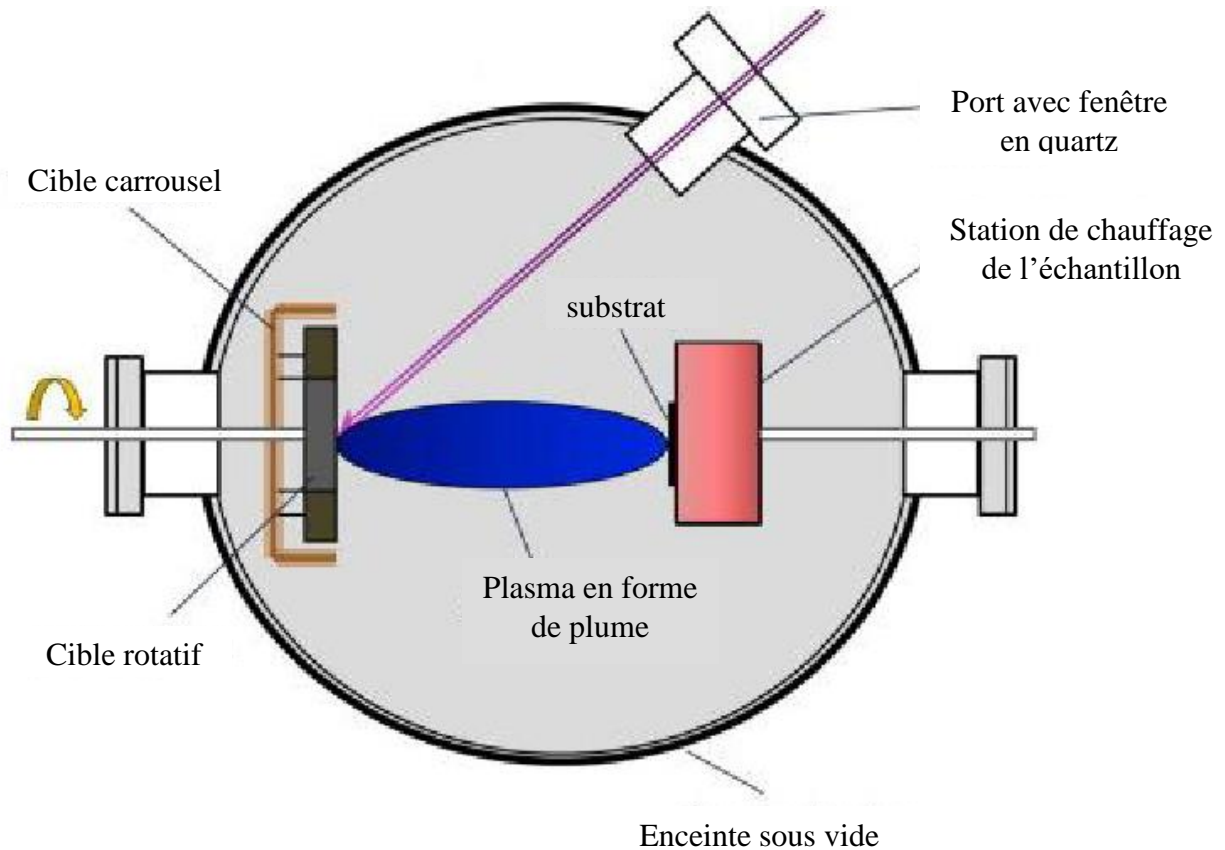


Figure 1.12 : Schéma de principe de la technique de dépôt par laser pulsé [79].

Bien que les échantillons de couches minces pulsées soient stœchiométriques, les rendements de conversion des cellules solaires, à couches minces de CZTS pulsées, restent faibles, comparés aux performances des cellules solaires fabriquées par d'autres techniques de dépôt sous vide. Le plus haut rendement est de 4,13 %, rapportés par *Moholkar et al.* [81].

En somme, on peut retenir que, les techniques de dépôt sous vide permettent d'obtenir des couches minces de bonne qualité, avec des rendements de cellules solaires relativement appréciables. Toutefois, la mise en œuvre des procédés sous vide poussé et l'utilisation des

températures de traitement plus ou moins élevées induisent des équipements coûteux qui rendent ces techniques onéreuses.

1.5.3.2 Les techniques de dépôt à faible coût

Afin de réduire le coût de production des cellules solaires, des solutions innovantes ont été développées. Ces techniques, moins énergétivores et ne nécessitant pas un vide poussé, s'opèrent à la pression atmosphérique et présentent l'avantage d'être compatibles avec les procédés de fabrication à grande surface. Parmi ces méthodes, on peut citer l'électro-dépôt, la technique sol-gel, la méthode de pyrolyse par pulvérisation, la technique basée sur les nanoparticules et l'impression.

a) Electro-dépôt (Electrodeposition)

L'électro-dépôt est un procédé avantageux pour l'élaboration des matériaux métalliques et semiconducteurs en couches minces, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, sa mise en œuvre assez aisée. Ensuite, il donne la possibilité de contrôler les réactions de dépôt ainsi que leurs propriétés. En outre il permet l'utilisation des températures opérationnelles assez basses, levant ainsi les contraintes liées au substrat et une bonne reproductivité des échantillons. Enfin il offre la possibilité de traiter de grandes surfaces à moindre coût. Ces atouts la rendent très attractive pour des applications industrielles. Cette technique, développée par la firme Américaine SOLOPOWER pour la synthèse des couches minces de CIGS, destinées à la production des photopiles, est en cours d'industrialisation [82]. La *figure 1.13* illustre clairement le dispositif et le principe d'électro-dépôt.

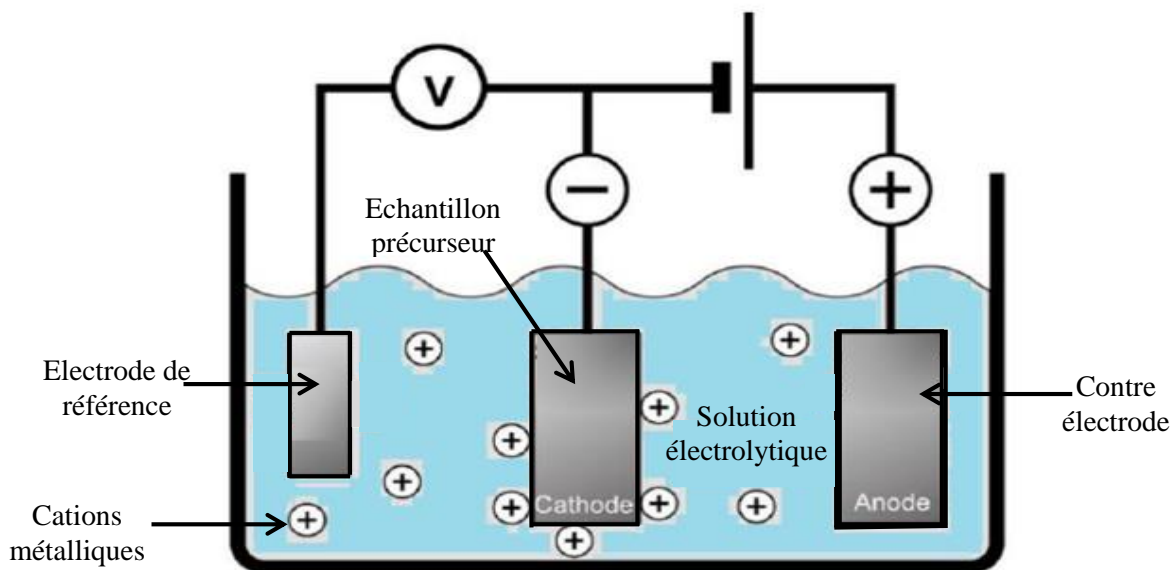


Figure 1.13 : Schéma du principe d'électro-dépôt [66].

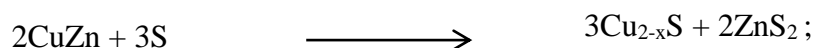
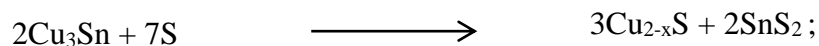
Son principe consiste à utiliser un bain électrolytique contenant les sels des éléments chimiques à déposer. Le dispositif d'électro-dépôt est constitué d'une contre électrode, qui joue le rôle d'anode, fait de substrat sur lequel est réalisé le dépôt. Une cathode fait d'un échantillon précurseur d'éléments à déposer. Dans certains cas, on utilise une troisième électrode dite de référence, permettant de contrôler le potentiel électrochimique.

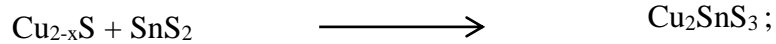
Lorsqu'un courant traverse les électrodes plongées dans l'électrolyte, les cations métalliques se réduisent et se précipitent à la surface de l'anode. Cependant, le principal enjeu de l'utilisation de cette technique est de trouver le potentiel électrochimique approprié permettant aux cations métalliques de se réduire efficacement sans qu'ils ne se produisent des réactions indésirables. Du fait que le potentiel de réduction varie d'un élément à un autre, les trois métaux Cu, Zn et Sn sont déposés successivement dans trois électrolytes différents, de façon à pouvoir faire varier le pH, les concentrations, les potentiels et les complexants utilisés dans les électrolytes.

La première cellule solaire CZTS, électro-déposée, est réalisée par *Scragg et al.* [83]. Les électrolytes de chlorure de cuivre (CuCl), de chlorure de zinc (ZnCl₂) et de chlorure d'étain (SnCl₂) sont séparément dissouts dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) contenant du sorbitol, comme complexant. Les couches métalliques sont déposées à la température ambiante dans l'ordre Cu, Sn et Zn, à partir de trois électrodes conventionnelles (cathodes), d'une contre électrode en platine (anode) et d'une électrode de référence Ag/AgCl. Les couches minces métalliques obtenues sont ensuite introduites, avec de la poudre de soufre, dans un conteneur en graphite et inséré dans un tube fourneau afin d'y être synthétisées à 550 °C par sulfuration. La cellule solaire obtenue exhibe une efficacité de conversion de 0,8%.

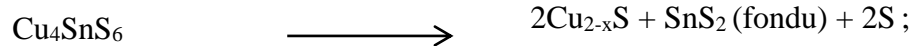
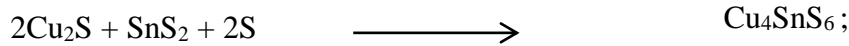
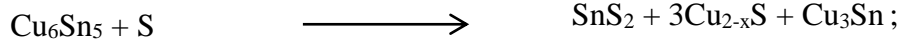
Schurr et al. ont étudié le processus de cristallisation et de sulfuration des couches précurseurs CZTS, électro-déposées, par diffraction aux rayons X (DRX) à temps résolu d'angle dispersif, à partir de deux couches précurseurs, *Cu-riche* et *Cu-pauvre* [84]. Ils trouvent que, la cristallisation de la phase kesterite est complétée par la réaction à l'état solide du Cu₂SnS₃ et du ZnS, suivant les schémas réactionnels ci-dessous :

- Echantillon riche en Cu,





- Echantillon pauvre en Cu,



En 2009, *Ennaoui et al.* fabriquent une cellule solaire CZTS, avec un rendement de conversion de 3,4%, en utilisant une couche mince absorbante de CZTS, électro-déposée, dans les conditions *Cu-pauvre*. Cette amélioration est attribuée à la formation de la phase liquide binaire de sulfure d'étain. En 2012, *Ahmed et al.* obtiennent une efficacité record de 7,3%, des cellules solaires CZTS, en utilisant la technique d'électro-dépôt de la couche mince CZTS [36]. Leur méthode comporte trois étapes. La première consiste à empiler les couches métalliques Cu/Zn/Sn ou Cu/Sn/Zn, électro-déposées. La seconde est une phase de recuit à basses températures, variant entre 210 °C et 350 °C, sous atmosphère de N₂, afin de produire des alliages (Cu, Zn) et (Cu, Sn) homogènes. Enfin, les alliages CuZn et CuSn sont traités à chaud, entre 550 °C et 590 °C, dans des vapeurs de soufre pendant 5 à 15 minutes et il se forme une seule phase monocristalline de CZTS.

b) Technique sol-gel (Sol-gel method)

La synthèse des couches minces de CZTS, basée sur l'approche sol-gel, est rapportée pour la première fois par *Tanaka et al.* [85]. Son principe consiste à déposer, sur un substrat, une solution contenant des précurseurs moléculaires dissouts dans un solvant. C'est une méthode qui s'effectue en trois phases :

Phase 1 : La préparation de la solution de précurseurs contenant des ions.

Cette phase consiste à dissoudre les précurseurs (inorganique ou organique) dans un solvant à base d'alcool. Il peut s'agir des acétates, des chlorures, des nitrates, des sulfates ou des iodures en présence de la thiourée (source de soufre). On choisit généralement des

précurseurs de nature différente. Par exemple, la couche mince de CZTS, synthétisée par Tanaka et al., est élaborée à partir d'une solution obtenue en mélangeant de l'acétate de cuivre monohydraté, de l'acétate de zinc dihydraté et du chlorure d'étain dihydraté dans un solvant mixte de 2-méthoxyéthanol et de monoéthanolamine qui joue le rôle de stabilisateur.

Phase 2 : Le dépôt sur un substrat préalablement nettoyé.

Deux procédés sont généralement employés au cours de cette phase :

- Le « spin coating » ou dépôt à la tournette.

Cette technique de dépôt comporte quatre étapes telles que le montre la *figure 1.14*.

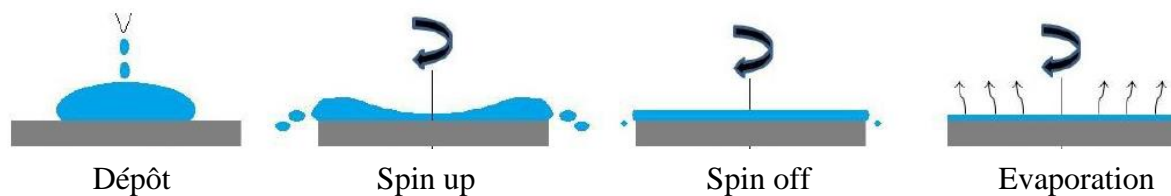


Figure 1.14 : Etapes de dépôt par spin coating [66].

Au cours de la première étape, on verse une quantité excessive de solution préparée (sol) sur un substrat mis en rotation à vitesse modérée et contrôlée, afin de disperser uniformément les particules de la solution à la surface du substrat. Cette opération peut durer quelques minutes. Lors de la seconde phase, le substrat est accéléré progressivement jusqu'à la vitesse optimale de la centrifugeuse. Cette phase, nommée *spin up*, permet de projeter hors de la surface du substrat l'excès de solution. Lors de l'étape *spin off*, la vitesse étant maintenue à environ 1000 tr/min , le fluide s'amincit sur le substrat, sous l'action des forces centrifuges, et gagne en viscosité au point de stopper l'écoulement. Il s'en suit alors la phase d'évaporation du solvant qui amincit davantage la couche. Cette étape est réalisée par séchage à l'air, généralement à une température d'environ $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Le « dip coating » ou dépôt par trempage.

Comme dans la procédure spin coating, le dip coating s'effectue également en quatre étapes illustrées sur la *figure 1.15*, suivante.

Contrairement au cas précédent, la première étape consiste à tremper le substrat dans une solution de précurseurs ioniques, à vitesse constante. Ensuite, le substrat est maintenu

quelques secondes dans la solution, pour optimiser son trempage. Enfin, lors du retrait du substrat, il se forme un dépôt de fluide sur ce dernier. Cette phase s'achève par une évaporation du solvant à l'air à 300 °C. La connaissance de la viscosité de la solution, sa densité et la vitesse de sortie du substrat permet de déterminer l'épaisseur du fluide déposée.

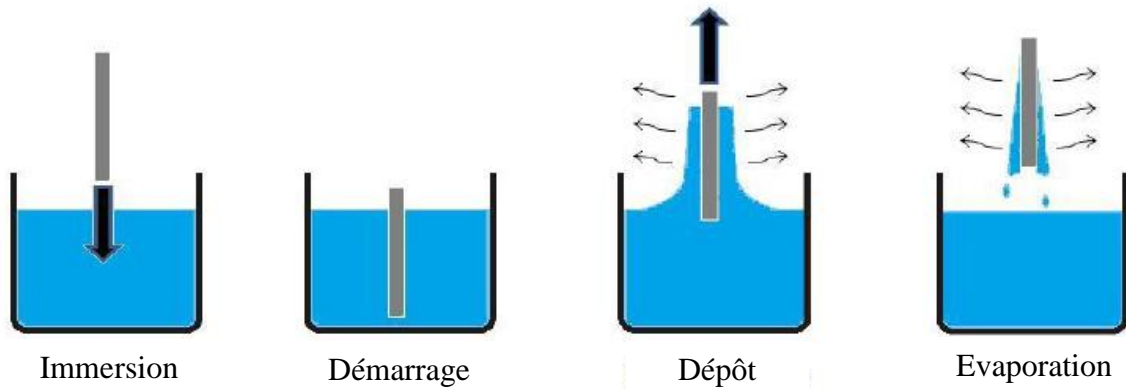


Figure 1.15 : Etapes de dépôt par dip coating [66].

Phase 3 : Le recuit.

Le traitement thermique est la dernière phase de l'approche sol-gel, afin d'obtenir des couches minces de CZTS cristallisées. Une fois séchés, les échantillons déposés par spin ou dip coating, sont soumis à un traitement de recuit dans une atmosphère réactive $N_2 + S$ ou H_2S . Ces recuits sont, en général, réalisés dans des fours portés à des températures avoisinant 500 °C.

Depuis l'an 2007, cette technique n'a cessé d'intéresser les Chercheurs. En 2009, une cellule solaire est réalisée avec une couche mince de CZTS, synthétisée par une approche similaire à celle de *Tanaka et al.* [85] ; elle produit un rendement de 1,01% [86]. En faisant varier la composition chimique de la couche CZTS, *Tanaka et al.* portent le rendement des cellules solaires à couche mince de CZTS, obtenue par la méthode sol-gel, à 2,03% [87].

Toutefois, l'approche sol-gel présente quelques inconvénients qui handicapent le rendement des cellules : la présence des contres ions provenant des précurseurs moléculaires et la pollution organique due au solvant. Un choix judicieux du solvant ainsi que les conditions de séchage et de recuit permettent de limiter les polluants organiques et d'éliminer les contres ions. Dans cette optique, en 2010, *Todorov et al.*, du Laboratoire IBM, développent une nouvelle approche, en dissolvant les précurseurs à base de sulfure de métal et de sélénure de métal dans une solution d'hydrazine (N_2H_4) [88]. La solution préparée est

déposée par spin coating sur un substrat. Le recuit est effectué à 540 °C. La couche mince de CZTSSe obtenue, à la suite de ce procédé, permet de fabriquer une cellule solaire dont le rendement est de 9,66%.

Bien que l'utilisation de l'hydrazine, comme solvant, dans l'approche sol-gel ait permis d'élaborer des couches minces de CZTSSe, de meilleures qualités, il n'en demeure pas moins que son caractère toxique et inflammable limite son exploitation à un stade purement expérimental.

c) Méthode de pyrolyse par pulvérisation (Spray pyrolysis)

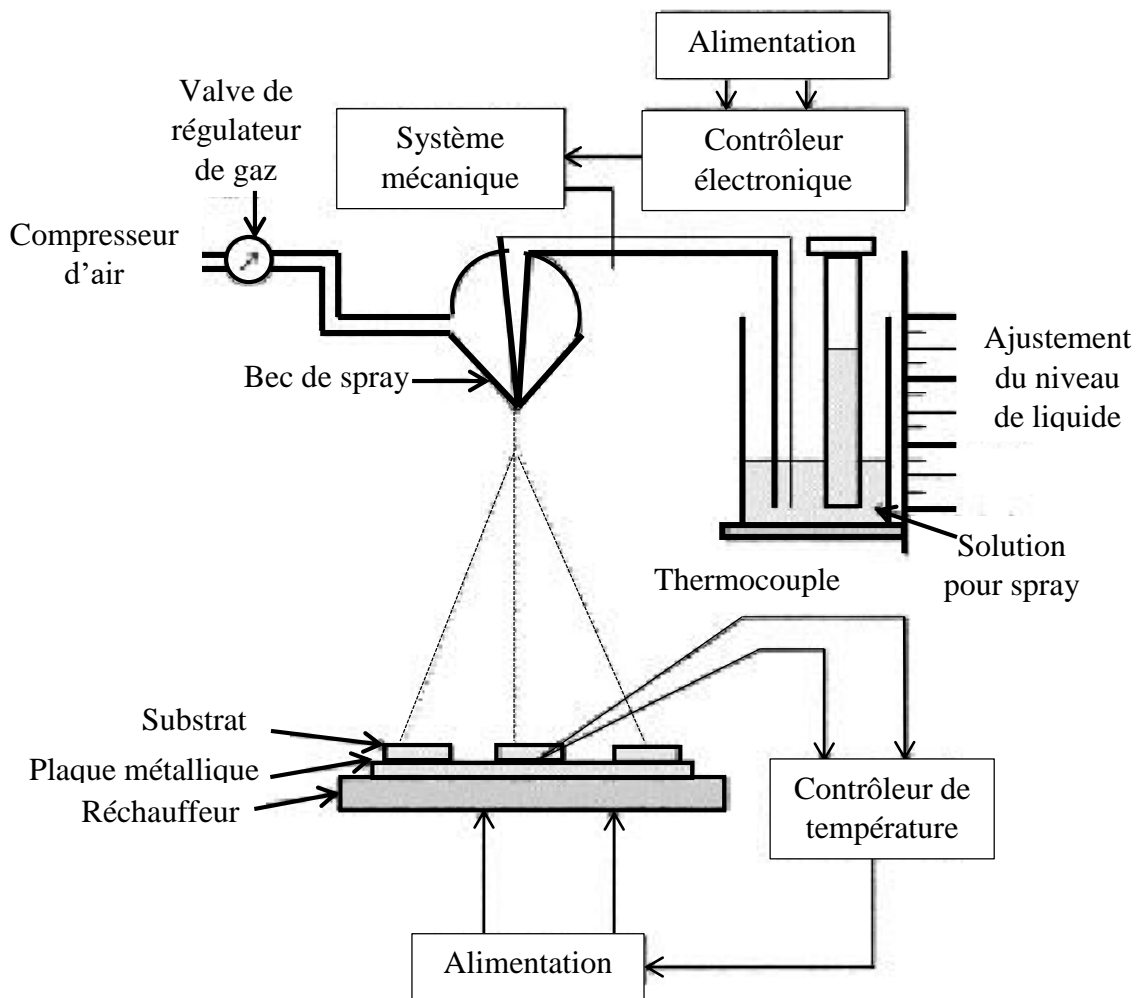


Figure 1.16 : Schéma du principe de l'approche de la pyrolyse par pulvérisation [92].

Cette méthode est l'une des premières techniques hors vide utilisée pour la synthèse des couches minces de CZTS. Le principe consiste à transformer une solution contenant des cations métalliques et d'un excès de thiourée en un nuage de gouttelettes qui est ensuite vaporisé sur un substrat chauffé, entre 280 et 360 °C, afin d'y être condensé.

L'excès de thiourée permet, d'une part, de compenser la perte en soufre occasionnée par le chauffage du substrat et, d'autre part, de maintenir le cuivre sous forme d'un complexe soluble. Au contact de la solution de précurseurs avec le substrat, une décomposition chimique se produit, menant à la réaction de formation de CZTS et à l'évaporation du solvant. La *figure 1.16*, précédente, présente le principe de la pyrolyse par pulvérisation du dépôt des couches minces.

Contrairement au dépôt par sol-gel, où les précurseurs sont à base d'acétate, de chlorure, de nitrate ou de sulfate, la méthode de pyrolyse par pulvérisation utilise généralement des précurseurs à base de chlore et de thiourée, dissouts dans de l'eau dé-ionisée.

Nakayama et Ito sont les premiers à déposer les couches minces de CZTS en utilisant cette technique [89]. D'autres travaux, employant des méthodes similaires, suivront [90, 91]. Bien que cette technique soit adaptée pour le dépôt de matériaux sur une grande surface, elle n'a malheureusement pas eu un grand succès. Le rendement le plus élevé des cellules solaires à base de couches minces de CZTS déposées par pyrolyse par pulvérisation est de 5,1% [90].

d) Méthode basée sur les Nanoparticules (Nanoparticle-based method)

Les nanoparticules de CZTS sont habituellement synthétisées par la méthode d'injection à chaud (*hot-injection method*) [92, 94]. Le principe consiste à dissoudre les sels métalliques dans l'oleylamine. Le mélange est chauffé à 130 °C sous atmosphère inerte. On augmente, ensuite, la température jusqu'à 225 °C et l'on injecte une solution de sulfure et d'oleylamine. Le mélange est refroidi à 80 °C. On ajoute alors, au mélange réactionnel, des solvants organiques tels que le toluène et l'isopropanol. Grâce à une centrifugeuse, on collecte les nanoparticules de CZTS.

Steinhagen et al. ont, en 2009, fabriqué une cellule solaire à couches minces en vaporisant des nanoparticules de CZTS, dispersées dans le toluène, sur la couche tampon CdS. Cette cellule solaire, d'architecture CZTS/CdS/ZnO/ITO, montre une efficacité de conversion de 0,23% [95]. Il faut néanmoins signaler que, le processus de recuit a été appliqué aux nanocristaux de CZTS pour une croissance polycristallin des couches minces de CZTS par *Wang et al.* [96]. Ces travaux ont montré que les pertes de matériaux et les imperfections généralement rencontrées (fissures, fracas, fentes etc...), lors de la synthèse des couches minces polycristallin de CZTS par d'autres méthodes de dépôt, peuvent être évitées

en utilisant la technique basée sur les nanoparticules. De plus, les nanocristaux de CZTS de haute qualité, avec un meilleur contrôle de la taille, de la forme et de la composition chimique des grains, ont été synthétisés avec succès par *Zhou et al.* et *Shi et al.* [97, 98], pour ne citer que ceux-là.

e) Impression (Screen-printing)

L'impression consiste à synthétiser une encre de CZTS à partir des précurseurs et des solvants organiques, ensuite la déposer sur un substrat par impression. Cette technologie, largement employée pour préparer les contacts métalliques avant et arrière, a été appliquée avec succès sur les modules photovoltaïques à base de plaque de silicium et a contribué à la réduction de leur coût sur le marché.

Zhou et al., en 2010, produisent une encre de CZTS en dispersant les microparticules de CZTS dans un mélange de solution d'isopropanol et d'éthylcellulose [99]. Ils impriment une couche d'environ $3 \mu\text{m}$ sur du molybdène posé sur un substrat de verre. Après un séchage naturel, un traitement thermique à $195 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'éliminer les matières organiques. La cellule solaire obtenue exhibe un rendement de conversion de 0,49%. Les auteurs pointent les imperfections internes dans l'impression de la cellule solaire, notamment la petite quantité d'oxyde résiduelle dans le condensat et la grande résistance de contact entre le CZTS collé et la couche conductrice de molybdène, comme les causes principales de cette faible conversion photovoltaïque.

Toutefois, l'inhomogénéité générée dans les couches minces imprimées et l'utilisation des solvants à base de carbone dans la préparation de la colle sont des facteurs qui pourraient nuire à la formation d'une jonction *p-n* de bonne qualité. De plus, la forte sensibilité des couches minces de CZTS, à la variation de la composition, pourrait également être une problématique quant à la réalisation d'absorbeur CZTS désiré, en utilisant le procédé par impression.

En somme, les méthodes sous vide démontrent de meilleurs rendements par rapport à celles hors vide. A cause de leur simplicité et de leur universalité, les procédés hors vide, comme le sol-gel et les nanoparticules ont un avenir prometteur. Cependant, la précipitation des secondes phases est un problème crucial dans l'élaboration des couches minces de CZTS de bonne qualité, exigibles pour la technologie photovoltaïque.

1.5.4 Les phases secondaires

Le contrôle de la stabilité de la phase unique CZTS est un point crucial pour le développement des couches minces CZTS, absorbeurs de cellules solaires, de haut rendement. L'un des problèmes majeurs dans l'élaboration du matériau CZTS est la compétition entre sa phase propre et les phases secondaires qui nuisent à l'efficacité des photopiles à base de CZTS. Au vue de l'impact des phases secondaires sur le fonctionnement des cellules solaires à couches minces de CZTS, il semble judicieux de s'y attarder, afin de mieux cerner l'effet réel de ces dernières.

1.5.4.1 Les différentes phases secondaires possibles

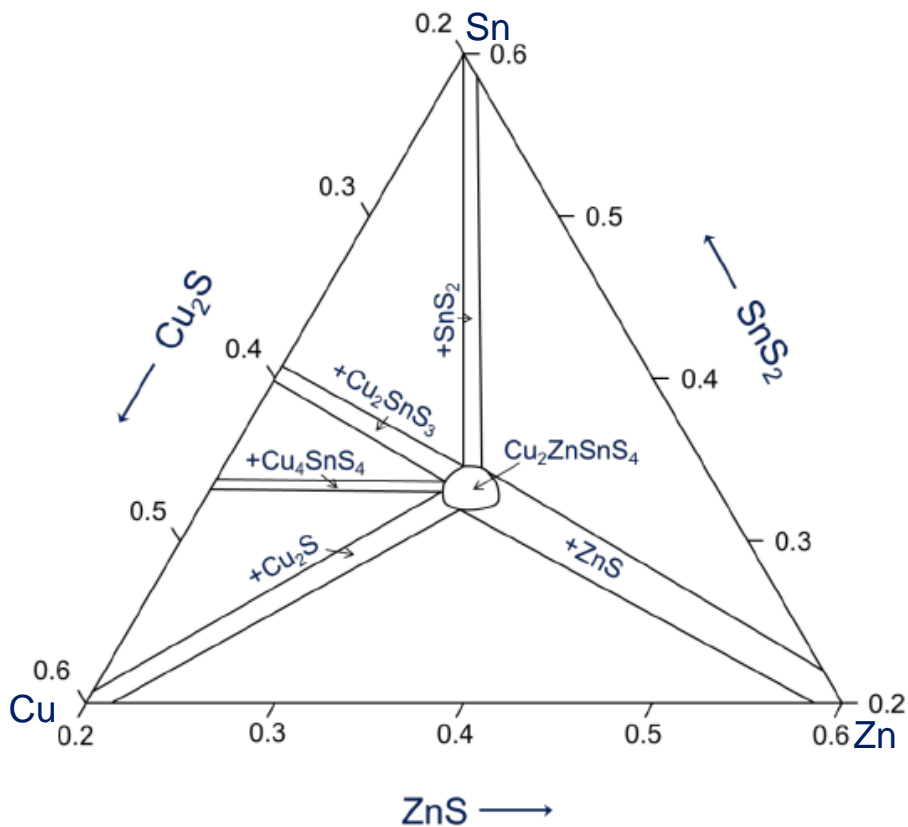


Figure 1.17 : Diagramme de phase ternaire Cu_2S , SnS_2 et ZnS en fonction de la concentration atomique à 670 K (proportion atomique du soufre étant de 50%) [100].

Le CZTS peut être synthétisé à partir des éléments purs Cu-Zn-Sn-S ou par réaction chimique à l'état solide des précurseurs Cu_2S , SnS_2 et ZnS . Dans le premier cas de figure, la représentation du système quaternaire est assez complexe, à cause de l'exigence d'un diagramme à quatre dimensions. Fort heureusement, en tenant compte du fait qu'au cours de la synthèse du CZTS, les composés binaires Cu_2S , SnS_2 et ZnS se forment avant sa phase

complète, le problème peut être simplifié en considérant un pseudo diagramme de phase ternaire dans lequel, un équilibre parfait est supposé entre les métaux et le soufre. La *figure 1.17*, précédente, présente le pseudo diagramme de phase ternaire, tirée de la littérature [100].

L'analyse de ce diagramme, comme la plupart des travaux reportés dans la littérature [25, 101], montre une région extrêmement étroite, correspondant à l'existence de la phase unique CZTS. De ce fait, une petite variation de la stœchiométrie au-delà de cette région entraîne la formation des phases secondaires. Autrement dit, cette situation traduit la difficulté et le challenge à synthétiser des composés CZTS dépourvus desdites phases. Le *tableau 1.2* liste les diverses phases attendues en fonction de la proportion des différents métaux entrant dans la composition du CZTS.

Tableau 1.2 : Phases secondaires attendues.

Compositions	Phases secondaires attendues
Composé pauvre en Cu	ZnS, SnS, SnS ₂ , Sn ₂ S ₃ , Cu ₂ SnS ₃
Composé riche en Cu	Cu _{2-x} S ($x = 0, 1$), Cu ₃ SnS ₄
Composé pauvre en Zn	Cu ₃ SnS ₄ , Cu ₂ SnS ₃ , Cu _{2-x} S
Composé riche en Zn	ZnS
Composé pauvre en Sn	Cu _{2-x} S, ZnS
Composé riche en Sn	SnS, SnS ₂ , Cu ₂ SnS ₃ , Cu ₂ SnS ₃ , Sn ₂ S ₃

La diffraction par rayons X (DRX), largement utilisée pour la caractérisation des propriétés structurales des matériaux, s'avère insuffisante dans le cas des composés CZTS. La détection des phases ZnS et Cu₂SnS₃ (CTS), dont les pics d'intensité semblent coïncider avec ceux du CZTS, est ardue à partir d'un spectre DRX. La *figure 1.18*, suivante, en est une illustration. Fort de cette difficulté, la spectroscopie Raman est énormément utilisée pour caractériser les échantillons de CZTS, qu'ils soient sous forme de poudre ou déposés sous forme de couches minces. Le *tableau 1.3*, suivant, récapitule les différents pics de la

spectroscopie Raman des phases secondaires identifiées dans les échantillons CZTS et recensées dans la littérature.

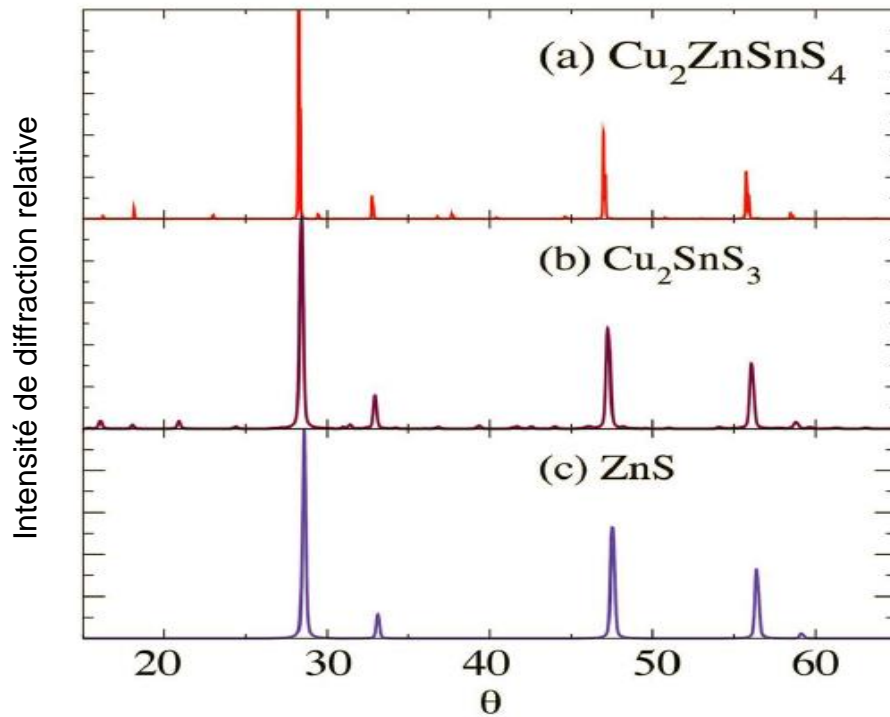


Figure 1.18 : Spectre DRX montrant les pics d'intensité des phases CTZS, CTS et ZnS [102].

Tableau 1.3 : Pics Raman du matériau CZTS et de ses phases secondaires, en fonction des nombres d'onde (cm^{-1}).

Composés	Pics Raman		Références
	Pics principaux	Pics secondaires	
CZTS	338, 336	251, 287, 368, 375	[21], [103]
ZnS	218, 275, 351, 355		[104], [105]
Cu ₂ SnS ₃ (tétragonal)	297, 318, 351		[104], [106]
Cu ₂ SnS ₃ (cubique)	303, 305		[106]
Cu ₃ SnS ₄	295, 318, 348		[104], [106]
Cu _{2-x} S	475		[105], [107]
SnS	163, 189, 220, 288		[108]
SnS ₂	304, 307		[105], [108]
Sn ₂ S ₃	215, 315		[105], [108]

D'autres techniques peuvent également être utilisées pour la détection des phases secondaires, à l'instar, de la spectroscopie à rayon-X à dispersion d'énergie « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)* », utilisée par Wang *et al.* pour analyser les couches minces de CZTS [109], la spectrométrie photoélectronique X « *X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS)* », basée sur les profils de profondeur chimique et aussi des mesures optiques par transmission.

1.5.4.2 Impacts des phases secondaires

Dans la majorité des cas, les phases secondaires ont un effet néfaste sur le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques. Quelques-unes ont fait l'objet d'études qui ont été rapportées dans la littérature.

a) Les phases Cu_xS ($x = 1, 2$)

Elles sont généralement présentes dans les couches minces riches en cuivre et déficitaires en étain. Ce sont des semiconducteurs à faible gap optique, fortement dopés et ayant une conductivité assez élevée [110]. Ces phases se comportent alors comme des métaux. Elles se localisent préférentiellement à la surface du matériau. Lorsque la taille des cristaux est importante, elles peuvent agir comme des shunts, entraînant par conséquent des courts-circuits dans la cellule solaire. Par contre, lorsque les cristaux sont de petite taille, elles agissent comme des pièges pour les électrons et les trous, favorisant ainsi les recombinaisons et la réduction du courant [111].

b) Les phases Cu_2SnS_3 et Cu_3SnS_4

Ces phases connues sous l'abréviation CTS, peuvent se former dans les couches minces de CZTS pauvres en Zinc. Ce sont également des semiconducteurs à faible gap optique et à conductivité élevée. Elles se forment à la surface du matériau et agissent pratiquement de manière identique que les Cu_xS , à cause de la similarité de leurs propriétés [112].

Les phases Cu_xS et Cu_ySnS_z peuvent être éliminées par un traitement chimique au cyanure de potassium (KCN) ou par une gravure dans une solution de KCN. Cependant, les vides laissés après la gravure peuvent engendrer des imperfections supplémentaires.

c) La phase ZnS

La phase ZnS est très souvent détectée dans les couches minces de CZTS, ayant une composition chimique pauvre en cuivre et riche en zinc, condition nécessaire à l'obtention de meilleurs rendements, telle que sus-évoquée. En effet, le ZnS est un semiconducteur avec une grande bande interdite comprise entre 3,5 et 3,8 eV [113]. En raison de la grande valeur de son gap optique, le ZnS peut engendrer des régions isolantes dans l'absorbeur CZTS, conduisant à la réduction de la performance de la cellule solaire. Il faut néanmoins remarquer que, l'effet de cette phase n'est pas assez clair. D'autres travaux de la littérature montrent que la présence du ZnS peut s'avérer avantageuse pour les dispositifs solaires à base de CZTS car son impact dépend de sa position au sein du matériau [102, 114]. Les travaux de *Kito et al.*, portant sur l'étude des interfaces avant et arrière de la couches absorbantes CZTS, révèlent que, la présence de la phase ZnS à l'interface CdS/CZTS peut aider à la résolution du problème d'alignement de bandes entre les couches tampon et absorbante [114].

1.5.5 Les interfaces dans la cellule solaire CZTS

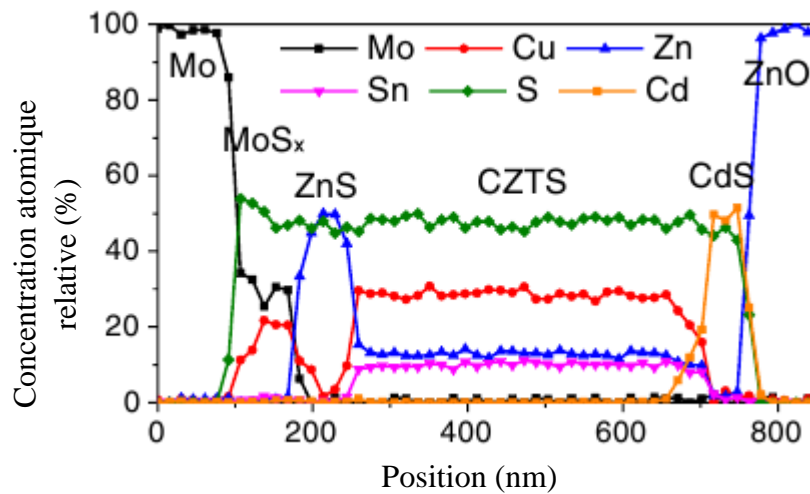


Figure 1.19 : Profil EDX montrant la formation de la phase ZnS à l'interface MoS_x et l'inter-diffusion des atomes Mo et Cd [53].

De façon générale, les interfaces entre les différentes couches, dans la cellule solaire, sont les sièges d'un désordre atomique, pouvant occasionner une augmentation d'états électroniques surfaciques dans la bande interdite par rapport au volume des matériaux superposés. De plus, aux interfaces, il peut se produire des inter-diffusions d'atomes entre les différents matériaux, conduisant à des états de défauts, d'une part, et la formation de phases additionnelles, d'autre part. La *figure 1.19* montre un profil de concentration atomique, à

travers une cellule solaire CZTS, obtenu par EDX, qui met en évidence la présence de la phase ZnS à proximité de l'interface CZTS/MoS_x, la diffusion des atomes de Mo et de Cd dans le CZTS et du Cd dans le ZnO.

Dans le cas particulier de l'interface couche tampon/couche absorbante, l'alignement de bandes, résultant de la différence d'affinité électronique entre ces matériaux semiconducteurs, est une donnée cruciale.

1.5.5.1 Alignement de bandes à l'interface CdS/CZTS

Lorsqu'on établit une jonction *p-n* entre deux semiconducteurs, les discontinuités des bandes de conduction (ΔE_c) et de valence (ΔE_v) jouent un rôle très important sur les propriétés de transport. Autrement dit, elles influencent le comportement et la performance de la photopile.

En effet, deux types de discontinuité peuvent se produire à l'interface tampon/absorbeur. Elle pourra être une « *falaise* » énergétique, encore appelée « *marche énergétique* », ou un « *pic* » énergétique, encore appelé « *barrière de potentiel* », selon que la discontinuité de la bande de conduction est négative ou positive. En d'autres termes, lorsque l'affinité électronique de l'absorbeur est plus petite que celle de la couche tampon, il se forme une « *falaise* » et dans le cas contraire, il se crée un « *pic* ». La *figure 1.20* met en évidence les situations de marche et de barrière énergétiques, respectivement, à l'interface CdS/CZTS et (Zn,Mg)O/CZTS.

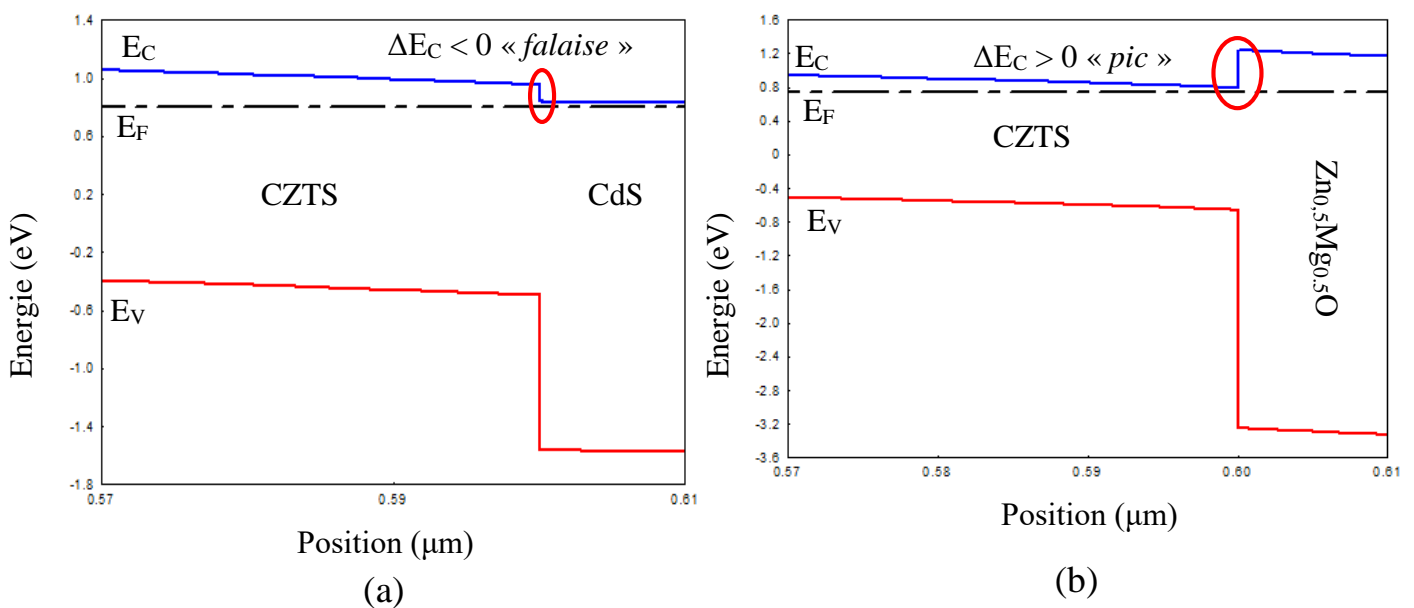


Figure 1.20 : Discontinuité de bandes à l'interface tampon/absorbeur : a) falaise à l'interface CdS/CZTS ; b) pic à l'interface (Zn,Mg)O/CZTS.

A priori, on serait tenté de croire qu'une falaise est plus favorable au transport électronique qu'un pic. Les travaux de simulations numériques, réalisés par *Minemoto et al.*, dans le cas des cellules CIS, montrent qu'une forte falaise tend à diminuer la différence de potentiel aux bornes de la cellule, en augmentant la probabilité de recombinaison des porteurs ; alors qu'un haut pic bloque le passage du courant dans la cellule [115]. Dans la même visée, *Platzer-Björkman et al.* pointent également la discontinuité de bande de conduction négative, comme un facteur clé limitant la tension en circuit ouvert et le facteur de forme dans les cellules CZTS [116].

En réalité, l'alignement des bandes à l'interface CdS/CZTS, des cellules solaires à couches minces, fait encore matière à discussion, d'autant plus que les propriétés de la couche CZTS sont fonction de la composition et de la méthode d'élaboration, à l'instar du gap optique. De plus, la performance de la cellule solaire et la qualité de l'interface CdS/CZTS sont fonction de la technique de dépôt utilisée.

1.5.5.2 Ancrage du niveau de *Fermi*

Lorsque la densité des états d'interfaces D_i n'est pas négligée, on définit le paramètre γ , donné par l'équation (1.4), comme l'indice de comportement de l'interface. Il mesure la sensibilité de la barrière de *Schottky* au travail de sortie du métal,

$$\gamma = \frac{\partial E_b}{\partial e\phi_m} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i + e^2 \delta_i D_i}. \quad (1.4)$$

δ_i et ε_i sont respectivement l'épaisseur et la constante diélectrique de la couche interfaciale, sur laquelle sont repartis uniformément les états interfaces. En effet, si les niveaux d'énergie associés à ces états sont situés dans la bande interdite du semiconducteur, leur rôle devient prépondérant. Le diagramme énergétique de la structure et la hauteur de la barrière de *Schottky* sont conditionnés par la densité et la population de ces états. Les hauteurs de barrières des structures métal-semiconducteur de type-*n* (type-*p*) s'écrivent respectivement sous les formes [117] :

$$E_{bn} = \gamma(e\phi_m - e\chi) + (1 - \gamma)(E_g - e\phi_0) \quad (1.5)$$

et

$$E_{bp} = \gamma(E_g + e\chi - e\phi_m) + (1 - \gamma)e\phi_0. \quad (1.6)$$

Le terme $e\phi_0$ traduit la population initiale des états d'interface. Il représente la distance énergétique entre le niveau de *Fermi* et le sommet de la bande de valence, à la surface du semiconducteur, avant la mise en équilibre de la structure.

Si la densité D_i d'états d'interface est importante, le paramètre \mathcal{V} est voisin de 0, les expressions (1.5) et (1.6) se réduisent respectivement sous les formes :

$$E_{bn} \approx e\phi_0 - e\chi \quad (1.7)$$

et

$$E_{bp} \approx e\phi_0. \quad (1.8)$$

Ainsi, les hauteurs des barrières dépendent alors de la quantité $e\phi_0$. L'échange de porteurs se fait seulement entre le métal et les états d'interfaces. Par conséquent, on assiste à un ancrage du niveau de *Fermi*, à l'interface, traduisant le fait que, le niveau de *Fermi* garde la même position $e\phi_0$, en présence d'une tension appliquée.

Lorsque les états d'interfaces sont également prédominants à la jonction *p-n*, on peut également assister à un ancrage du niveau de *Fermi*, tel que les travaux de simulations numériques le montrent, dans le cas des cellules CIS et CIGS [118, 119]. Toutefois, il faut signaler que, l'ancrage du niveau de *Fermi*, dans les cellules CZTS, n'a pas encore été investigué.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter les différents concepts qui entrent dans la compréhension de la photopile en général et en particulier de la cellule solaire CZTS. Un aperçu sur le rayonnement solaire et l'effet photovoltaïque y a été abordé. Le rôle des différentes couches structurales de la cellule solaire à couches minces CZTS, ainsi que les propriétés et les techniques de dépôt de la couche absorbante CZTS, ont été, dans une mesure plus ou moins exhaustive, parcourus. Quelques particularités de l'absorbeur CZTS, telles que sa zone de stabilité stœchiométrique très réduite et la présence des phases secondaires entraînant une augmentation de la concentration des défauts, la variété compositionnelle et structurale des échantillons CZTS, y sont aussi présentées. Une conséquence serait la création des fluctuations de potentiel et de bandes « *les queues de bandes* », souvent citées dans la

littérature comme des causes éventuelles de la limitation de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme dans de tels dispositifs [120, 121]. Enfin, les propriétés d'interfaces ont été explorées.

Tous ces aspects montrent la complexité des structures photovoltaïques à couches minces et la difficulté de contrôler expérimentalement un grand nombre de paramètres, sus-évoqués, du fait que beaucoup sont très fluctuants et dépendent des conditions de traitement des échantillons. En outre, l'influence de ces paramètres, sur le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques à couches minces, est mal maîtrisée, à l'heure actuelle. De ce fait, une investigation et une compréhension des mécanismes de pertes dans la photopile à couches minces de CZTS nous semble utiles.

La simulation numérique se prête comme l'outil le plus efficace et indispensable à l'exploration et à la compréhension du comportement des dispositifs photovoltaïques à couches minces. A ce titre, le chapitre suivant sera consacré à l'exposé des concepts de base de la simulation numérique et à l'approche méthodologique utilisée dans la réalisation des objectifs de ces travaux.

CHAPITRE 2

METHODOLOGIE NUMERIQUE

Introduction

La modélisation numérique est devenue, de nos jours, un outil incontournable dans la recherche fondamentale et appliquée. Son impact dans la compréhension scientifique des systèmes complexes n'est plus à démontrer. De plus, les avantages que présente la modélisation numérique, à l'instar de la prévision du comportement des structures, lorsque certains paramètres sont modifiés, font d'elle l'outil par excellence d'investigation des systèmes physiques et en l'occurrence des dispositifs photovoltaïques à couches minces. A ce titre, la modélisation numérique permet de valider les explications proposées à la suite des analyses des résultats expérimentaux, de prédire les effets sur la performance des cellules solaires, lorsque les propriétés des matériaux sont variables, mais aussi d'ajuster les résultats numériques à ceux expérimentaux.

Ce chapitre présente la méthodologie utilisée dans nos travaux, exclusivement basés sur la simulation numérique de la cellule solaire CZTS, à l'aide du code SCAPS-1D, « *Solar cell Capacitance Simulator in 1-Dimension* ». Ce code étant conçu sur la base des équations de la physique des semiconducteurs, un bref aperçu sur les semiconducteurs semble utile à la compréhension du code et à l'interprétation des résultats. En outre, des éléments de base de la cellule solaire et sur le concept de base de la simulation numérique d'une cellule solaire à couches minces seront abordés. Ensuite, nous décrirons le code de simulation SCAPS-1D et les techniques de caractérisation de la cellule solaire. Enfin, les détails liés à la construction du modèle opérationnel ayant permis l'aboutissement de ces travaux et suivis de sa validation seront présentés.

2.1 Les semiconducteurs

2.1.1 Généralités sur les semiconducteurs

Les semiconducteurs sont des matériaux intermédiaires entre les isolants et les conducteurs.

2.1.1.1 Quelques propriétés fondamentales des semiconducteurs

Trois propriétés fondamentales permettent de mettre en évidence la particularité du semiconducteur :

a) La résistivité

Variant entre 10^{-5} et $10^5 \Omega m$, la simple valeur de la résistivité ne suffit pas pour identifier un semiconducteur car, aux très basses températures ou à l'état pur, la résistivité des semiconducteurs est comparable à celle des isolants et plusieurs semiconducteurs impurs sont aussi conducteurs que certains alliages métalliques. Il faut néanmoins remarquer que, contrairement aux métaux, la résistivité des semiconducteurs diminue avec l'augmentation de la température.

b) La conductivité

Dans un semiconducteur, la densité des électrons libres est faible par rapport à celle d'un métal. Elle est quasi-nulle au zéro absolu et augmente avec la température. En effet, la conductivité dans les semiconducteurs est assurée par deux types de porteurs de charge :

- Les électrons libres dont le mécanisme de conduction est identique à celui des métaux ;
- Les lacunes, communément appelées « trous », laissées par les électrons libérés par suite d'une augmentation de température ou par absorption d'un rayonnement. Un trou peut capturer un électron libre passant à proximité, on parle de *recombinaison* ; ou un électron d'une liaison voisine par suite d'une agitation thermique. Ce dernier phénomène permet à l'électron lié de changer de position et par suite, le trou. Puisqu'il se répète, tout se passe comme si une charge positive se déplace dans le matériau. En l'absence de tension appliquée, le trou se déplace de façon aléatoire et son mouvement est comparable à l'agitation thermique des électrons libres. Un champ électrique \vec{E} appliqué, favorise la capture d'un électron appartenant à une liaison située sur une ligne de champ. Le déplacement de l'électron lié prend alors l'apparence de celui d'une charge positive dans la direction et le sens du champ, le trou auquel on associe toutes les propriétés d'une particule. La *figure 2.1*, suivante, illustre ces phénomènes.

Ainsi, dans un semiconducteur, à la conductivité électronique, s'ajoute celle des trous. Cette conductivité dépend du nombre de porteurs de charge (électrons libres et trous). Si n est la densité d'électrons libres et p celle des trous, dans les semiconducteurs purs (semiconducteurs intrinsèques), ces deux densités sont égales à l'équilibre thermodynamique. Lorsque la température s'élève, les porteurs libres deviennent de plus en plus nombreux par

rapport aux électrons liés de valence et la conductivité du semiconducteur croît alors suivant la loi :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (2.1)$$

où ρ est la résistivité, A et B sont les paramètres qui dépendent des propriétés du semiconducteur.

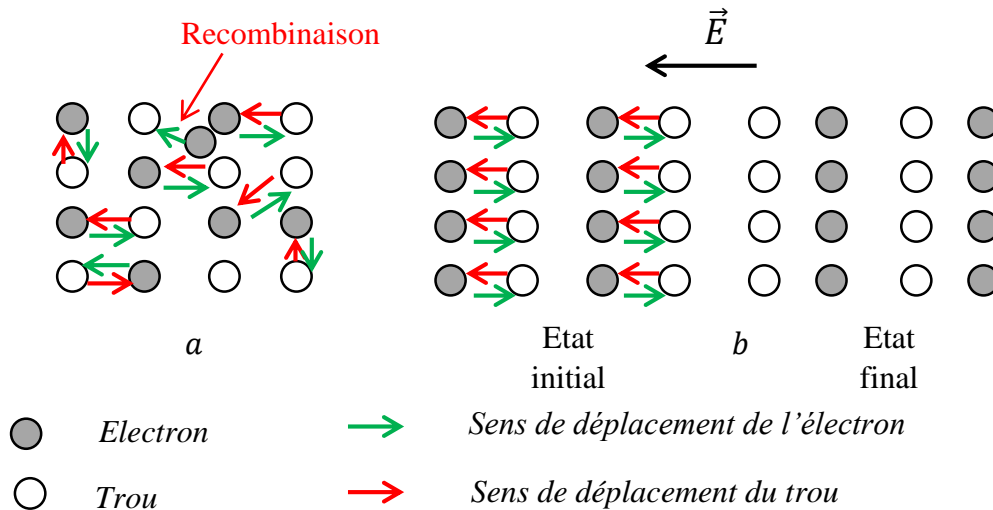


Figure 2.1 : Mécanisme de conduction des trous : a) en absence de champ ; b) en présence de champ (\vec{E} : Champ électrique).

c) Structure de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, c'est-à-dire très éloigné des autres comme dans un gaz, les électrons occupent les niveaux d'énergie discrets. Par contre, dans un cristal, les niveaux internes (moins élevés) sont occupés par des électrons fortement liés au noyau, tandis que les niveaux les plus élevés, dits de valence, sont occupés par des électrons moins liés au noyau et qui sont plus sensibles à l'environnement atomique et assurent les liaisons de covalence avec les atomes voisins. Ainsi, l'interaction entre les atomes voisins dans le cristal élargit chaque niveau d'énergie discret de l'atome isolé en de bandes d'énergie permises constituées par les niveaux d'énergie discrets très rapprochés de ces atomes voisins. Les différentes bandes permises sont séparées par une bande interdite, dont la largeur est appelée le « gap ». La première bande permise est appelée la bande de valence, occupée par les électrons de valence. Elle est généralement saturée mais, ses électrons peuvent être libérés plus ou moins facilement selon la nature du corps. La seconde est la bande de conduction qui peut être vide

ou incomplète. La structure de ces bandes est un critère qui permet de différencier les trois classes de matériaux, à savoir : les isolants, les semiconducteurs et les métaux. Dans le cas particulier des semiconducteurs, la bande interdite est assez petite (gap $\sim 1\text{eV}$) pour que, sous l'effet de l'agitation thermique ou de l'influence d'un rayonnement par exemple, un électron de la bande de valence puisse franchir le gap pour la bande de conduction. La *figure 2.2* représente la structure schématique de bandes des trois classes de matériaux.

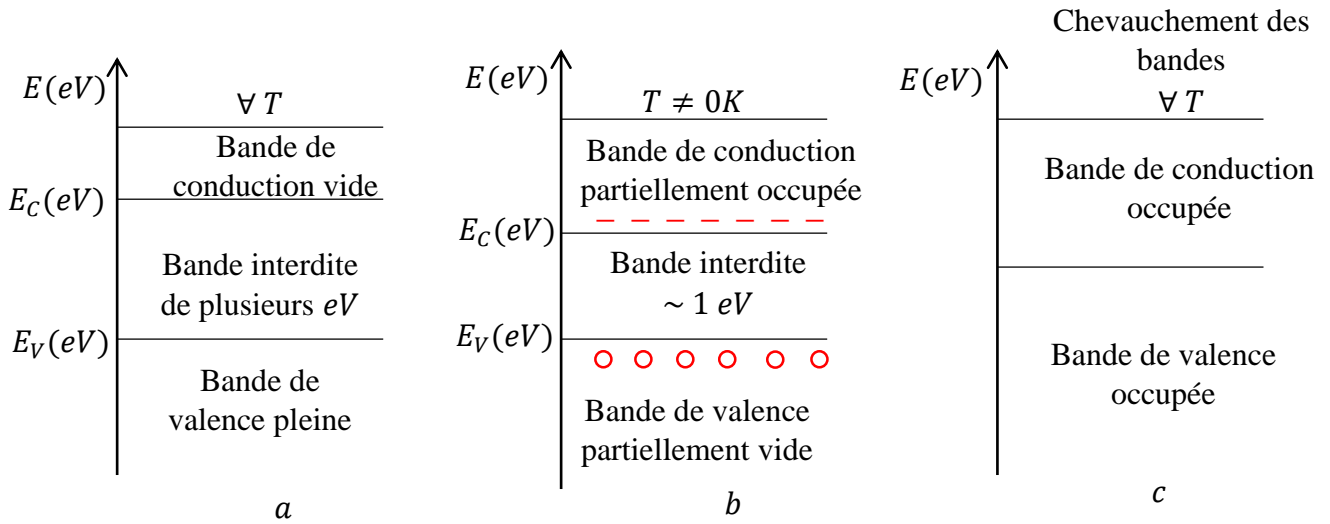


Figure 2.2 : Schéma de la structure de bandes : a) isolant ; b) semiconducteur ; c) métal.

2.1.1.2 Les composés semiconducteurs

Tableau 2.1 : Composés binaires de formule $A^X B^{8-X}$.

Formule du composé	Exemples
$A^I B^{VII}$	AgCl, CuBr, KBr, etc...
$A^{II} B^{VI}$	CdS, ZnO, ZnS, CdTe, etc...
$A^{III} B^V$	GaAs, GaP, etc ...
$A^{IV} B^{IV}$	SiC et SiGe

On dénombre parmi les corps purs simples, 12 (douze) semiconducteurs, à savoir : le bore B, le carbone C, le silicium Si, le phosphore P, le soufre S, le germanium Ge, l'arsenic As, le sélénium Se, l'étain Sn, l'antimoine Sb, le tellure Te et l'iode I. En outre, un grand nombre de composés binaires, répondant à la formule $A^X B^{8-X}$, possède des propriétés de semiconducteur, où A est un élément du groupe X et B celui du groupe $8 - X$ (le *tableau 2.1*, précédent, présente quelques exemples). A côté des composés $A^X B^{8-X}$, il existe également des semiconducteurs binaires répondant aux formules $A^{IV} B^{VI}$ (PbS, PbSe et PbTe) et $A^I B^{VI}$ (CuS, CuO et Cu_2O), des composés ternaires de formules $A_1^X A_2^X B^{8-X}$ et $A^X B_1^{8-X} B_2^{8-X}$ et des composés quaternaires de formules $A_1^X A_2^X B_1^{8-X} B_2^{8-X}$. En dehors des composés inorganiques, on connaît également des composés organiques qui manifestent les propriétés semi-conductrices, à l'instar de l'anthracène, le bleu de méthylène, etc.

De nos jours, les règles de prédiction de la semiconductibilité étant maîtrisées, il est possible de synthétiser les composés aux propriétés les mieux adaptées aux besoins pratiques, des plus simples aux plus complexes.

2.1.2 Densité d'états, probabilité de présence et concentration des porteurs dans les semiconducteurs non dégénérés

Un semiconducteur est dit non dégénéré lorsque le niveau de *Fermi* se trouve dans la bande interdite, à plus de $3kT$ des limites de cette bande. C'est le cas de la grande majorité des semiconducteurs utilisés pour la fabrication des composants électroniques, notamment les photopiles.

2.1.2.1 Densité d'états

La densité d'états d'énergie comprise entre E et $E + dE$ est le nombre d'états par unité de volume V du cristal. Elle est donnée par la relation (*voir annexe 1*) :

$$N(E) = 2\pi \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - V_0)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.2)$$

Les états électroniques ne pouvant contenir au maximum que deux électrons de spins opposés, la relation (2.2) devra être multipliée par 2 (deux) pour tenir compte du *principe d'exclusion de Pauli*. Soit alors :

$$N(E) = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - V_0)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.3)$$

m^* est la masse effective du porteur de charge, h la constante de *Planck*, E l'énergie de l'état considéré et V_0 l'énergie potentielle.

2.1.2.2 Probabilité de présence

a) Cas de l'électron

Les électrons étant des particules de spin $\frac{1}{2}$. Ils obéissent à la statistique de *Fermi-Dirac*, dont la probabilité d'occupation d'un état électronique bien défini, d'énergie E , est donnée par la fonction :

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}, \quad (2.4)$$

où E_F est l'énergie du niveau de *Fermi*, k la constante de *Boltzmann* et T la température absolue. La fonction $f_n(E)$ est égale à l'unité pour des énergies très inférieures à E_F et quasiment nulle pour des énergies largement supérieures à E_F .

Puisque 90% de la variation de la fonction $f_n(E)$ se produit dans un domaine de $\pm 3kT$ autour de la valeur centrale E_F , si $E > E_F + 3kT$, l'exponentielle figurant au dénominateur est supérieure à 20 et l'on peut négliger le nombre 1 avec une erreur maximale de 5%. La probabilité de présence obéit alors à la statistique de *Boltzmann*, soit :

$$f_n(E) \approx \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right). \quad (2.5)$$

b) Cas du trou

La probabilité d'occupation d'un état par un trou est égale à la probabilité pour que cet état ne soit pas occupé par un électron. Soit alors :

$$f_p(E) = 1 - f_n(E). \quad (2.6)$$

Quelles que soient les positions du niveau d'énergie E et du niveau de *Fermi*, la fonction de *Fermi-Dirac* pour les trous est donnée par :

$$f_p(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)}. \quad (2.7)$$

Si $E < E_F - 3kT$, la probabilité de présence d'un trou peut être approchée par la formule de *Boltzmann* d'expression :

$$f_p(E) \approx \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right). \quad (2.8)$$

2.1.2.3 Concentration des porteurs

Dans le cas d'un semiconducteur peu dopé, c'est-à-dire que la concentration des dopants est inférieure à 10^{18} cm^{-3} , le nombre d'électrons ou de trous dans les bandes permises est très inférieur au nombre de places disponibles. On peut appliquer la statistique de *Boltzmann* à tous les niveaux des bandes permises.

a) Cas des électrons libres

La densité d'états des électrons dans la bande de conduction s'écrit, en tenant compte de l'expression (2.3), sous la forme :

$$N_c(E) = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.9)$$

où m_n^* est la masse effective des électrons et E_c est le minimum d'énergie de la bande de conduction. La concentration n d'électrons libres est égale au produit du nombre d'états d'énergie compris entre E et $E + dE$ par la probabilité pour qu'un électron s'y trouve, étendu à la bande de conduction ; soit :

$$n = \int_{E_c}^{E_{\max}} N_c(E) f_n(E) dE. \quad (2.10)$$

L'intégrale (2.10) portant sur toute la bande de conduction et tenant compte de la décroissance exponentielle de $f_n(E)$ pour les grandes valeurs de E , on peut, sans erreur appréciable, remplacer la limite supérieure de l'intégrale (2.10) par $+\infty$. L'expression (2.10) se réécrit alors de la manière suivante :

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_c}^{+\infty} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right) dE \quad (2.11)$$

et qui, après une intégration (*voir annexe 2*), permet d'exprimer la concentration des électrons libres dans la bande de conduction sous la forme :

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right), \quad (2.12)$$

où

$$N_c = \left(\frac{8\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.13)$$

est la densité d'états effectifs dans cette bande.

b) Cas des trous

La densité d'états des trous dans la bande de valence s'écrit aussi, en se référant à l'expression (2.3), sous la forme :

$$N_v(E) = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E_v - E)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

où m_p^* est la masse effective des trous et E_v est l'énergie supérieure de la bande de valence. La concentration p des trous est aussi égale au produit du nombre d'états d'énergie compris entre E et $E + dE$ par la probabilité de présence d'un trou, étendu à la bande de valence; soit :

$$p = \int_{E_{\min}}^{E_v} N_v(E) f_p(E) dE. \quad (2.15)$$

L'intégrale (2.15) portant également sur toute la bande de valence et tenant compte de la décroissance exponentielle de $f_p(E)$ pour les faibles valeurs de E , on peut également, sans gêne, remplacer le limite inférieure de l'intégrale (2.15) par $-\infty$. L'expression (2.15) se réécrit aussi sous la forme :

$$p = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{E_v} (E_v - E)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) dE \quad (2.16)$$

et qui, après une intégration (*voir annexe 3*) permet d'exprimer la concentration des trous dans la bande de valence, sous la forme :

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right), \quad (2.17)$$

où

$$N_v = \left(\frac{8\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.18)$$

est la densité d'états effectifs dans la bande de valence.

2.1.3 Semiconducteurs intrinsèques

Les semiconducteurs intrinsèques sont des matériaux semiconducteurs purs. Leur réseau cristallin ne contient pas d'impuretés susceptibles de modifier la densité des porteurs.

2.1.3.1 Densité intrinsèque des porteurs de charge

Dans un semiconducteur intrinsèque, à une température T donnée, à chaque électron excité thermiquement dans la bande de conduction, correspond un trou dans la bande de valence. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, si n_i est la densité intrinsèque des porteurs de charge, alors on peut écrire :

$$n_i = n = p. \quad (2.19)$$

De cette relation, on peut déduire que :

$$n_i = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (2.20)$$

Où $E_g = E_c - E_v$ est la largeur de la bande interdite.

2.1.3.2 Position du niveau de *Fermi* intrinsèque

La relation (2.19) permet de déterminer la position du niveau de *Fermi*. En effet, en partant de cette égalité on trouve aisément que :

$$E_{F_i} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right). \quad (2.21)$$

Au zéro absolu ($0 K$), le niveau de *Fermi* intrinsèque coïncide avec le milieu de la bande interdite. Cette position reste sensiblement la même à une température T quelconque.

2.1.4 Semiconducteurs extrinsèques

Les semiconducteurs extrinsèques proviennent de la présence des imperfections dans le réseau cristallin d'un semiconducteur intrinsèque. Ces imperfections entraînent des variations importantes de la conductivité et la durée de vie des porteurs. Elles sont de divers types dont les plus importantes sont :

- L'incorporation d'atomes étrangers, de valence différente, dans le réseau cristallin d'un semiconducteur intrinsèque par dopage ;
- Les défauts physiques dus aux atomes qui ne se sont pas logés à leur place dans le réseau cristallin et ont laissé des sites vacants (défauts de *Schottky*) ou sont allés se loger en positions interstitielles (défauts de *Frankel*) ;
- Les imperfections chimiques dues à la composition du matériau qui ne correspond pas tout à fait à la formule théorique dite de composition stoéchiométrique. Les atomes du constituant en excès viennent se loger en positions interstitielles, comme dans le cas des oxydes, des sulfures, des séléniures, etc.

Ces imperfections perturbent localement la périodicité du potentiel cristallin en introduisant des niveaux d'énergie, dits extrinsèques, qui peuvent être occupés par un électron lié à l'impureté. L'interaction entre les différentes imperfections de même type, provoque l'élargissement de ces niveaux extrinsèques en bandes qui peuvent se trouver soit dans les bandes d'énergie permises, soit dans la bande interdite du cristal parfait. Dans la première situation, les niveaux extrinsèques seront dilués à cause de la grande densité des niveaux intrinsèques. Par contre, dans la bande interdite, ils confèrent au matériau des propriétés extrêmement importantes. On distingue :

- Les niveaux voisins des limites des bandes permises (niveaux peu profonds « *shallow levels* »). Ils sont distants des limites des bandes de moins de 0,1 eV environ. Ces niveaux interagissent facilement avec la bande permise adjacente. Par exemple, ils conditionnent la conductivité extrinsèque du matériau semiconducteur en fournissant des électrons ou des trous aux bandes de conduction ou de valence.
- Les niveaux profonds « *deep levels* », plus éloignés des limites de bandes, ont une action à la fois sur la conductivité et sur la durée de vie des porteurs majoritaires.

En fonction de la position des niveaux voisins, on va distinguer :

- Les semiconducteurs de type n dans lesquels le niveau voisin est situé dans la bande interdite, en dessous de la bande de conduction, et est occupé par des *donneurs d'électron* non ionisés à basse température. Un faible apport d'énergie entraîne l'ionisation des donneurs et les électrons libérés passent dans la bande de conduction. Ainsi, la conductivité du semiconducteur est assurée par les porteurs majoritaires qui sont les électrons.
- Les semiconducteurs de type p dans lesquels le niveau voisin est situé dans la bande interdite, immédiatement au-dessus de la bande de valence. il est normalement vide à basse température (*accepteurs d'électron*). Par apport d'énergie, un électron de la bande de valence peut être élevé jusqu'au niveau voisin et l'accepteur s'ionise négativement. La bande de valence étant alors incomplètement remplie, la conductivité du semiconducteur est assurée par les porteurs majoritaires qui sont, dans ce cas, les trous.

La présence des donneurs ou des accepteurs ionisés modifie les populations n et p qui sont toujours données par les expressions (2.12) et (2.17). Puisque les densités d'états $N_C(E)$ et $N_V(E)$ ne sont pas affectées par la présence des impuretés, le niveau de *Fermi* extrinsèque a alors une valeur différente de celle trouvée dans les semiconducteurs intrinsèques. En supposant qu'à l'équilibre thermodynamique, tous les donneurs et les accepteurs sont ionisés, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$n + N_A = p + N_D, \quad (2.22)$$

où N_A et N_D sont respectivement les concentrations des accepteurs et des donneurs ionisés.

Si l'on suppose que le semiconducteur extrinsèque est de type n , la concentration n des électrons est sensiblement égale à celle des donneurs ionisés, à des températures supérieures à 200 K (*approximation de de déplétion complète*). Soit :

$$n \approx N_D. \quad (2.23)$$

En tenant compte de cette approximation, l'expression (2.12) permet de calculer le niveau de *Fermi* extrinsèque, à partir de l'expression :

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_C}{N_D}. \quad (2.24)$$

De ce fait, l'augmentation de la concentration des donneurs déplace le niveau de *Fermi* vers la bande de conduction.

Si l'on suppose maintenant que le semiconducteur extrinsèque est de type *p*, la concentration *p* des trous est sensiblement égale à celle des accepteurs ionisés, à des températures supérieures à 200 K (*approximation de de déplétion complète*). Soit :

$$p \approx N_A. \quad (2.25)$$

En tenant compte de cette approximation, l'expression (2.17) permet également de calculer le niveau de *Fermi* extrinsèque, à partir de l'expression :

$$E_F = E_V + kT \ln \frac{N_V}{N_A}. \quad (2.26)$$

Ainsi, l'augmentation de la concentration des accepteurs déplace le niveau de *Fermi* vers la bande de valence.

2.1.5 Semiconducteur hors d'équilibre

Sous des conditions de polarisation ou d'illumination, l'égalité $n.p = n_i^2$ n'est plus possible. Le niveau de *Fermi* n'est plus le même pour les trous et les électrons. On introduit alors le concept des *quasi-niveaux de Fermi* E_{Fn} et E_{Fp} pour les électrons et les trous respectivement. Les concentrations des électrons et des trous sont réajustées et se réécrivent sous la forme :

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_C}{kT}\right) \quad (a)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_{Fp}}{kT}\right) \quad (b)$$

(2.27)

2.2 Génération-recombinaison et durée de vie des porteurs

2.2.1 Etats volumiques

La création des porteurs dans les semiconducteurs peut se réaliser suivant deux processus :

- La génération spontanée des porteurs due à l'agitation thermique. Elle se caractérise par un paramètre g_{th} , appelé *taux de génération thermique* des porteurs, qui mesure le nombre de porteurs générés par agitation thermique, par unité de volume et par unité temps. Ce paramètre est intrinsèque au matériau.
- La génération causée par une source extérieure au semiconducteur, telle une excitation optique, un photon d'énergie supérieure au gap du semiconducteur, une irradiation des particules d'énergie élevée, un champ électrique intense, de l'ordre de 10^5 à 10^6 V/m, une injection ou une extraction de porteurs, une électrode métallique en contact avec le cristal ou d'une jonction réalisée dans le cristal. Ce type de génération est caractérisé par un paramètre de génération g , appelé *taux de génération* des porteurs, qui est spécifique du processus mis en jeu.

A côté du processus de création des porteurs, il se produit également, dans le semiconducteur, un phénomène d'annihilation des porteurs excédentaires, appelé recombinaison et caractérisé par le paramètre r' propre au matériau.

Ainsi, la variation du nombre de porteurs par unité de volume et par unité de temps, due au processus génération-recombinaison, s'écrit :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{gr} = g + g_{th} - r' . \quad (2.28)$$

Le *taux de recombinaison* des porteurs, r , étant la balance entre les recombinaisons et le taux de génération thermique, $r = r' - g_{th}$, l'équation (2.28) se réécrit sous la forme :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{gr} = g - r . \quad (2.29)$$

La recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semiconducteur peut se produire directement, par rencontre des deux particules, ou indirectement, par l'intermédiaire d'une impureté qui joue le rôle d'un agent de liaison.

2.2.1.1 Recombinaison directe électron-trou

Elle est encore appelée recombinaison bande à bande pour les électrons et les trous. L'énergie de transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction se conserve soit par émission d'un photon, processus radiatif ; soit par transfert d'énergie à un autre électron ou à un autre trou, processus Auger. La *figure 2.3* illustre ces phénomènes.

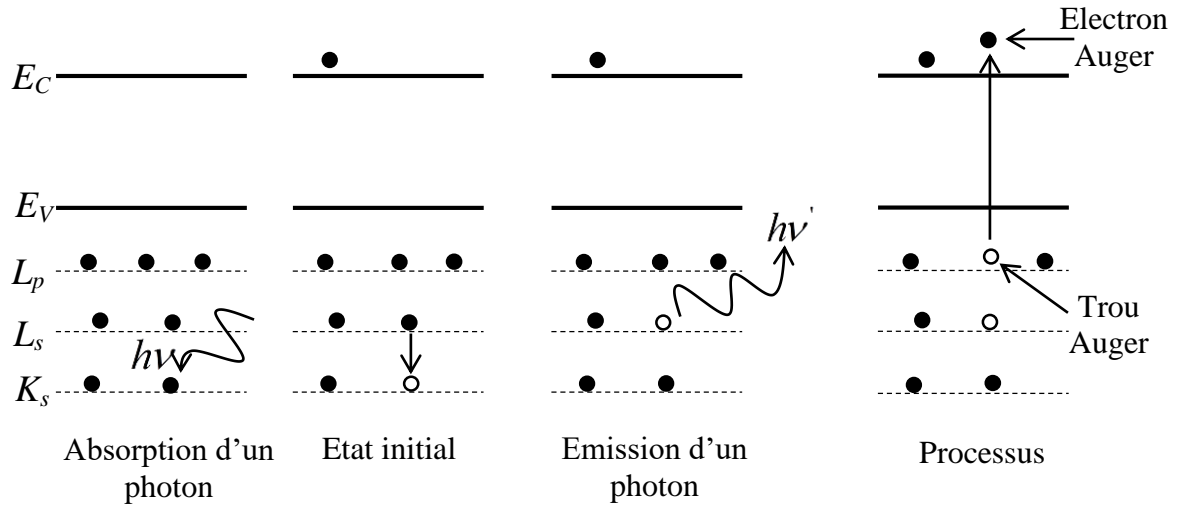


Figure 2.3 : *Processus de recombinaison bande à bande : processus radiatif et Auger.*

Le nombre de recombinaisons directes électron-trou est proportionnel au nombre d'électrons, d'une part, et au nombre de trous, d'autre part. Il est donné par la relation :

$$r' = Rpn . \quad (2.30)$$

La constante de proportionnalité R est appelée coefficient de recombinaison et est liée au taux de génération thermique g_{th} par la relation :

$$R = \frac{g_{th}}{n_i^2} . \quad (2.31)$$

Ce coefficient dépend de la température et de la structure de bandes du semiconducteur. Dans les semiconducteurs à gap direct, la transition bande à bande a un coefficient de recombinaison de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, et cent mille fois plus grand que celui des semiconducteurs à gap indirect [122].

Ainsi, le taux de recombinaisons directes électron-trou s'écrit sous la forme :

$$r = R(np - n_i^2) \quad (2.32)$$

Dans l'état hors d'équilibre, $n = n_0 + \Delta n$ et $p = p_0 + \Delta p$. La condition d'électroneutralité impose que $\Delta n = \Delta p$. En réécrivant (2.32), on montre que r peut se mettre sous les formes :

$$r = \frac{\Delta n}{\tau(\Delta n)} = \frac{\Delta p}{\tau(\Delta p)} \quad (2.33)$$

où τ est la durée de vie des porteurs minoritaires.

En régime de *faible injection*, c'est-à-dire que la concentration des porteurs minoritaires en excès est faible par rapport à la densité des porteurs majoritaires à l'équilibre thermodynamique ($\Delta n = \Delta p \ll n_0$ ou p_0), le taux de recombinaison directe peut être approximé par les expressions suivantes :

- Pour un semiconducteur de type n ,

$$r \approx RN_D \Delta p = \frac{\Delta p}{\tau_h} \quad (2.34)$$

et la durée de vie des trous τ_h est donnée par :

$$\tau_h = \frac{1}{RN_D}. \quad (2.35)$$

- Pour semiconducteur de type p ,

$$r \approx RN_A \Delta n = \frac{\Delta n}{\tau_e}, \quad (2.36)$$

et la durée de vie des électrons τ_e est donnée par :

$$\tau_e = \frac{1}{RN_A}. \quad (2.37)$$

De ce fait, en régime de *faible injection*, la durée de vie des transitions directes est inversement proportionnelle au dopage.

2.2.1.2 Recombinaison assistée par des centres de recombinaison

Dans les semiconducteurs peu dopés, les densités des porteurs libres sont faibles. Par conséquent, la probabilité qu'un électron et un trou se recombinent est fortement réduite. Cependant, la présence des impuretés incontrôlées joue un rôle important dans le processus

de recombinaison. Une impureté peut piéger un électron (trou) qui attire par attraction coulombienne un trou (électron), provoquant la recombinaison de ces deux particules. En effet, *les centres de recombinaison* sont des défauts profonds qui ont une grande probabilité de capture des électrons. Ainsi, l'électron au lieu d'être réémis vers la bande de conduction, comme dans le cas d'un piège à électron, va capturer un trou et entraîner la recombinaison de la paire électron-trou.

La figure 2.4 met en évidence le mécanisme des centres de recombinaison.

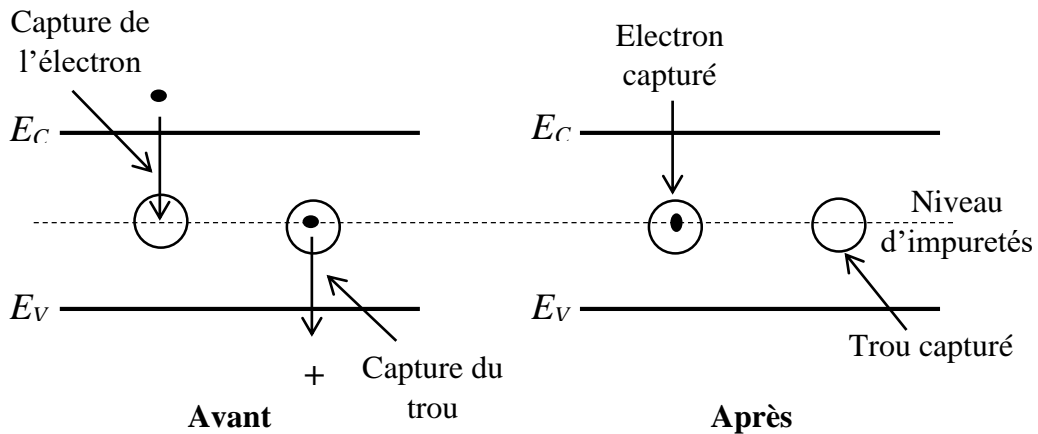


Figure 2.4 : Centres de recombinaison.

Le calcul du taux de recombinaison, associé à ces centres, fait l'objet de *la théorie de Shockley-Read-Hall*. Ce taux est donné par l'expression :

$$r = \frac{\sigma_e \sigma_h v_{th} N_t (pn - n_i^2)}{\sigma_e \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] + \sigma_h \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \right]}; \quad (2.38)$$

σ_e et σ_h sont respectivement les sections efficaces des électrons et des trous ; v_{th} est la vitesse thermique des porteurs minoritaires ; N_t est la densité des défauts profonds ; E_t est l'énergie de transition ; E_i est l'énergie de l'état électronique.

r est maximal lorsque $E_t = E_i$. Cela signifie que *les centres de défauts proches du milieu de la bande interdite sont des centres clés de recombinaison*. Si l'on se limite à de tels niveaux, l'expression (2.38) peut se réécrire sous la forme :

$$r = \frac{\sigma_e \sigma_h v_{th} N_t (pn - n_i^2)}{\sigma_e [n + n_i] + \sigma_h [p + n_i]} \quad (2.39)$$

En régime de faible injection, le taux de recombinaison indirecte peut être approximé par les expressions suivantes :

- Pour un semiconducteur de type n ,

$$r \approx \sigma_h v_{th} N_t \Delta p = \frac{\Delta p}{\tau_h} \quad (2.40)$$

et la durée de vie des trous τ_h est donnée par :

$$\tau_h = \frac{1}{\sigma_h v_{th} N_t} \quad (2.41)$$

- Pour un semiconducteur de type p ,

$$r \approx \sigma_e v_{th} N_t \Delta n = \frac{\Delta n}{\tau_e} \quad (2.42)$$

et la durée de vie des électrons τ_e est donnée par :

$$\tau_e = \frac{1}{\sigma_e v_{th} N_t} \quad (2.43)$$

De façon similaire aux expressions (2.35) et (2.37), la durée de vie des transitions indirectes est inversement proportionnelle à la densité des défauts profonds.

2.2.2 Etats de surface et d'interface

2.2.2.1 Etats de surface

A la surface d'un semiconducteur, les états électroniques sont modifiés contrairement aux états électroniques contenus en volume, regroupant les bandes de valence et de conduction, les états discrets associés aux donneurs et aux accepteurs ou aux centres profonds. Ces modifications surfaciques sont de deux ordres :

- Les états surfaciques intrinsèques causés par la rupture de la périodicité du réseau cristallin, qui se justifie par le fait que, les atomes de surfaces n'établissent les liaisons que dans un demi-plan et laissent apparaître des liaisons pendantes du côté du vide ;

- Les états surfaciques extrinsèques provoqués par l'absorption à la surface d'atomes étrangers, à l'instar des atomes d'oxygène qui entraînent l'oxydation de la surface du semiconducteur. La présence de ces impuretés crée une distorsion du réseau cristallin due à la différence de maille entre le semiconducteur et son oxyde.

2.2.2.2 Etats d'interface

Dans les hétérostructures, à l'interface des deux matériaux, le réseau cristallin passe sur une distance de quelques angströms de la périodicité d'un matériau à celle d'un autre. Ce brusque changement crée, à l'interface, des états électroniques différents de ceux des matériaux : ce sont les états d'interface.

Les états de surface et d'interface entraînent des recombinaisons à la surface du matériau ou à l'interface de deux matériaux. Ces recombinaisons sont également caractérisées par le taux de recombinaison surfacique qui, dans les hétérostructures, permet d'estimer les recombinaisons aux contacts avant ou arrière et à l'interface des matériaux. Par analogie au taux de recombinaison volumique, le taux de recombinaison surfacique est donné par :

$$s = \frac{\sigma_e \sigma_h v_{th} N_{st} (p_s n_s - n_i^2)}{\sigma_e \left[n_s + n_i \exp\left(\frac{E_{st} - E_i}{kT}\right) \right] + \sigma_h \left[p_s + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_{st}}{kT}\right) \right]} \quad (2.44)$$

n_s et p_s sont respectivement les concentrations surfaciques des électrons et des trous ; N_{st} est la densité des états de surface ou d'interface ; E_{st} est l'énergie des états de surface ou d'interface.

Dans ce cas également, *les centres les plus efficaces se trouvent au milieu de la bande interdite*. Ces centres de recombinaison agissant de façon presque identique sur un trou ou sur un électron ($\sigma_e = \sigma_h = \sigma$), l'expression (2.44) se réécrit plus simplement, sous la forme :

$$s = \frac{\sigma v_{th} N_{st} (p_s n_s - n_i^2)}{\left[n_s + p_s + 2n_i \cosh\left(\frac{E_{st} - E_i}{kT}\right) \right]} \quad (2.45)$$

En pratique, pour réduire les recombinaisons à la surface ou à l'interface, on peut procéder par passivation de ces états ou par introduction d'une couche fenêtre qui empêche les porteurs minoritaires d'atteindre la surface.

Pour une exploitation des charges libres présentes dans le semiconducteur, nous allons présenter, à la suite des mécanismes précédents, les phénomènes de transport de ces charges à travers les équations fondamentales d'un semiconducteur, et le code de simulation numérique qui permet d'approcher les solutions de ces équations.

2.3 Simulation numérique d'une cellule solaire

Le concept de la simulation numérique d'une cellule solaire est basé sur la résolution des équations différentielles de *Poisson* et de *Continuité*. Ces équations ne sont pas couplées linéairement, aussi bien pour les électrons que pour les trous, mais elles sont fonction de la position. Au vue de la taille des cellules, de l'ordre de quelques micromètres, pour les plus grandes, une résolution numérique à une dimension, de ces équations, est assez réaliste pour produire des résultats probants. C'est la raison pour laquelle, nous avons adopté une description unidimensionnelle de la cellule solaire CZTS, en utilisant le code de simulation SCAPS-1D, dont la pertinence des résultats a fortement contribué à l'essor des cellules solaires CIGS. A ce titre, l'analyse et l'investigation des cellules solaires à couches minces de CZTS, de structure identique aux cellules solaires CIGS, par l'utilisation de ce code sont raisonnables et justifiées au premier degré.

2.3.1 Equation de *Poisson*

La présence des charges libres et liées, dans les matériaux semiconducteurs de la cellule solaire, crée dans son environnement une distribution de charge, de densité $\rho(x)$, qui engendre un champ électrique dérivant d'un potentiel électrique $\psi(x)$.

La densité de charge, ici, est la somme des densités de charges libres des trous et des électrons, de concentrations respectives $p(x)$ et $n(x)$, des densités des donneurs et accepteurs ionisés, de concentrations respectives $N_D^+(x)$ et $N_A^-(x)$, et de la densité des porteurs piégés par des centres de défauts actifs ρ_{def} . Ainsi, la densité de charge au sein de la cellule s'écrit :

$$\rho(x) = e \left[p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + \frac{\rho_{def}}{e} \right]. \quad (2.46)$$

Il s'ensuit que l'équation de *Poisson* s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[-\varepsilon(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right] = e \left[p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + \frac{\rho_{def}}{e} \right]. \quad (2.47)$$

A l'équilibre thermodynamique, les concentrations des trous et des électrons libres s'expriment en fonction du niveau de *Fermi*, suivant les équations (2.12) et (2.17). Cependant, lorsque la cellule est soumise à une tension de polarisation et/ou à une excitation lumineuse, ces concentrations s'expriment en fonction des quasi-niveaux de *Fermi*, suivant les équations (2.27).

Les concentrations des atomes donneurs et accepteurs ionisés résultent des niveaux superficiels de dopage, voisins des bandes permises. Si E_D et E_A sont respectivement les énergies des niveaux donneurs et accepteurs, les concentrations des atomes donneurs et accepteurs ionisés, à l'équilibre thermodynamique, ont pour expressions :

$$N_D^+(x) = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} \quad (2.48)$$

et

$$N_A^-(x) = \frac{N_A}{1 + 4 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)}. \quad (2.49)$$

Le facteur pré-exponentiel 2, dans (2.48), représente la dégénérescence et provient du choix possible des deux états de spin différents dans l'échange d'énergie avec la bande de conduction, des donneurs monovalents ; et le facteur pré-exponentiel 4, dans (2.49), traduit également la dégénérescence des deux états de spin possibles dans l'échange d'énergie, des accepteurs monovalents avec la bande de valence, constituée des bandes des trous lourds et des trous légers.

Dans l'état hors équilibre, ces concentrations s'expriment en fonction des quasi-niveaux de *Fermi*, et sont réécrites sous les formes :

$$N_D^+(x) = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_D}{kT}\right)} \quad (2.50)$$

et

$$N_A^-(x) = \frac{N_A}{1 + 4 \exp\left(\frac{E_A - E_{Fp}}{kT}\right)}. \quad (2.51)$$

On note que, lorsque les états de pièges à électrons et/ou à trous sont des centres actifs, ils portent respectivement une charge négative (électron piégé) et une charge positive (trou piégé). Par conséquent, la densité des centres de défauts actifs est proportionnelle à la somme des concentrations des électrons et des trous piégés, $p_p(x)$ et $n_p(x)$. Ces concentrations s'expriment également, en tenant compte de l'état d'équilibre thermodynamique ou non, en fonction du niveau de *Fermi* ou des quasi-niveaux de *Fermi*.

2.3.2 Equation de continuité

Considérons, par exemple, un élément de volume, d'épaisseur dx , d'une cellule solaire où on assiste simultanément aux phénomènes de diffusion, de dérive, de génération et de recombinaison des porteurs de charge, tel que le montre la *figure 2.5*.

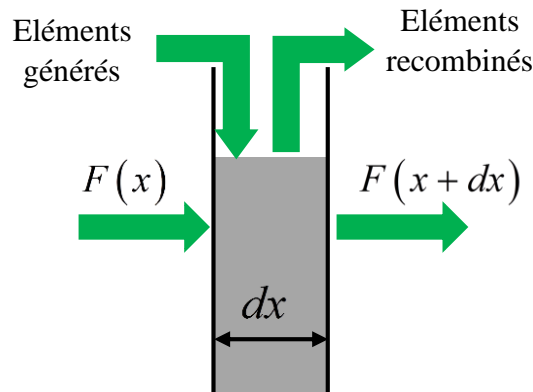


Figure 2.5 : Principe de l'équation de continuité.

Si le flux des porteurs entrants $F(x)$ est supérieur à celui des porteurs sortants $F(x+dx)$, alors la concentration des porteurs augmente. De plus, l'absorption des photons génère des paires de porteurs électron-trou, de taux de génération G_L , et qui peuvent se recombiner avec un taux R_i , dépendant du type de porteurs de charge. Ainsi, la variation de la concentration C des porteurs se traduit par l'équation de continuité :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left(\frac{dF}{dx}\right) + G_L - R_i. \quad (2.52)$$

Sachant que, les densités des électrons et des trous sont respectivement liées aux flux des électrons et des trous par les expressions suivantes,

$$J_n = -eF_n \quad (2.53)$$

et

$$J_p = eF_p, \quad (2.54)$$

les *équations de continuité* des électrons et des trous s'écrivent alors sous les formes :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \left(\frac{dJ_n}{dx} \right) + G_L - R_n \quad (2.55)$$

et

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \left(\frac{dJ_p}{dx} \right) + G_L - R_p. \quad (2.56)$$

La variation des quantités E_C et E_V étant directement reliée à la variation du potentiel électrostatique, on montre que (**voir Annexe 4**) :

$$J_n = \mu_n n \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x} \quad (2.57)$$

et

$$J_p = \mu_p p \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x} \quad (2.58)$$

De même, à l'équilibre thermodynamique, les expressions des densités de courant des électrons et des trous, (2.57) et (2.58) respectivement, s'expriment plutôt en fonction du niveau de *Fermi*.

Les équations phares étant maîtrisées, la section suivante sera réservée à un bref aperçu sur le code SCAPS-1D utilisé pour approcher numériquement leurs solutions, dont les interprétations permettront d'investiguer les mécanismes de pertes dans les cellules solaires à couches minces de CZTS.

2.4 Logiciel SCAPS-1D : son environnement

2.4.1 Présentation de SCAPS-1D

SCAPS-1D est un programme de simulation développé par le Département d'Electronique et des Systèmes Informatiques de l'Université de Gent en Belgique. Ce programme est le fruit d'un collège de Chercheurs, *Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen* et *Stefaan Degrave*.

Le code SCAPS-1D est un logiciel qui s'exécute dans l'environnement Windows sous DOS. Il a été développé pour simuler les caractéristiques électriques des cellules solaires à hétérojonctions de couches minces, en résolvant les équations de *Poisson* et de *continuité*, couplées aux équations (2.57) et (2.58), et associées à des conditions aux interfaces et aux contacts appropriés, dont les solutions sont des triplets de la forme (ψ, n, p) ou (ψ, E_{Fn}, E_{Fp}) .

Les premiers tests ont été effectués sur les cellules solaires à base de CdTe et de Cu(In,Ga)Se₂ par *Marc Burgelman* et *al.* [123]. Les résultats de simulations obtenus sont d'un très bon accord avec ceux expérimentaux. Les spécificités du code SCAPS-1D sont consultables en référence [124].

L'avantage qu'offre ce code est la possibilité de simuler des structures constituées de sept couches au maximum, en plus des contacts avant et arrière, avec des profils de dopage différents et des distributions énergétiques des niveaux donneurs et accepteurs quelconques, aussi bien en volume qu'aux interfaces, et éclairées par un spectre de lumière arbitraire. En outre, SCAPS-1D permet également de graduer l'épaisseur, les propriétés optiques et électriques d'une couche en fonction de la concentration atomique des éléments chimiques qui la constituent.

2.4.2 Environnement de SCAPS-1D

L'environnement du code SCAPS-1D est fait d'un ensemble d'interfaces graphiques qui donne accès aux différentes fonctionnalités et aux actions exécutables par le programme. La *figure 2.6*, suivante, présente le panel de définition du code SCAPS-1D, version 3.3.04, utilisé pour ces travaux de recherche, obtenu par capture d'écran. La mise en œuvre et son utilisation sont assez aisées en cliquant simplement sur des hypertextes, selon l'action que l'on veut effectuer. Dès l'ouverture du programme, le panel de définition s'affiche. Il permet de définir le problème et les conditions de simulation, d'une part, et d'exécuter des tâches

particulières, d'autre part. Ce panel présente six parties essentielles, telles que numérotées de 1 à 6, visibles sur la *figure 2.6* :

- *La partie 1* permet de définir les conditions de l'environnement des simulations telles que la température, la tension de polarisation, la fréquence, les résistances parasites, le spectre lumineux et le maillage ;
- *La partie 2* offre la possibilité de choisir les différentes caractéristiques de la cellule solaire à simuler, en spécifiant leur domaine et le nombre d'itérations. En l'occurrence, les caractéristiques courant-tension (J-V), capacité-tension (C-V), capacité-fréquence (C-f) et rendement quantique (Q-E), permettant d'investiguer et d'évaluer la performance d'une cellule solaire ;

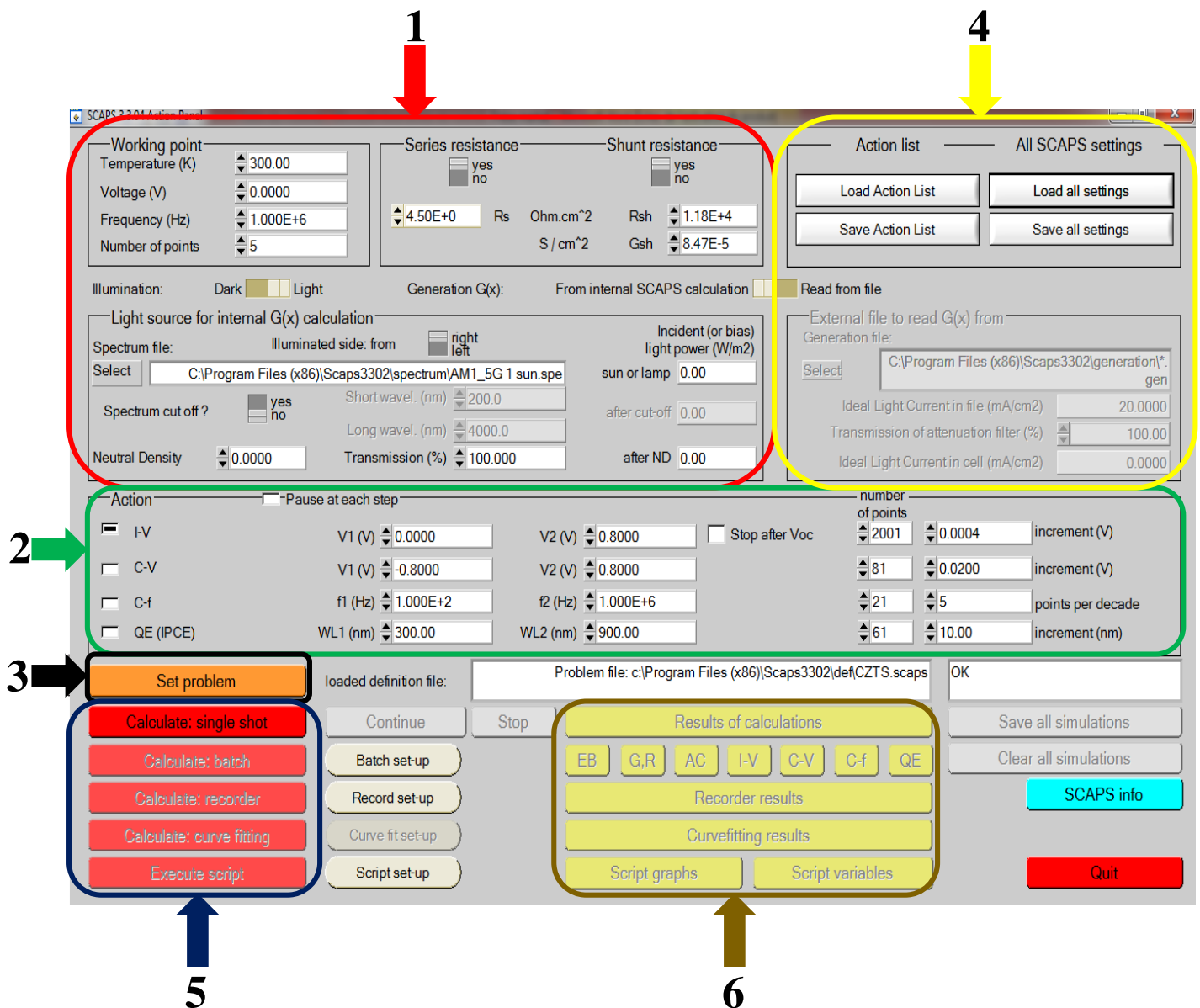


Figure 2.6 : Interface graphique principale de SCAPS-1D, version 3.3.04.

- *La partie 3* donne accès au panel de définition de la cellule solaire. Autrement dit, c'est ici que l'on modélise la structure de la photopile, en définissant les différentes couches et leurs propriétés, les propriétés des interfaces et des contacts. Ce panel est d'une importance capitale dans le processus de modélisation de la photopile. La *figure 2.7* est une capture d'écran de ce panel ;
- *La partie 4* intervient pour l'enregistrement des fichiers sources, contenant tous les paramètres de simulations ;
- *La partie 5* est réservée aux simulations et aux calculs ;
- *La partie 6*, enfin, permet d'afficher les résultats de simulations.

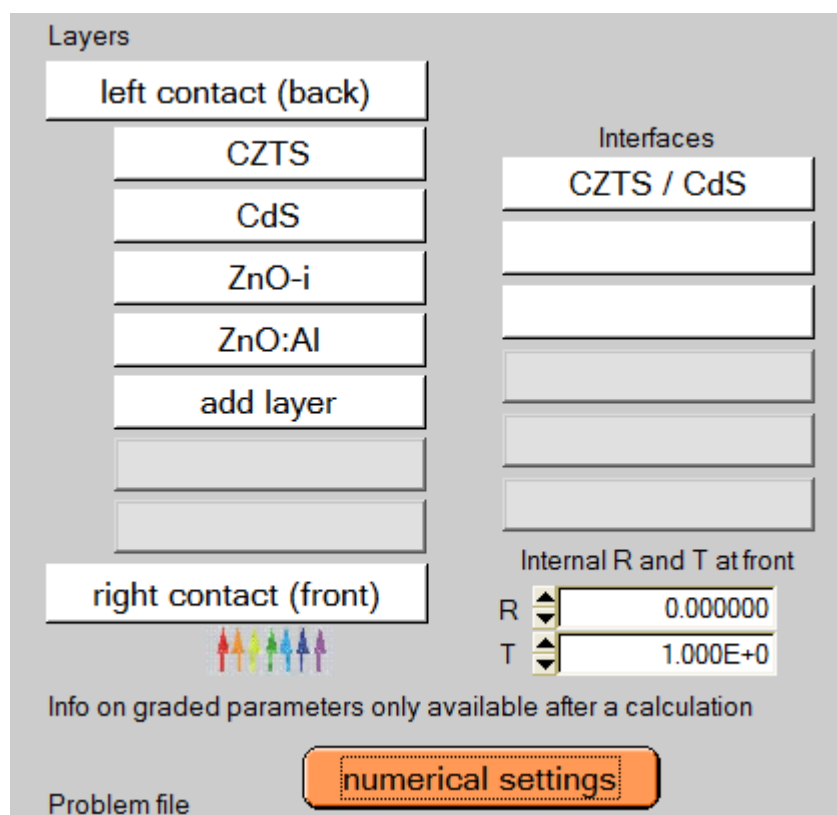


Figure 2.7 : *Panel de définition de la cellule solaire*

L'analyse des cellules solaires est basée sur la technique de caractérisation qui permet de déterminer les sources de perte et de suggérer les méthodes pour les minimiser. SCAPS-1D donne la possibilité, une fois que la cellule solaire a été modélisée, de la caractériser. Fort de cette importance, la section suivante est réservée aux méthodes de caractérisation d'une cellule solaire, employées dans ces travaux.

2.5 Caractérisation d'une cellule solaire

Dans ce document, seules les caractérisations par courant-tension et par rendement quantique seront commentées, au vue de leur utilisation dans l'aboutissement de cette thèse.

2.5.1 Caractéristique courant-tension (J-V)

2.5.1.1 Densité de courant dans une cellule solaire

La caractéristique courant-tension est une méthode standard d'évaluation de la performance électrique d'une cellule solaire. Une cellule solaire idéale peut être modélisée par un circuit électrique comportant une source de courant photogénérée et une diode modélisant la jonction $p-n$. Dans le cas de la cellule réelle, il faut intégrer les résistances parasites R_s , dites résistances série qui représentent les pertes résistives au sein de la photopile, et R_{sh} , dites résistances shunt qui correspondent aux fuites de courant qui court-circuitent la jonction. La *figure 2.8*, représente le schéma équivalent de la photopile.

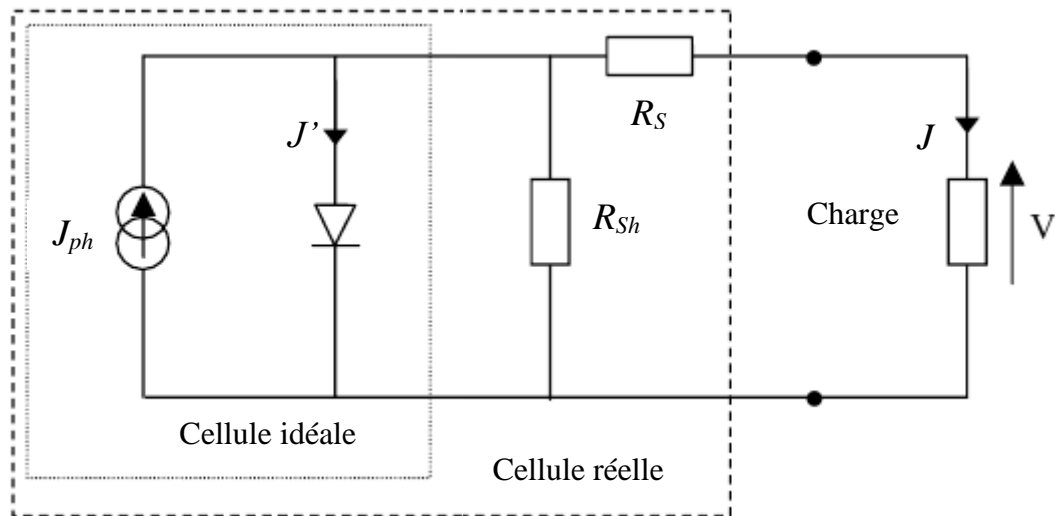


Figure 2.8 : Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire à jonction $p-n$.

A l'équilibre thermodynamique, le courant de recombinaison, J_{rec} , dû à la diffusion des porteurs minoritaires dans la zone quasi-neutre, est compensé par le courant de génération thermique, J_{gen} , causé par la dérive des porteurs minoritaires à travers la jonction. Soit :

$$J^i = J_{rec}(V=0) - J_{gen}(V=0) = 0. \quad (2.59)$$

Si l'on suppose que la jonction est soumise à une tension de polarisation en sens direct V , modérée, le courant de recombinaison croît suivant une loi exponentielle avec un facteur de Boltzmann $\exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$. Ainsi :

$$J_{rec} = J_{rec}(V=0) \exp\left(\frac{eV}{kT}\right). \quad (2.60)$$

Par contre, le courant de génération thermique étant indépendant de la tension appliquée, $J_{gen}(V=0) = J_{rec}(V=0) = J_0$, il ressort que, la densité de courant net fournie est donnée par l'équation :

$$J^i = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (2.61)$$

Cette équation est connue comme *l'équation de Shockley* qui décrit le comportement de la caractéristique courant-tension d'une diode $p-n$ idéale (R_{sh} tend vers l'infini et R_s est égale à zéro). Le terme J_0 dans l'équation (2.61) représente la densité de courant de saturation ou de fuite circulant à travers la jonction, quel que soit le type de polarisation. Elle est due au phénomène de diffusion des porteurs minoritaires vers les régions neutres (les trous vers la région de type p et les électrons vers la région de type n), à la densité intrinsèque des porteurs, au dopage et à la structure de la cellule. Elle est limitée par les recombinaisons de sources diverses, à l'instar des recombinaisons dans le volume de l'absorbeur, les recombinaisons dans la zone de charge d'espace et des recombinaisons au niveau de l'interface CdS/CZTS.

Lorsque la cellule est éclairée, un courant photogénéré, J_{ph} , naît et se superpose au courant de génération thermique. Sous une tension de polarisation appliquée en sens direct V , la densité de courant net produite par la cellule solaire idéale a pour expression :

$$J^i = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] - J_{ph}. \quad (2.62)$$

Dans le cas d'une cellule solaire réelle, les résistances parasites, série et shunt, influencent la densité de courant et son expression est réécrite sous la forme, plus générale :

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{e(V - R_s J)}{AkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - R_s J}{R_{sh}} - J_{ph}, \quad (2.63)$$

où A est le facteur d'idéalité ou de qualité, qui est égale à l'unité pour une diode idéale. Ce paramètre rend compte de la nature des courants circulant à travers la jonction. Il prend la valeur 1, s'il s'agit d'un mécanisme de diffusion ; la valeur 2, pour un mécanisme de génération-recombinaison. Lorsque les courants sont comparables, A a une valeur comprise entre 1 et 2. S'il prend d'autres valeurs, cela signifie que d'autres mécanismes interviennent dans le transport du courant, à l'instar de l'effet tunnel, les électrons Auger, etc.

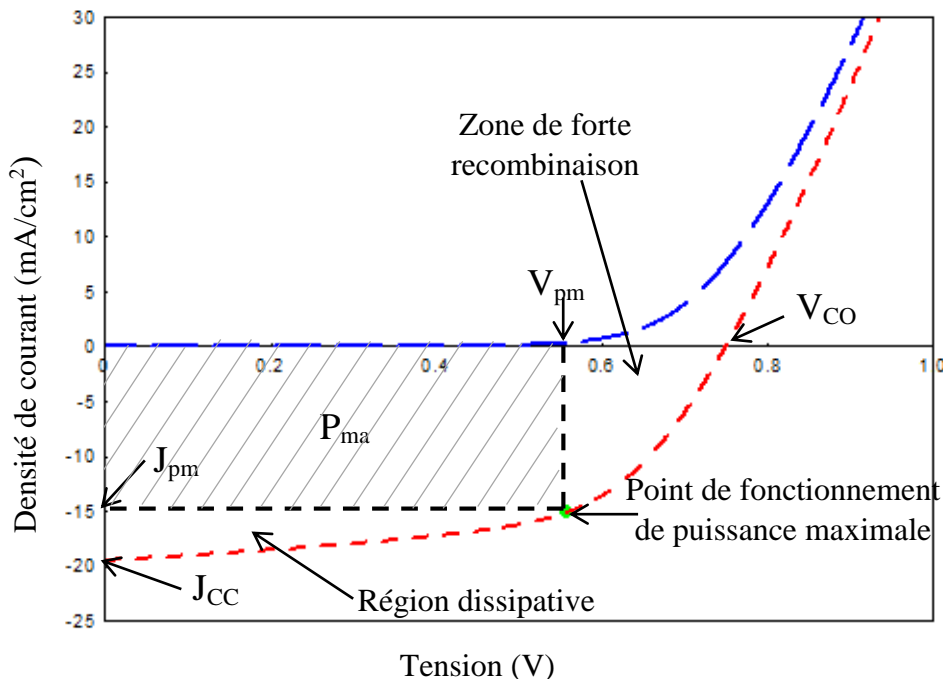


Figure 2.9 : Caractéristique courant-tension de la photopile CZTS à l'obscurité (en bleu) et sous éclairage (en rouge) ; la tache verte représente le point de fonctionnement de puissance maximale $P_m(0,56 ; 15,10)$.

La figure 2.9, représente la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire CZTS. On peut remarquer qu'à l'obscurité, cette caractéristique suit la loi exponentielle des diodes (courbe en bleu) alors que sous éclairage, elle est décalée vers le bas (courbe en rouge).

2.5.1.2 Paramètres de performance d'une cellule solaire

Trois paramètres clés permettent de caractériser la performance d'une cellule solaire. Ils sont estimés à partir de la caractéristique courant-tension, telle qu'illustrée sur la figure 2.9. Il s'agit :

- La densité de courant de court-circuit, J_{CC} ;
- La tension en circuit ouvert, V_{CO} ;
- Le facteur de remplissage ou de forme, FF .

a) Densité de courant de court-circuit, J_{CC}

La densité de courant court-circuit, J_{CC} , est la densité de courant qui circule à travers la jonction sous illumination et en absence d'une tension appliquée. Au point d'ordonnée J_{CC} , visible sur la *figure 2.9*, la puissance de la cellule solaire est nulle. J_{CC} croît avec l'intensité lumineuse et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident et de la mobilité des porteurs.

b) Tension en circuit ouvert, V_{CO}

La tension en circuit ouvert, V_{CO} , est la tension mesurée aux bornes de la cellule solaire lorsqu'aucun courant n'y circule (voir *figure 2.9*). Elle dépend de la nature de la jonction $p-n$, de la nature du matériau de la couche active, de la nature des contacts, couche active-électrode, de l'éclairement de la cellule et de la température.

En considérant l'expression (2.63), en supposant que la résistance shunt est de valeur très grande et que la résistance série est nulle, la tension en circuit ouvert a pour expression :

$$V_{CO} = \frac{AkT}{e} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right). \tag{2.64}$$

Suivant le degré d'éclairement, deux régimes peuvent être observés :

- Le régime des faibles flux lumineux, correspondant à $J_{ph} \ll J_0$. Dans ce cas, en procédant à un développement limité au premier ordre, il s'en suit que :

$$V_{CO} = \frac{AkT}{eJ_0} J_{ph}. \tag{2.65}$$

Ce régime traduit la zone de comportement *linéaire* de la cellule. On définit alors la résistance interne de la diode par unité de surface, sous faible flux lumineux et en absence de polarisation, par la quantité :

$$R_0 = \frac{AkT}{eJ_0}. \tag{2.66}$$

- Le régime de flux lumineux intense, correspondant à $\frac{J_{ph}}{J_0} \gg 1$. Dans cette approximation, la tension en circuit ouvert se met sous la forme :

$$V_{CO} = \frac{AkT}{e} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0}\right). \quad (2.68)$$

Il s'agit de la zone de comportement *logarithmique*.

La *figure 2.10*, suivante, illustre les deux régimes du V_{CO} .

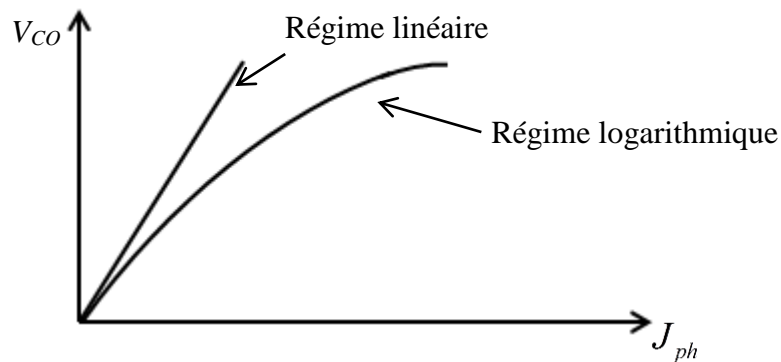


Figure 2.10 : Représentation schématique des deux régimes du V_{CO} .

c) Facteur de forme ou de remplissage, FF

La puissance fournie par une cellule solaire, sous éclairage, dépend de la valeur de la résistance de charge (résistance du circuit extérieur). En faisant varier cette résistance, l'aire du rectangle délimité par l'axe des tensions, l'axe des densités de courant et les droites d'équations $V = V_{pm}$ et $J = J_{pm}$ (l'aire hachurée du rectangle sur la *figure 2.9*) passe par son maximum au point de fonctionnement, P_m , de puissance maximale (visible sur la *figure 2.9*). On définit alors le facteur de forme comme étant le rapport de l'aire, P_{max} , du rectangle sus-indiqué, à l'aire du rectangle de côtés mesurés par V_{CO} et J_{CC} . Soit :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{CO}J_{CC}} = \frac{V_{pm}J_{pm}}{V_{CO}J_{CC}}. \quad (2.69)$$

La densité de courant étant régie par le facteur de *Boltzmann*, $\exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$, la caractéristique courant-tension ne pourra jamais avoir une forme rectangulaire, même dans le

cas idéal. Par conséquent, sa valeur ne peut excéder 0,89. De ce fait, les points de fonctionnement, de tensions supérieures à V_{pm} , correspondent à une zone de forte recombinaison, alors que ceux de densités de courant au-delà de J_{pm} , représentent la région dissipative (effet *Joule*).

Toutefois, le facteur de forme est limité par les résistances aux contacts, la faible mobilité des porteurs de charge et les courants de fuite à la jonction.

2.5.1.3 Rendement de conversion d'une cellule solaire

Les paramètres d'intérêt, ci-dessus, permettent de déterminer le rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule solaire, noté η . C'est le rapport de la puissance maximale, délivrée par la cellule solaire, à la puissance rayonnante de la lumière incidente. Ainsi, le rendement de conversion d'une cellule solaire est donné par l'expression :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{J_{CC} V_{CO} FF}{P_{in}}, \quad (2.70)$$

P_{in} est le flux lumineux incident, arrivant sur la face avant de la cellule solaire. P_{in} est choisi égal à 1000 W/m^2 , valeur recommandée pour tester les cellules solaires pour les applications terrestre (AM1.5).

2.5.1.4 Influence des résistances parasites

Les résistances parasites affectent la plupart des paramètres d'intérêt de la cellule solaire. La résistance série, même si elle n'impacte pas la tension en circuit ouvert, affecte négativement la densité de courant de court-circuit et le facteur de forme qui entraînent une baisse drastique de l'efficacité de la cellule solaire. La *figure 2.11* et les *figures 2.12* et *2.13*, suivantes, montrent l'impact de la résistance série sur lesdits paramètres (courbe en bleu).

L'effet de la résistance shunt est déduit de celui de la conductance shunt à dessein. Le but étant de ressortir la condition de la cellule idéale (R_{Sh} infinie), sans avoir à supposer une valeur quelconque de R_{Sh} aussi grande que possible. Ici, la densité de courant de court-circuit n'est pas affectée par la résistance shunt qui, comme dans le cas de la résistance série sur la tension en circuit ouvert, est un résultat prévisible. Plus sa valeur est faible, plus sévère est son effet sur les paramètres tels que la tension en circuit ouvert et le facteur de forme. Les *figures 2.11*, *2.12* et *2.13* en sont une parfaite illustration (courbe en rouge).

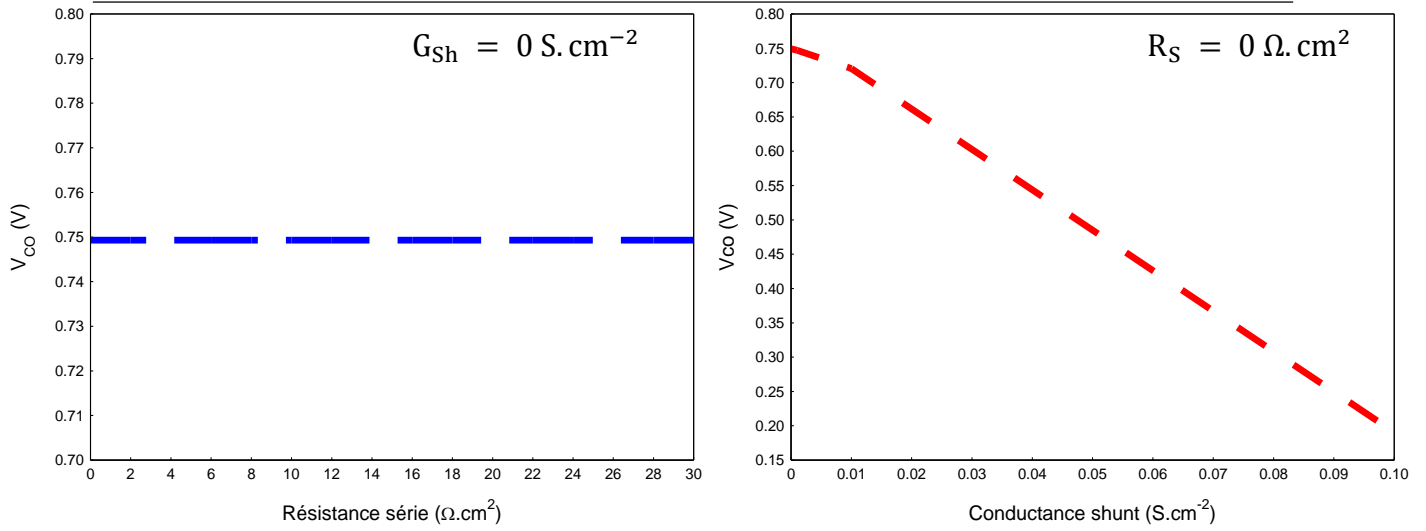


Figure 2.11 : Impact des résistances parasites sur la tension en circuit ouvert de la cellule solaire CZTS : cas de la résistance série (courbe en bleu); cas de la conductance (courbe en rouge).

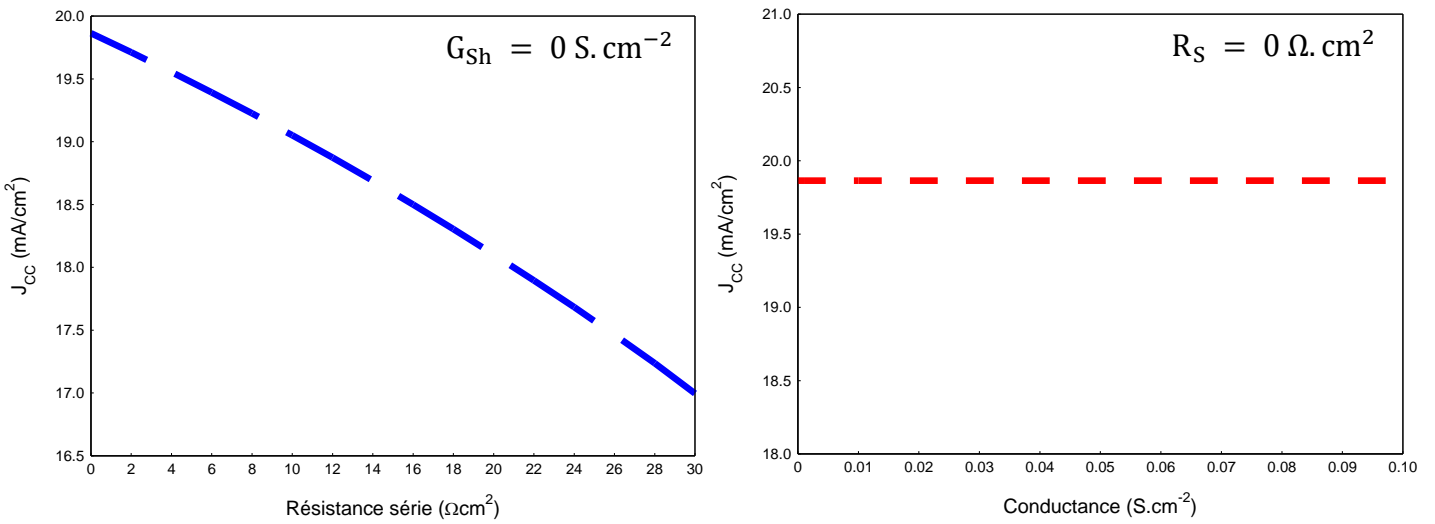


Figure 2.12 : Impact des résistances parasites sur la densité de courant de court-circuit de la cellule solaire CZTS : cas de la résistance série (courbe en bleu); cas de la conductance (courbe en rouge).

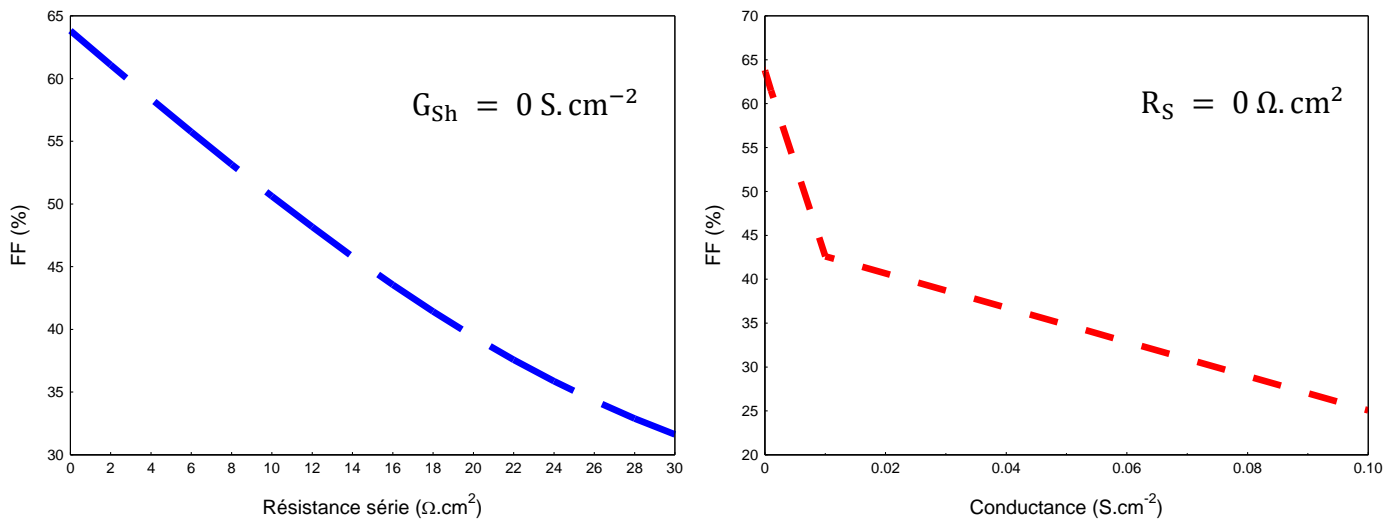


Figure 2.13 : Impact des résistances parasites sur le facteur de forme de la cellule solaire CZTS : cas de la résistance série (courbe en bleu); cas de la conductance (courbe en rouge).

La *figure 2.14*, suivante, montre que les faibles valeurs de résistance shunt sont plus nuisibles à la cellule solaire, par rapport aux valeurs assez grandes de la résistance série. Par conséquent, la qualité de la jonction $p-n$ est un facteur clé dans l'obtention des photopiles de meilleur rendement.

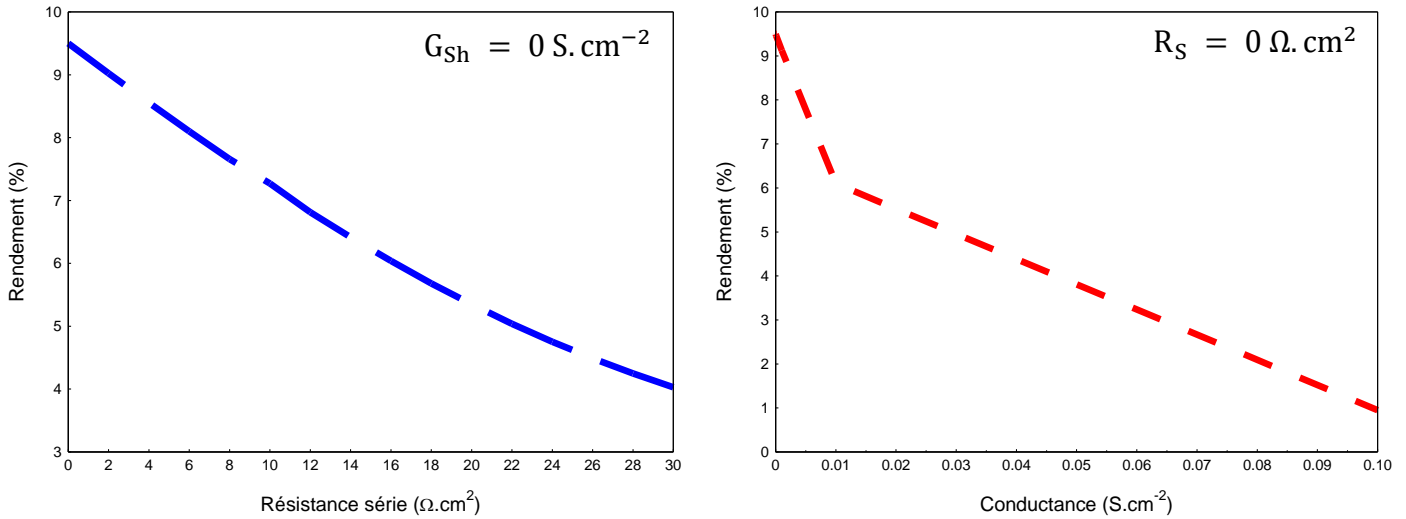


Figure 2.14 : Impact des résistances parasites sur le rendement de la cellule solaire CZTS : cas de la résistance série (courbe en bleu) ; cas de la conductance (courbe en rouge).

Ces observations confirment les travaux théoriques de *Nguyeng et al.*, sur l'effet des résistances parasites des photopiles, dont les conclusions mettaient en exergue une plus grande sévérité de ces résistances sur le rendement de conversion et sur le facteur de forme [125].

2.5.2 Caractéristique courant-tension-température (J-V-T)

L'étude de la caractéristique courant-tension, en fonction de la température, permet d'obtenir des informations précises sur les foyers prédominants de recombinaison au sein de la cellule solaire. La *figure 2.15* présente l'effet de la température sur la caractéristique intensité-tension, sous illumination. La plage de températures généralement utilisée pour tester les cellules solaires étant comprise entre 200 K et 400 K . Dans ce travail, elle se limitera à l'intervalle $[290\text{ K} ; 390\text{ K}]$.

De prime abord, on peut remarquer que, la densité de courant de court-circuit n'est pas très sensible aux variations de température. Par contre, la tension en circuit ouvert et le facteur de forme sont fortement affectés. Ce phénomène est étroitement lié aux recombinaisons, qu'on peut grouper en deux catégories :

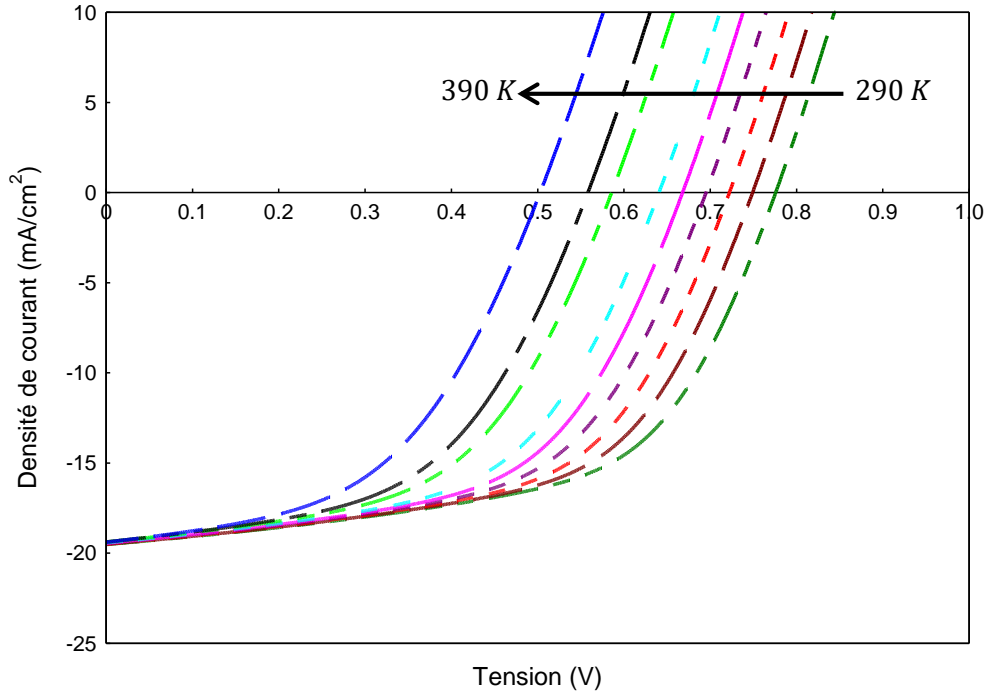


Figure 2.15 : Caractéristique courant-tension en fonction de la température, sous illumination ; la flèche indique le sens d'évolution de température.

- Les recombinaisons volumiques, qui concernent la région quasi-neutre et la zone de charge d'espace. Ces zones sont matérialisées sur la figure 2.16 par les points B et C.

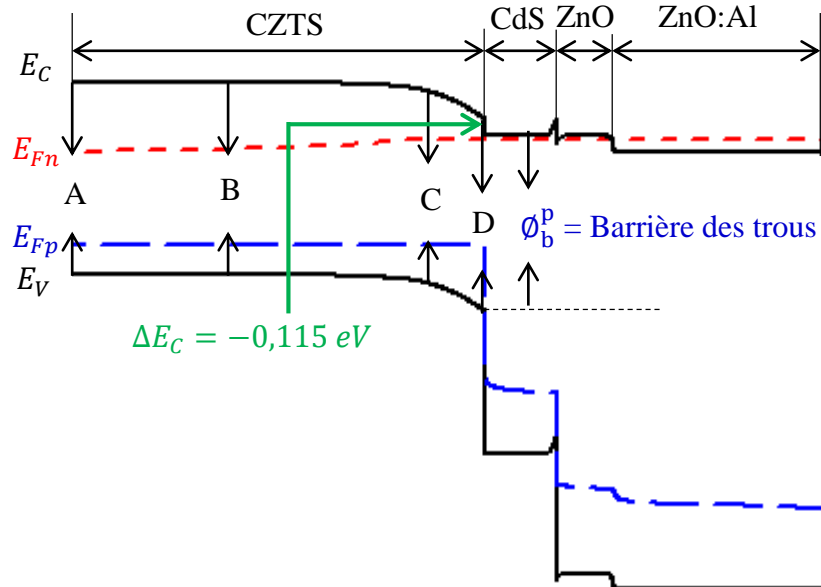


Figure 2.16 : Vue d'ensemble des régions de recombinaison dans la cellule solaire CZTS, localisées par les points A, B, C et D, où A est le contact arrière, B est la zone quasi-neutre, C est la zone de charge d'espace et D est l'interface CdS/CZTS.

- Les recombinaisons surfaciques, qui associent celles à l'interface couche tampon/couche absorbante et au niveau du contact arrière, dont les points A et D, indiqués sur la *figure 2.16* localisent ces foyers.

En outre, les effets tunnels peuvent contribuer aux recombinaisons à l'interface et dans la zone de charge d'espace.

Les techniques d'analyse de la caractéristique courant-tension, en fonction de la température, sont détaillées dans la référence [126] et sont toutes fondées sur l'équation (2.62) de la diode idéale réécrite sous la forme :

$$J = J_{00} \exp\left(\frac{-E_a}{AkT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV}{AkT}\right) - 1 \right] - J_{ph}. \quad (2.71)$$

J_{00} est un pré-facteur, indépendant de la température et E_a est l'énergie d'activation des processus de recombinaison. Sa valeur va dépendre de la zone prédominante des recombinaisons. Ainsi, lorsque les recombinaisons sont localisées dans la région quasi-neutre, et/ou dans la zone de charge d'espace et/ou au niveau du contact arrière, l'énergie d'activation est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de l'absorbeur. Si les recombinaisons sont dominantes à l'interface CdS/CZTS, l'énergie d'activation est inférieure à la bande interdite de l'absorbeur.

Ainsi, trois modèles, décrits dans [126] et présentés ci-dessous, permettent d'extraire l'énergie d'activation en fonction de la zone de prédominance des recombinaisons :

Premier modèle

Dans ce cas, les recombinaisons sont volumiques, le facteur de qualité est indépendant de la température. En tenant compte de l'approximation $\exp\left(\frac{eV}{AkT}\right) \gg 1$, la tension en circuit ouvert se déduit de l'équation (2.71). Soit :

$$V_{CO} = \frac{E_a}{e} + \frac{AkT}{e} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_{00}}\right). \quad (2.72)$$

Etant donné que dans l'intervalle de températures utilisées, la bande interdite peut être approximée à une évolution linéaire [127], on peut également approximer l'énergie d'activation à une droite linéaire sous la forme :

$$E_a = E_a^0 - CKT, \quad (2.73)$$

où E_a^0 est l'énergie d'activation au zéro absolu et C une constante qui dépend du matériau. De ce fait, il s'ensuit, de l'équation (2.72), que :

$$V_{CO} = \frac{E_a^0}{e} - \frac{kT}{e} \left[C - A \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{00}} \right) \right]. \quad (2.74)$$

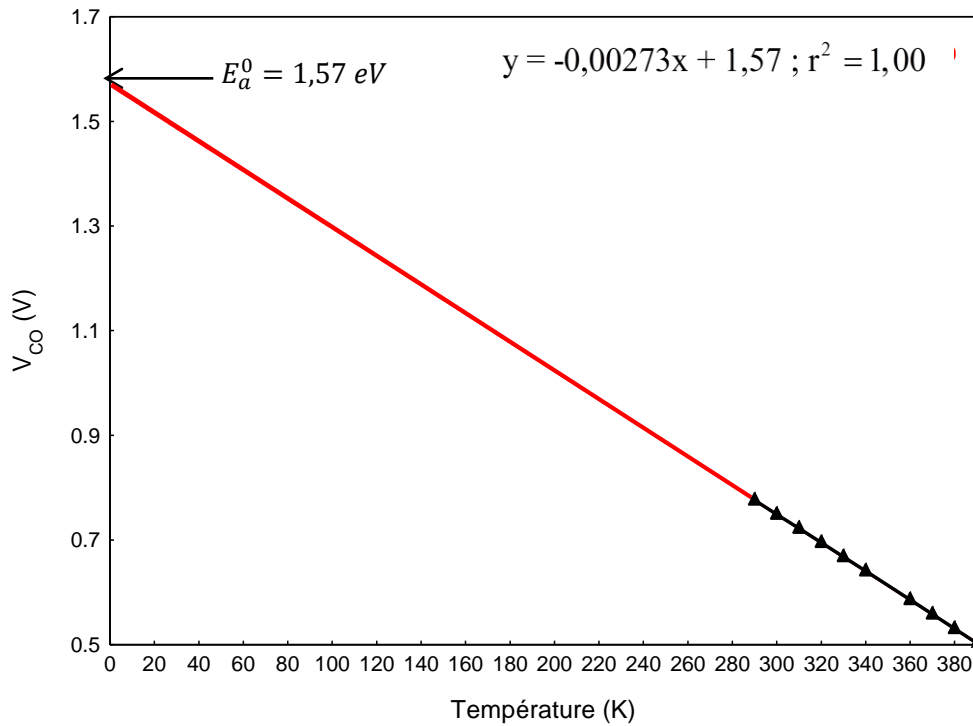


Figure 2.17 : Courbe de la tension en circuit ouvert (V_{CO}) en fonction de la température (T) de la cellule solaire CZTS ; détermination de l'énergie d'activation à partir d'un ajustement de droite d'équation y avec un coefficient de corrélation $r = 1,00$.

En supposant que le terme $C - \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{00}} \right)$ est indépendant de la température, l'énergie d'activation peut être déduite par extrapolation de la droite d'ajustement au zéro absolu, de la courbe représentant la tension en circuit ouvert en fonction de la température (voir *figure 2.17*, précédente).

La valeur de $1,57 \text{ eV}$ de l'énergie d'activation, supérieure à la valeur de la bande interdite du CZTS, entrevoit des recombinaisons au niveau du contact arrière et dans la région quasi-neutre de l'absorbeur.

Deuxième modèle

Lorsque les recombinaisons dans la zone de charge d'espace sont dominantes, l'énergie d'activation est théoriquement égale à la bande interdite de l'absorbeur et le facteur de qualité a une dépendance avec la température. Ce modèle, proposé en référence [128], incorpore à la fois les recombinaisons conventionnelles de *Shockley-Read-Hall* et les recombinaisons dues à la contribution de l'effet tunnel. Le facteur d'idéalité se met alors sous la forme :

$$A(T) = 2 \left(1 + \frac{T}{T^*} - \frac{E_{00}^2}{3(KT)^2} \right)^{-1} ; \quad (2.75)$$

T^* est une température caractéristique de la distribution exponentielle des défauts et E_{00} est une énergie caractéristique spécifique à la contribution *Tunnel*.

Troisième modèle

Dans le cas d'une prédominance des recombinaisons à l'interface couche tampon/couche absorbeur, le facteur de qualité dépend toujours de la température et un modèle analogue au cas précédent, permet également d'exprimer ce facteur, en tenant toujours compte de la contribution de l'effet *Tunnel* [128]. Soit :

$$A(T) = \frac{E_{00}}{kT} \coth \left(\frac{E_{00}}{kT} \right). \quad (2.76)$$

L'énergie d'activation est alors égale à la barrière des trous, ϕ_b^p , visible sur la *figure 2.16*.

Afin d'extraire l'énergie d'activation de ces deux derniers modèles, on exploite le tracé de la courbe $A \ln J_0$ en fonction de $1/kT$, découlant de l'expression de la densité de courant de saturation, introduite dans l'équation (2.71). Soit :

$$\ln \left(\frac{J_0}{J_{00}} \right) = \frac{-E_a}{AkT}. \quad (2.77)$$

En utilisant l'approximation linéaire (2.73) précédente, (2.77) se réécrit sous une forme exploitable :

$$A \ln \left(\frac{J_0}{J_{00}} \right) = \frac{-E_a^0}{kT} + C ; \quad (2.78)$$

ainsi, l'énergie d'activation E_a^0 est l'opposé de la pente de la droite d'ajustement, extrapolée au 0 K.

On peut également obtenir simultanément l'énergie d'activation, la constante C et $\ln J_{00}$ à partir d'un ajustement par la méthode des moindres carrés non linéaire, de la courbe $A \ln J_0$ en fonction de A et de $1/kT$ [128].

En somme, la caractéristique courant-tension permet dans une grande mesure d'investiguer et d'analyser les mécanismes de pertes dans les dispositifs photovoltaïques à couches minces.

2.5.3 Efficacité quantique (EQ)

L'efficacité quantique ou rendement quantique, EQ , permet d'estimer le nombre d'électrons photogénérés et collectés par photon incident, à chaque longueur d'onde. De ce fait, les mesures de l'efficacité quantique permettent d'évaluer le courant photogénéré. Elles sont communément utilisées pour déterminer les pertes responsables de la réduction du courant de court-circuit, J_{CC} . En effet, les pertes qui influencent le rendement quantique d'une cellule solaire, sont de trois ordres :

- Les pertes dues à l'ombrage de l'électrode métallique posée sur la face avant de l'OTC ;
- Les pertes optiques dues à la réflexion du spectre lumineux incident sur la face avant de la cellule solaire, à l'absorption du spectre lumineux dans les couches fenêtre (OTC) et tampon et, à une absorption incomplète dans la couche absorbante ;
- Les pertes électroniques dues aux recombinaisons dans l'absorbeur.

Dans les dispositifs photovoltaïques à couches minces, la lumière traverse les couches fenêtre et tampon avant d'atteindre l'absorbeur où elle génère les paires électron-trou. L'effet de ces couches sur la réduction de la lumière disponible peut être numériquement quantifié et l'on définit alors le rendement quantique interne, EQ_{int} , correspondant uniquement à la photogénération et à la collection dans l'absorbeur. Ce rendement dépend du coefficient d'absorption, α , de la couche absorbante, de son épaisseur, du libre parcours moyen des porteurs minoritaires et des variables externes, en l'occurrence la tension appliquée V et l'intensité lumineuse I . Les travaux de *Crandall* et ceux de *Liu* et *Sites* montrent que le

rendement quantique de la plupart des cellules solaires à couches minces diminue lorsqu'on y applique une tension polarisée en directe ; causée par une réduction du champ électrique et de la largeur de la zone de charge d'espace ou par les effets de la résistance série [129, 130].

Pour réduire les pertes dues à la réflexion sur la face avant de la cellule, en pratique, on la recouvre d'une fine couche d'antireflet, généralement le sulfure de magnésium, MgF_2 . Le coefficient de réflexion R_F permet de tenir compte des pertes occasionnées par la réflexion. De plus, la présence d'une grille métallique (électrode), de faible résistance sur la face avant de la cellule solaire, crée des petites zones d'ombrage qui réduisent la surface active. On définit alors un facteur d'ombrage, T_o , indépendant de la longueur d'onde et supérieur à 0,95, pour des dispositifs de petites surfaces.

L'un des objectifs communs dans la conception des cellules solaires à couches minces est la minimisation des pertes optiques dans la couche émettrice, soit en utilisant des semiconducteurs de large bande interdite, soit en diminuant l'épaisseur de cette couche, ou soit les deux. De ce fait, une grande quantité de lumière sera transmise à la couche absorbante pour y générer des paires de porteurs qui vont contribuer au photocourant. La lumière non absorbée par la base arrive au niveau du contact arrière et peut y être absorbée et convertie en chaleur, ou y être partiellement réfléchiée et renvoyée vers la base.

Ainsi, la fraction de lumière incidente arrivant dans la couche absorbante, T_L , est le produit de toutes les fractions de lumière transmises à la surface de la couche fenêtre, par les couches fenêtre et tampon. Soit :

$$T_L(\lambda) = T_o [1 - R_F(\lambda)] [1 - A_{OTC}(\lambda)] [1 - A_E(\lambda)] ; \quad (2.79)$$

A_{OTC} et A_E sont respectivement les fractions d'absorption de la lumière dans les couches fenêtre et tampon, de la cellule solaire. L'efficacité quantique s'écrit alors :

$$EQ(\lambda, V, I) = T_L(\lambda) EQ_{int}(\lambda, V, I) \Gamma(\lambda, V, I) , \quad (2.80)$$

où $\Gamma(\lambda, V, I)$ est un facteur de gain dépendant de la polarisation de la lumière et de la tension. Dans la plupart des cas, $\Gamma(\lambda, V, I) = 1$. Les détails peuvent être consultés dans la référence [131].

La *figure 2.18*, suivante, montre la courbe de rendement quantique, d'une cellule solaire, de structure *air/ZnO/CdS/CZTS/Mo*. Y sont indiquées les différentes zones de pertes énumérées ci-dessous :

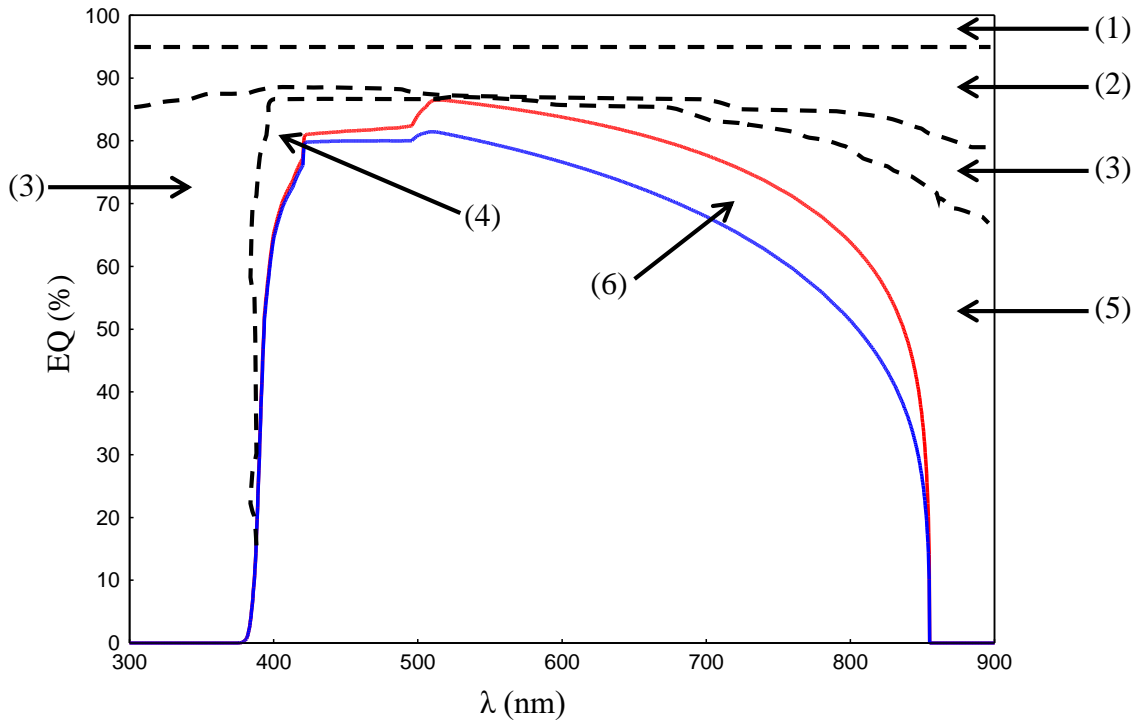


Figure 2.18 : Rendement quantique d'une cellule solaire CZTS à 0 V (ligne bleue) et à -1 V (ligne rouge) ; les numéros indiquent les zones de pertes optiques et électriques.

(1) représente les pertes indépendantes de la longueur d'onde. Elles sont dues à l'ombrage de la grille métallique de collecte de porteurs posée sur la face avant de l'OTC.

(2) représente les pertes occasionnées par la réflexion partielle d'une partie de la lumière incidente, sur la face avant de l'OTC.

(3) représente les pertes provenant de l'absorption du spectre lumineux dans la couche d'OTC, à travers le visible, l'infra-rouge moyen ($\lambda > 900 \text{ nm}$) et les longueurs d'ondes courtes ($\lambda < 400 \text{ nm}$) proches de la bande interdite de l'OTC. Elles sont estimées à environ 5% des pertes.

(4) représente les pertes dans la couche tampon. elles sont beaucoup plus appréciables aux longueurs d'ondes inférieures à 520 nm , correspondant à la bande interdite du CdS. Ces pertes sont proportionnelles à l'épaisseur de la couche tampon.

(5) représente les pertes dues à une absorption incomplète dans la couche absorbante.

(6) représente les pertes causées par une collection incomplète des porteurs photogénérés dans l'absorbeur, dues aux recombinaisons.

Certes la caractérisation de la cellule est une étape indispensable dans l'investigation et l'analyse des résultats de simulations numériques, il n'en demeure pas moins que, la construction d'un modèle réaliste reste la clé de voûte. Fort de cela, la section suivante sera exclusivement réservée à la description du modèle ayant permis la réalisation de cette thèse.

2.6 Construction du modèle opérationnel

La modélisation d'un système, à l'instar d'une cellule solaire, est une tâche dont l'enjeu repose non seulement sur un choix judicieux de paramètres d'entrée, mais aussi sur des critères de fiabilité du modèle numérique. A ce titre, un accent sera porté sur ces deux aspects.

2.6.1 Choix des paramètres d'entrée

La sélection des paramètres d'entrée s'appuie sur des pesanteurs d'essence variée, à savoir : les données expérimentales, les calculs théoriques et les estimations intuitives fondées sur la raison.

2.6.1.1 Paramètres des contacts

Les contacts avant et arrière ont été supposés ohmiques et le modèle de bandes plates a été adopté. Au vu de l'impact de la réflexion de la face avant sur le rendement de la cellule, tel que mentionné dans la référence [132], un coefficient de réflexion de 0,1 a été fixé, afin de tenir compte de la fraction perdue du flux de photons incidents sur cette face. A cet effet, une fine couche de MgF_2 ayant une transparence de 90% , sert d'antireflet au niveau de ce contact. Quant au contact arrière, un grand coefficient de réflexion de 0,9 a été adopté, dans l'objectif de réfléchir les photons qui atteignent le contact arrière et permettant de maximiser l'absorption dans l'absorbeur.

Au niveau du contact avant, les vitesses de recombinaison des électrons et des trous sont prises respectivement à $10^5 m/s$ et $10^7 m/s$. En revanche, ces vitesses sont inversées au niveau du contact arrière. Le but ici étant de favoriser des recombinaisons efficaces pour minimiser les courants de recombinaisons au niveau des contacts.

2.6.1.2 Paramètres des matériaux

La base de données utilisée dans ces travaux, pour modéliser la cellule solaire CZTS, est listée dans le *tableau 2.2*, suivant :

Tableau 2.2 : Paramètres de base pour la simulation de la cellule CZTS.

Propriétés générales de la cellule solaire				
	Contact avant	Contact arrière		
S_e (cm/s)	10^5	10^7		
S_h (cm/s)	10^7	10^5		
Propriétés des couches				
	CZTS	CdS	ZnO-i	ZnO:Al
w (nm)	Variable	100	80	450
E_g (eV)	1,45	2,4	3,3	3,3
χ (eV)	4,10	4,215	4,40	4,40
$\varepsilon/\varepsilon_0$	7,0	10,0	9,0	9,0
N_C (cm ⁻³)	$2,2 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{18}$
N_V (cm ⁻³)	$1,8 \times 10^{19}$	$9,1 \times 10^{18}$	$1,8 \times 10^{19}$	$1,8 \times 10^{19}$
v_e (cm/s)	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
v_h (cm/s)	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
μ_e (cm ² /Vs)	6×10^1	1×10^2	1×10^2	1×10^2
μ_h (cm ² /Vs)	2×10^1	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$
Dopage (cm ⁻³)	Variable (a)	1×10^{18} (d)	1×10^{18} (d)	1×10^{20} (d)
Propriétés des défauts volumiques				
N (cm ⁻³)	Variable (A)	6×10^{16} (D)	6×10^{16} (D)	6×10^{16} (D)
σ_e (cm ²)	$1,3 \times 10^{-12}$	1×10^{-12}	1×10^{-15}	1×10^{-15}
σ_h (cm ²)	$1,5 \times 10^{-15}$	1×10^{-15}	1×10^{-12}	1×10^{-12}
Propriétés d'interfaces				CdS/CZTS
ΔE_C (eV)				-0,115
N (cm ⁻²)				10^{11} (n)
σ_e (cm ²)				1×10^{-15}
σ_h (cm ²)				1×10^{-15}

(a) et (d) désignent les défauts accepteur et donneur peu profonds; (A) et (D) désignent les défauts accepteur et donneur profonds ; (n) désigne les défauts neutres.

Un bon nombre de ces paramètres a été tiré des travaux antérieurs [55, 56, 79] et d'autres calculés ou obtenus à partir d'une estimation raisonnable. Un seul type de défauts, de niveau singulier, a été introduit dans chaque couche et les états de défauts recombinants ont été positionnés sur une distribution d'énergie, proche du milieu de la bande interdite « mid-gap states », tel que recommandé par *Gloeckler et al.* [133]. En outre, pour tenir compte des recombinaisons à l'interface CdS/CZTS, une distribution uniforme de défauts d'interface

neutres a été placée sur un niveau d'énergie recombinante, aussi proche du milieu de la bande interdite de l'absorbeur.

Le coefficient d'absorption de la couche CZTS a été fixé à 10^5 cm^{-1} , les résistances série et shunt sont fixées respectivement à $4,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et à $1,18 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Toutes les simulations ont été effectuées sous le spectre solaire AM1.5, la température opérationnelle prise à 300 K et en absence de polarisation.

2.6.2 Validation du modèle

La validation d'un modèle numérique est une étape indispensable dans le processus de simulation numérique. Son but est de rapprocher la réalité virtuelle à celle concrète, afin d'éviter d'aboutir à des résultats erronés. Cet exercice consiste à comparer les résultats du modèle numérique à ceux expérimentaux et d'en tirer des conclusions sous la base des critères objectifs.

Le *tableau 2.3* est une comparaison des paramètres d'intérêts d'une cellule solaire CZTS réelle [53], de même structure que celle du modèle virtuel, construit pour ces travaux.

En effet, les valeurs par défaut de l'épaisseur de la couche absorbante, du dopage et de la densité de défauts profonds ont été fixées à 600 nm , $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectivement. Les paramètres de performance de la cellule solaire, à savoir le rendement de conversion (η), la tension en circuit ouvert (V_{CO}), la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) et le facteur de forme (FF), sont extraites de *la figure 2.9*, représentant la caractéristique courant-tension à l'obscurité et sous illumination de la cellule solaire virtuelle CZTS, faisant l'objet de ces travaux.

Tableau 2.3 : *Comparaison des résultats simulés et expérimentaux [53].*

	η (%)	V_{CO} (V)	J_{CC} (mA/cm ²)	FF (%)
Résultats simulés	8,4	0,748	19,5	57,5
Résultats expérimentaux	8,4	0,661	19,5	65,8

La densité de courant de court-circuit et le rendement de conversion, de notre cellule virtuelle, ont des valeurs égales à celles obtenues par *Shin et al.* [53]. Par contre, la cellule solaire expérimentale exhibe une faible valeur de la tension en circuit ouvert par rapport à la valeur simulée. Cette différence peut s'expliquer par la présence de la seconde phase ZnS présente à l'interface CZTS/Molybdène tel que le montre la *figure 1.19*, représentant le profil EDX de ladite cellule solaire, dont l'effet serait l'affaiblissement de la tension en circuit ouvert, d'une part et par la présence d'une plus grande quantité de défauts dans l'échantillon réel, d'autre part, comme nous le verrons au *chapitre 3*, suivant. De plus, la différence observée pour les valeurs du facteur de forme tient certainement du fait que, la cellule virtuelle présente une « *falaise* » énergétique à l'interface CdS/CZTS (voir *figure 2.16*) au lieu d'un « *pic* », comme dans [53], qui accroît les recombinaisons à l'interface CdS/CZTS, dont l'une des conséquences serait la réduction du facteur de forme.

Fort de ce qui précède, on peut conclure d'un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux extraits de la caractéristique courant-tension de notre cellule virtuelle. Cet accord valide l'ensemble des paramètres d'entrée, listés dans le *tableau 2.2*, comme une base de données fiables à la réalisation des travaux de simulations numériques des cellules solaires à couches minces de CZTS.

Conclusion

En somme, au cours de ce chapitre, la présentation des concepts de base de la simulation numérique des cellules solaires à couches minces, en l'occurrence la cellule solaire CZTS, a permis de revisiter la méthodologie employée dans ce travail. Particulièrement, quelques aspects de la physique des semiconducteurs liés à la technologie des cellules solaires à couches minces, les techniques de caractérisation qui seront fortement sollicitées par la suite, afin non seulement d'élucider quelques détails importants dont il faudrait tenir compte lors de la conception et de la fabrication des cellules solaires à couches minces de CZTS, mais également de mettre en exergue les mécanismes de pertes dans les dites cellules d'une part, et d'évaluer la possibilité de substituer la couche tampon CdS par les couches tampons alternatives (Zn,Mg)O et Zn(O,S) d'autre part.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Le chalcogénure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, de structure kesterite, est un candidat sérieux pour la substitution du chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dans l'architecture des photopiles à couches minces, et cela pour plusieurs raisons : l'abondance naturelle de ses constituants, sa bande interdite variant entre 1,4 et 1,5 eV, son grand coefficient d'absorption et un rendement de conversion photovoltaïque théorique, respectivement supérieurs à 10^4cm^{-1} et à 30%. Toutefois, malgré ces qualités, sa grande similarité structurale avec les chalcopyrites et ses techniques de dépôt identiques à celles des couches CIGS, les rendements de conversion des cellules solaires à couches minces de CZTS restent encore très faibles (à peine 9%), comparés à ceux d'autres filières technologiques du champ photovoltaïque analogue, à l'instar des filières chalcopyrites et tellure de cadmium. Au vu de la grande importance de la couche absorbante et la qualité de la jonction p - n dans l'efficacité des cellules solaires à couches minces, trois hypothèses à priori pourraient se dégager de cette réflexion :

- Est-ce des pertes dues aux particularités de l'absorbeur CZTS ?
- Est-ce une forte corrélation entre la durée de vie des porteurs minoritaires et l'épaisseur de l'absorbeur CZTS ?
- Est-ce un mauvais alignement de bandes à l'interface CdS/CZTS ?

Ces questionnements sont la clef de voûte de ce chapitre qui s'organise en trois parties indépendantes :

- L'investigation et l'analyse des effets de l'épaisseur, des densités de dopage et de défauts de la couche CZTS sur les paramètres d'intérêt de la cellule solaire ;
- L'étude de la corrélation entre la durée de vie des électrons dans l'absorbeur CZTS et son épaisseur ;
- L'optimisation du rendement de conversion des cellules solaires à couches minces de CZTS en utilisant des couches tampons alternatives, dépourvues de cadmium (Cd), en l'occurrence les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ et $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$, où x et y désignent respectivement les taux compositionnels des atomes de magnésium et de soufre dans l'absorbeur CZTS.

3.1 Etude des paramètres sensibles de l'absorbeur CZTS

Cette partie sera réservée à l'investigation et à l'analyse de l'épaisseur, des densités de dopage et des défauts, de la couche absorbante, sur les paramètres électriques de la cellule solaire CZTS.

3.1.1 Influence de l'épaisseur sur la caractéristique J-V

L'épaisseur de la couche absorbante est un paramètre d'intérêt, dont l'impact influence non seulement le fonctionnement et l'efficacité de la photopile, mais également les coûts de production et de vente. Fort de cette importance, la réduction de l'épaisseur de la couche absorbante, sans nuire à l'efficacité de la cellule solaire, est une thématique cruciale et un challenge pour la Communauté Scientifique et Industrielle. Cela à cause de l'insuffisance des ressources en matière première de la plupart des constituants des matériaux absorbeurs de cellules solaires à couches minces, à l'instar de l'indium, du gallium, du sélénium et du tellure, et de leur forte demande dans d'autres secteurs de l'électronique, handicapant la production en masse et bon marché des cellules solaires à couches minces.

Pour apporter une réponse à cette problématique, plusieurs Groupes de Recherche se sont lancés, aussi bien dans des travaux expérimentaux que théoriques, à l'étude des absorbeurs ultra-minces, particulièrement pour la couche absorbante $Cu(In,Ga)Se_2$ [134, 135, 136], dans l'optique de réduire au maximum l'épaisseur de cette couche, sans affecter sensiblement le rendement de la cellule solaire. Malheureusement, tous ces travaux ont montré que, la diminution de l'épaisseur de l'absorbeur CIGS, en deçà de 1000 nm , affecte drastiquement les paramètres électriques de la cellule solaire et par conséquent son rendement de conversion photovoltaïque. Par contre, quelques études menées sur les cellules solaires à couches minces de CZTS indiquent que, les meilleurs rendements sont obtenus avec des épaisseurs de l'ordre de 600 nm [42, 51]. Afin de comprendre l'effet de l'épaisseur de la couche CZTS sur le fonctionnement global de ladite cellule solaire, la caractéristique courant-tension a été investiguée en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur. La *figure 3.1*, suivante, illustre cet effet.

Il apparaît clairement que les paramètres électriques (V_{CO} , J_{CC} et FF) de la cellule solaire sont affectés lorsque l'épaisseur de l'absorbeur augmente. Particulièrement, il se produit un décalage (« shift ») en courant à partir d'une épaisseur $w = 600\text{ nm}$ (*figure 3.1*). Cependant, au-delà de cette valeur, les paramètres électriques sont presque insensibles à

l'épaisseur de l'absorbeur. Un fait curieux de chevauchement, aux épaisseurs ultra-minces, apparaît sur cette figure, mis en évidence par l'encadré.

Pour mieux apprendre sur les comportements observés, nous nous sommes intéressés à l'étude des paramètres électriques, à savoir : la tension en circuit ouvert (V_{CO}), la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) et le facteur de forme (FF), mais aussi le rendement de conversion photovoltaïques (η), extraits de la caractéristique courant-tension, en fonction de l'épaisseur (w) de l'absorbeur.

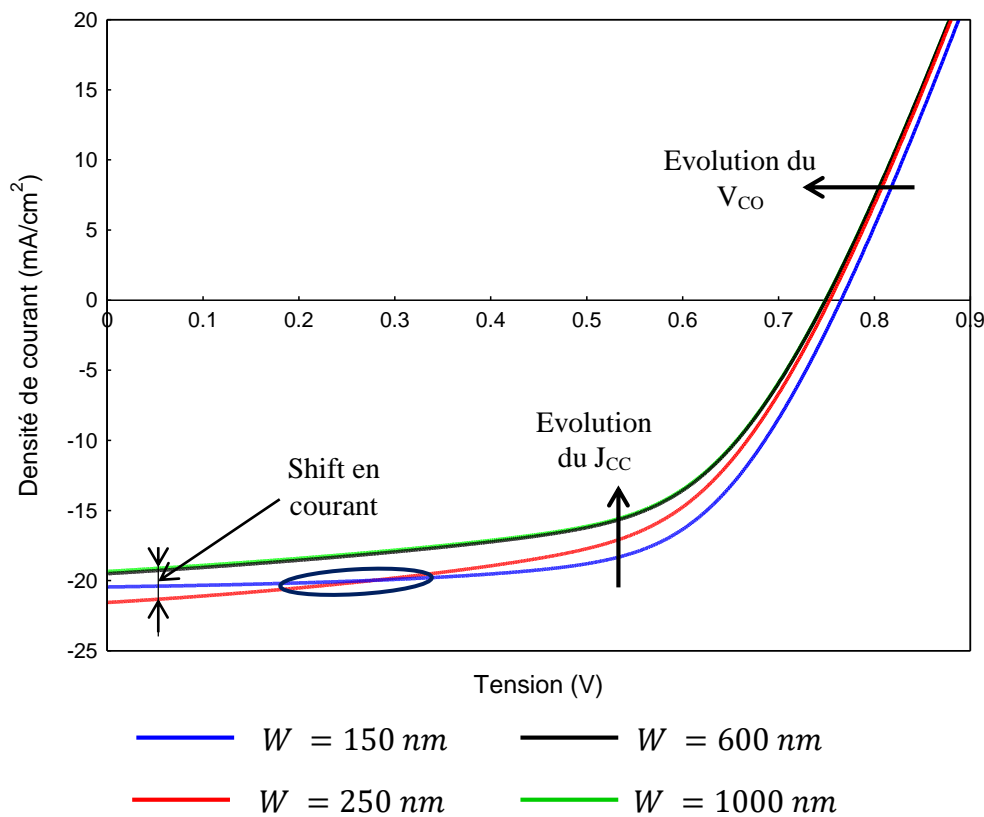


Figure 3.1 : Caractéristiques J - V sous illumination pour différentes épaisseurs de l'absorbeur.

3.1.2 Influence de l'épaisseur sur les paramètres électriques

Les figures 3.2, 3.3, 3.4 et 3.5 suivantes, traduisent l'effet de l'épaisseur de l'absorbeur sur les paramètres de performance de la cellule solaire couches minces de CZTS. On observe que, pour des épaisseurs de l'absorbeur au-delà de 600 nm, les paramètres de performance sont presque constants (voir les figures 3.2, 3.3 et 3.4). Ce domaine correspond à la zone où la cellule solaire présente un rendement relativement faible (voir figure 3.5). Ce phénomène est principalement attribué à une forte recombinaison des électrons photogénérés

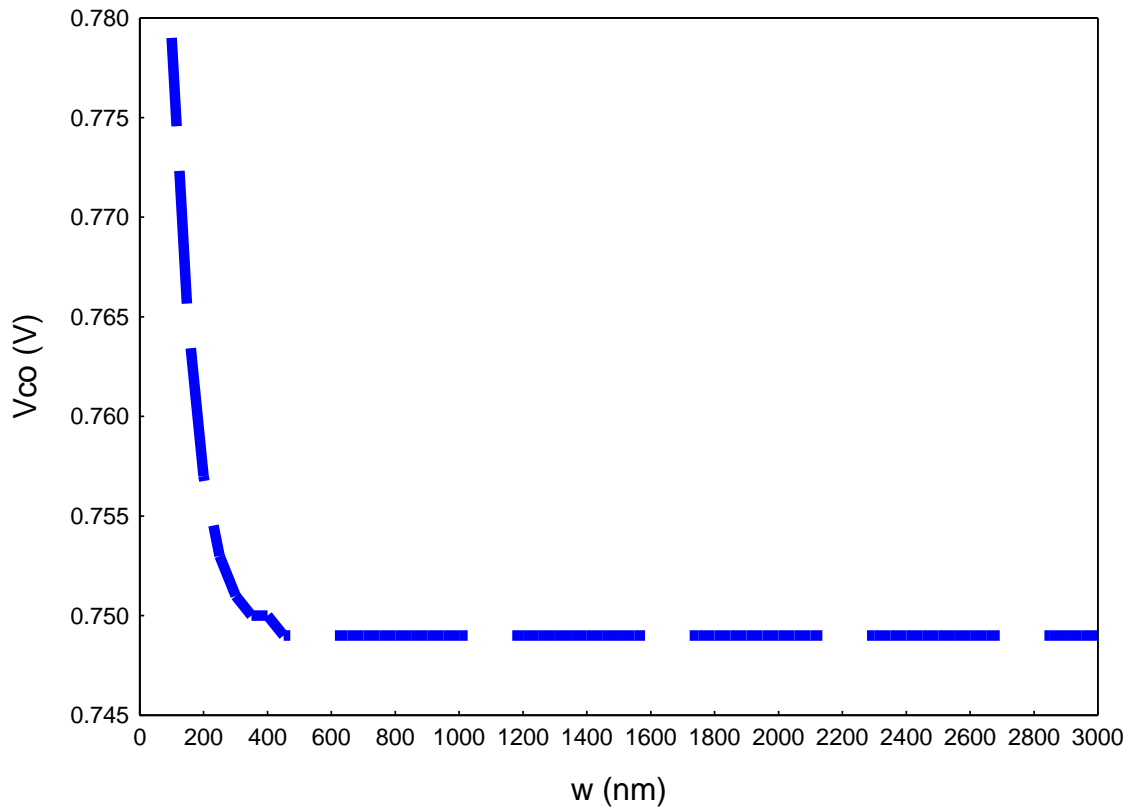


Figure 3.2 : Variations de la tension en circuit ouvert (V_{co}) en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur (w).

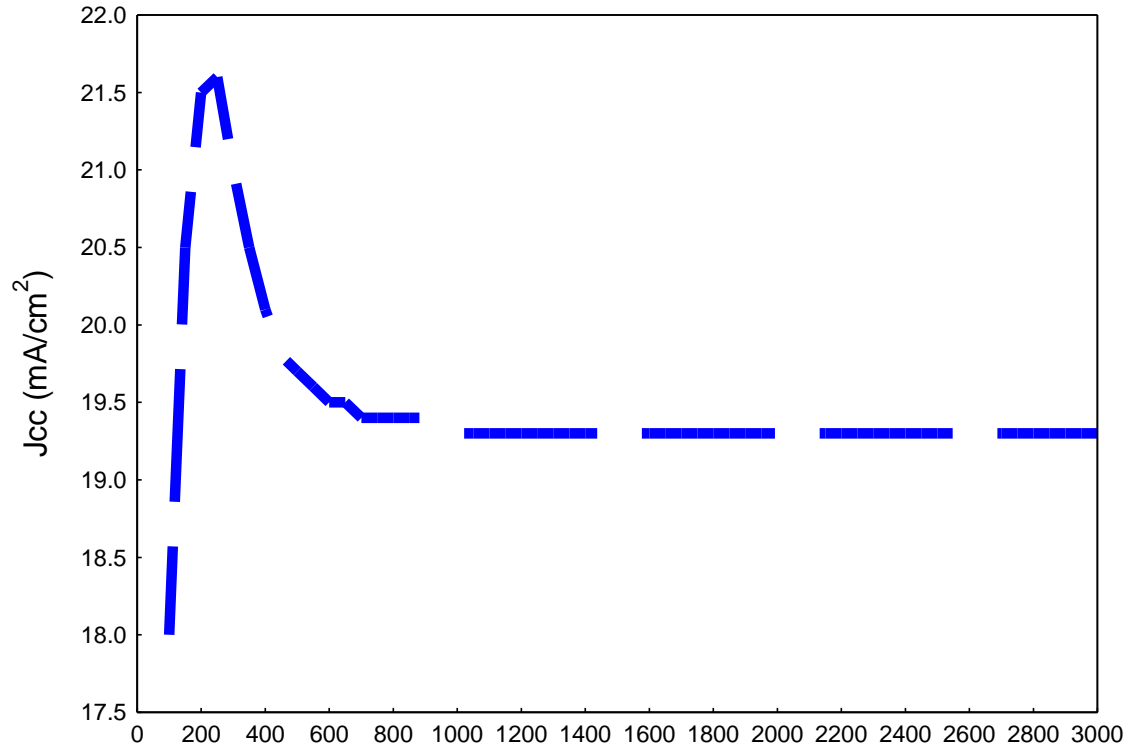


Figure 3.3 : Variations de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur (w).

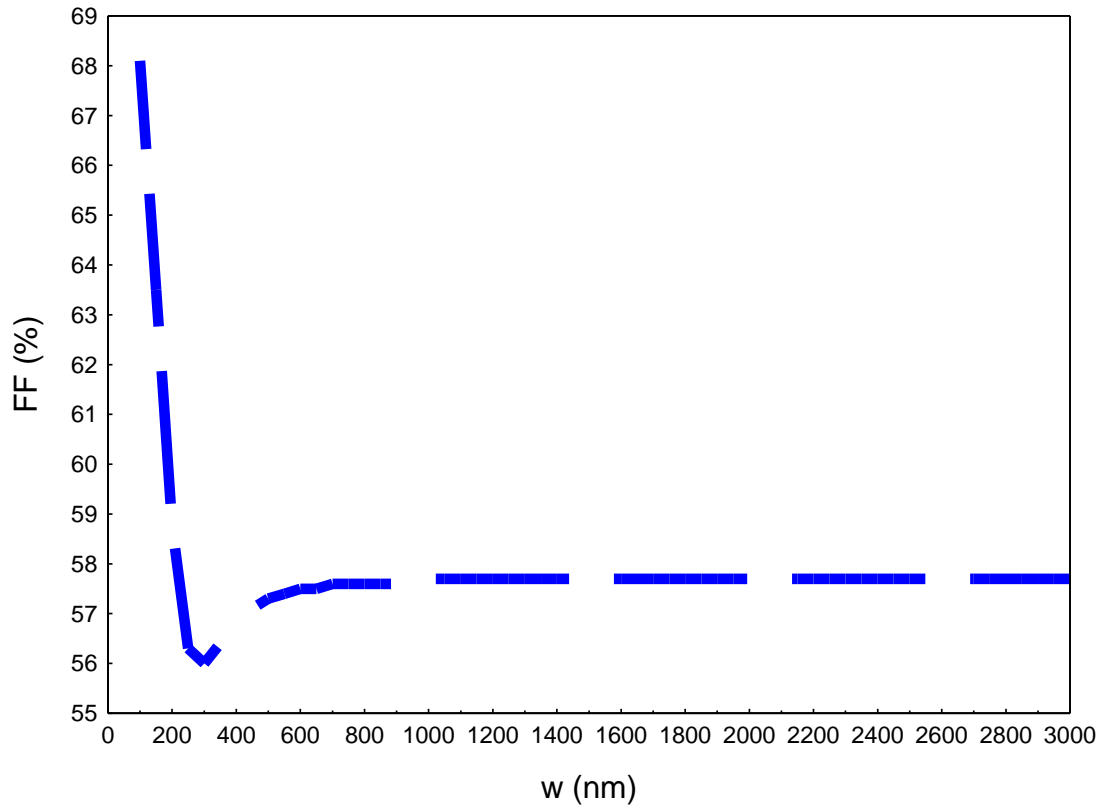


Figure 3.4 : Variations du facteur de forme (FF) en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur (w).

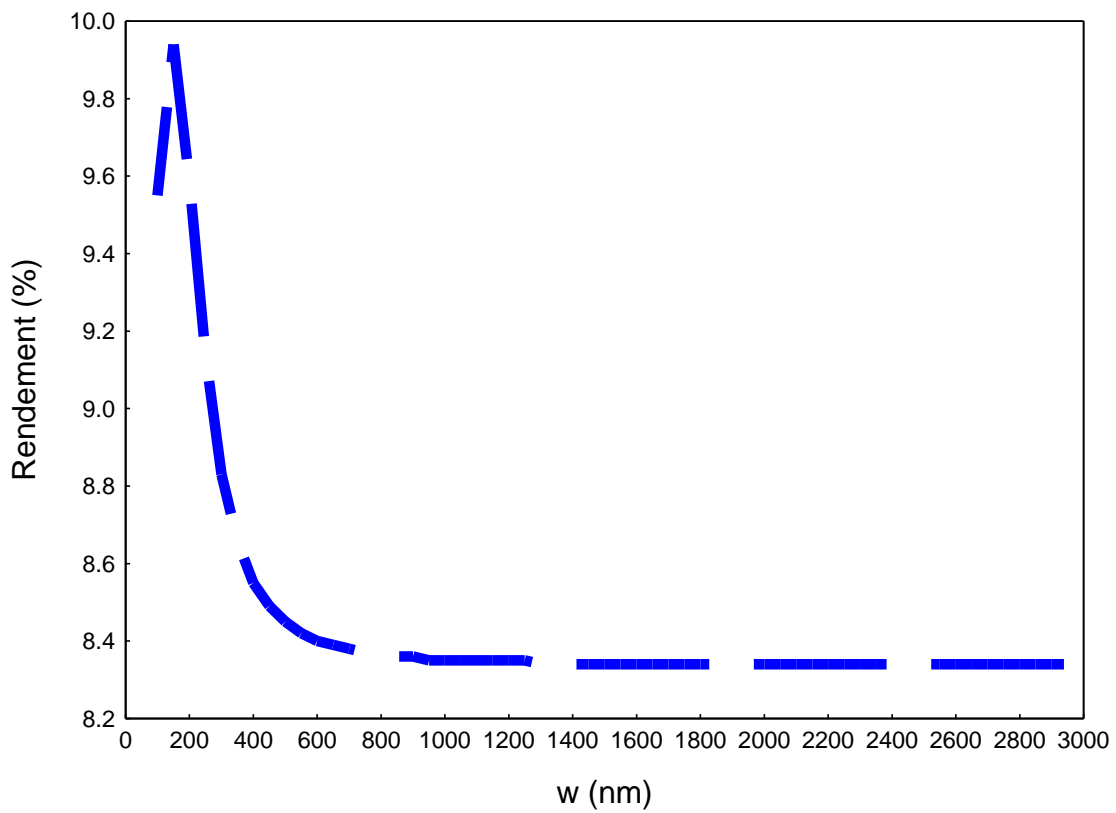


Figure 3.5 : Variations du rendement (η) en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur (w).

en profondeur dans l'absorbeur, qui se recombinaient avant d'atteindre l'interface CdS/CZTS, cela à cause de la très courte longueur de diffusion des électrons, qui est de l'ordre de 350 nm dans l'absorbeur CZTS [53].

La densité de courant en court-circuit, J_{CC} , passe alors d'une valeur de $21,6 \text{ mA/cm}^2$ (la valeur maximale obtenue lors des simulations), pour une épaisseur $w = 250 \text{ nm}$, à une valeur de $19,5 \text{ mA/cm}^2$, pour une épaisseur $w = 600 \text{ nm}$, visible sur la *figure 3.3*. Par conséquent on assiste à une perte en densité de courant, estimée à $2,1 \text{ mA/cm}^2$ et plus pour des épaisseurs plus grandes, qui est non négligeable, correspondant au courant de recombinaison à l'intérieur de la cellule solaire à couche mince de CZTS. Cette perte est traduite, sur la *figure 3.1*, par le shift en densité de courant de court-circuit, qui y est indiqué.

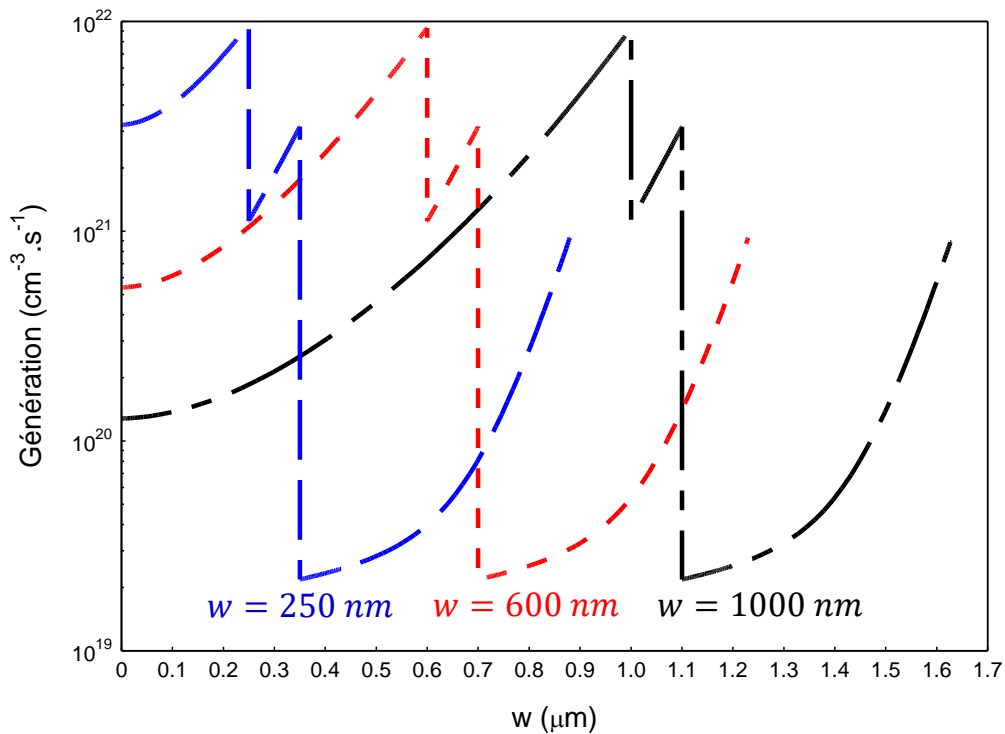


Figure 3.6 : Profil de génération des paires électrons-trous photogénérés pour différentes épaisseurs de l'absorbeur, 250 nm (bleu), 600 nm (rouge) et 1000 nm (noir).

Pour confirmer cette assertion, nous avons représenté sur la *figure 3.6*, ci-dessus, le profil de génération des paires électron-trou. Il ressort que le taux de génération de ces paires photogénérées est faible pour des épaisseurs au-dessus de 600 nm , principalement dû à une prédominance des recombinaisons volumiques, dans la couche absorbante et au niveau du contact arrière. De façon quantitative, l'ordre de grandeur du taux de génération de ces paires électron-trou peut être estimé à environ $10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, aux épaisseurs ultra-minces, dix à cent fois plus grand que pour des épaisseurs d'absorbeur supérieures à 600 nm .

Dans le domaine des épaisseurs inférieures à 600 nm , nous avons sélectionné deux régions :

a) Domaine des épaisseurs comprises entre 250 et 600 nm

Dans cette région, les paramètres électriques tels que V_{CO} , J_{CC} et le rendement de conversion photovoltaïque augmentent. J_{CC} atteint sa valeur maximale pour une épaisseur de 250 nm , due à une meilleure collection des porteurs à travers le volume entier de l'absorbeur. Elle se traduit par le chevauchement observé et matérialisé plus haut sur la *figure 3.1*. Ce phénomène pourrait être lié à la proximité de cette épaisseur avec la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans l'absorbeur CZTS. De ce fait, ces porteurs ont plus de chance d'être collectés que d'être recombinés, pour cette gamme d'épaisseurs.

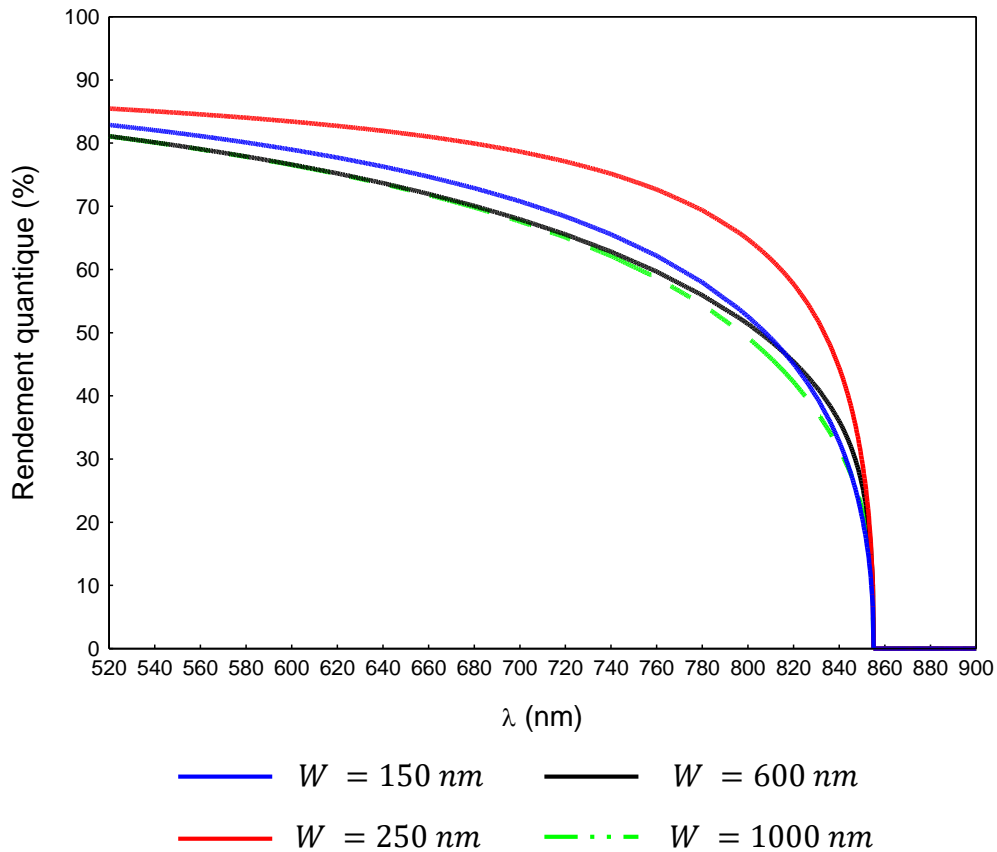


Figure 3.7 : Courbes montrant l'efficacité quantique pour différentes valeurs de l'épaisseur de l'absorbeur CZTS.

La *figure 3.7*, ci-dessus, montre les courbes d'efficacité quantique, EQ, des cellules solaires à couches minces de CZTS, en fonction de la longueur d'onde, λ , des photons incidents, pour différentes valeurs de l'épaisseur w de l'absorbeur. Puisque les photons de courtes longueurs d'onde, $300 \text{ nm} < \lambda < 520 \text{ nm}$, correspondent à l'absorption dans les couches fenêtre ZnO et tampon CdS, nous avons choisi de nous focaliser seulement sur ceux

effectivement absorbés dans la couche CZTS, c'est-à-dire dans le domaine $520 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$).

On remarque que l'efficacité quantique des cellules solaires à couches minces de CZTS est meilleure lorsque l'épaisseur de la couche absorbante décroît et atteint un taux d'environ 84% pour une épaisseur $w = 250 \text{ nm}$. Ainsi, beaucoup de photons sont alors absorbés, pour cette gamme d'épaisseurs, entraînant une plus grande collection des porteurs photogénérés, due à la réduction des recombinaisons volumiques. L'effet étant l'augmentation de la performance de la cellule solaire.

b) Domaine des épaisseurs comprises entre 100 et 250 nm

Dans cette zone, V_{CO} et FF augmentent. Ce comportement de V_{CO} pourrait traduire la non-dégradation de la jonction dans le cas des absorbeurs à épaisseurs ultra-minces. Dans les mêmes conditions, la croissance du FF indique la réduction de l'effet « double diode » généralement observé dans les cellules solaires à couches minces de CZTS. Ce phénomène se traduit par la non superposition des caractéristiques J-V, à l'obscurité et sous illumination (confère *figure 2.5*). Ce comportement est typique aux cellules solaires à couches minces, à base d'absorbeurs dont le minimum de la bande de conduction est plus haut que celui de la couche tampon, entraînant une « falaise énergétique » dans l'alignement de bandes à l'interface, qui accroît, dans notre cas, les recombinaisons à l'interface CdS/CZTS.

J_{CC} décroît rapidement à cause d'une prédominance des recombinaisons des électrons photogénérés au voisinage du contact arrière. Cela prouve l'existence d'une barrière de potentielle à l'interface CZTS/Molybdène, entraînant une suppression des trous à la traversée de cette interface. La densité de courant de court-circuit passe d'une valeur de $21,6 \text{ mA/cm}^2$, pour une épaisseur $w = 250 \text{ nm}$, à une valeur de $18,0 \text{ mA/cm}^2$, pour une épaisseur de $w = 100 \text{ nm}$; soit une perte de $3,6 \text{ mA/cm}^2$, correspondant au courant de recombinaison au contact arrière (voir *figure 3.3*).

Toutefois, il est à noter que le comportement observé est inhabituel et singulier, car dans la plupart des cellules solaires à couches minces, à l'instar des cellules solaires à base du chalcopyrite Cu(In,Ga)Se_2 ou de CdTe dont les travaux de *Ouédraogo et al.*, *Lundberg et al.* et *Shafarman et al.* suscités en font foi, la diminution de l'épaisseur de l'absorbeur affecte drastiquement les paramètres électriques. Ce cas typique fait de l'absorbeur CZTS, une solution à la problématique précédemment posée et à l'atteinte des objectifs de la filière

photovoltaïque, pouvoir produire des cellules solaires en utilisant peu de matière première et à coût concurrentiel.

La *figure 3.8*, ci-dessous, représente l'évolution en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur, des rendements de conversion photovoltaïque des cellules solaires à couches minces de CZTS, tirés de quelques travaux de la littérature [34, 42, 53].

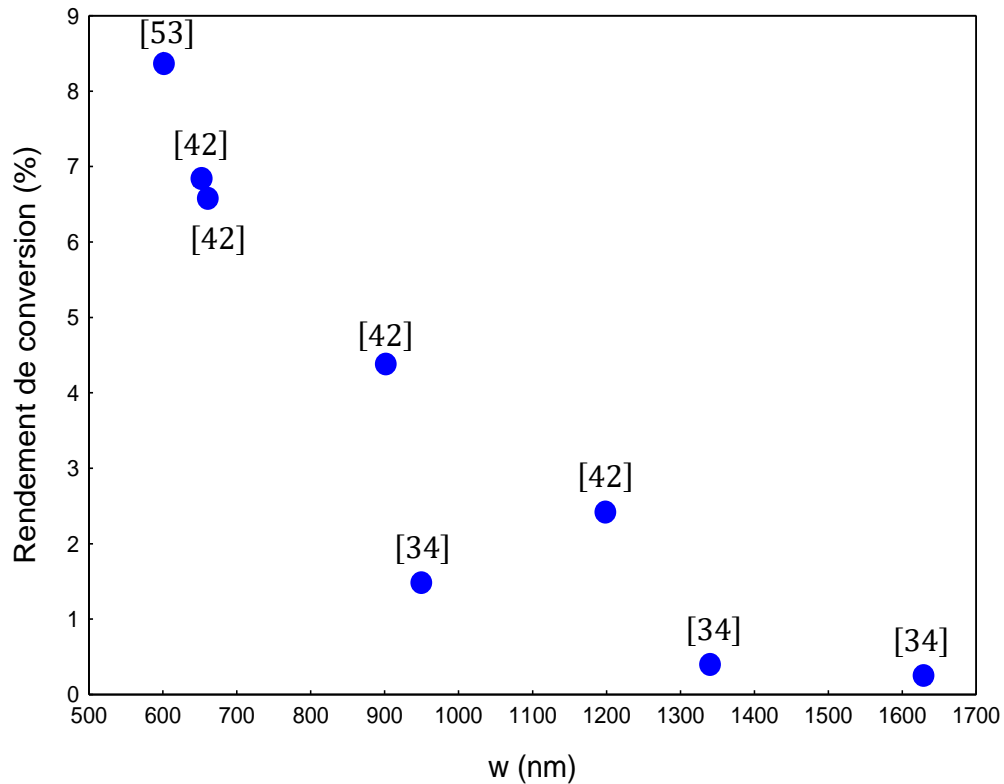


Figure 3.8 : Evolution en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur, du rendement de conversion photovoltaïque de quelques cellules solaires à couches minces de CZTS, tirée de la littérature [34, 42, 53].

Il apparaît clairement que, les rendements de conversion des dites cellules augmentent effectivement avec la diminution de l'épaisseur de l'absorbeur et par ce fait, confortent et confirment nos résultats.

En somme, cette étude nous permet de prédire que, pour améliorer le rendement des cellules solaires à couches minces de CZTS, il faut optimiser l'épaisseur de la couche absorbante. Par conséquent, l'épaisseur de cette couche doit être choisie au plus égale à 600 nm, pour une meilleure collection des paires électron-trou photogénérées. Malgré le fait que ce phénomène nous semble inhabituel, nous croyons que, la prédominance des recombinaisons volumiques dans la zone quasi-neutre de l'absorbeur, au niveau du contact

arrière et la courte durée de vie des porteurs minoritaires sont en partie responsables de ce comportement.

Néanmoins, d'autres études sont nécessaires pour une meilleure compréhension de ce phénomène singulier.

Dans le souci d'approfondir nos investigations sur les mécanismes de pertes dans les cellules solaires à couches minces de CZTS, nous avons jugé judicieux de nous intéresser à l'incidence du dopage de cette couche sur les paramètres d'intérêt de la cellule solaire.

3.1.3 Effet du dopage de la couche CZTS

Le dopage du CZTS est occasionné par la formation des défauts intrinsèques, tels que les lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} et V_S), les défauts anti-sites (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} et Sn_{Zn}) et les défauts interstitiels (Cu_i , Zn_i et Sn_i), qui se forment lors de sa croissance cristalline. Cependant, une forte concentration de dopants pourrait réduire la durée de vie des porteurs de charge, d'après l'équation (2.37). D'ailleurs, il est reconnu que, la conductivité de type p des couches minces de CZTS est principalement due au défaut anti-site Cu_{Zn} , telle que décrite au *premier chapitre*. C'est la raison pour laquelle, un contrôle des dopants serait utile pour optimiser les performances des cellules solaires.

En supposant l'hypothèse du *régime d'épuisement des accepteurs* à l'équilibre thermodynamique et en se référant à l'équation (2.25), on peut approximer la densité de dopants peu profonde, accepteurs ionisés, à la densité des trous notée p , soit ($p \approx N_A$). Dans la suite, on pourra confondre, sans risque de se tromper, densité des trous et dopage.

Les *figures 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12*, suivantes, illustrent l'influence de la densité des trous, p , sur les paramètres de performance de la cellule, pour différentes épaisseurs de l'absorbeur.

Elles montrent que, la tension en circuit ouvert, V_{CO} , augmente significativement avec le dopage de l'absorbeur, pendant que la densité de courant de court-circuit, J_{CC} , décroît, de façon uniforme, quelle que soit l'épaisseur de l'absorbeur (voir *figures 3.9 et 3.10*). L'augmentation du V_{CO} devient importante pour des dopages au-delà de 10^{16} cm^{-3} . Ce phénomène peut être expliqué par l'équation de *Shockley* (2.61), dans le cas du modèle de la simple jonction $p-n$, à travers l'équation (2.64), donnant l'expression du V_{CO} . La densité de courant de saturation s'écrivant sous la forme (voir *annexe 5*) :

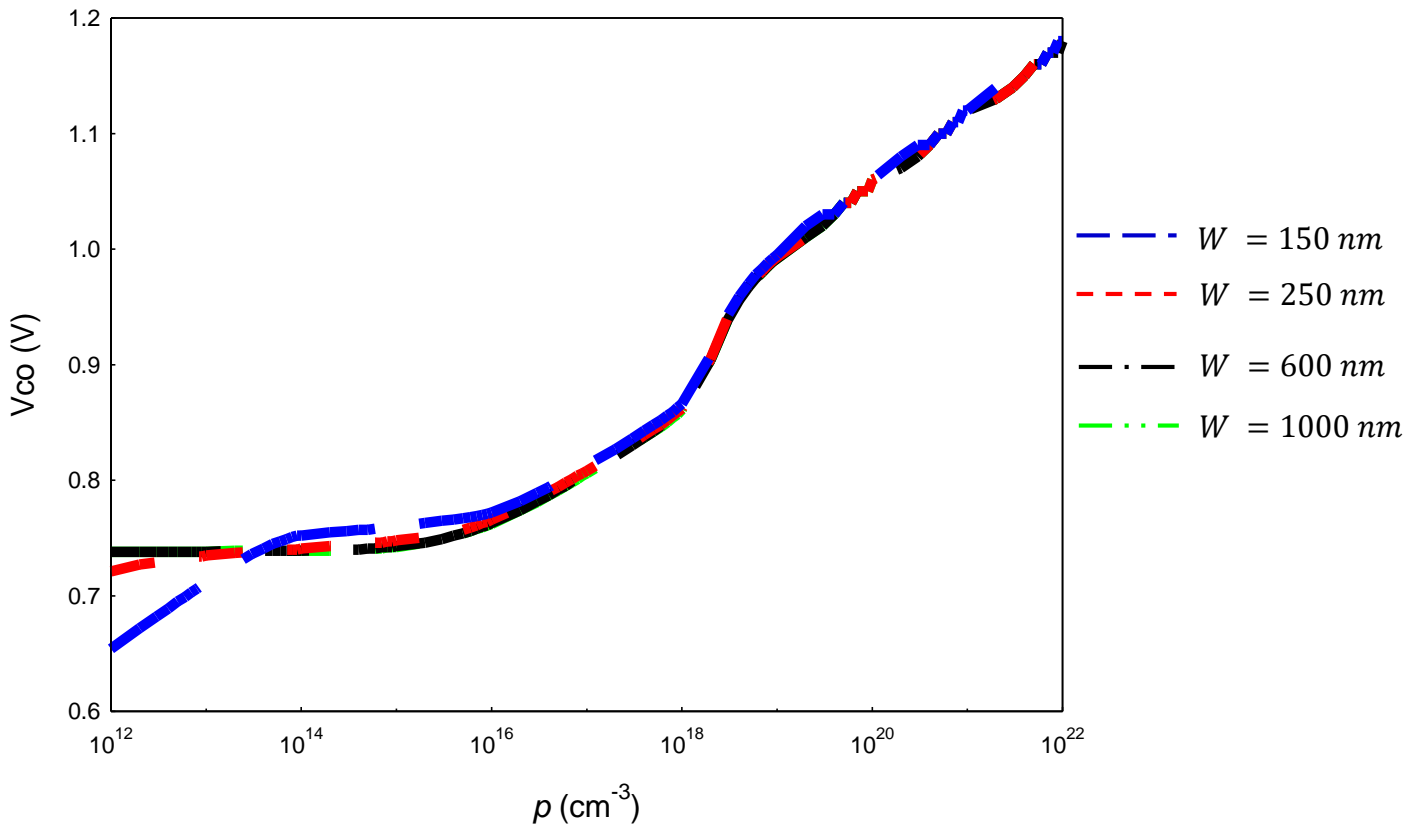


Figure 3.9 : Variations de la tension en circuit ouvert (V_{co}) en fonction de la densité des trous de l'absorbeur (p).

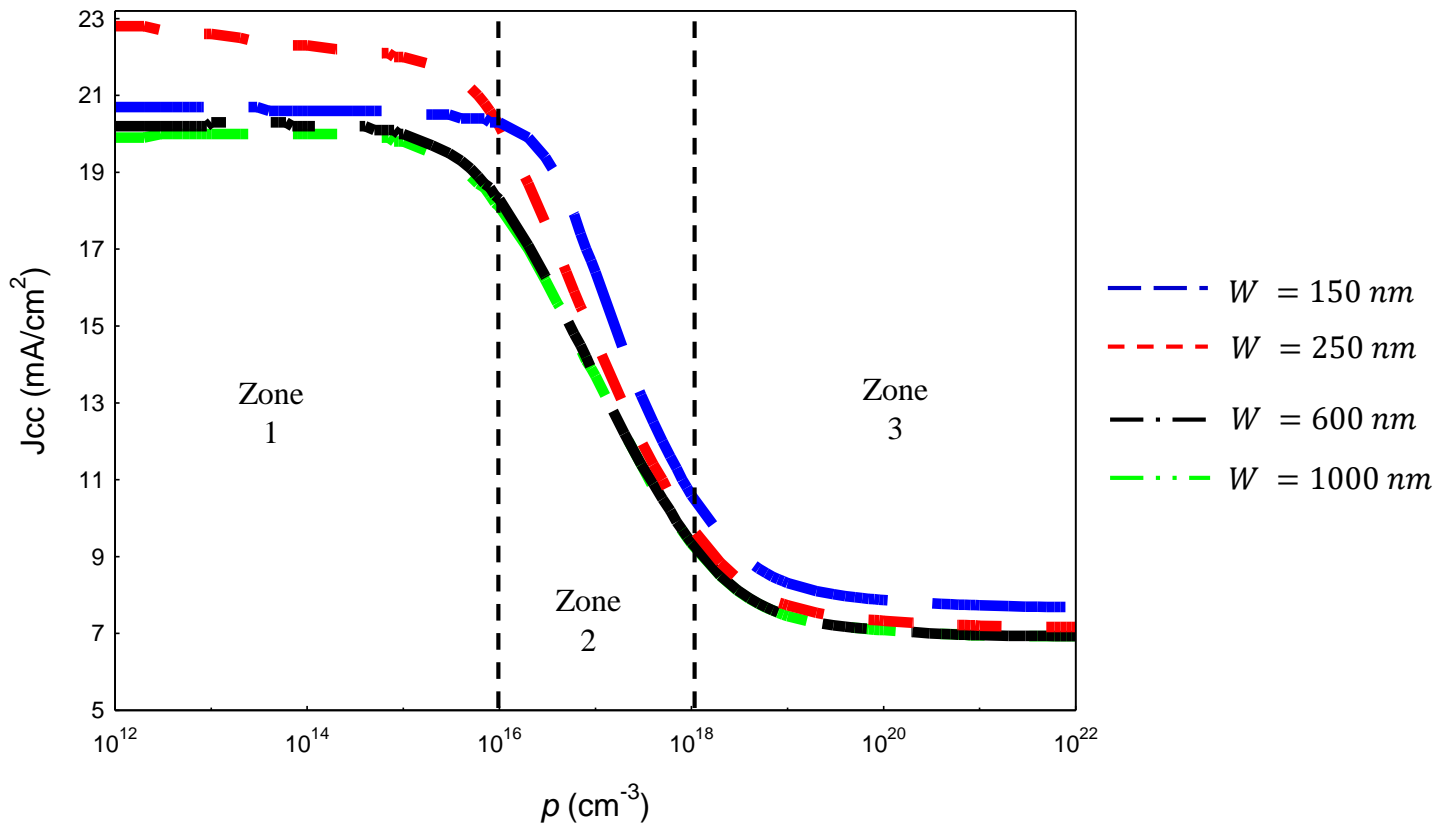


Figure 3.10 : Variations de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de la densité des trous de l'absorbeur (p).

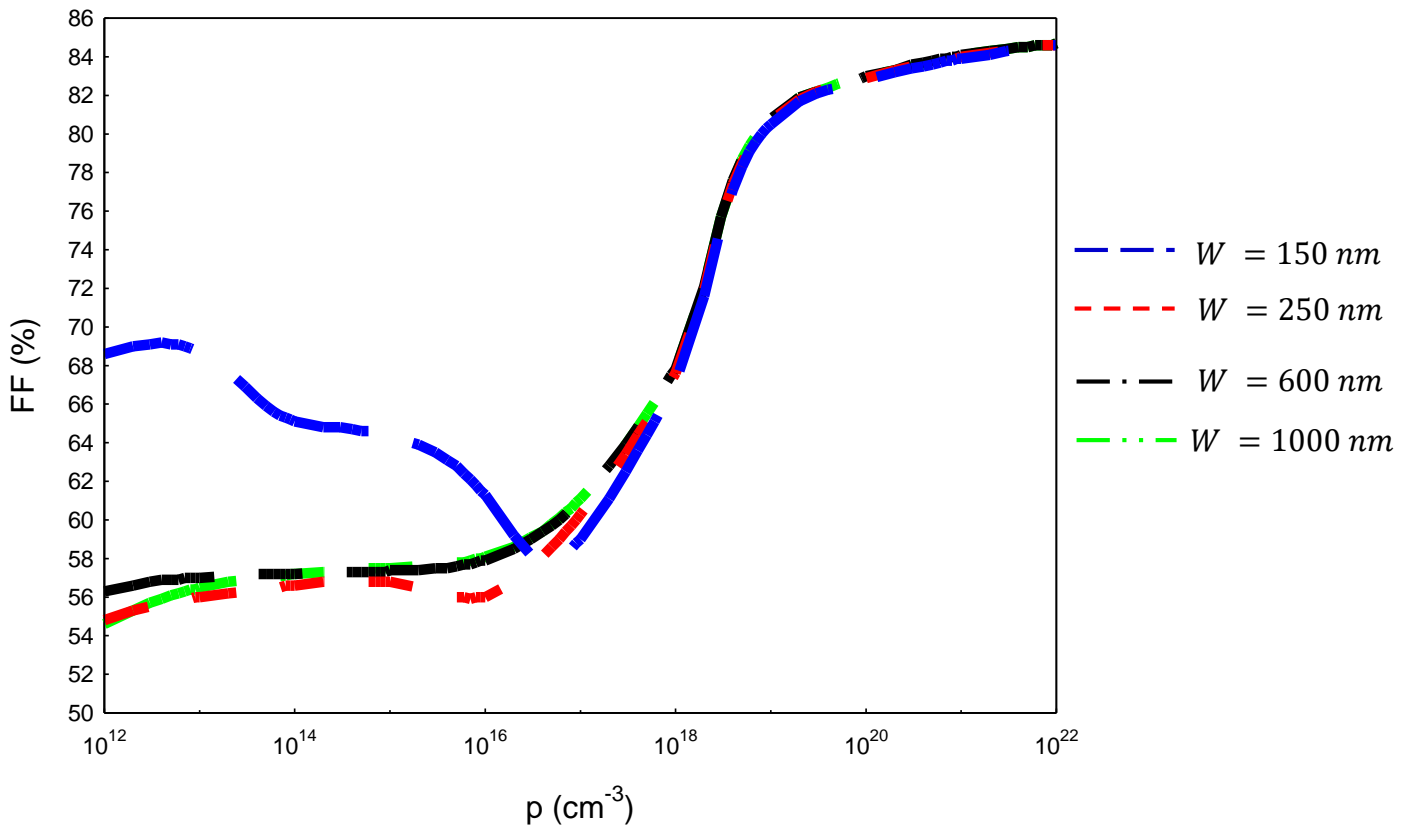


Figure 3.11 : Variations du facteur de forme (FF) en fonction de la densité des trous de l'absorbeur (p).

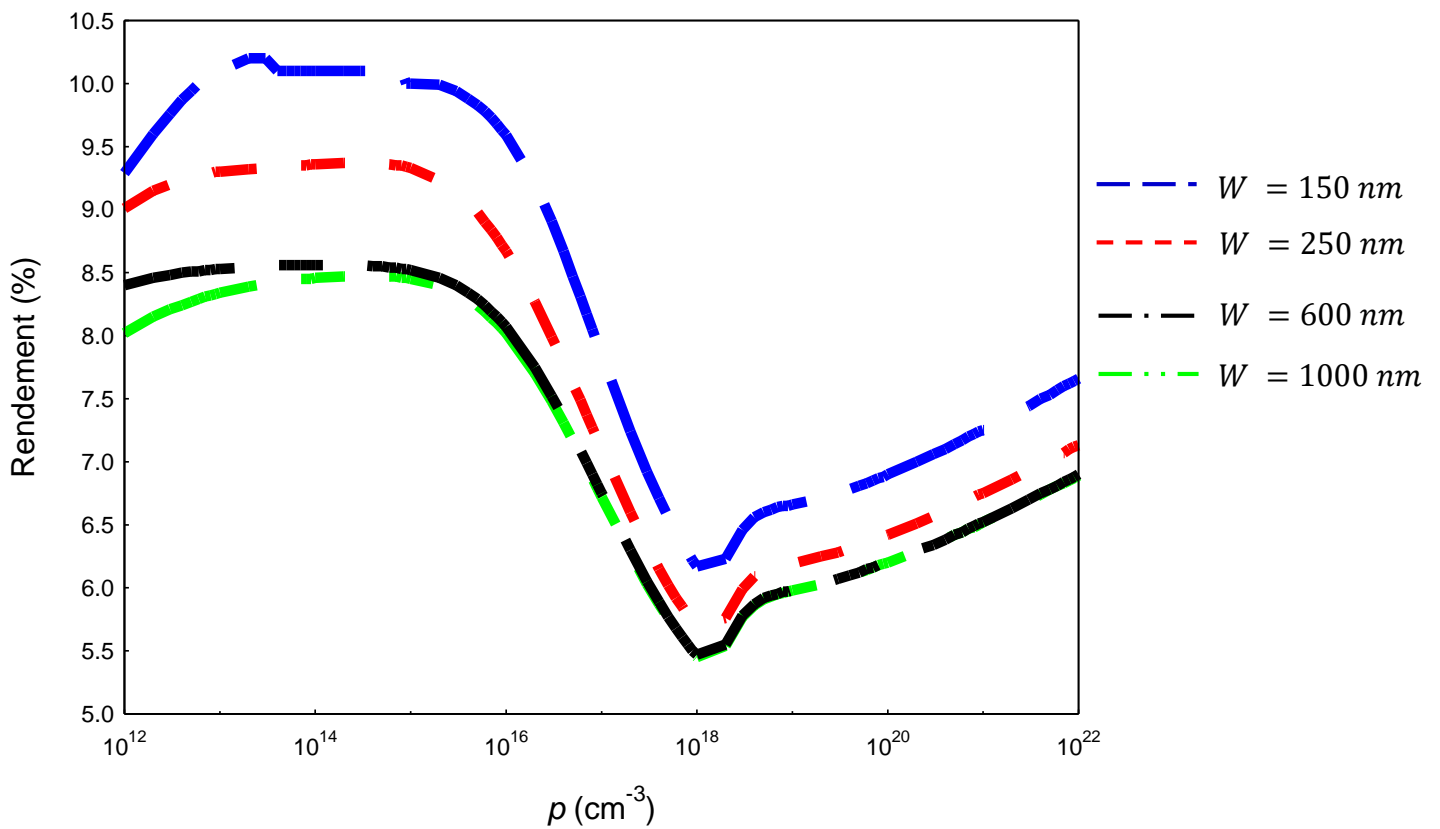


Figure 3.12 : Variations du rendement (η) en fonction de la densité des trous de l'absorbeur (p).

$$J_0 = eA \left(\frac{D_h n_{ni}^2}{L_h N_D} + \frac{D_e n_{pi}^2}{L_e N_A} \right); \quad (3.1)$$

n_i est la concentration intrinsèque des porteurs ; D_e et D_h sont respectivement les coefficients de diffusion des électrons et des trous ; L_e et L_h sont les longueurs de diffusion des électrons et des trous ; N_A et N_D sont respectivement les densités des atomes accepteurs et donneurs ionisés ; A est le facteur de qualité de la diode ; e est la charge élémentaire.

Dans cette approximation, la densité de courant de saturation décroît lorsque le dopage augmente, et par conséquent V_{CO} croît, tel que le montre la *figure 3.9*.

L'évolution de la densité du courant de court-circuit (J_{CC}), en fonction de la densité des trous, présente trois zones, comme illustrées sur la *figure 3.10*, qui influence fortement ce paramètre électrique. La première zone occupe le domaine $10^{12} \text{ cm}^{-3} < p < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, la deuxième zone, la plage $10^{16} \text{ cm}^{-3} < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et la troisième zone, pour des densités supérieures à 10^{18} cm^{-3} .

Malgré un léger affaiblissement dans la première zone, nous observons que, la densité de courant de court-circuit reste supérieure à 18 mA/cm^2 , pour des couches d'absorbeur épaisses ($> 600 \text{ nm}$) et se maintient au-dessus de 20 mA/cm^2 , pour des épaisseurs ultra-minces. Cette augmentation de la densité de courant de court-circuit est due à une meilleure collection des électrons photogénérés, dont l'incidence est l'amélioration du rendement de la cellule. A titre d'exemple, pour une épaisseur de 150 nm , un rendement de conversion maximal de 10,1% est réalisé, pour des échantillons faiblement dopés. Cela est principalement dû au fait que, l'augmentation du dopage, dans le cas des absorbeurs ultra-minces, réduit la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE), qui pourrait être du même ordre de grandeur que l'épaisseur de l'absorbeur. Cette exigence sera bénéfique et cruciale lors de la conception des épaisseurs de la couche absorbante des cellules solaires à couches minces de CZTS, dont la raison tiendrait de la courte longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans les matériaux CZTS [53].

Dans la seconde zone, J_{CC} décroît significativement avec l'augmentation du dopage quelle que soit l'épaisseur. Cela est dû au fait que l'accroissement des dopants amplifie le processus de recombinaison des électrons photogénérés et réduit considérablement la possibilité de leur collection. En outre, les électrons photogénérés subissent des interactions Coulombiennes, à cause de la surpopulation des dopants qui entraîne une prolifération des

pièges de trous et des recombinaisons. Par conséquent, les absorbeurs CZTS, fortement dopés, produisent plus d'effets nuisant aux paramètres de performances de la cellule (voir *figures 3.10 et 3.12*).

La densité de courant de court-circuit, malgré sa constante, reste très faible pour $p > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ quelle que soit l'épaisseur de l'absorbeur. Ceci est dû aux divers mécanismes de recombinaison additionnels créés par des centres de capture des électrons photogénérés dans la couche absorbante, qui sont occasionnés par une distribution inhomogène des dopants dans le volume de l'absorbeur. La relative amélioration du rendement dans cette zone est due aux V_{CO} et au FF qui sont affectés positivement par l'augmentation du dopage.

Le dopage dans le CZTS étant intimement lié à la formation des défauts intrinsèques, une étude de l'impact de la concentration des défauts profonds, sur le fonctionnement de la cellule solaire à couches minces de CZTS, semble indispensable.

3.1.4 Impact des défauts intrinsèques de la couche CZTS

Chen et al. ont étudié les propriétés des défauts dans les matériaux CZTS en utilisant les calculs du *premier principe*. Leur étude montre que, l'énergie de formation des défauts accepteurs est plus basse que celle des défauts donneurs. Cette raison a influencé notre choix d'introduire seulement les états accepteurs singuliers, $(-/0)$, comme les états de défauts profonds dans la couche absorbante CZTS.

Les *figures 3.13, 3.14, 3.15 et 3.16* présentent l'effet de la densité de défauts profonds sur les paramètres de performance de la cellule solaire à couches minces de CZTS. Nous voyons que la performance de la cellule ne change presque pas lorsque la densité des défauts est inférieure à 10^{14} cm^{-3} . Une fois que cette valeur est excédée, les paramètres d'intérêt sont fortement affectés, malgré un léger accroissement du facteur de forme (FF), lorsque la densité de défauts atteint une valeur d'environ 10^{17} cm^{-3} (voir *figure 3.15*). Ainsi, l'utilisation d'un matériau de mauvaise qualité entraîne la multiplication des pièges de porteurs de charge et conduit à la production des cellules solaires CZTS de faible rendement.

De plus, *Wang et al.* ont trouvé que l'énergie d'activation de l'absorbeur CZTS est inférieure à sa bande interdite ($1,45 \text{ eV}$) [102] et de ce fait, proche des niveaux de défauts profonds. Par conséquent, l'augmentation de la densité de défauts contribue également au mécanisme de recombinaison dans l'absorbeur CZTS, communément attribué aux recombinaisons à l'interface CdS/CZTS. Associés à d'autres mécanismes de recombinaison mentionnés plus

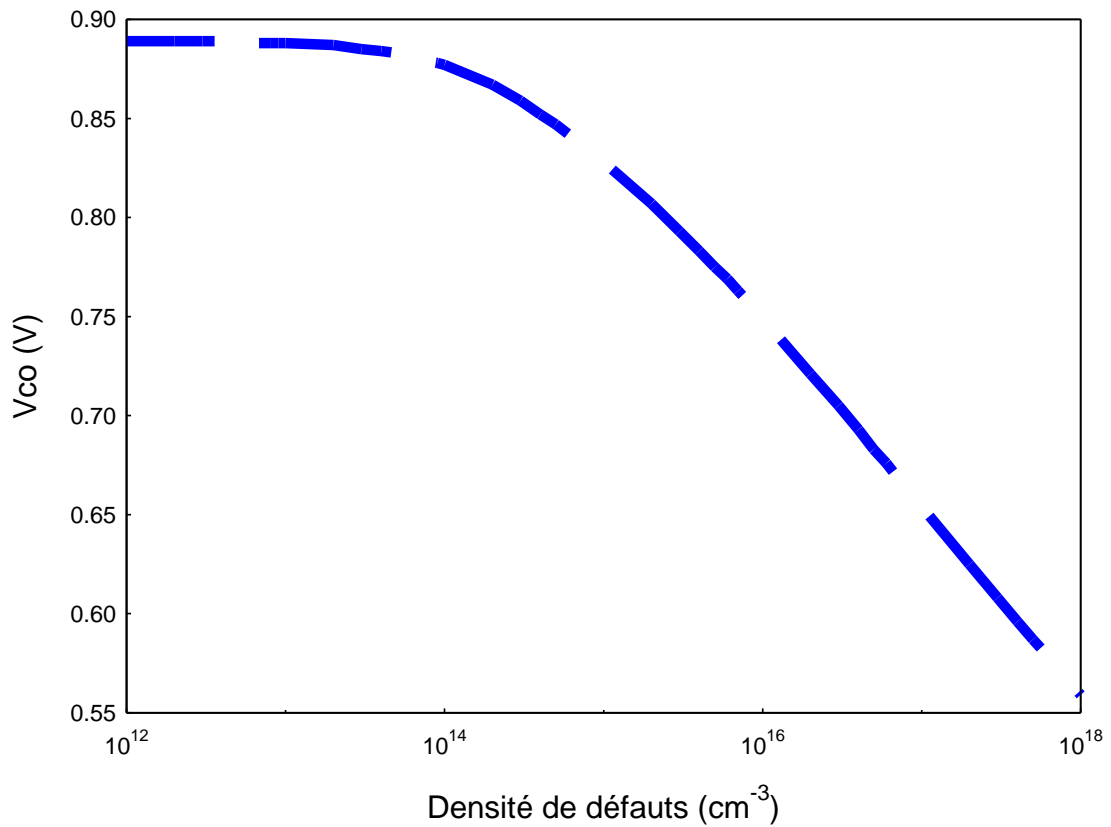


Figure 3.13 : Variations de la tension en circuit ouvert (V_{co}) en fonction de la densité des défauts.

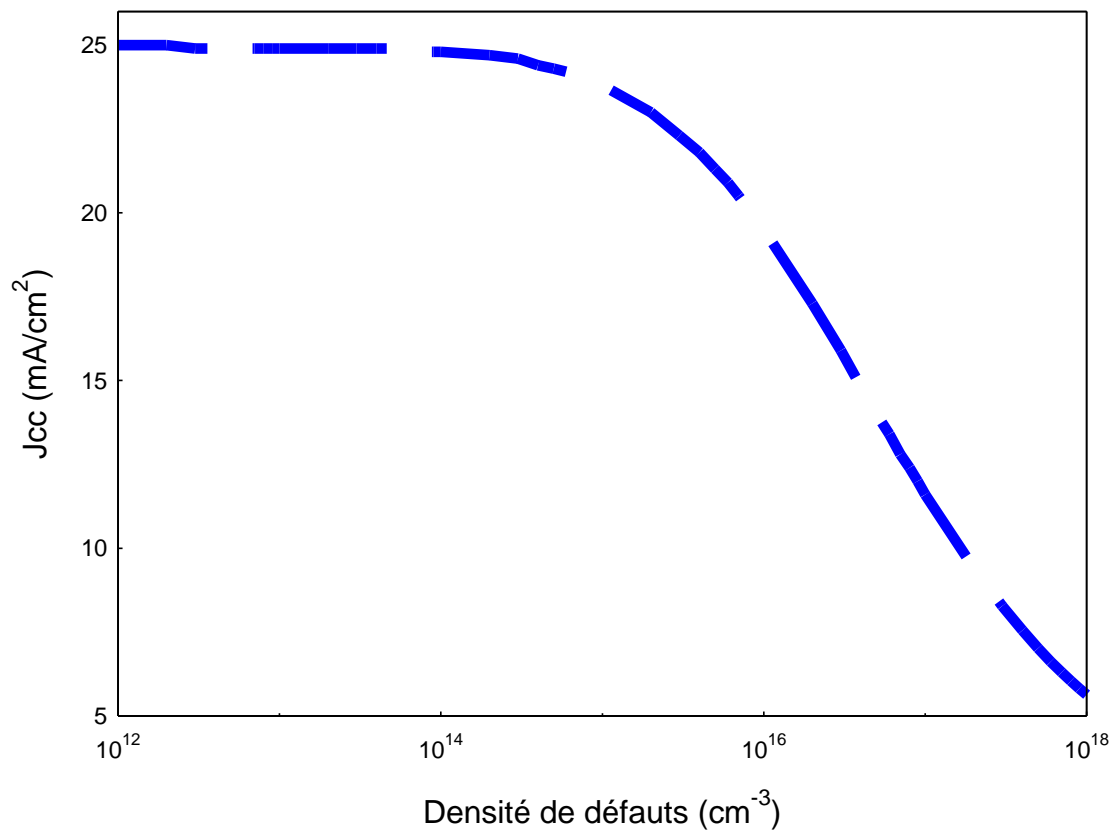


Figure 3.14 : Variations de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de la densité des défauts.

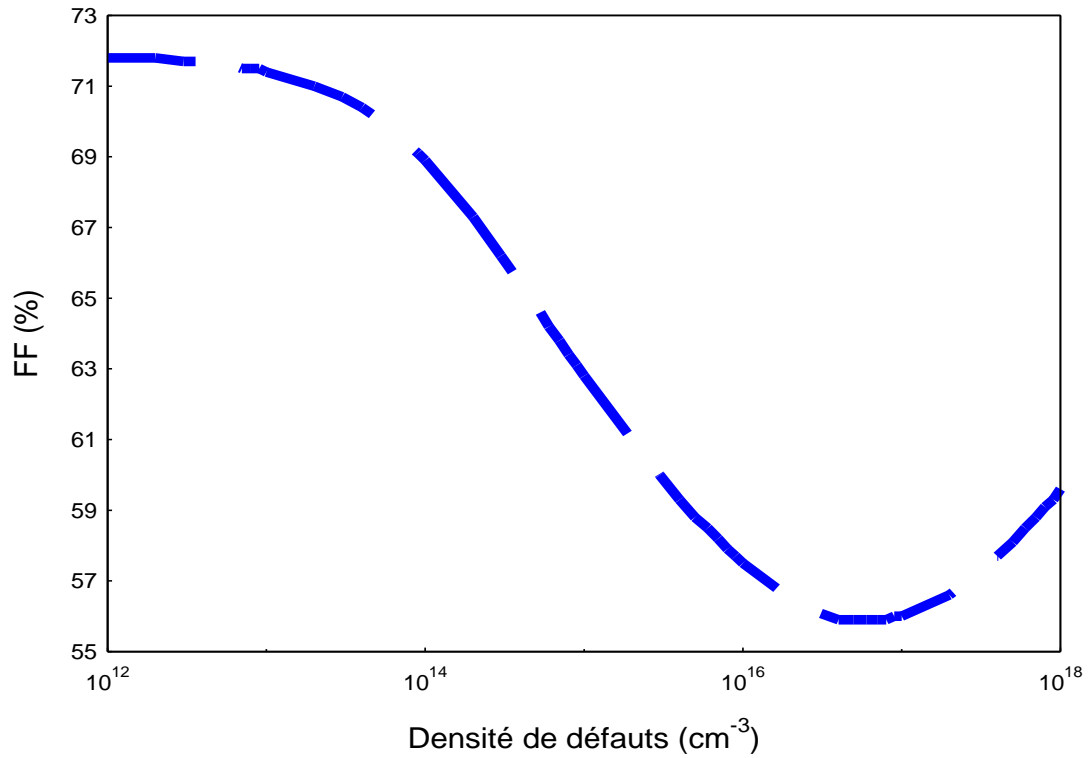


Figure 3.15 : Variations du facteur de forme (*FF*) en fonction de la densité des défauts

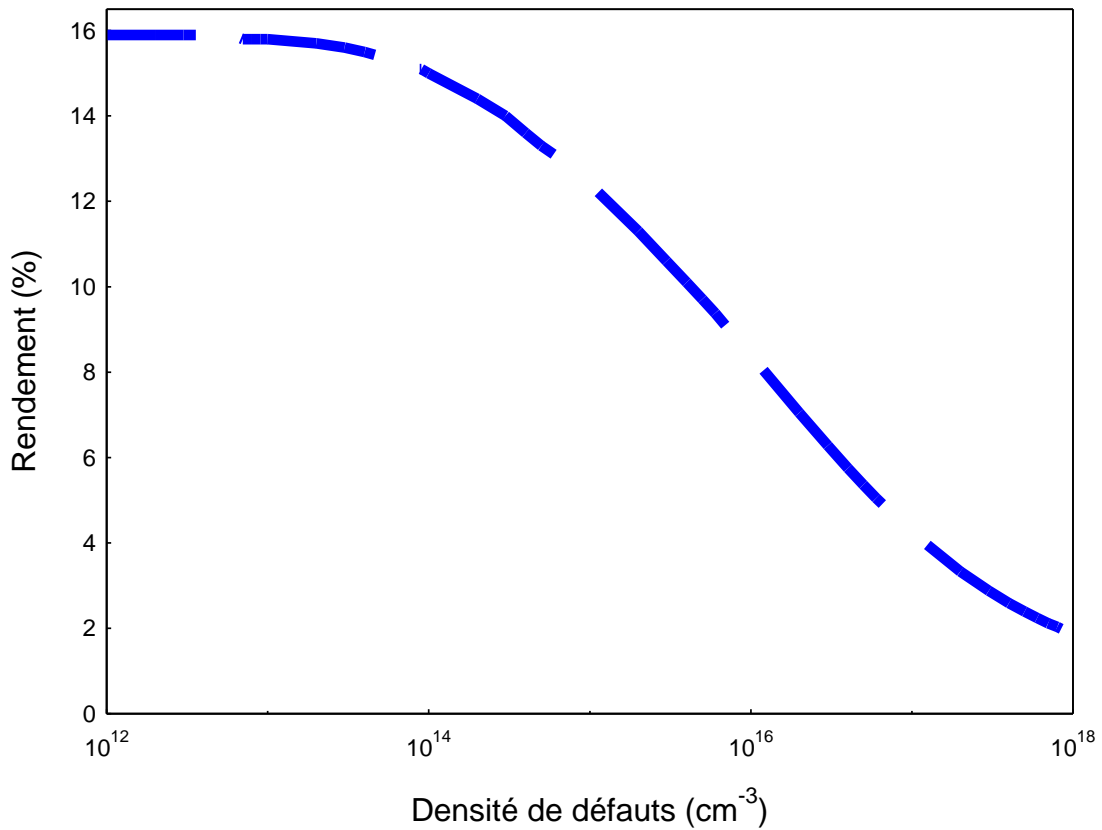


Figure 3.16 : Variations du rendement (*η*) en fonction de la densité des défauts.

haut, ils pourraient expliquer la forte perte subie par les paramètres électriques, pour des densités de défauts supérieures à 10^{14} cm^{-3} .

Les courbes de V_{CO} et FF (figures 3.13 et 3.15) montrent qu'une source de perte de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme, dans les cellules solaires à couches minces de CZTS, pourrait aussi être la forte concentration des défauts qui, au-delà d'une densité de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, abaisserait le V_{CO} en dessous de 700 mV et le FF en deçà de 60% pour une densité au-dessus de 10^{15} cm^{-3} . On peut également observer sur la figure 3.16 que le développement des matériaux absorbeurs CZTS avec un grand degré de pureté (densité de défauts $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) est très bénéfique pour les cellules solaires à couches minces de CZTS et nous prédisons, pour ce type de cellule solaire, des efficacités de conversion au-dessus de 15%.

En somme, ce travail d'investigation et d'analyse effectué sur la couche absorbante CZTS, nous a permis de ressortir quelques aspects nécessaires à la conception et à la réalisation des photopiles, à couches minces, à base de CZTS de meilleurs rendements. Il y ressort que :

i) L'épaisseur de la couche absorbante doit être au maximum égale à 600 nm ; car au-delà de cette valeur, les recombinaisons volumiques pourront produire des pertes en densité de courant de court-circuit d'environ $2,1 \text{ mA/cm}^2$ ou plus. La cause étant la courte longueur de diffusion des électrons dans les composés CZTS. En outre, l'effet du phénomène de « double diode » est réduit aux épaisseurs ultra-minces et, il en résulte une minimisation des recombinaisons à la jonction $p-n$, responsable d'importantes pertes du facteur de forme. Les simulations révèlent une forte barrière de potentiel existant à l'interface CZTS/Molybdène, et qui engendre un courant de recombinaison au contact-arrière estimé à environ $3,6 \text{ mA/cm}^2$.

ii) L'augmentation du dopage affecte positivement la tension en circuit ouvert et le facteur de forme. Un dopage de moins de 10^{16} cm^{-3} est bénéfique pour les cellules solaires à base de CZTS et spécialement pour des absorbeurs ultra-minces. Au-delà de cette zone, l'accroissement de la population des trous crée des centres supplémentaires de recombinaison des porteurs photogénérés.

iii) Le développement des matériaux CZTS, à haut degré de pureté, pourrait permettre la réalisation des photopiles ayant des efficacités de conversion au-dessus de 15%, d'une part et aussi permettrait d'améliorer la tension en circuit ouvert et le facteur de forme d'environ 100 mV et 10%, respectivement, d'autre part.

3.2 Durée de vie des porteurs minoritaires dans le CZTS

La durée de vie (DV) des porteurs minoritaires est l'un des paramètres qui affectent la performance de la cellule solaire. Dans l'absorbeur CZTS, elle est très courte, telle qu'indiquée au *chapitre premier* par les travaux de Wang et al.. Conscient de cette situation, nous avons focalisé notre attention sur le domaine de DV variant entre 0,01 ns et 1 ns (les échelles de DV inférieures ayant présenté peu d'intérêt).

La DV a été calculée en utilisant *la théorie de Shockley-Read-Hall*, à partir d'une distribution Gaussienne des défauts recombinants, centrée au milieu de la bande interdite de l'absorbeur et correspondant à l'expression (2.43).

Dans l'objectif de maintenir constante la DV des trous, nous avons utilisé la section efficace des électrons comme variable afin d'étudier l'influence de la DV de l'électron sur les paramètres électriques de la cellule solaire, en fonction de l'épaisseur (w) de l'absorbeur.

3.2.1 Impact de la DV des électrons sur les paramètres électriques

Dans nos travaux antérieurs [140], nous avons prédit que, la gamme des épaisseurs de la couche absorbante CZTS devait être au plus égale à 600 nm, pour espérer obtenir des cellules solaires, à couches minces, à haut rendement. Toutefois, cette appréciation nous semble un peu précipitée, puisqu'il existe une corrélation entre la performance de la cellule solaire, l'épaisseur de l'absorbeur et la DV des porteurs minoritaires. Cette dernière étant liée à la longueur de diffusion [138, 139], qui dépend aussi de l'épaisseur de l'absorbeur.

Ainsi, cela suppose que, la longueur de diffusion des électrons dans l'absorbeur CZTS est très petite à cause de leur courte DV. De ce fait, les porteurs générés hors de la ZCE sont susceptibles de se recombiner avant d'atteindre la zone de déplétion pour y être diffusés, afin d'être collectés. Autrement dit, si l'épaisseur de la couche absorbante est grande, la DV des porteurs doit être assez longue pour permettre aux électrons d'atteindre la ZCE.

Les *figures 3.17, 3.18, 3.19 et 3.20*, suivantes, illustrent l'impact de la DV des électrons sur les paramètres électriques de la cellule solaire à couches minces de CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm. Les autres paramètres étant ceux par défaut consignés dans le *tableau 2.1*.

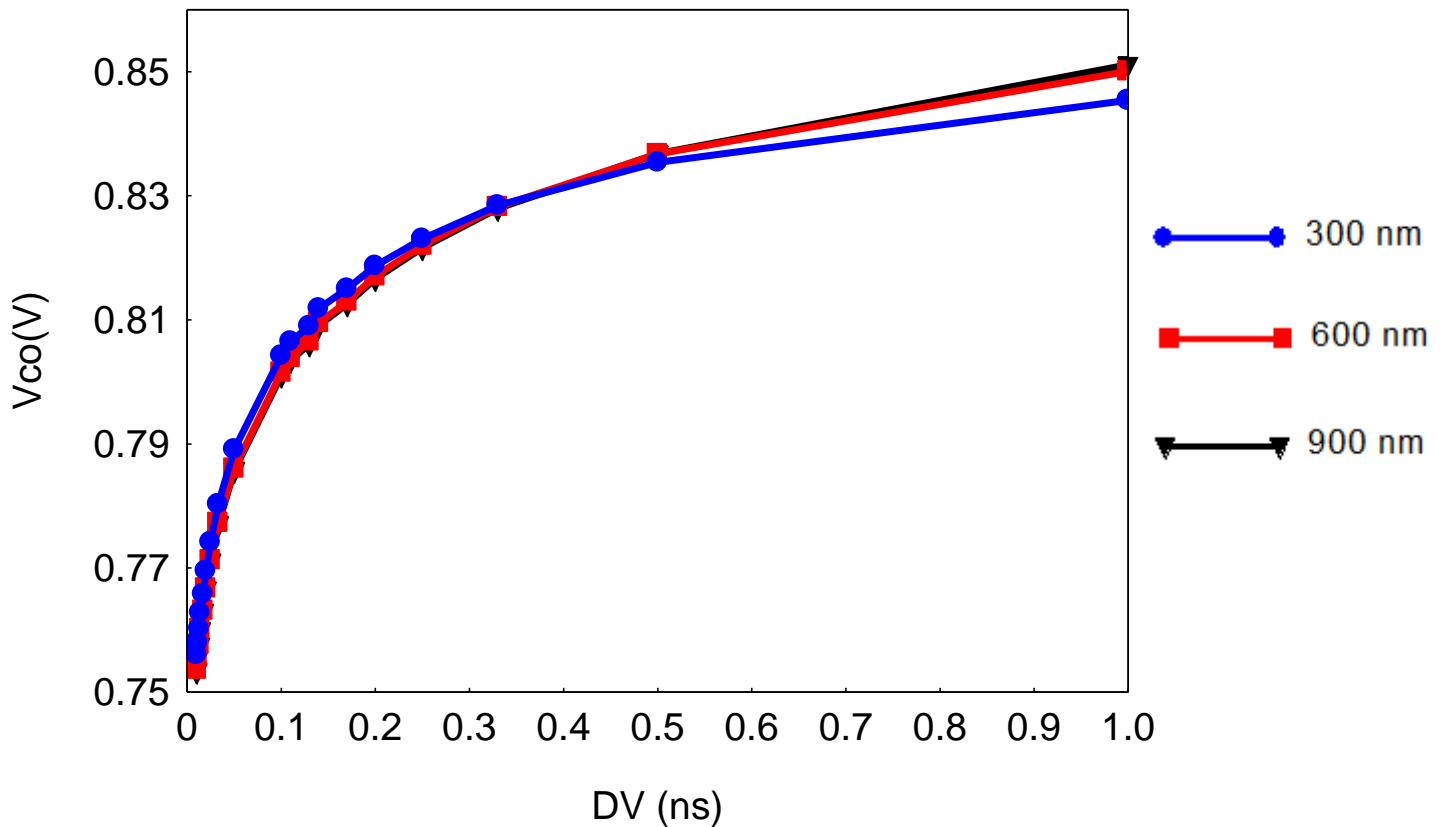


Figure 3.17 : Variations de la tension en circuit ouvert (V_{co}) en fonction de la DV des porteurs minoritaires dans le CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm.

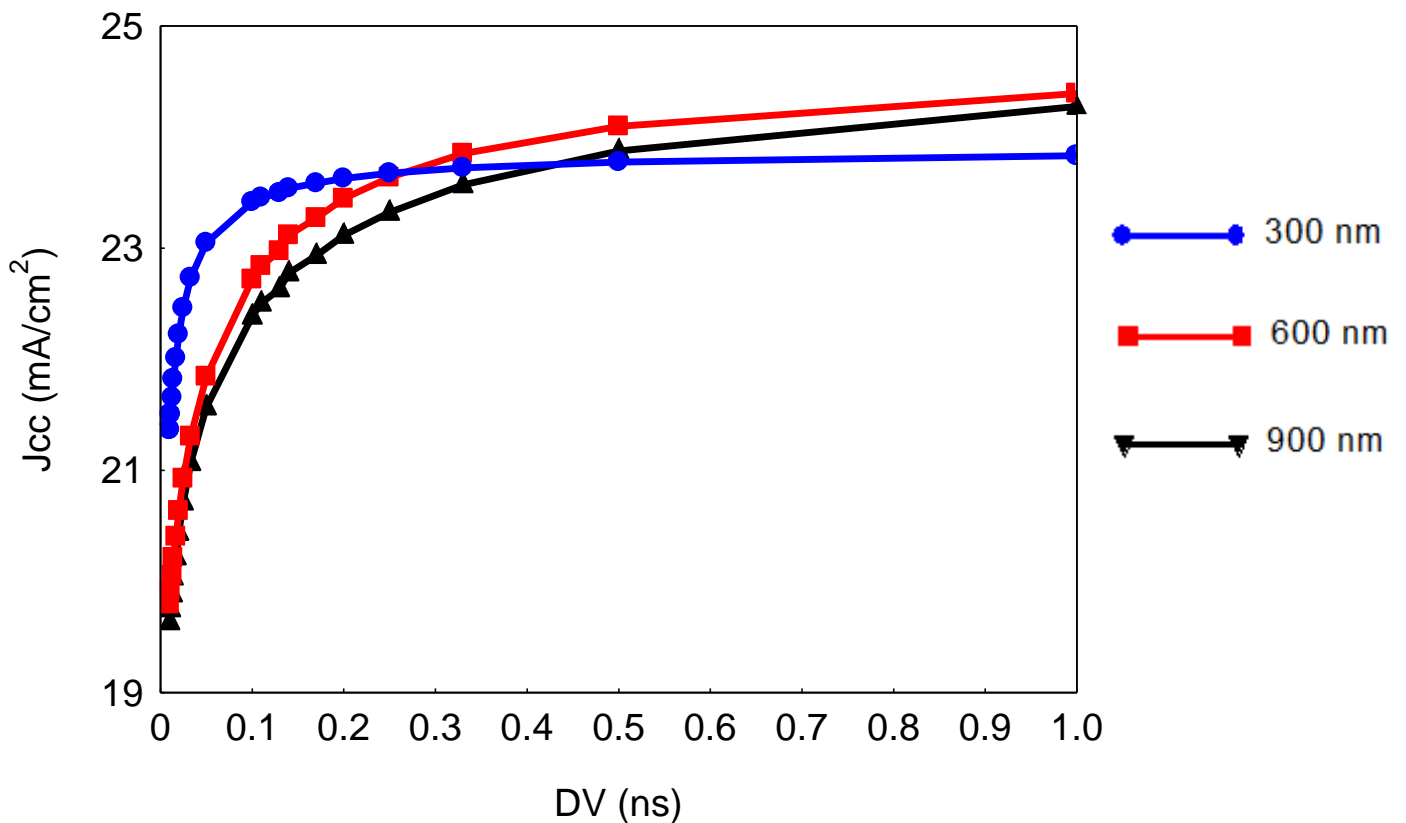


Figure 3.18 : Variations de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de la DV des porteurs minoritaires dans le CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm.

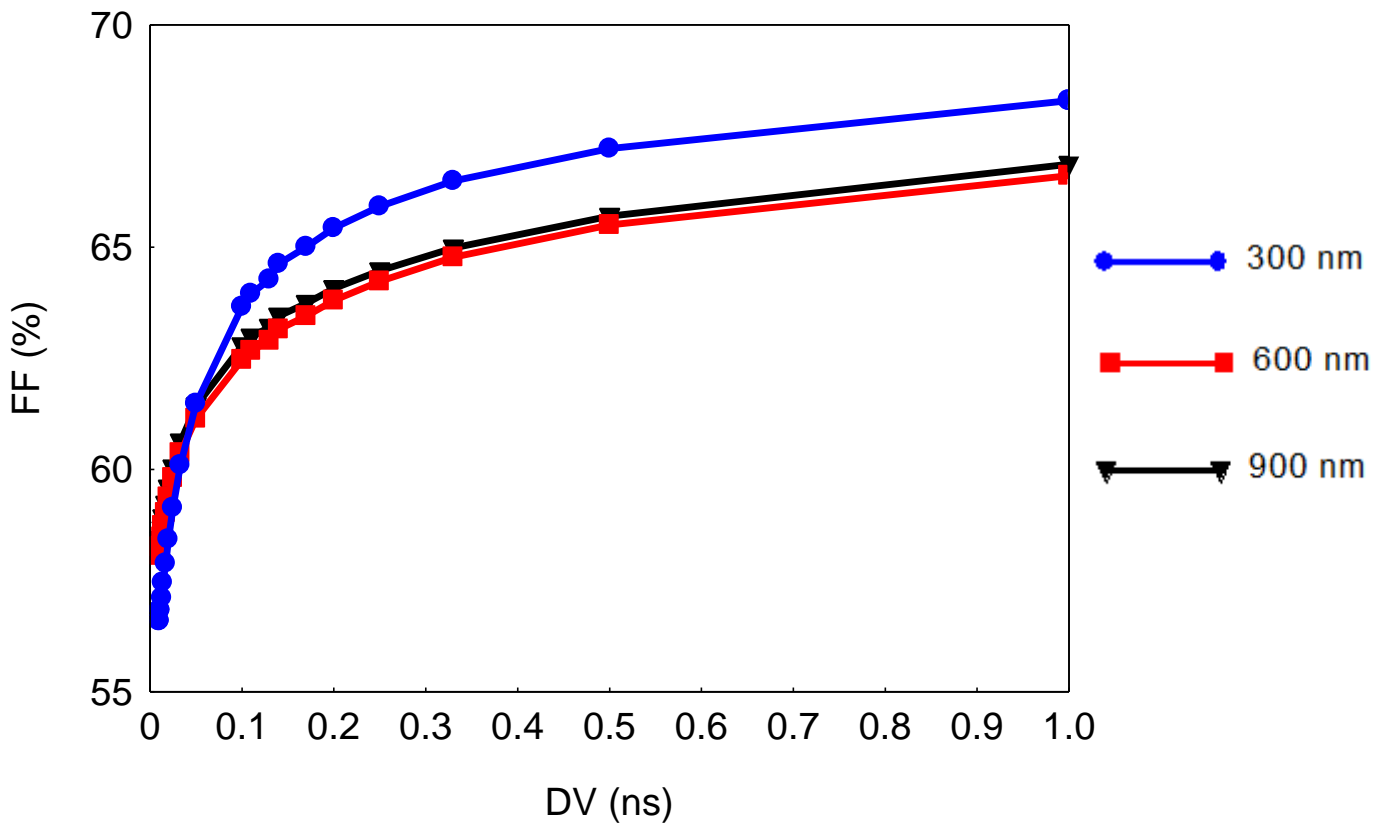


Figure 3.19 : Variations du facteur de forme (FF) en fonction de la DV des porteurs minoritaires dans le CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm.

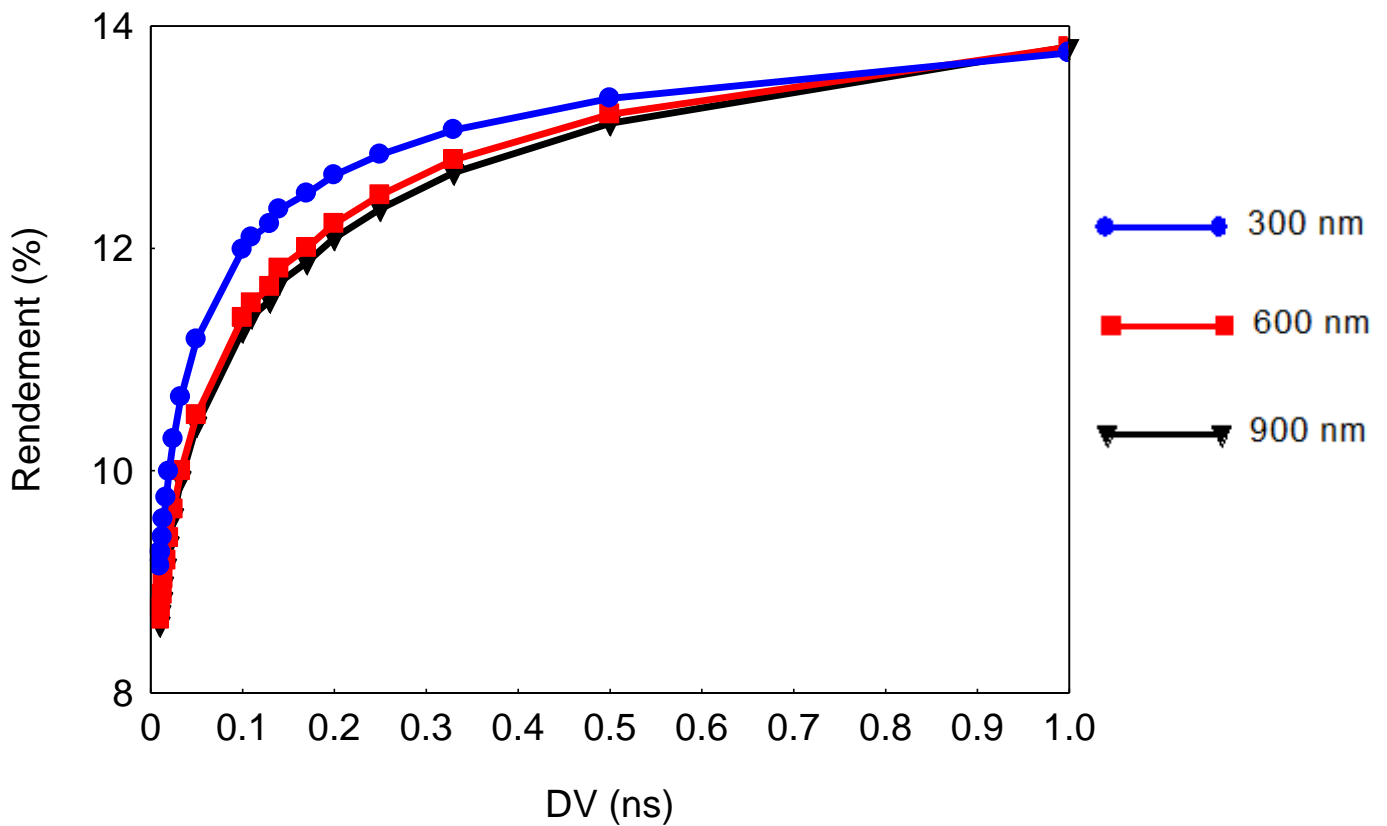


Figure 3.20 : Variations du rendement (η) en fonction de la DV des porteurs minoritaires dans le CZTS, pour des épaisseurs 300, 600 et 900 nm.

Pour des absorbeurs ultra-minces ($w < 600 \text{ nm}$), il s'observe, pour des DV inférieures à $0,2 \text{ ns}$, une meilleure collection des porteurs causée par la réduction du taux de recombinaison dans la ZCE, entraînant de grandes valeurs de la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) (voir *figure 3.18*). Sur la même figure, on observe un état de saturation de J_{CC} , une fois que la DV excède $0,2 \text{ ns}$, pour l'épaisseur $w = 300 \text{ nm}$ de l'absorbeur. Cet état traduit le fait qu'au-delà de cette valeur, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires devient plus grande que l'épaisseur de l'absorbeur, et par conséquent, toutes les paires de porteurs photogénérées sont collectées. En plus nous remarquons que, lorsque la DV est très courte, les cellules solaires, avec des épaisseurs d'absorbeur ultra-minces, montrent de meilleurs rendements (voir *figure 3.20*).

Ces mêmes phénomènes ont été observés pendant l'étude des performances des cellules solaires à couches minces de CZTS, en fonction des épaisseurs de l'absorbeur (voir *sous-sections 1.1 et 1.2*), avec une durée de vie de $7,7 \times 10^{-3} \text{ ns}$.

Il est important de noter que, lorsque la DV atteint la valeur seuil de $0,88 \pm 0,02 \text{ ns}$, il se produit une inversion de la performance des cellules solaires. Celle avec un absorbeur de 900 nm , présente alors la meilleure performance, favorisée certainement par une collecte des électrons photogénérés par des photons de petites énergies, ayant pénétré en profondeur dans l'absorbeur, loin de la ZCE, entraînant une augmentation de la tension en circuit ouvert et de la densité de courant de court-circuit (voir *figures 3.17 et 3.18*).

Ces observations et l'analyse qui en découle exigent de se questionner sur la corrélation entre l'efficacité quantique de la cellule solaire CZTS et la DV des porteurs minoritaires.

3.2.2 Rendement quantique et durée de vie

Le rendement quantique et la DV sont liés par l'équation (2.2) [138], ci-dessous :

$$QE = h' \times \exp(-\alpha_{CdS} d_{CdS}) \times \exp(-\alpha_{ZnO} d_{ZnO}) \left[1 - \frac{\exp\left(-\alpha_{CZTS} \sqrt{\frac{2V_{bi} \epsilon_r \epsilon_0}{qN_A}}\right)}{1 + \alpha_{CZTS} \times \sqrt{D\tau}} \right]; \quad (3.2)$$

où, h' est un pré-facteur qui tient compte des recombinaisons d'interface ; α_i est le coefficient d'absorption de la couche de référence i ; d_i est l'épaisseur des couches

indiquées ; V_{bi} est le potentiel de diffusion à la jonction $p-n$; N_A est la densité d'accepteur ; $\varepsilon_0\varepsilon_r$ est la permittivité du CZTS ; D est la constance de diffusion ; τ est la DV des électrons. Tous ces paramètres sont intégrés dans SCAPS et nous ont permis d'évaluer l'impact de la DV des électrons sur le rendement quantique de la cellule solaire CZTS.

Les figures 3.21, 3.22 et 3.23, suivantes, montrent les courbes d'efficacité quantique en fonction de la DV des électrons, pour trois épaisseurs de l'absorbeur. Comme on peut le constater, pour des DV de 0,01 (figure 3.21) et 0,1 ns (figure 3.22), il se produit une plus grande génération et collection des porteurs photogénérés sur l'ensemble du domaine spectral, spécialement pour la couche ultra-mince de 300 nm. Par conséquent, une amélioration probante du V_{co} et du FF (voir les figures 3.17 et 3.19). Ces phénomènes peuvent être décrits à partir du comportement du modèle idéal de la cellule solaire, dont le facteur de forme peut s'écrire en fonction de la tension en circuit ouvert, sous la forme :

$$FF = \frac{v_{co} - \ln(v_{co} + 0,72)}{1 + v_{co}}. \quad (3.3)$$

$v_{co} = V_{co} / (kT / e)$ est la tension normalisée.

Ainsi, une amélioration du V_{co} conduit à une augmentation du FF , qui tend nécessairement vers la valeur limite, donnée par l'équation (3.4),

$$FF = \frac{v_{co}}{1 + v_{co}}. \quad (3.4)$$

La mauvaise réponse spectrale, pour les épaisseurs d'absorbeur épaisses (600 nm et 900 nm), dans le cas des DV de 0,01 ns et 0,1 ns, est favorisée par la forte recombinaison des électrons photogénérés en profondeur dans l'absorbeur, avant qu'ils n'atteignent la ZCE (voir figures 3.21 et 3.22), ce qui conduit naturellement à un rendement de conversion moindre. Toutefois, sur la figure 3.23, correspondant à une DV de 1 ns, on observe une meilleure absorption du spectre solaire et une bonne collection des porteurs photogénérés, pour des absorbeurs épais. Cette amélioration ira, certainement, en grandissant, justifiant du même coup l'inversion de performance observée, plus haut, sur la figure 3.20.

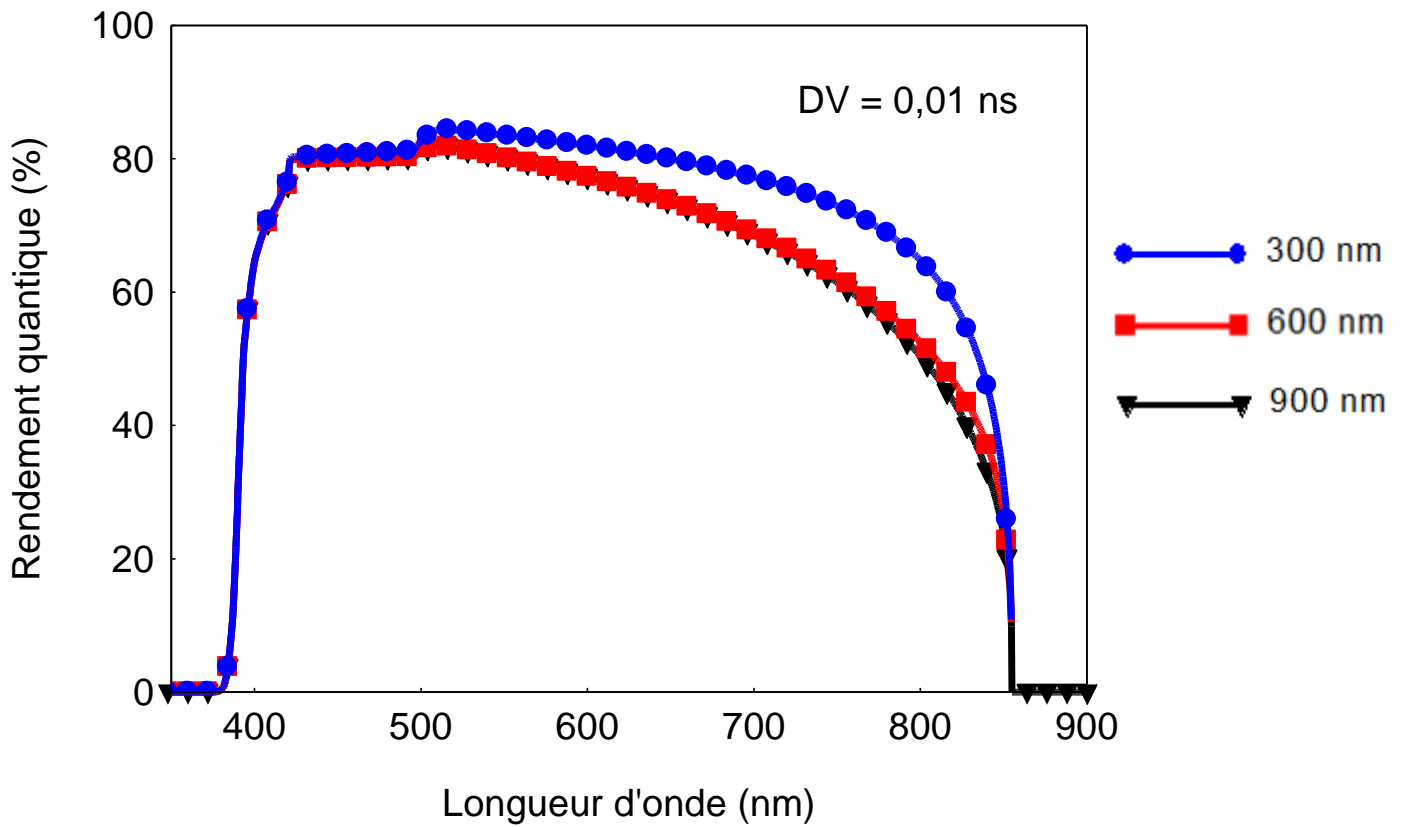


Figure 3.21 : Courbes du rendement quantique, pour $DV = 0,01$ en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur.

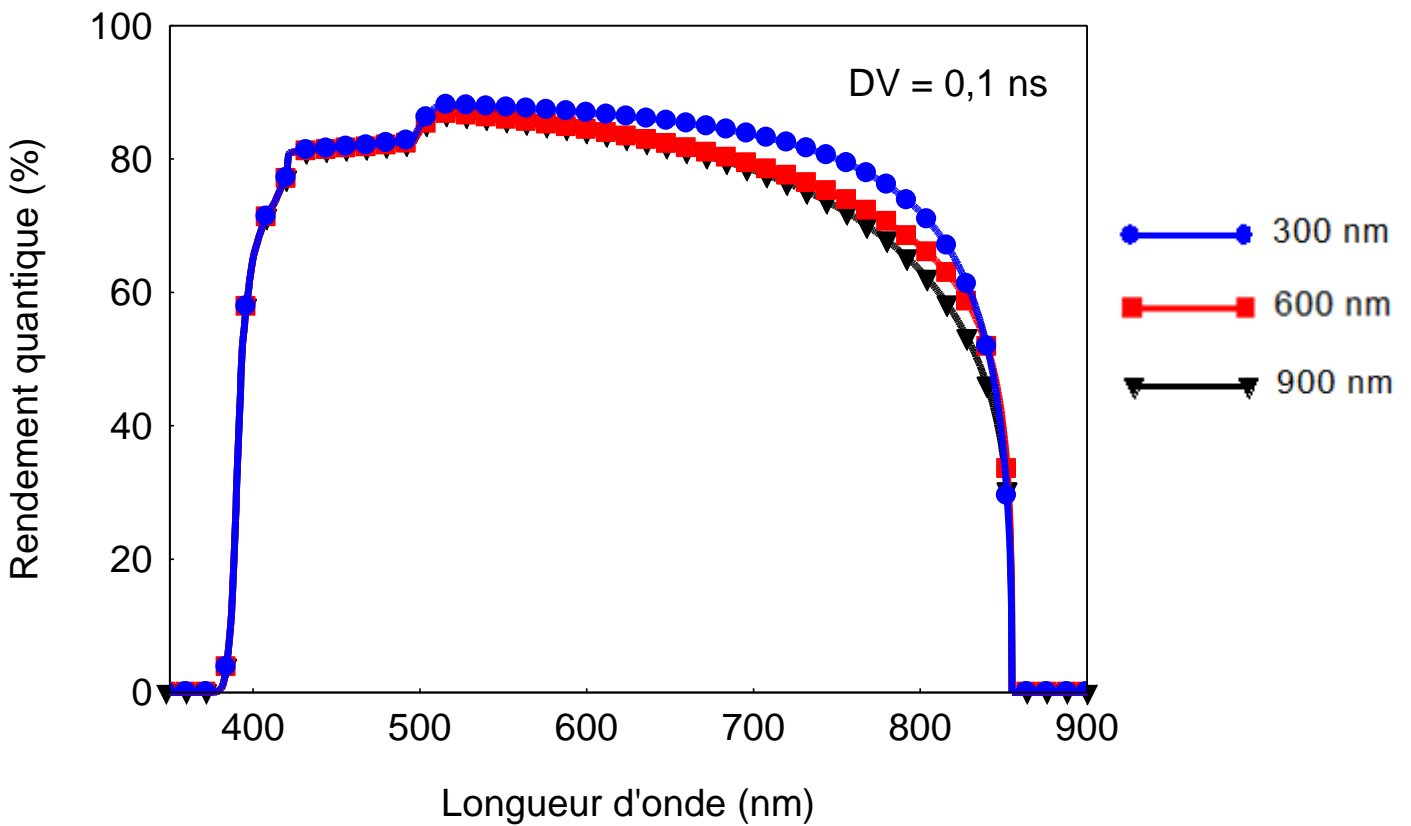


Figure 3.22 : Courbes du rendement quantique, pour $DV = 0,1$ ns en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur.

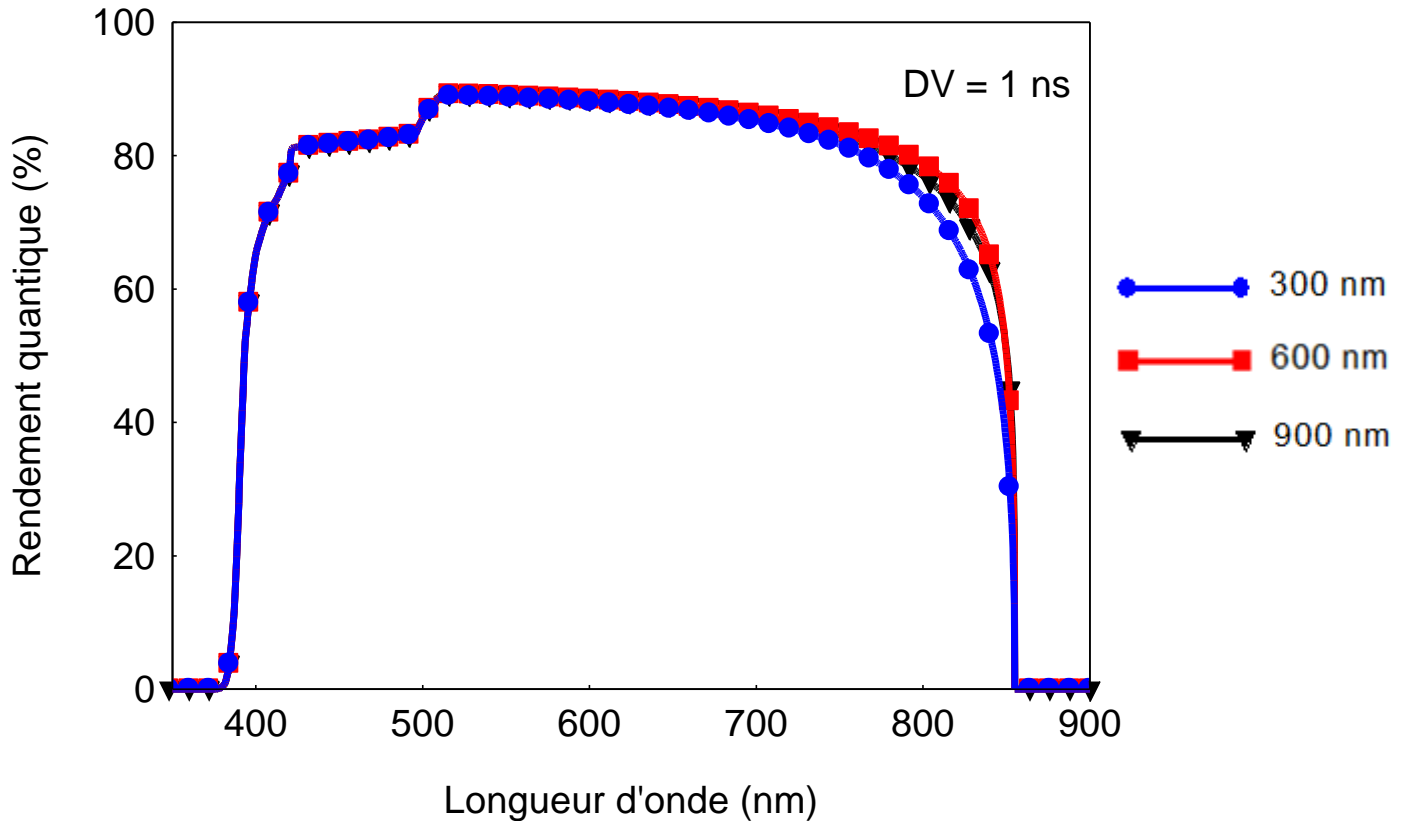


Figure 3.23 : Courbes du rendement quantique, pour $DV = 1$ ns en fonction de l'épaisseur de l'absorbant.

Au regard de ce qui précède, la durée de vie des porteurs minoritaires est un paramètre crucial des cellules solaires à couches minces de CZTS. Il ressort de ce travail qu'il existe une forte corrélation entre la durée de vie des électrons et l'épaisseur de la couche absorbante CZTS. De ce fait et à cause de la très courte durée de vie des électrons, la couche absorbante dans les cellules solaires CZTS doit être relativement ultra-mince par rapport à celle des cellules solaires CIGS. Ce résultat vient confirmer et conforter la prédiction faite à la section précédente, à ce sujet.

3.3 Les couches tampons alternatives

Le CdS, déposé par bain chimique, est l'émetteur le plus utilisé comme couche tampon dans les cellules solaires à couches minces de CZTS. Malgré le fait que les meilleurs rendements de conversion, des cellules solaires à couches minces de CZTS, aient été obtenus avec des couches tampons CdS [7, 53], il n'en demeure pas moins que le mauvais alignement de bandes à l'interface CdS/CZTS est connu pour être la source principale de la limitation de la tension en circuit ouvert. Différentes valeurs de la discontinuité de bandes entre le CZTS et la couche tampon CdS ont été rapportées. Certaines études rapportent une discontinuité de bandes de conduction (DBC) positive, « barrière » de potentiel, à l'interface CdS/CZTS [53,

141]. D'autres, par contre, clament une DBC négative, « falaise » énergétique [142,143]. Cette disparité pouvant se justifier soit par les diverses méthodes de mesures utilisées et/ou les différentes techniques de dépôt et les conditions variées d'élaboration de ces matériaux employés. A partir des calculs du *premier principe*, *Chen et al.* ont, également, rapporté l'existence d'une DBC négative à l'interface CdS/CZTS et l'ont reconnue comme une contribution significative aux recombinaisons d'interface et à la limitation de V_{co} [144]. Cette « falaise » énergétique agirait comme une barrière à l'injection des électrons du CdS au CZTS sous une polarisation directe, tout en favorisant une accumulation des électrons injectés. Par conséquent, cela accroîtrait le courant de recombinaison à l'interface de l'hétérojonction entre les trous du CZTS et les électrons accumulés [122].

Pour résoudre cela, il faut trouver des couches tampons à large bande interdite, formant à l'interface tampon/CZTS, un alignement de bandes favorable. Plusieurs autres matériaux ont été explorés comme étant des solutions de substitution du CdS. *Platzer-Björkman et al.* ont proposé le composé $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ (ZTO) comme une couche tampon alternative [120]. Le ZTO est déposé par la technique de *dépôt de couche atomique*, (atomic layer deposition, ALD). Ils obtiennent une tension en circuit ouvert et un rendement de conversion comparable à ceux de la couche tampon de référence CdS.

Dans la référence [122], la méthode par *réaction et adsorption des couches ioniques successives*, (successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR), est employée pour déposer la couche tampon, $Zn_{1-x}Cd_xS$, sur l'absorbeur CZTS. En variant la concentration des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} , dans le précurseur de cations, ils ont fabriqué une cellule solaire à couches minces de CZTS qui exhibe un rendement de conversion de 9,2% et une tension en circuit ouvert record de 762 mV, pour un taux en Zn et en Cd de 0,35 et 0,65, respectivement. La DBC favorable et positive, à l'interface $Zn_{0,35}Cd_{0,65}S/CZTS$, a été présentée comme la raison principale de ce succès. Cependant, la largeur de la ZCE est réduite, à cause de la grande concentration du dopage de la couche $Zn_{0,35}Cd_{0,65}S$, qui entraîne une perte en rendement quantique dans la région de grandes longueurs d'ondes [122].

Hironiwa et al. utilisent les couches $(Zn,Mg)O$, déposées par pulvérisation, pour améliorer l'efficacité des cellules solaires CZTSSe. Malheureusement, les rendements de conversion obtenus sont faibles comparés à ceux de CdS. Ils pointent les dommages occasionnés par la pulvérisation, proches de la surface de l'absorbeur, comme la cause de cet échec [145]. Un rendement comparable à celui de l'hétérojonction CdS/CZTS est obtenu

lorsqu'ils ont déposé sur l'absorbeur une fine couche de CdS, de 10 nm d'épaisseur, avant la pulvérisation.

Toutefois, contrairement aux cellules solaires CIGS, dont plusieurs travaux de la littérature ont intensément investigué les couches tampons alternatives, dépourvues de Cadmium, à l'occurrence les couches (Zn,Mg)O et Zn(S,O) [146-148], ceux concernant les cellules solaires en couches minces de CZTS sont rarissimes. Dans l'objectif non seulement d'apporter une contribution à l'exploration desdites couches alternatives afin de pouvoir résoudre le problème d'alignement de bandes à l'interface CdS/CZTS, mais aussi de promouvoir des cellules solaires dépourvues de cadmium, jugé indésirable pour des raisons environnementales, nous avons, dans cette partie, procédé à l'étude de la performance de la cellule solaire CZTS, en utilisant successivement les couches tampons (Zn,Mg)O et Zn(S,O), obtenues par apport des atomes de magnésium (Mg) et de soufre (S), respectivement, à la matrice d'oxyde de zinc ZnO.

3.3.1 Modélisation des couches tampons (Zn,Mg)O et Zn(O,S)

Dans cette sous-section, les couches tampons (Zn,Mg)O et Zn(O,S) ont été modélisées, respectivement, en fonction des concentrations atomiques x et y de magnésium (Mg) et de soufre (S). Soient, de façon explicite, $Zn_{1-x}Mg_xO$ et $ZnO_{1-y}S_y$, où x et y sont données respectivement par les expressions suivantes :

$$x = \frac{[Mg]}{[Zn]+[Mg]} \text{ et } y = \frac{[S]}{[S]+[O]}. \quad (3.5)$$

En utilisant les lois graduées, ci-dessous citées et implémentées dans SCAPS-1D version 3.3.04, nous avons obtenu les paramètres locaux $P(x)$ desdites couches en fonction des concentrations des atomes de Mg et S. Ces paramètres ont été obtenus à partir des propriétés des cristaux purs d'oxyde de magnésium (P_{MgO}), de sulfure de zinc (P_{ZnS}) et d'oxyde de zinc (P_{ZnO}). Les propriétés de ZnO pur sont tirées du *tableau 2.1*. Celles de MgO et ZnS sont obtenues des références [149-151] et estimées raisonnablement dans certains cas, et sont dressées dans le *tableau 3.1*, suivant.

Les densités effectives d'états de la bande de conduction/valence ($N_c(x)/N_v(x)$), des donneurs peu profonds ($N_D(x)$), des défauts profonds ($N(x)$) et le coefficient

d'absorption sont extraits de la loi logarithmique graduée, découlant de la loi linéaire de *Vegard*, d'expression :

$$\log [P(x)] = x \log (P_i) + (1-x) \log (P_{ZnO}), \quad (3.6)$$

où l'indice i désigne le MgO ou le ZnS.

Tableau 3.1 : Paramètres de base de MgO et ZnS.

	Propriétés des couches	
	MgO	ZnS
w (nm)	100	100
E_g (eV)	6.62	3.6
χ (eV)	1.08	3.9
$\varepsilon/\varepsilon_0$	10	9.6
N_C (cm ⁻³)	5.25×10^{18}	3.7×10^{18}
N_V (cm ⁻³)	1.02×10^{19}	6.4×10^{19}
v_e (cm/s)	10^7	10^7
v_h (cm/s)	10^7	10^7
μ_e (cm ² /Vs)	10	165
μ_h (cm ² /Vs)	2,5	5
Dopage (cm ⁻³)	9×10^{15} (d)	1×10^{19} (d)
Propriétés des défauts volumiques		
N (cm ⁻³)	6×10^{17} (D)	1×10^{16} (D)
σ_e (cm ²)	1×10^{-12}	1×10^{-12}
σ_h (cm ²)	1×10^{-15}	1×10^{-15}

(d) désigne les défauts donneurs peu profonds; (D) désigne les défauts donneurs profonds.

L'affinité électronique ($\chi(x)$), la constante diélectrique ($\varepsilon(x)/\varepsilon_0$) et la mobilité des électrons/trous ($\mu_e(x)/\mu_h(x)$) sont déduites de l'équation de *Bruggeman*,

$$x \frac{P_i - P(x)}{P_i + 2P(x)} + (1-x) \frac{P_{ZnO} - P(x)}{P_{ZnO} + 2P(x)} = 0, \quad (3.7)$$

dont la solution physiquement acceptable a pour expression,

$$P(x) = \frac{a + \sqrt{a^2 + 8P_{ZnO}P_i}}{4}; \quad (3.8)$$

où $a = x(2P_i - P_{ZnO}) + (1-x)(2P_{ZnO} - P_i)$.

Les bandes interdites sont obtenues à partir d'une loi parabolique écrite, pour chacune des couches tampons, sous la forme [152]:

$$\begin{cases} E_g^{Zn_{1-x}Mg_xO} = xE_g^{MgO} + (1-x)E_g^{ZnO} - b(1-x)x \\ E_g^{ZnO_{1-y}S_y} = xE_g^{ZnS} + (1-x)E_g^{ZnO} - b(1-x)x \end{cases} \quad (3.9)$$

b est un paramètre optique qui caractérise la courbure de bande. Il prend la valeur 1,861 pour le $Zn_{1-x}Mg_xO$ et 3,0 pour le $ZnO_{1-y}S_y$. Ces valeurs ont été respectivement obtenues des calculs théoriques d'*Aoumeur-Benkabou et al.* [153] et des travaux de *Meyer et al.* [154].

La vitesse thermique des électrons/trous (v_e/v_h) est maintenue constante et égale à 10^7 m/s. A l'interface couche tampon/CZTS, les défauts neutres ont été introduits et y forment une distribution uniforme. Leur densité est égale à 10^{11} cm^{-2} et la section efficace neutre prise à 10^{-15} cm^2 .

Les figures 3.24 et 3.25, ci-dessous et suivante, représentent les prédictions de l'alignement de bandes de l'absorbeur CZTS avec les couches tampons $Zn_{1-x}Mg_xO$ et le $ZnO_{1-y}S_y$, en fonction des concentrations x et y en atomes de magnésium (Mg) et en atomes de soufre (S), respectivement.

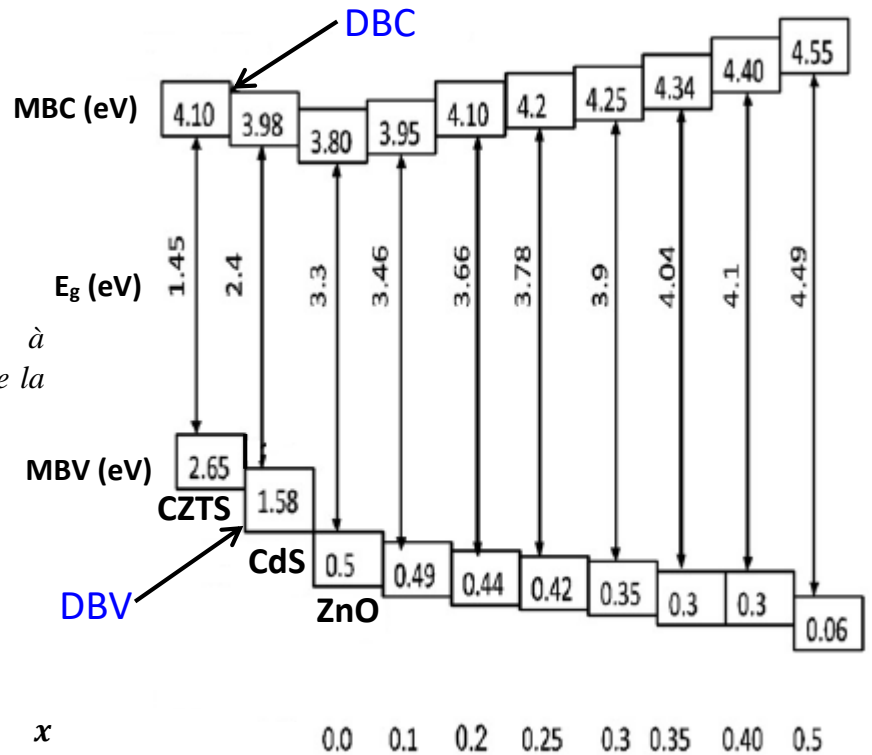
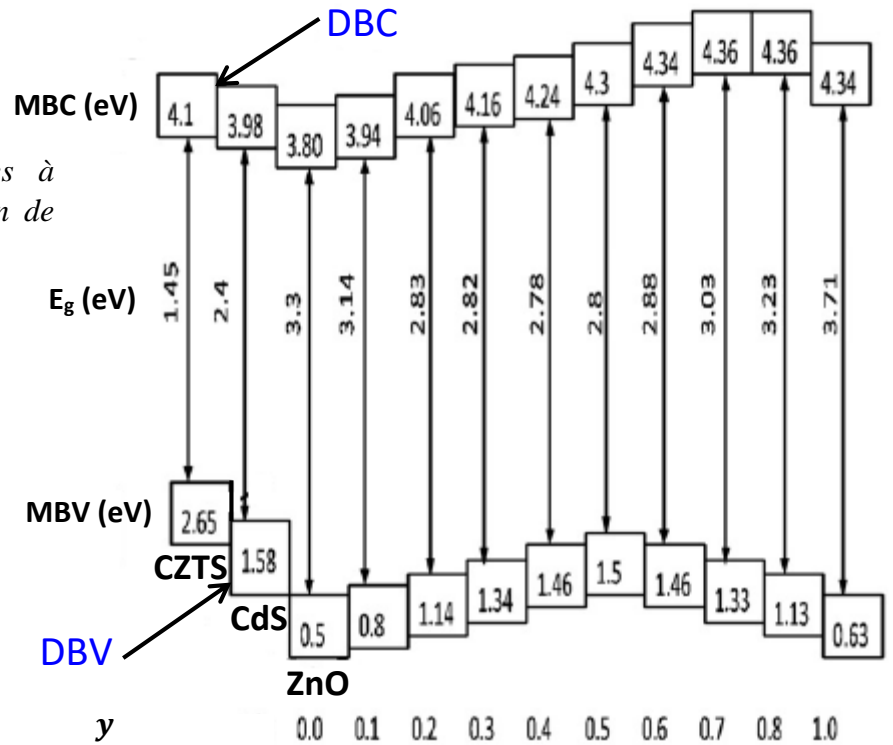


Figure 3.24 : Alignement de bandes à l'interface $Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS$, en fonction de la concentration x en magnésium.

Figure 3.25 : Alignement de bandes à l'interface $ZnO_{1-y}S_y$ /CZTS, en fonction de la concentration y en soufre.



Nous observons que, l'augmentation de la concentration en en atomes de Mg ou en atome de S affecte aussi bien le minimum de la bande de conduction (MBC) que le maximum de la bande de valence (MBV), en créant, à l'interface tampon/CZTS, des discontinuités de bandes de conduction et de valence [155-158].

Une estimation de la DBC en fonction de la proportion des atomes de Mg ou de S, en accord avec les résultats expérimentaux de la DBV des références [154-157], est représentée sur les figures 3.26 et 3.27, suivantes. La DBC a été estimée en utilisant la formule suivante [159]:

$$DBC(Tampon / CZTS) = E_g^{Tampon} - E_g^{CZTS} - DBV(Tampon / CZTS). \quad (3.10)$$

On peut remarquer qu'en fonction du taux d'atome de Mg ou de S, il se produit à l'interface couche tampon/CZTS, une « falaise » énergétique ou une « barrière » de potentiel, selon que DBC soit positive ou négative.

Dans le cas du $Zn_{1-x}Mg_xO$, une DBC négative indique que le taux en magnésium est en dessous de 0,25 et positive au-delà. De même, pour le $ZnO_{1-y}S_y$, la DBC est négative pour un taux en soufre inférieur à 0,20 et positive au-dessus.

La DBC de l'hétérojonction CdS/CZTS (point en bleu) est ajoutée à ces figures pour

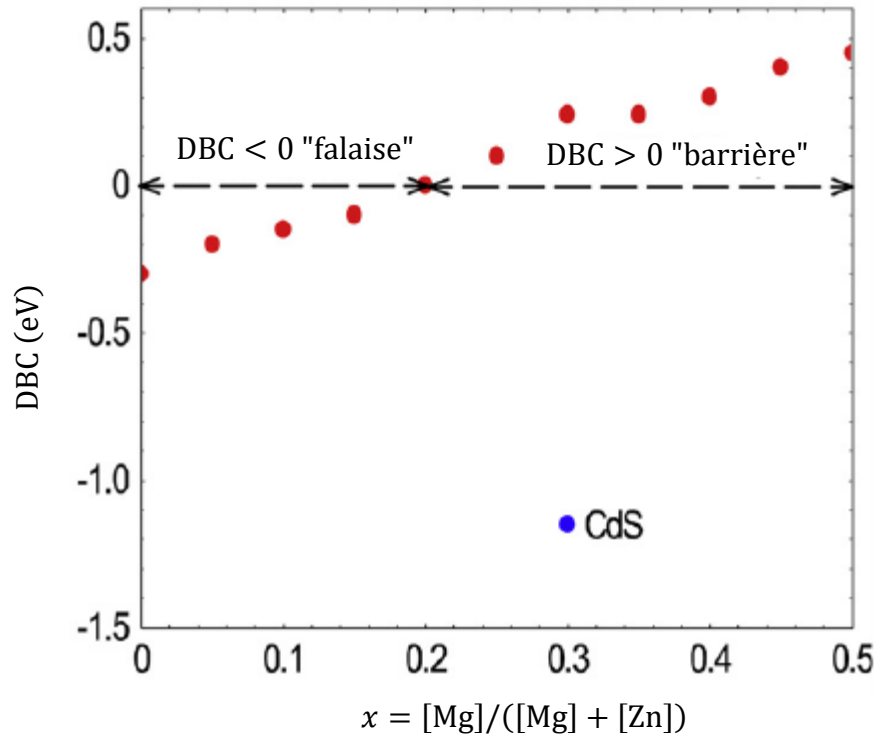


Figure 3.26 : Discontinuité de bandes de conduction à l'interface de l'hétérojonction $Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS$, en fonction du taux x en magnésium.

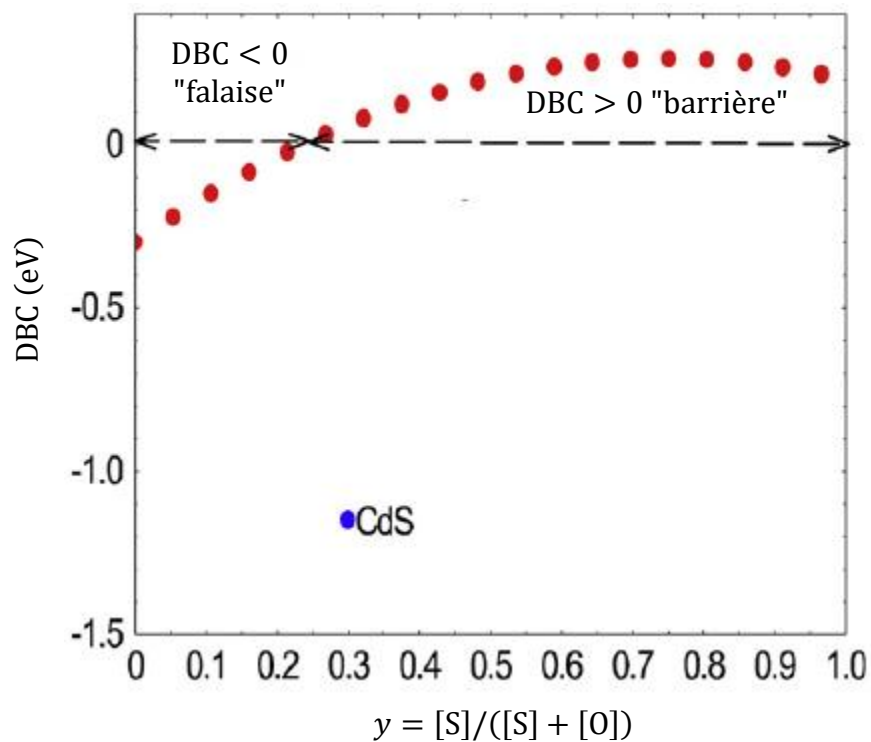


Figure 3.27 : Discontinuité de bandes de conduction à l'interface de l'hétérojonction $ZnO_{1-y}S_y/CZTS$, en fonction du taux y en soufre.

comparaison, obtenue à partir de la technique *d'absorption des rayons-X au voisinage de la structure fine* (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)) [160]. On peut d'ores et déjà remarquer que, quel que soit le niveau de concentration des atomes Mg ou S, la cellule solaire à base de CZTS exhibe à l'interface CdS/CZTS, une forte DBC, par rapport aux couches tampons alternatives. Cela entrevoit une amélioration, voire un meilleur alignement de bandes, pour des taux en magnésium ou en soufre adéquats.

L'alignement de bandes est un facteur important qui influence les propriétés de transport dans les hétérostructures à jonction *p-n*. Il a été montré qu'une « falaise » énergétique favorise les recombinaisons à l'interface, particulièrement dans le cas d'existence des défauts d'interfaces, dont la conséquence serait la réduction du V_{co} et FF . Par contre, une large « barrière » de potentiel tend à annuler la performance de la cellule solaire, en affectant sévèrement le courant photogénéré [161].

En somme, une étude de l'influence des concentrations en atomes de Mg ou de S s'avère indispensable, pour élucider l'hypothèse selon laquelle, l'utilisation des couches tampons à large bande interdite, en l'occurrence le $(Zn,Mg)O$ et le $Zn(O,S)$, dans le cas de la cellule solaire CZTS, pourrait optimiser les paramètres électriques de la cellule solaire, autrement dit, son efficacité.

Dans les sous-sections, suivantes, il sera question de l'étude de l'influence compositionnelle des couches tampons $(Zn,Mg)O$ et $Zn(O,S)$ sur les paramètres électriques de la cellule solaire. Pour cela, la couche tampon CdS sera remplacée successivement par les couches susmentionnées, tel que le montre la *figure 3.28*, ci-dessous.

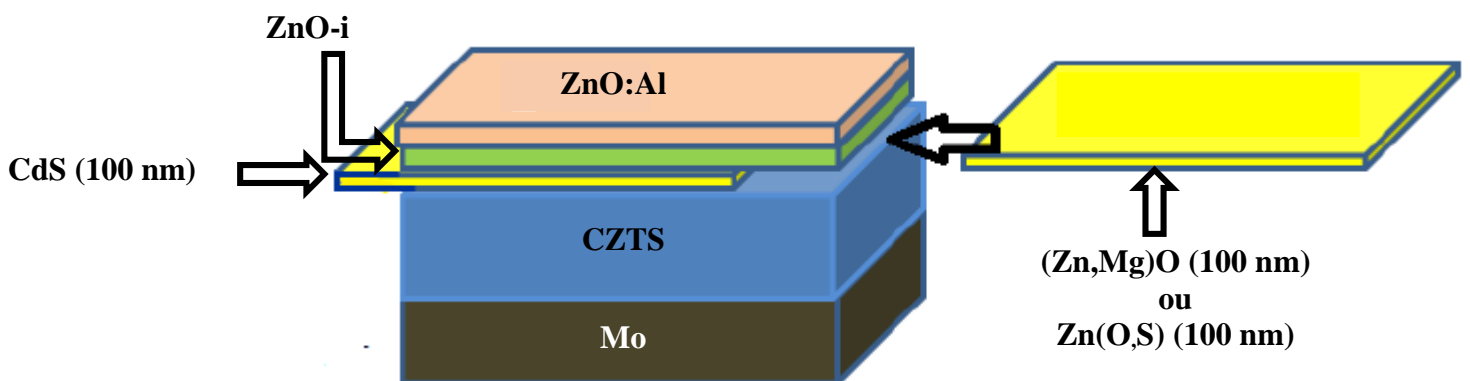


Figure 3.28 : Schéma illustrant le remplacement du CdS par le $(Zn,Mg)O$.

Cependant, il faut signaler que, le remplacement d'une couche, dans une structure de couches minces de cellule solaire à l'instar de la couche tampon, ne relève pas d'une simple fantaisie, mais fait l'objet à la base d'une faisabilité qui tient compte d'un juste milieu entre les coûts et l'efficacité de la cellule, d'une part, mais aussi des propriétés intrinsèques des matériaux plébiscités, recherchés et recensés, plus haut, en *sous-section 5.2*, du *chapitre premier*, d'autre part.

3.3.2 Influence de la composition du (Zn,Mg)O

Les *figures 3.29, 3.30, 3.31* et *3.32* suivantes, montrent l'impact de la concentration x des atomes de magnésium, au sein de la couche tampon $Zn_{1-x}Mg_xO$, sur le comportement de la cellule solaire CZTS, par rapport à la cellule de référence à base de CdS (point en bleu). Les courbes obtenues présentent la même allure que celles dans les références [147, 162]. Nous observons que, pour un faible taux en magnésium (en dessous de 20%), les valeurs de V_{co} et de J_{cc} sont comparables à celles de la référence CdS (voir les *figures 3.29* et *3.30*). Par contre, le facteur de forme est fortement affecté (voir *figure 3.31*) ; ce qui entraîne une chute du rendement de la cellule (voir *figure 3.32*). Cet affaiblissement du FF est certainement dû à la DBC négative à l'interface (Zn,Mg)O/CZTS (voir *figure 3.26*), dont la hauteur de la « falaise » énergétique accroît les recombinaisons à l'interface.

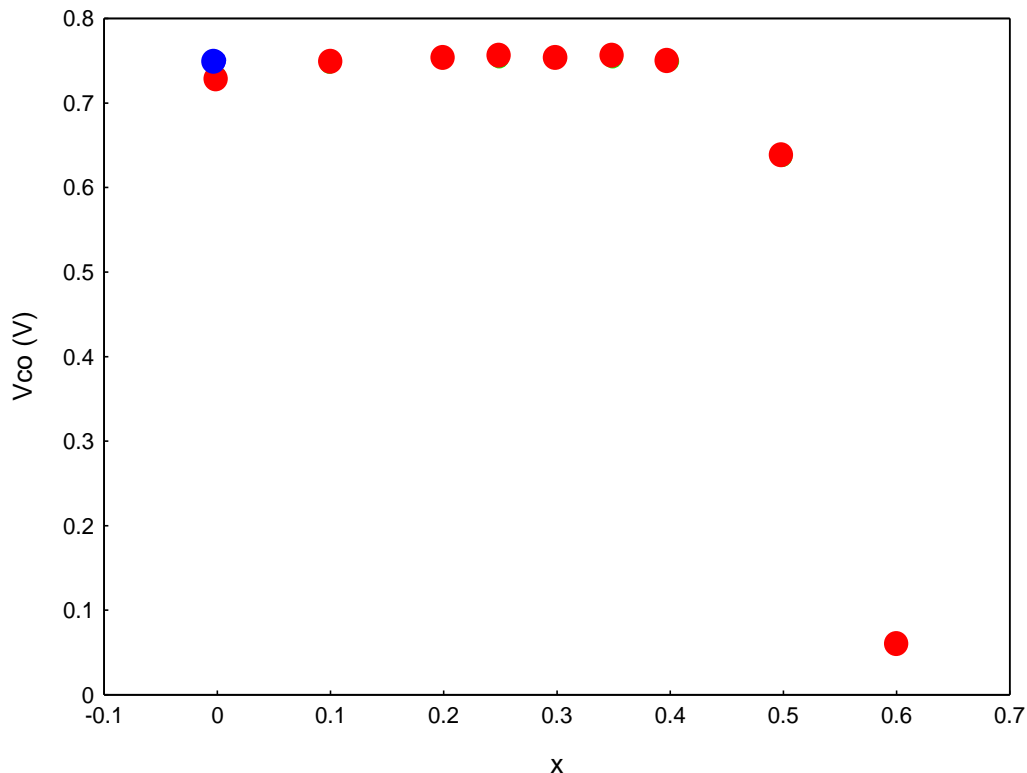


Figure 3.29 : Influence de la concentration x de Mg sur la tension en circuit ouvert (V_{co}) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS/Mo/Substrat$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).

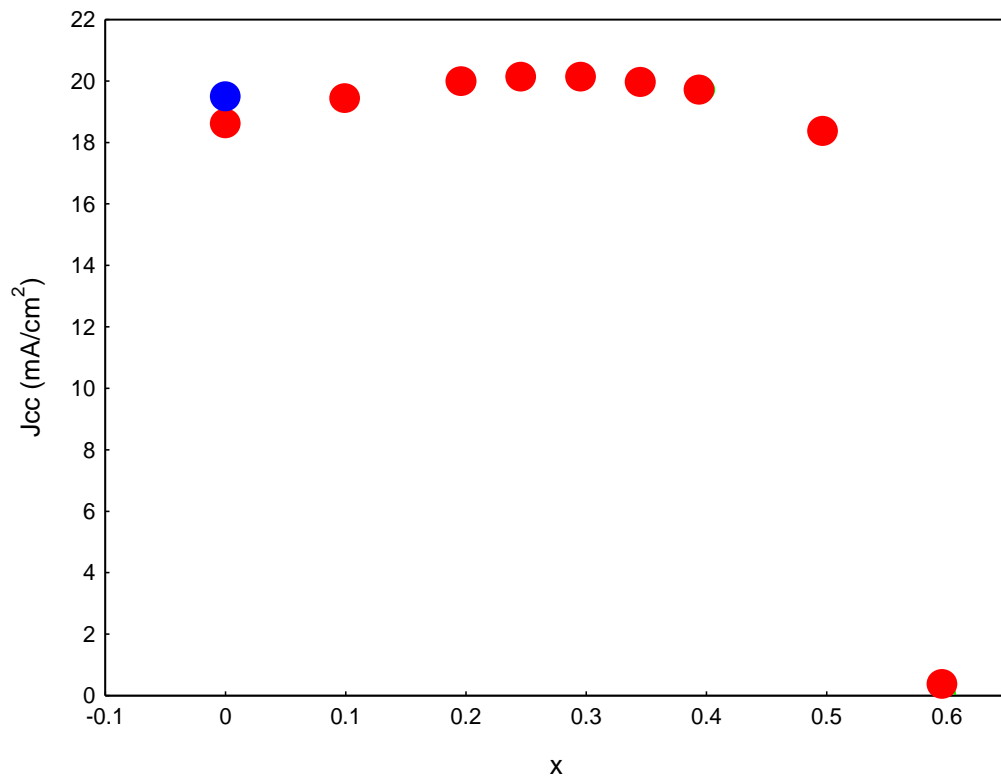


Figure 3.30 : Influence de la concentration x de Mg sur la densité de courant en circuit ouvert (J_{cc}) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS/Mo/Substrat$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).

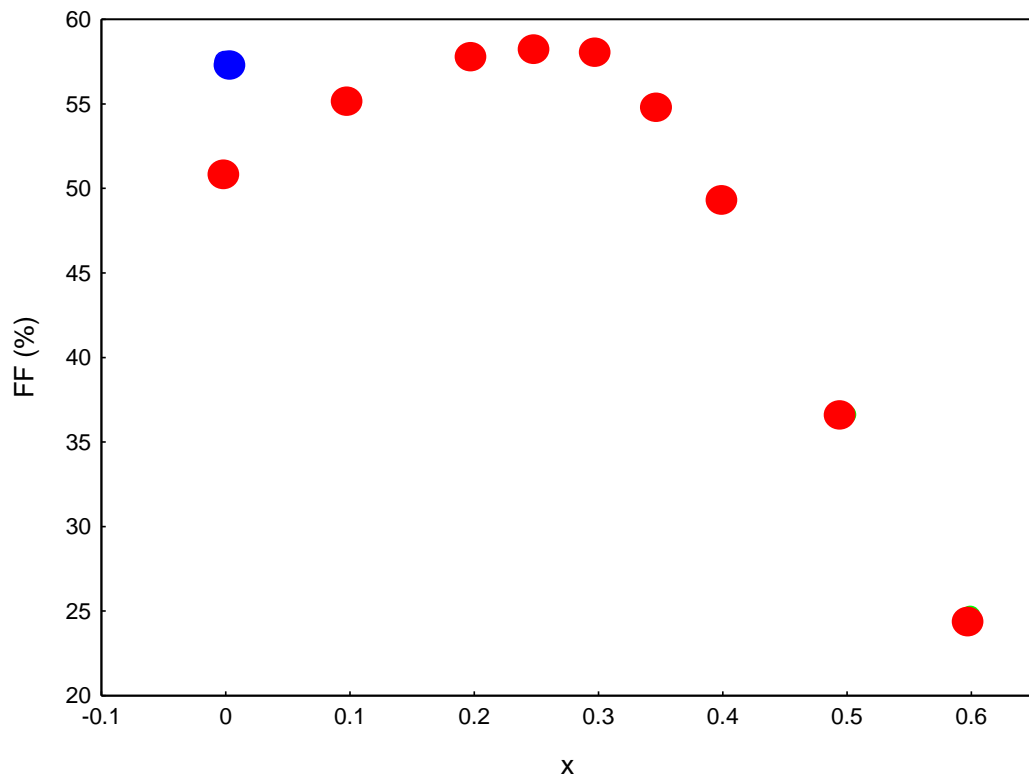


Figure 3.31 : Influence de la concentration x de Mg sur le facteur de forme (FF) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS/Mo/Substrat$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).

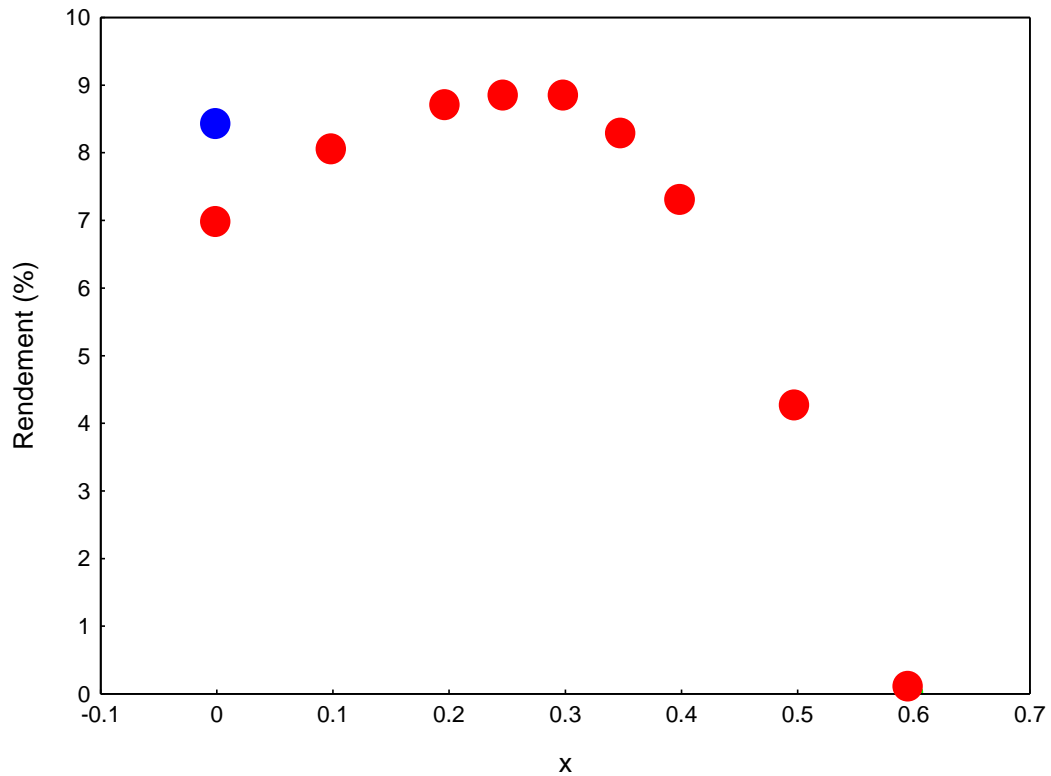


Figure 3.32 : Influence de la concentration x de Mg sur le rendement (η) des cellules solaires $(\text{Ni}/\text{Al})\text{MgF}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{CZTS}/\text{Mo}/\text{Substrat}$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).

Lorsque la concentration en atomes de Mg excède 30%, malheureusement, tous les paramètres électriques chutent drastiquement. L'une des raisons évidentes est l'abaissement du niveau de *Fermi*, par rapport au minimum de la BC, causé par une forte DBC positive, dont l'amplitude est plus grande que 0,3 eV, à l'interface $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}/\text{CZTS}$. De ce fait, cette DBC forme une grande barrière de potentiel entre le minimum de la BC de la couche CZTS et la maximum de la BC de la couche $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ qui empêche les électrons photogénérés de diffuser pour être collectés

Ces travaux montrent que la concentration optimale de Mg tourne autour de 25%, conforme à la plage de 15 à 26%, établie dans la référence [162], dans le cas des cellules solaires CIGS. Autour de cette valeur, tous les paramètres électriques d'intérêt sont optimisés et pourraient produire une augmentation, appréciable, de 4,8% sur le rendement des cellules solaires à base de CZTS. Plusieurs faits pourraient expliquer ce gain. La raison évidente serait un meilleur alignement de bandes à l'interface $\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}/\text{CZTS}$, dont la DBC positive de 0,1 eV favorise le transport des charges photogénérées, visible sur la *figure 3.33*, suivante.

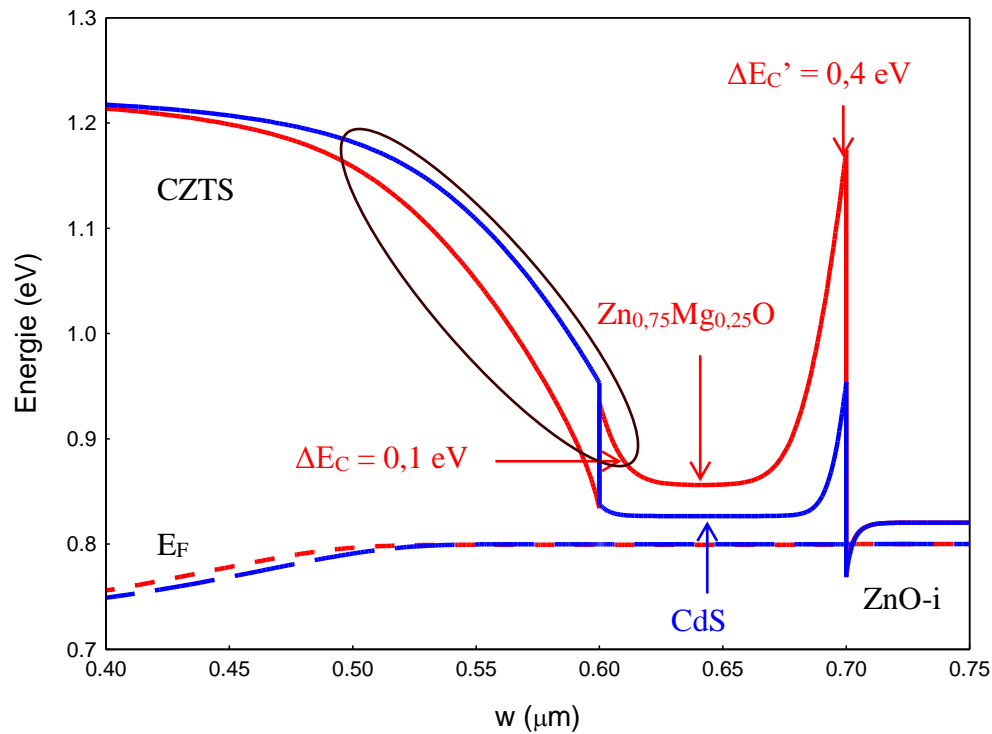


Figure 3.33 : Bandes de conduction du CdS (courbe en bleu) et du $Zn_{1-x}Mg_xO$ sous illumination (E_F indique le niveau de Fermi et ΔE_C et $\Delta E'_C$ représentent la DBC aux interfaces $Zn_{0,75}Mg_{0,25}O/CZTS$ et $ZnO-i/Zn_{0,75}Mg_{0,25}O$, respectivement).

Un fait très important est observé sur la courbe ci-dessus, matérialisé par la zone encadrée en noir. On observe une déplétion relativement plus prononcée de la ZCE, dans le cas du $Zn_{0,75}Mg_{0,25}O$, que l'on peut attribuer à l'existence d'un champ électrique plus fort à travers la jonction $p-n$, dont l'effet est d'occasionner une meilleure séparation entre les porteurs de charge. La conséquence immédiate est la réduction des recombinaisons dans la ZCE et l'amélioration des propriétés de transport.

La détermination de l'énergie d'activation E_a , par la méthode d'approximation linéaire décrite en *sous-section 5.2*, du chapitre deux, a permis de déduire une énergie d'activation de $1,58 \text{ eV}$, plus grande que la bande interdite de l'absorbeur, telle que extraite de la *figure 3.34*, suivante. Ce résultat confirme la prédominance des recombinaisons volumiques.

La courbe du rendement quantique de la cellule solaire à couches minces de CZTS de couche tampon $Zn_{0,75}Mg_{0,25}O$, comparée à celle de la cellule de référence à couche tampon de CdS, *figure 3.35* suivante, montre une nette amélioration des porteurs photogénérés et

collectés aussi bien dans le cas des courtes que des grandes longueurs d'ondes. Ce gain sur l'ensemble des domaines spectraux, plus particulièrement dans la région du proche infrarouge ($750 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$) confirme l'existence d'un fort champ électrique à la jonction qui permet la séparation, la dérive et la collecte des porteurs photogénérés, en profondeur dans l'absorbeur, loin de la ZCE.

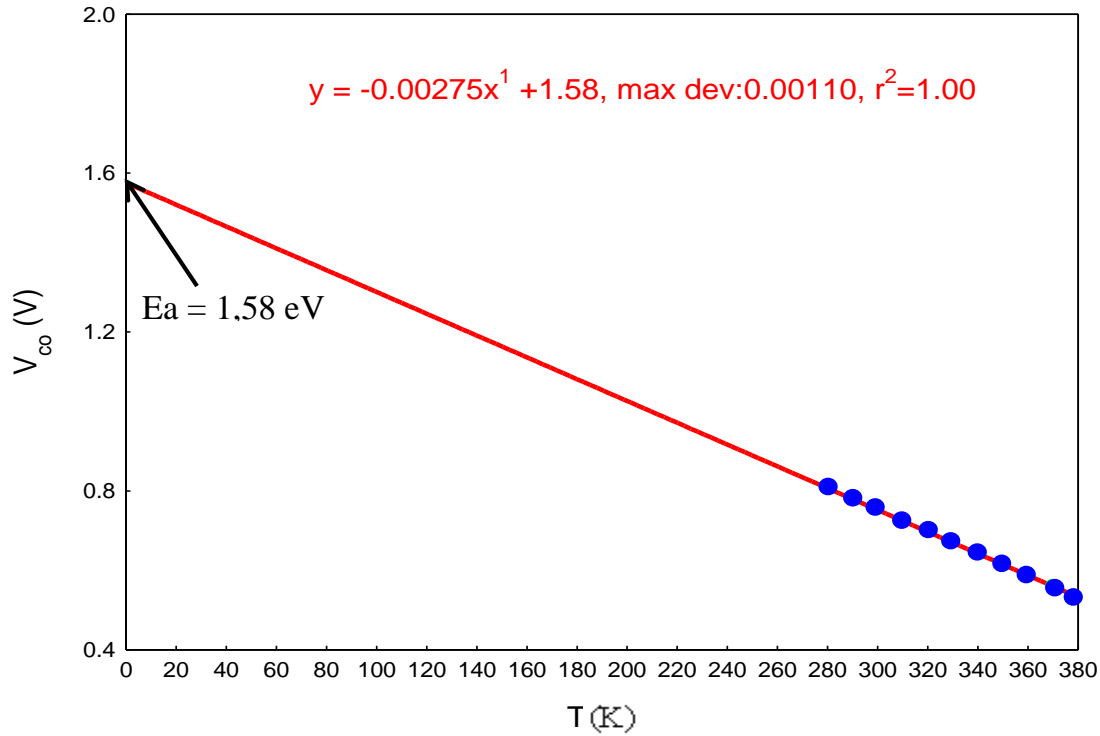


Figure 3.34 : Energie d'activation des défauts dans le dispositif $(\text{Ni}/\text{Al})\text{MgF}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}/\text{CZTS}/\text{Mo}/\text{Substrat}$.

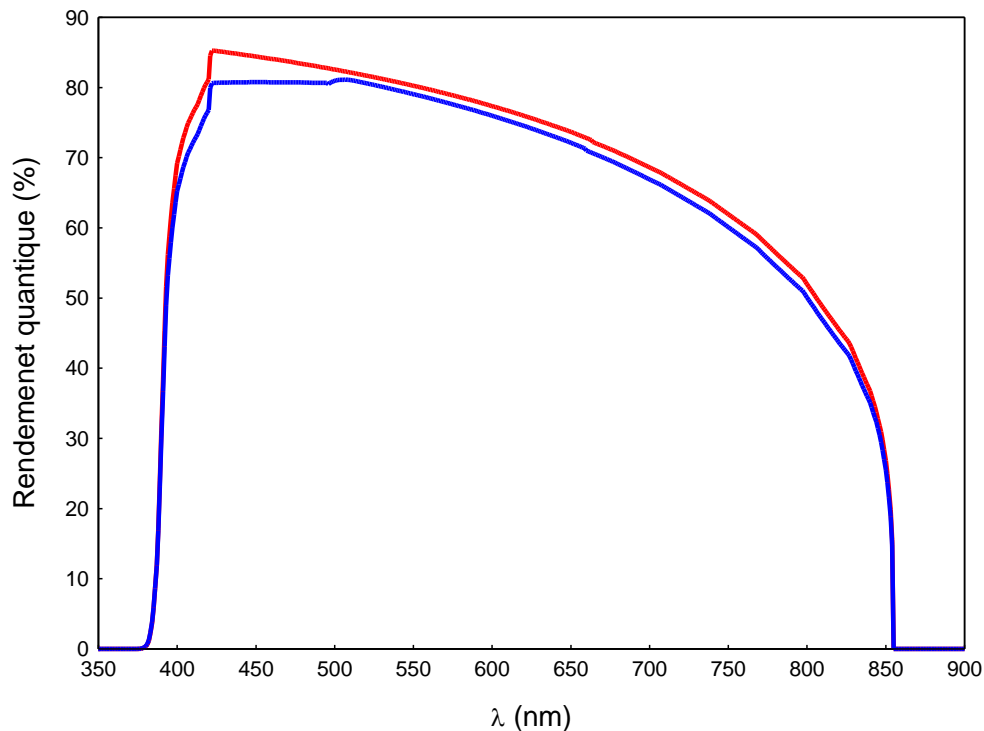


Figure 3.35 : Courbes de rendement quantique avec les couches tampons CdS (courbe bleue) et $\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}$ (courbe rouge).

Ces résultats démontrent que l'utilisation de la couche tampon (Zn,Mg)O, pour un taux en atomes de magnésium au voisinage de 25% , permet d'optimiser les paramètres de la cellule solaire à couches minces de CZTS, comme le montre le *tableau 3.2*.

Tableau 3.2 : Paramètres de performance des cellules solaires à base des couches tampons CdS et $Zn_{0,75}Mg_{0,25}O$.

Couches tampons	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
CdS	748	19,50	57,48	8,40
$Zn_{0,75}Mg_{0,25}O$	752	20,08	58,31	8,80

En somme, trois facteurs clés peuvent justifier cette amélioration :

- Un meilleur alignement de bandes à l'interface $Zn_{0,75}Mg_{0,25}O/CdS$;
- L'existence d'un fort champ électrique à la jonction $p-n$;
- Une meilleure absorption du spectre solaire aussi bien pour les courtes que pour les grandes longueurs d'ondes.

3.3.3 Influence de la composition du Zn(O,S)

Plusieurs travaux menés dans le cadre du remplacement possible du CdS par les composés à base de zinc dans l'architecture des cellules solaires à couches minces de CIGS, tel que mentionné plus haut, en l'occurrence le $ZnO_{1-y}S_y$, ont révélé l'existence d'une composition optimale en taux de soufre (S), y , centrée au voisinage de 0,2. Le kesterite CZTS, ayant des propriétés structurales proches des chalcopyrites et au vu des rendements encore faibles des cellules solaires à couches minces de CZTS, de couches tampons CdS, il est juste de se questionner sur l'effet de la concentration en atomes de soufre sur ces dernières.

Les *figures 3.36, 3.37 3.38 et 3.39*, suivantes, montrent que tous les paramètres d'intérêt sont affectés positivement par l'augmentation de la concentration en soufre dans la

couche tampon $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$, malgré une faible chute de facteur de forme, pour un taux $y = 0,7$ (voir *figure 3.3.38*), qui entraîne une légère baisse du rendement.

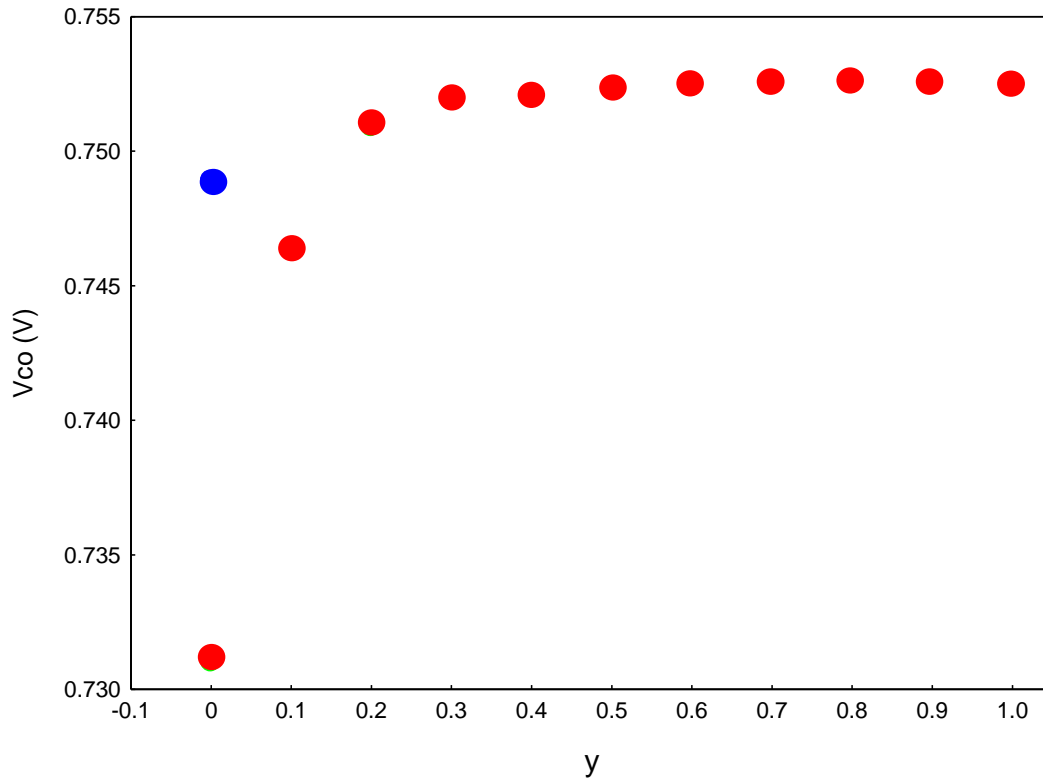


Figure 3.36 : Influence de la concentration y de S sur la tension en circuit ouvert (V_{co}) des cellules solaires $(\text{Ni}/\text{Al})\text{MgF}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y/\text{CZTS}/\text{Mo}/\text{Substrat}$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).

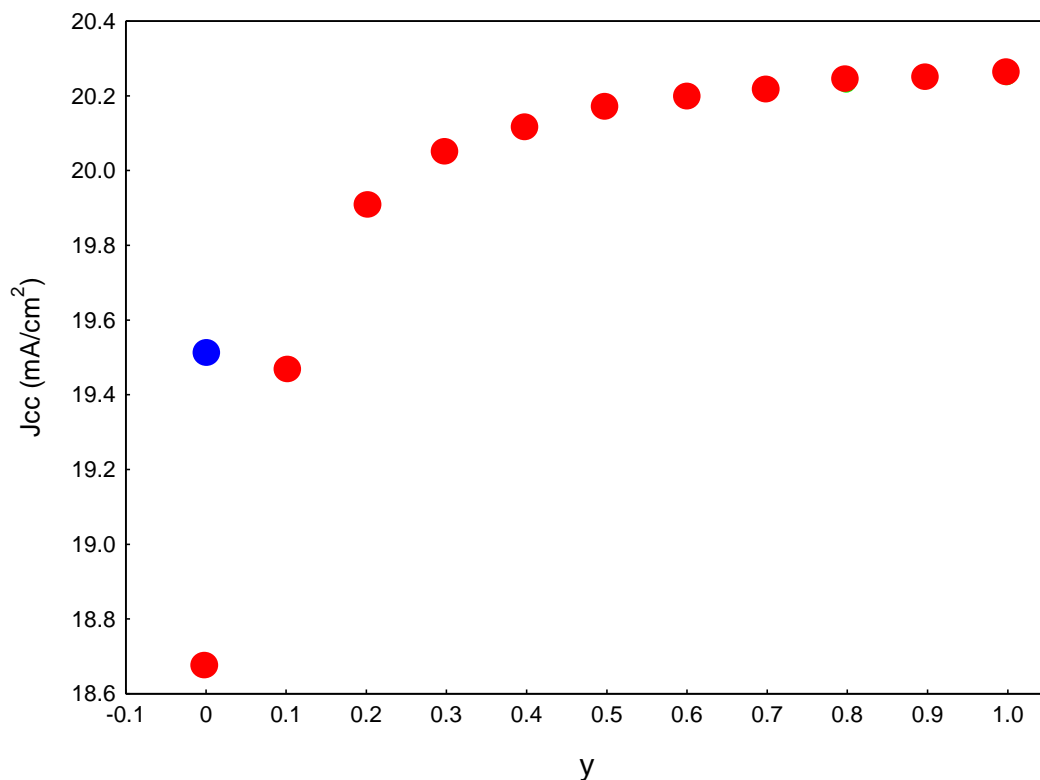


Figure 3.37 : Influence de la concentration y de S sur la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) des cellules solaires $(\text{Ni}/\text{Al})\text{MgF}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y/\text{CZTS}/\text{Mo}/\text{Substrat}$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).

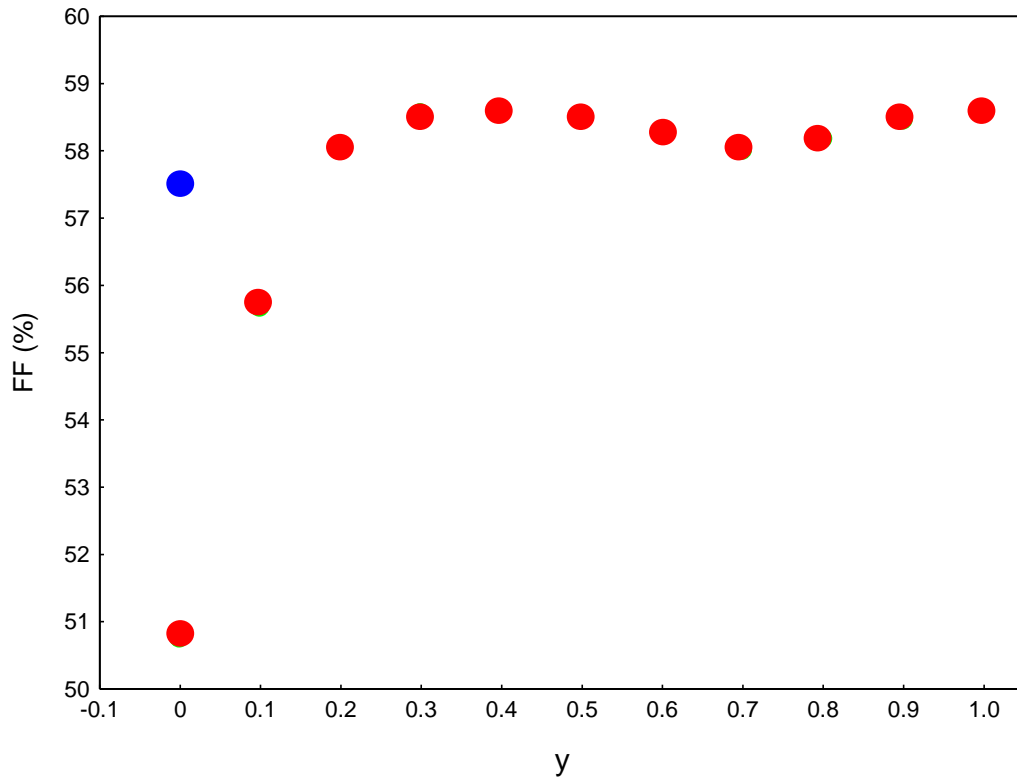


Figure 3.38 : Influence de la concentration y de S sur le facteur de forme (FF) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/ZnO_{1-y}S_y/CZTS/Mo/Substrat$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).

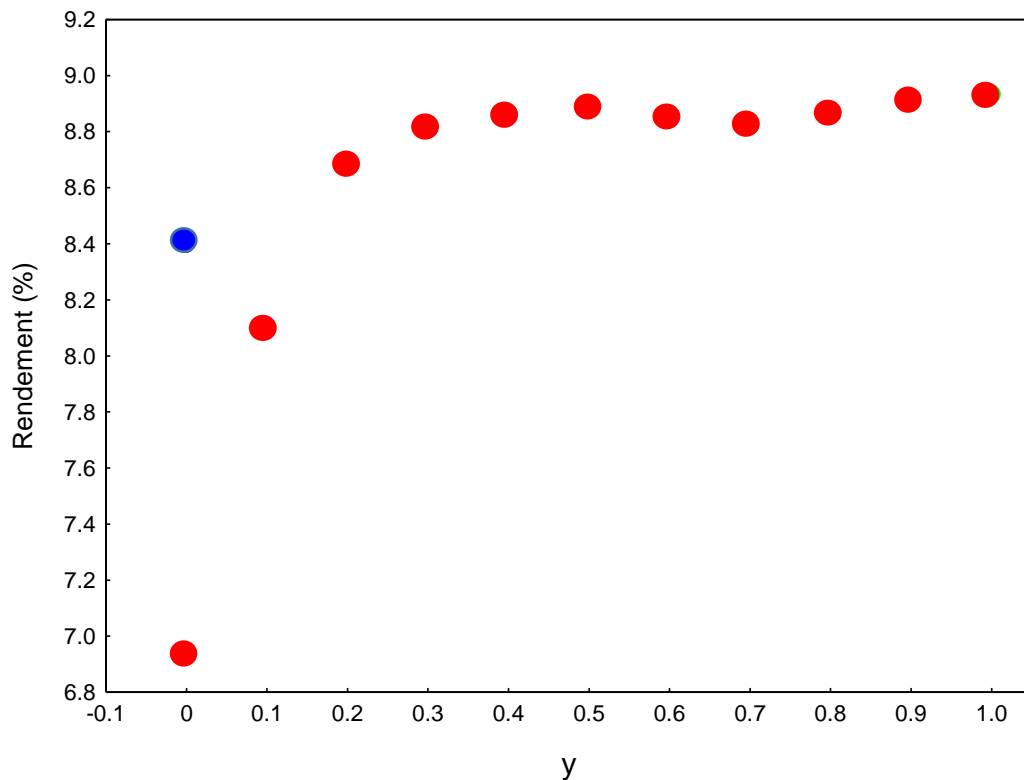


Figure 3.39 : Influence de la concentration y de S sur le rendement (η) des cellules solaires $(Ni/Al)MgF_2/ZnO:Al/i-ZnO/ZnO_{1-y}S_y/CZTS/Mo/Substrat$, comparée à celle du CdS de référence (point en bleu).

De plus, contrairement au cas de la couche tampon (Zn,Mg)O, nos simulations montrent que la demande en soufre est très bénéfique pour les cellules solaires à couches minces à base de CZTS, spécialement lorsque sa concentration atteint un taux de 0,3 et au-delà. Plusieurs raisons pourraient expliquer ce phénomène :

- La DBC positive favorable, variant entre 0,16 et 0,26 eV qui s'établit à l'interface $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y/\text{CZTS}$, pour $y \geq 0,3$, réduit les recombinaisons d'interfaces. Elle entraîne une augmentation de la tension à circuit ouvert et du facteur de forme, comparativement à la « falaise » énergétique de $-1,15 \text{ eV}$, dans le cas de l'interface CdS/CZTS [140, 160]. Néanmoins, la légère chute du facteur de forme, pour un taux en soufre de 0,7, est certainement due à une barrière de potentiel relativement grande ($\Delta E_C = 0,26 \text{ eV}$) à l'interface tampon/absorbeur qui nuit au transport des charges photogénérées.

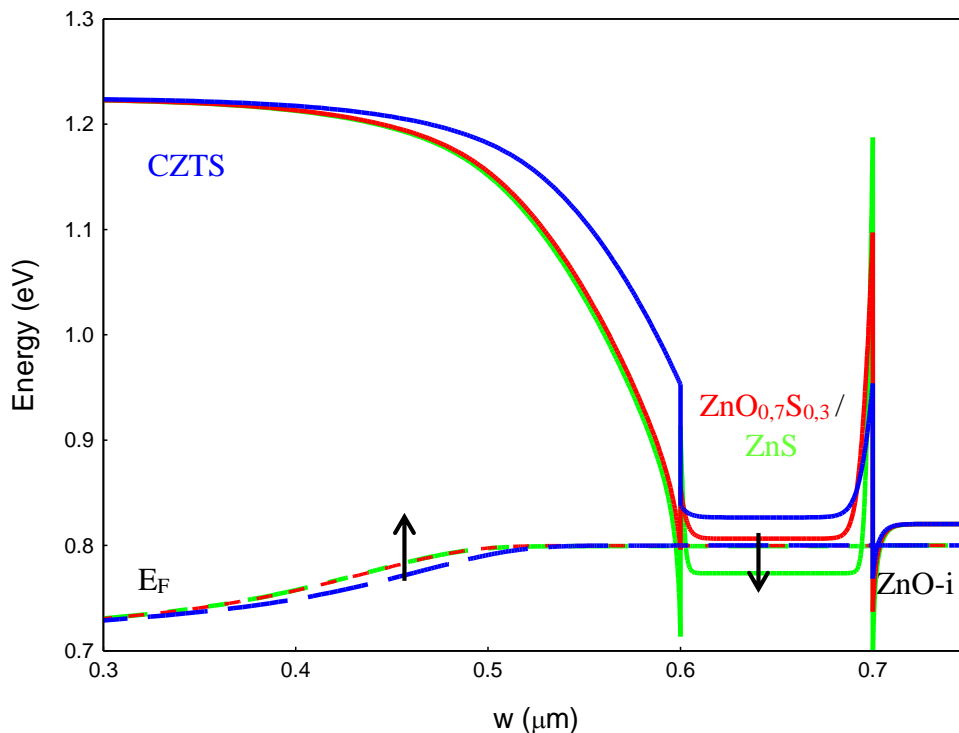


Figure 3.40 : Bandes de conduction du CdS (courbe en bleu) du $\text{ZnO}_{0,7}\text{S}_{0,3}$ (courbe en rouge) et du ZnS (courbe en vert) sous illumination (E_F indique le niveau de Fermi).

- L'effet de passivation des états de pièges peu profonds à l'interface $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ ($y \geq 0,3$)/CZTS et dans la masse de l'absorbeur dû à la diffusion des atomes de soufre. Ce

phénomène est reflété par le rapprochement du niveau de *Fermi* E_F du MBC dans la ZCE, du côté de l'absorbeur et de l'affaissement du MBC, au voisinage de la ZCE du côté de la couche tampon, en-dessous du niveau de *Fermi*, en référence au cas du CdS, comme l'indiquent les flèches sur la *figure 3.40*, précédente. Cet effet est accentué lorsque le taux de soufre augmente dans la couche tampon $ZnO_{1-y}S_y$

- On peut également noter, dans ce cas, l'existence d'un fort champ électrique à la jonction qui assure une meilleure séparation entre les paires électron-trou photogénérées dans la ZCE, signalée par un plus grand dépeuplement de cette zone en charges libres (voir *figure 3.40*).

Les courbes de rendement quantique, ci-dessous, permettent d'apprécier la bonne réponse spectrale, aussi bien aux courtes qu'aux grandes longueurs d'ondes, par rapport à la cellule CdS de référence, mais aussi de conforter l'hypothèse d'un champ électrique relativement grand à la jonction *p-n* de la photopile correspondante. Cependant, la légère baisse observée du rendement quantique dans le cas de la couche tampon $ZnO_{0,7}S_{0,3}$ (indiquée par les deux flèches rouges de la *figure 3.41*), pour des longueurs d'ondes inférieure à 450 nm, est occasionnée par une plus grande recombinaison d'interface, occasionnée par la forte barrière de potentiel mentionnée plus haut. On peut aussi suspecter une origine métastable, généralement rencontrée dans le cas des cellules solaires CIGS [163-165], due à la radiation bleue du spectre solaire, dont l'effet pourrait être l'abaissement du FF, pour un taux en soufre de 0,7. Néanmoins, cette dernière prédiction mérite un approfondissement pour en être certain.

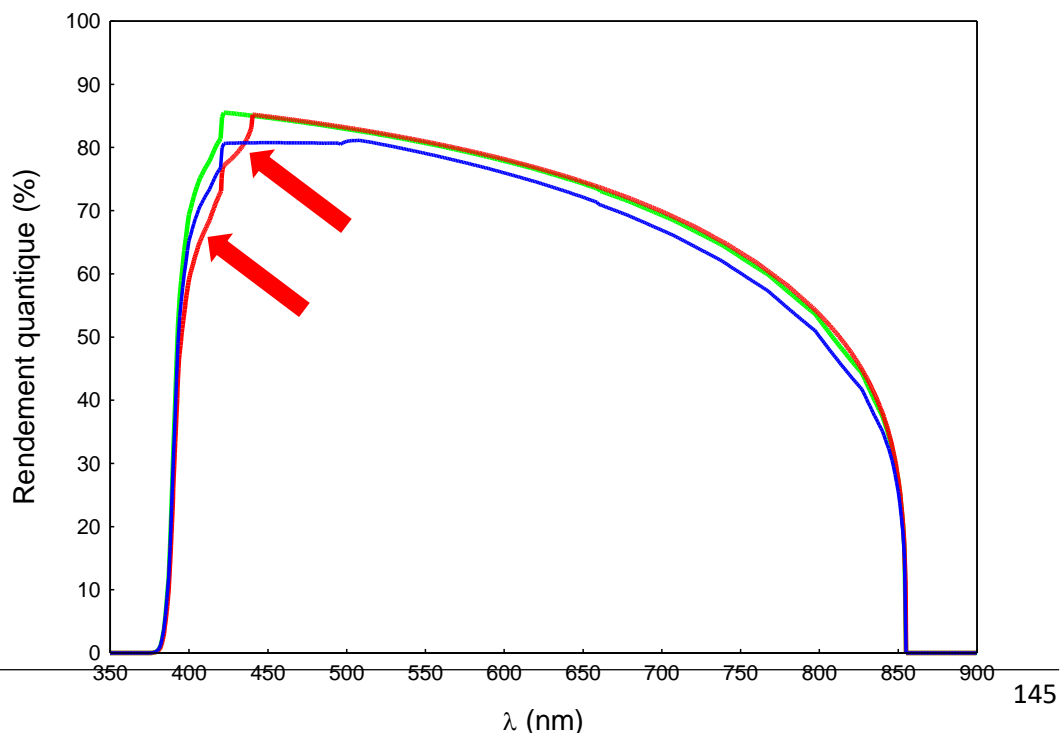


Figure 3.41 : Courbes de rendement quantique avec les couches tampons CdS (courbe bleu), $ZnO_{0,7}S_{0,3}$ (courbe en rouge) et ZnS (courbe en vert).

Ces différents faits bénéfiques aux transports des charges libres ont conduit à une amélioration de la densité de courant de court-circuit d'environ 4%, qui pourrait produire une nette augmentation de 5% du rendement de la cellule solaire à base de CZTS, pour la couche tampon ZnS, telle qu'illustrée dans le *tableau 3.3* et sur la *figure 3.42*, ci-dessous.

Tableau 3.3 : Paramètres de performance des cellules solaires à base des couches tampons CdS, ZnO_{0,7}S_{0,3} et ZnS.

Couches tampons	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
CdS	748	19,50	57,48	8,40
ZnO _{0,7} S _{0,3}	752	20,05	58,54	8,83
ZnS	753	20,27	58,59	8,94

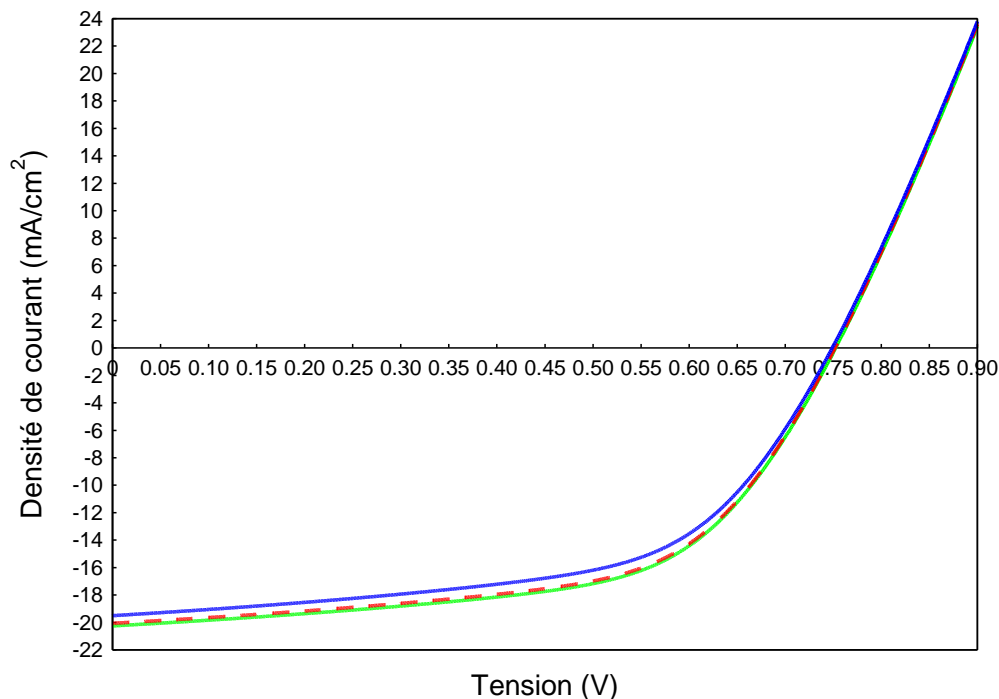


Figure 3.42 : Caractéristique J-V avec les couches tampons CdS (courbe bleue), ZnO_{0,7}S_{0,3} (courbe en trait interrompu rouge) et ZnS (courbe en vert).

En effet, tel que nous venons de le constater, l'apport en soufre dans la couche tampon ZnO est très bénéfique pour les dispositifs solaires à couche minces de CZTS, surtout

lorsque la concentration en atomes de soufre est supérieure à 3%. Cette amélioration se justifie par :

- Un meilleur alignement de bandes à l'interface $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ ($y \geq 0,3$)/CdS ;
- La passivation des états de défauts peu profonds par l'apport en soufre ;
- L'existence d'un fort champ électrique à la jonction p-n ;
- Une meilleure absorption du spectre solaire aussi bien pour les courtes que pour les grandes longueurs d'ondes.

3.3.4 Performance de la photopile CZTS et les couches tampons

Tableau 3.4 : Comparaison des paramètres de performance des cellules solaires à base des couches tampons (Zn,Mg)O et Zn(O,S).

Couches tampons	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
$\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}$	752	20,08	58,31	8,80
$\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}$ sans ZnO-i	752	20,11	58,34	8,82
$\text{ZnO}_{0,7}\text{S}_{0,3}$	752	20,05	58,54	8,83
$\text{ZnO}_{0,7}\text{S}_{0,3}$ sans ZnO-i	752	20,09	58,54	8,85
ZnS	753	20,27	58,59	8,94
ZnS sans ZnO-i	753	20,29	58,61	8,95

Le *tableau 3.4* résume les paramètres de performances des différentes configurations des photopiles CZTS, dépourvues de cadmium (Cd). On peut noter que l'optimisation des couches tampons alternatives, (Zn,Mg)O et Zn(O,S), pourrait permettre de réaliser des cellules solaires à couches minces de CZTS de hauts rendements. Cependant, l'un des problèmes majeurs des cellules solaires utilisant ces couches tampons est la forte barrière énergétique à l'interface ZnO-i/(Zn,Mg)O[Zn(O,S)] (voir les *figures 3.33* et *3.40*). Cette barrière entraîne un courant de recombinaison des porteurs minoritaires qui affecte la densité de courant de court-circuit et influence négativement le facteur de forme. Fort heureusement, la grande transparence des matériaux (Zn,Mg)O et Zn(O,S) peut s'avérer utile, car la suppression de la couche OTC de ZnO-i pourrait être bénéfique pour les cellules à couches minces de CZTS. Une telle opération annulerait cette barrière, correspondant à une DBC de 0,4 eV et au-delà, qui nuit à la performance de la cellule solaire à couche mince de CZTS

(voir *tableau 3.4*, ci-dessus) d'une part, mais également de permettre aux couches (Zn,Mg)O et Zn(O,S) de jouer aussi bien le rôle de couche tampon que de couche fenêtre, d'autre part.

Il découle des résultats obtenus dans cette section que l'utilisation des couches tampons alternatives, à l'instar des couches (Zn,Mg)O ou Zn(O,S) peut permettre une optimisation des rendements de conversion des cellules solaires à couches minces de CZTS, lorsque ces dernières possèdent une proportion en atomes de Mg (autour de 25%) ou en atomes de S (supérieure à 30%) appropriée.

L'explication de cette amélioration tient :

- D'un meilleur alignement de bandes à l'interface couche tampon/absorbeur dont l'effet serait la réduction des recombinaisons d'interfaces, qui produit une amélioration de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme.
- L'existence d'un champ électrique intense, à travers la jonction *p-n*, qui assure une bonne séparation des paires électron-trou, réduisant par conséquent les courants de recombinaisons dans la ZCE, qui provoque une augmentation de la densité de courant de court-circuit.
- Une meilleure absorption du spectre solaire tant pour les radiations de petites longueurs d'ondes que pour celles de grandes longueurs d'ondes. Cette amélioration du rendement quantique affecte positivement tous les paramètres de performance de la photopile CZTS.
- L'apport en soufre produit une passivation des états de défauts peu profonds, dont l'incidence serait la réduction des courants de recombinaisons volumiques.

Cependant, malgré cet apport bénéfique, on peut mettre en exergue la forte barrière de potentiel à l'interface ZnO-i/(Zn,Mg)O[Zn(O,S)] qui empêche le passage des électrons en favorisant leur recombinaison. En outre, les pertes optiques dans le cas de la couche tampon ZnO_{0,7}S_{0,3}, pour des photons de grandes énergies (radiation bleue), et la diminution subite du *FF*, pour un taux en soufre de 70%, laissent entrevoir la possibilité des effets métastables qui à ce stade mérite une réflexion plus fine.

Conclusion

Ce chapitre a été réservé à une investigation numérique des propriétés de l'absorbeur CZTS sur la performance de la cellule solaire d'une part et de l'étude de la possibilité de substitution de la couche tampon CdS par les couches (Zn,Mg)O et Zn(O,S), dans l'architecture des photopiles à couches minces de CZTS, d'autre part.

Il ressort des investigations que les paramètres tels que l'épaisseur, le dopage, la densité de défauts et la durée de vie des porteurs minoritaires sont des données cruciales et sensibles qu'il faut prendre en compte lors de la conception des cellules solaires à couches minces de CZTS. A cet effet, nous prédisons que l'obtention des hauts rendements de conversion photovoltaïque des photopiles à couches minces de CZTS ne sera possible que si l'épaisseur de la couche absorbante est au plus égale à 600 nm, conséquence d'une forte corrélation entre l'épaisseur du CZTS et la très courte durée de vie des porteurs minoritaires. Cette gamme d'épaisseur permettrait la minimisation des recombinaisons volumiques, dont la densité de courant correspondant est estimée à environ 2,1 mA/cm², et la réduction de l'effet de double diode responsable d'importantes pertes du facteur de forme. En outre, ces travaux ont révélé que, des échantillons de CZTS faiblement dopés, de densités moins de 10¹⁶ cm⁻³, sont bénéfiques pour les cellules solaires à base de CZTS et spécialement pour des absorbeurs ultra-minces, d'une part et que leur degré de pureté est un facteur clé dans la réalisation des photopiles à hauts rendements pouvant atteindre des efficacités de plus 15%, exhibant une grande tension en circuit ouvert (un gain d'environ 100 mV) et un grand facteur de forme (gain de 10%), d'autre part. L'un des aspects aussi importants, de ces résultats est la mise en évidence de l'existence d'un fort courant de recombinaison au niveau du contact arrière, d'environ 3,6 mA/cm², engendré par une barrière de potentiel à l'interface CZTS/molybdène.

Quant à l'étude des couches tampons alternatives, les résultats obtenus témoignent que dans des conditions appropriées, les couches tampons (Zn,Mg)O et Zn(O,S) offrent de meilleurs rendements de conversion photovoltaïque par rapport aux cellules solaires CZTS à couches tampons de CdS. Ces résultats apportent une plus-value tant au niveau de l'alignement des bandes à l'interface couches tampon/CZTS d'une part et environnemental (suppression de l'élément cadmium cancérigène) d'autre part, qu'au niveau économique car

à cause de la grande transparence des matériaux $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{O,S})$ à la partie visible du spectre solaire, ces matériaux pourront jouer un double rôle, celui de couche tampon et de couche fenêtre. On note tout de même que, le sulfure de zinc (ZnS) est la couche tampon la plus prometteuse.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse, intitulée “*Modélisation et Investigation Numériques d’une Cellule Solaire à Couches Minces de Cu_2ZnSnS_4 : Mécanismes de Pertes et Couches Tampons Alternatives*” avait pour objectif non seulement d’approfondir des connaissances sur les mécanismes de perte dans la photopile CZTS, mais également de promouvoir des couches tampons alternatives, à l’instar des composés $(Zn,Mg)O$ et $Zn(O,S)$, en vue de la conception et de la réalisation des cellules solaires à couches minces de CZTS de hauts rendements de conversion photovoltaïque.

Elle est une contribution aussi bien qualitative que quantitative à la compréhension des phénomènes plus ou moins maîtrisés qui handicapent le développement de la filière kesterite dans l’univers de la technologie photovoltaïque des cellules solaires à couches minces.

Ce travail, qui se voudrait explicatif et descriptif, a été subdivisé en trois chapitres afin de permettre une évolution objective et cohérente à l’aboutissement du but visé.

Dans le premier chapitre, il a été question de présenter la littérature sur les concepts physiques mettant en exergue l’effet photovoltaïque, en l’occurrence le rayonnement solaire, l’historique et le principe de l’effet photovoltaïque, et de faire une économie sur l’état de l’art du matériau CZTS et de la photopile associée. Elle a consisté, non seulement, en une description de l’architecture desdites photopiles et du rôle des diverses couches, mais et surtout, en un exposé détaillé sur les propriétés structurales, électriques et optiques du matériau CZTS, les techniques de dépôt et les différentes filières concurrentes. Au terme de ce chapitre introductif, fort est de constater que, bien que ce matériau présente des propriétés intéressantes qui conviennent à la technologie photovoltaïque à couches minces, on a du mal à comprendre pourquoi les photopiles à couches minces de CZTS présentent des rendements de conversion relativement faibles par rapport autres filières.

Le deuxième chapitre a permis de revisiter les équations fondamentales d’un semiconducteur, éléments de base d’une cellule solaire, et de jeter les bases numériques de la modélisation des cellules solaires à couches minces de CZTS, ainsi que les techniques de caractérisations, dont certaines ont été utilisées pour investiguer la cellule solaire virtuelle à couches minces de CZTS, objet de ce travail. En outre, un bref aperçu du code de simulation SCAPS-1D, dans sa version 3.3.04, ayant permis l’aboutissement de cette thèse, a été présenté. Enfin, les paramètres d’entrée de simulations des diverses couches ont été listés et

un test de validation, à travers une confrontation des paramètres électriques de sortie à ceux expérimentaux, a légitimé la cellule virtuelle modélisée dans le cadre de ce travail.

Au regard des hypothèses émises à la suite d'un certain nombre de préoccupations sur les cellules solaires à couches minces de CZTS, le troisième chapitre, structuré en trois parties, a permis de les vérifier et d'y apporter des réponses.

La première partie est une investigation des paramètres de l'absorbeur CZTS. Il ressort de ce travail que les cellules solaires à couches minces de CZTS sont hypersensibles à l'épaisseur, au dopage et à la densité de défauts volumiques de l'absorbeur et sont par ce fait des vecteurs sous-jacents aux mécanismes de pertes. En effet, ce travail révèle que :

- i) L'épaisseur de la couche absorbante ne doit pas dépasser 600 nm afin de réduire les pertes en volume de densité de courant de court-circuit qui s'élèvent à environ $2,1 \text{ mA/cm}^2$ ou plus. En outre, pour cette gamme d'épaisseurs ultra-minces, l'effet du phénomène de « double diode » est réduit, entraînant une minimisation des recombinaisons à la jonction $p-n$, responsable d'importantes pertes du facteur de forme.
- ii) Ces simulations ont également révélé une forte barrière de potentiel existant à l'interface CZTS/Molybdène, engendrant un courant de recombinaison au contact-arrière estimé à environ $3,6 \text{ mA/cm}^2$.
- iii) De plus, l'augmentation du dopage affecte positivement la tension en circuit ouvert et le facteur de forme. Un dopage de moins de 10^{16} cm^{-3} est bénéfique pour les cellules solaires à base de CZTS et spécialement pour des absorbeurs ultra-minces. Au-delà de cette zone, l'accroissement de la population des trous crée des centres supplémentaires de recombinaison des porteurs photogénérés.
- iv) Enfin, le développement des matériaux CZTS, à haut degré de pureté, pourrait permettre la réalisation des photopiles ayant des efficacités de conversion au-dessus de 15%, permettrait aussi d'améliorer la tension en circuit ouvert et le facteur de forme d'environ 100 mV et 10%, respectivement.

La deuxième partie était portée sur une étude de la durée de vie des porteurs minoritaires. Il en découle que ce paramètre est très crucial et fortement corrélé à l'épaisseur de la couche absorbante CZTS. Par conséquent, du fait de sa très courte durée de vie, l'épaisseur de l'absorbeur CZTS doit effectivement être ultra-mince. Ce résultat vient confirmer et conforter la prédiction faite plus haut.

Quant à la troisième partie, elle était réservée à l'étude d'un éventuel remplacement de la couche tampon CdS par les couches tampons (Zn,Mg)O ou Zn(O,S). Le premier défi a été de les modéliser, en tenant compte des variations de leurs propriétés électriques et optiques en fonction des concentrations en atomes de magnésium (Mg) ou de soufre (S). Cette étape cruciale étant franchie, les résultats obtenus révèlent que l'utilisation de ces couches tampons alternatives permet une optimisation des rendements de conversion des cellules solaires à couches minces de CZTS lorsque ces dernières possèdent une proportion en atomes de Mg ou en atomes de S appropriée, c'est-à-dire, 25% pour le Mg et supérieure à 30% pour le S. Cette amélioration repose sous des pesanteurs, ci-dessous, citées :

- i) Un meilleur alignement de bandes à l'interface couche tampon/absorbeur, dont l'effet serait la réduction des recombinaisons d'interfaces, conduisant à une amélioration de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme.
- ii) L'existence d'un champ électrique intense, à travers la jonction *p-n*, qui assure une bonne séparation des paires électron-trou, réduisant par conséquent les courants de recombinaisons dans la ZCE. L'effet immédiat étant un gain en densité de courant de court-circuit.
- iii) Une meilleure absorption du spectre solaire tant pour les radiations de petites longueurs d'ondes que pour celles de grandes longueurs d'ondes. Cela produit un accroissement du rendement quantique dont l'incidence serait une amélioration nette de tous les paramètres de performance de la photopile CZTS.

De plus, l'apport en soufre produit une passivation des états de défauts peu profonds conduisant à une réduction des courants de recombinaisons volumiques.

Néanmoins, l'effet bénéfique des couches tampons (Zn,Mg)O et Zn(O,S) peut être handicapé par la forte barrière de potentiel à l'interface ZnO-i/(Zn,Mg)O[Zn(O,S)] qui empêche le passage des électrons en favorisant leur recombinaison. L'étude comparative montre que l'élimination du ZnO-i dans la chaîne de production des cellules solaires à couches minces de CZTS permettrait d'annihiler cette barrière énergétique, sans nuire à l'efficacité de la cellule, cela à cause de la grande transparence des matériaux (Zn,Mg)O et Zn(O,S) leur permettant d'assurer une double fonction : celle de couche tampon et de couche fenêtre.

De plus, les pertes optiques dans le cas de la couche tampon ZnO_{0,7}S_{0,3}, pour des photons de grandes énergies (radiation bleue), et la diminution subite du FF, pour un taux en

souffre de 70%, laissent entrevoir la possibilité des effets métastables. Cependant, d'autres travaux de recherche, à ce sujet, s'avèrent nécessaires. En définitive, il ressort de cette étude que la couche tampon Zn(O,S) est la plus prometteuse.

Loin d'avoir épuisé tous les aspects indispensables à la problématique de la technologie des cellules solaires à couches minces de CZTS, il nous semble utile et probant de pousser plus loin la réflexion autour de quelques aspects sous-jacents à ces travaux, à savoir :

1. L'optimisation de la couche absorbante $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$;
2. Une modélisation en 2D ou 3D, afin de tenir compte des effets liés aux recombinaisons des joints de grain ;
3. Le traitement du contact arrière par une fine couche de matériaux semiconducteurs de type p , fortement dopé, afin d'y réduire les recombinaisons (connue en anglais sous l'expression *Back Surface Field, BSF*) ;
4. L'approfondissement des recherches sur les effets métastables, dans les cellules solaires CZTS, liés aux transitions des états de défauts sous illumination ;
5. L'optimisation des couches tampons alternatives (Zn,Mg)O et Zn(O,S), afin de leur permettre de jouer simultanément, aussi bien le rôle d'OTC, que celui de couche tampon.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] European Commissions. <http://ec.europa.eu/dgs/jrc/index.cfm>, Consulté le 20 Fév. 2016.
- [2] <http://www.eclairagepublic.net/les-reserves-energetiques-mondiales/>, Consulté le 20 Fév. 2016.
- [3] Razykov T. M., Ferekides C. S., Morel D., Stefanakos E., Ullal H. S. and Upadhyaya H. M., “Current status and future prospects solar energy”, *Solar Photovoltaic Electricity*, **85**, 1508-1608, 2011.
- [4] Jackson P., Hariskos D., Wuerz R., Wichmann W. and Pwolla M., “Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiency up to 20.8%”, *Phys. Status Solidi RRL*, **8**, 219-222, 2014.
- [5] Aydil E. S. http://www.umn.edu/iree/e3/archive/archive_2010/E3_Aydil.pdf, Consulté le 20 Fév. 2016.
- [6] Wadia C., Alivisatos A. P. and Kammen D., “Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment”, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2072-2077, 2009.
- [7] Timmo K., Kauk-Kuusik M., Pilvet M., Raadik T., Altosaar M., Danilson M., Grossberg M., Raudoja J. and Ernits K., “Influence of order-disorder in Cu₂ZnSnS₄ powders on the performance of monograin layer solar cells”, *Thin Solid Films*, **633**, 122-126, 2017.

-
- [8] Fabre. W., “Silicium de type N pour cellules à hétérojonctions: caractérisations et modélisations”, *PhD. Thesis, Université de Paris-Sud 11*, 2011.
- [9] Edmond Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires”, *le 29 juillet 1839 [archive], sur le site gallica.bnf.fr*.
- [10] Waldau A. J., “Status of thin film solar cells in research, production and market”, *Solar Energy*, **77**, 667-678, 2004.
- [11] Razykov T. M., Ferekides C. S., Morel D., Stefanakos E., Ullal H. S. and Upadhyaya H. M., “Solar photovoltaic electricity: current status and future prospects”, *Solar Energy*, **85**, 1580-1608, 2011.
- [12] Miles R. W., Zoppi G. and Forbes L., “Ionorganic photovoltaic cells”, *Materials Today*, **10**, 20-27, 2007.
- [13] Campaan A. D., “Materials challenges for terrestrial thin-film photovoltaics”, *JOM*, **59**, 31-36, 2007.
- [14] Aberte A. G., “Thin-film solar cells”, *Thin Solid Films*, **577**, 4706-4710, 2009.
- [15] Markvart T., McEvoy A. and Castaner L., “Practical handbook of photovoltaic: Fundamentals and applications”, *Elsevier*, 2003.
- [16] Shockley W. and Queisser H. J., “Detailed balance limit of efficiency for pn junction solar cells”, *J. Appl. Phys.*, **32**, 510, 1961
- [17] Nitsche R., Sargent D. F. and Wild P. J., “Crystal growth of quaternary 122464 chalcogenides by iodine vapor transport”, *J. Cryst. Growth*, **1**, 52-53, 1967.
- [18] Schäfer W. and Nitsche R., “Tetrahedral quaternary chalcogenides of type $\text{Cu}_2\text{IV}\text{S}_4(\text{Se}_4)$ ”, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 645-654, 1974.
- [19] Lu X., Zhuang Z., Peng Q. and Li Y., “Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystal: a novel quaternary semiconductor”, *Chem. Comm.*, **47**, 3141-3143, 2011.
- [20] Paier J., Asahi R., Nagoya A. and Kresse G., “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study” *Phys. Rev. B*, **79**, 115126, 2009.
- [21] Chen S., Gong X. G., Walsh A. and Wei S., “Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X = S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights”, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 041903, 2009.
- [22] Cao M. and Shen Y., “A mild solvothermal route to kesterite quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles”, *J. Cryst. Growth*, **318**, 1117-1120, 2011.
-

- [23] Hall S. R., Szymanski J. T. and Stewart J. M., “Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals” *Can. Mineral.*, **16**, 131-137, 1978.
- [24] Schorr S., “The crystal structure of kesterite type compound: A neutron and X-ray diffraction study” *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **95**, 1482-1488, 2011.
- [25] Chen S., Gong X. G., Walsh A. and Wei S., 2010, “Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 021902, 2010.
- [26] Clas Person, “Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ”, *J. Appl. Phys.*, **107**, 053710-1, 2010.
- [27] Schorr S., Hoebler H.-J. and Tovar M., “A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series”, *Eur. J. Mineral*, **19**, 65-73, 2007.
- [28] Nakayama N. and Ito K., “Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 171-175, 1996.
- [29] Tanaka T., Nagatomo T., Kawasaki D., Nishio M., Guo Q., Wakahara A., Yoshida A. and Ogawa H., “Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering”, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 1978-1981, 2005.
- [30] Chen S., Yang J.-H., Gong X. G., Walsh A. and Wei S.-H., “Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Phys. Rev.*, B **81**, 245204 (2010).
- [31] Wei S.-H. and Zhang S. B., “Defect properties of CuInSe_2 and CuGaSe_2 ”, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 1994-1999, 2005.
- [32] Chen S., Gong X. G., Walsh A. and Wei S.-H., “Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds”, *Phys. Rev.*, B **79**, 165211, 2009.
- [33] Wangperawong A., King J. S., Herron S. M., Tran B. P., Pangan-Okimoto K. and Bent S. F., “Aqueous bath process for deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic absorbers”, *Thin Solid Film*, **519**, 2488-2492, 2011.
- [34] Katagiri H., Saitoh K., Washio T., Shinohara H., Kurumadani T., and Miyajima S., “Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films”, *Sol. Energy Materials Sol. Cells*, **65**, 141–148, 2001.
- [35] Araki H., Kubo Y., Jimbo K., Maw W. S., Katagiri H., Yamazaki M., Oishi K. and Takeuchi A., “Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors”, *Phys. Status. Solidi*, **6**, 1266-1268, 2009.

- [36] Ahmed S., Reuter K. B., Gunawan O., Guo L., Romankiw L. T. and Deligianni H., “A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell”, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 253-259, 2012.
- [37] Moholkar A. V., Shinde S. S., Bakar A. R., Sim K., Lee H., Rajpure K. Y., Patil P. S., Bhosale C. H., and Kim J. H., “Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film grown by PLD solar cells”, *Alloys Compound*, **509**, 7439-7446, 2011.
- [38] Jiang M., Li Y., Dhakal R., Thapaliya P., Mastro M., Cadwell J. D., Kub F. and Yan X., “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polycrystalline thin films with large densely packed grains prepared by sol-gel method”, *J. Photon. Energy*, **1**, 019501, 2011.
- [39] Ben Rabeh M., Touatti R. and Kanzari M., “Substrate Temperature effects on structural, optical and electrical properties of vacuum evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films”, *IJEPR*, **2**, Issue 2, May 2013.
- [40] Manuel J. Romero, Ingrid Repins, Glenn Teeter, Miguel A. Contreras, Mowafak Al-Jassim, Rommel Noufi, “A comparative study of the defect point physics and luminescence of the kesterites $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ”, *NREL/CP-5200-54140*, August 2012.
- [41] Schubert B.-A., Marsen B., Cinque S., Unold T., Klenk R., Schorr S. and Schock H.-W., “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by fast coevaporation”, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **19**, 93-96, 2011.
- [42] Wang K., Gunawan O., Todorov T., Shin B., Chey S. J., Bojarczuk N. A., Mitzi D., and Guha S., “Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells”, *Appl. Phys. Letters*, **97**, 143508, 2010.
- [43] Clas Persson, “Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ”, *J. Appl. Phys.*, **105**, 053710, 2010.
- [44] Scragg J. J., Dale P. J., Peter I., M. Zoppi G. and Forbes I., “New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as an alternative absorber material”, *Phys. Stat. Sol. B.*, **245**, 1772-1778, 2008.
- [45] Fernandes P. A., Salomé P. M. P., Da Cunha A. F. and Schurbert B., “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells prepared with sulphurized dc-sputtering stacked metallic precursors”, *Thin Solid Films*, **519**, 7382-7385, 2011.
- [46] Rajeshmon V. G., Kartha C. S., Vijayakumar K. P., Sanjeeviraja C., Abe, T. and Kashiwaba Y., “Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films”, *Sol. Energy*, **85**, 249-255, 2011.
- [47] Liu F., Li Y., Zhang K. B. Wang, Yan C., Lai Y., Zang Z., Li J. and Liu Y., “In situ

- growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by reactive magnetron co-sputtering”, *Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 2431-2434, 2010.
- [48] Chan C. P., Lam H. and Surya C. “Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 207-211, 2010.
- [49] Ito K. and Nakazawa T., “Electrical and optical properties of quaternary stannite-type semiconductor thin films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2094-2097, 1988.
- [50] Katagiri H., Sasaguchi N., Hando S., Hoshino S., Ohashi J. and Yokota T., “Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E □ B evaporated precursors”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **49**, 407-414, 1997.
- [51] Jumbo K., Kimura R., Kamimura T., Yamada S., Maw W. S., Araki H., Oishi K. and Katagiri H., “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials”, *Thin Solid Films*, **515**, 5997-5999, 2007.
- [52] Katagiri H., Jimbo K., Yamada S., Kamimura T., Maw W. S., Fukano T., Ito T. and Motohiro T., “Enhanced Conversion Efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique”, *Appl. Phys. Express*, 041201, 2008.
- [53] Shin B., Oki G., Yu Z., Nestor A. B., Jay Chen S. and Guha S., “Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **21**, 72-76, 2013.
- [54] Wang W., Winkler M. T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y. and B. Mitzi D., “Device characteristics of CZTSSe solar cells with 12,6% efficiency”, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301465, 2014.
- [55] Grossberg M., Krustok J., Raadik T., Kauk-Kuusik M. and Raudoja J., “Photoluminescence study of disordering in the cation sublattice of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Curr. Appl. Phys.*, **14**, 1424-1427, 2014.
- [56] Rey G., Weiss T. P., Sendler J., Finger A., Spindler S. and Siebentritt S., “Ordering kesterite improves solar cells: a low temperature post-deposition annealing study”, *Sol. Energy Mater.*, **151**, 131-138, 2016.
- [57] Romeo A., Terheggen M. Abou-Ras D., Bätzen D. L., Haug F.-J, Kälin M. Rudmann and Tivari A. N., “Development of thin-film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ and CdTe solar cells”, *Progress in photovoltaics: Research and Application*, **12**, 93-111, 2004.
- [58] Hagiwara Y., Nakada T. and Kunsioaka A., “Improved J_{sc} in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer”, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **67**, 267-271, 2001.

- [59] Rau U., Schmidt M., Josenek A., Hanna G. and Schock H. W., “Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells and role of defects for the device performance”, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **67**, 137-143, 2001.
- [60] Rau U. and Schmidt M., “Electronic properties of ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: aspects of heterojunction formation”, *Thin Solid Films*, **387**, 141-146, 2001.
- [61] Friedlmeier T. M., Braunger D., Kaiser D., Hariskos Dand M., Wanka H. N. and Schock H. W., “Nucleation and growth of CdS buffer layer on Cu(In,Ga)Se₂ thin films”, pages 845-848 in *Progressing of 25th Photovoltaic Specialist Conference*, 1996.
- [62] Kylner A. Rockett A. and Stolt L., “Oxygen in solution growth CdS films for thin film solar cells”, *Solid State Phenomena*, **51-52**, 533, 1996.
- [63] <https://osha.gov.slct/cadmium/>.
- [64] Hariskos D., Spiering S. and Powalla M., “Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules”, *Thin Solid Films*, **480-481**, 99-109, 2005.
- [65] Orgassa K., Schock H. W. and Werner J. H., “Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ thin films”, *Thin Solid Films*, **431-432**, 387-391, 2003.
- [66] Alphousseyni Sagna, “Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor transport (CSVVT) d’absorbeurs Cu₂ZnSnS₄ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût”, *Matériaux, Université de Perpignan*, 2016, Française <NNT : 2016PERP0035>, <Tel-01482920>.
- [67] Boddegard M., Granath K. and Stolt L. “Growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by coevaporation using alkalin precursors”, *Thin Solid Films*, **361-362**, 9-16, 2000.
- [68] Conteras M. A., Egaas B., Dippo P., Webb J., Granata J., Ramanathan K., Asher S., SwartzLander A. and Noufi R., “On the role of Na modifications to CIGS absorber materials using thin MF (M = Na, K, Cs) precursor layers”, pages 359-362, in *Progressive of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997.
- [69] Prabhakar T. and Jampana N., “Effet of sodium diffusion on the structural and electrical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films”, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 1001-1004, 2011.
- [70] Bär M., Schubert B.-A., Marsen B., Krause S., Pookpanratana S., Unold T., Weinhardt L., Heske C. and Schock H.-W., “Native oxidation Cu-poor surface structure of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell absorber”, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 112103, 2011.
- [71] Conteras M. A., Egaas B., Ramanathan K., Hiltner J., SwartzLander A., Hasoon F.

- and Noufi R., “Progress towards 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells”, *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, **7**, 311-316, 1999.
- [72] Yagioka T. and Nakada T., “Cd-free flexible Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with ZnS(O,OH) buffer layers on Ti foils”, *Appl. Phys. Express*, **2**, 072201, 2009.
- [73] Chirilă A., Buecheler S., Pianezzi F., Bloesch P., Gretener C., Uhl A. R., Fella C. Kranz L., Perronoud J., Seyrling S., Verma R., Nishiwaki S., Romanyuk Y. E., Bilger G. and Tiwari A. N., “High efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells growth on flexible polymer films”, *Nature Materials*, **10**, 857-861, 2011.
- [74] Tanaka T., Yoshida A., Saiki D. and Yamaguchi T., “Influence of composition ration on properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films fabricated by co-evaporation”, *Thin Solid Films*, **518(21)**, 29-33, 2010.
- [75] Waldau A. J., “Progression chalcopyrite compound semiconductor research for photovoltaic applications and transfer of results into actual solar cell production”, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 1509-1517, 2011.
- [76] Seol J., Lee S., Lee J., Nam H. and Kim K., “Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by RF magnetron sputtering process”, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **75**, 155-162, 2003.
- [77] Tanaka T., Nagatomo T., Kawasaki D., Nishio M., Guo Q., Wakahara A., Yoshida A. and Ogawa H., “Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by hybrid sputtering”, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 1978-1981, 2005.
- [78] Moriya K., Tanaka K. and Uchiki H., “Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by pulsed laser deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5780-5781.
- [79] Kim H., Horwitz J.S., Qadri S.B. and Chrisey D.B., “Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Film*, **420**, 107-111, 2002.
- [80] Vanalakar S. A., Agawane G. L., Shin S. W., Suryawanshi M. P., Gurav K. V., Jeon K. S., Patil P. S., Jeong C. W., Kim J. Y. and Kim J. H., “Review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications”, *J. Alloys Compd.*, **619**, 109-121, 2015.
- [81] Moholkar A. V., Shinde S. S., Babar A. R., Sim K.-U., Lee H. K., Rajpure K. Y., Patil P. S., Bhosale G. H. and Kim J. H., “Synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films grown by PLD: Solar cells”, *J. Alloys Compd.*, **509**, 7439-7446, 2011.
- [82] Aksu S. and Pinarbasi M. “Electrodeposition methods and chemistries for deposition

- of CIGS precursor thin films”, pages 310-314 of *7th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 2011.
- [83] Scragg J. J., Dale P. J. and Peter L. M., “Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layers by an electrodeposition-annealing route”, *Thin Solid Films*, **517**(7), 2481-2484, 2009.
- [84] Schurr R., Hölzing A., Jost S., Hock R., Voß T., Schulze J., Kirbs A., Ennaoui A., Steiner M. L., Weber A., Kötschau I. and Schock H. W., “The crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors”, *Thin Solid Films*, **517**(7), 2465-2468, 2009.
- [85] Tanaka K., Moritake N. and Uchiki H., “Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**(13), 1199-1201, 2007.
- [86] Tanaka K., Oonuki M., Moritake N. and Uchiki H., “Thin film solar cells prepared by non-vacuum processing”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 583-587, 2009.
- [87] Tanaka K., Fukui Y., Moritake N. and Uchiki H., “Chemical composition dependent of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 838-842, 2011.
- [88] Todorov T. K., Reuter K. B. and Mitzi D. B., “High-efficiency solar cell with Earth-abundant liquid-processed absorber”, *Adv. Matter*, **22**, 156-159, 2010.
- [89] Nakayama N. and Ito K., “sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Appl. Surf. Sci.*, **92**; 171-175, 1996.
- [90] Rajshmon V. G., Menon M. R. R., Kartha C. S. and Vijayakumar K. P., “effect of copper concentration and spray rate on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited using spray pyrolysis”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **110**, 448-454, 2014.
- [91] Zeng X., Tai K. F., Zhang T., Ho C. W. J., Chen X., Huan A., Sum T. C. and Wong L. H., “ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ kesterite solar cell with 5.1% efficiency using spray pyrolysis of aqueous precursors solution followed by selenization”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **124**, 55-60, 2014.
- [92] Patil P. S., “Versatility of chemical spray pyrolysis technique”, *Mater. Chem. Phys.*, **59**, 185-198, 1999.
- [93] Riha S. C., Parkinson B. A. and Prieto A. L., “Solution-based synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(34), 12054-12055, 2009.

- [94] Guo Q., Ford G. M., Yang W.-C., Walker B. C. and Stach E. A., "Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrustals", *J. Am. Chem. Soc.*, **132(49)**, 17384-17386, 2010.
- [95] Steinhagen C., Panthani M. G., Akhavan V., Goodfellow B., Koo B. and Korgel B. A., "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for use in low-cost photovoltaics", *J. Am. Chem. Soc.*, **131(35)**, 12554-12555, 2009.
- [96] Wang J., Xin X. and Lin Z., " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals and graphene quantum dots for photovoltaics", *Nanoscales*, **3(8)**, 3040-3048, 2011.
- [97] Zhou Y.-L., Zhou W.-H., Li M., Du Y.-F. and Wu S.-X., "Hierarchical $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ particles for a low-cost solar cell: Morphology control and growth mechanism", *J. Phys. Chem. C*, **115(40)**, 19632-19639, 2011.
- [98] Shi L., Pei C., Xu Y. and Li Q., "Template-directed synthesis of ordered single-crystalline nanowires arrays of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, **133(27)**, 10328-10331, 2011.
- [99] Zhou Z., Wang Y., Xu D. and Zhang Y., "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ screen printed layers for solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94(12)** 2042-2045, 2010.
- [100] Scragg J. J., Ericson T., Kubart T., Edoff M. and Platzter-Björkman C., "Chemical insights into the instability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films during annealing", *Chem. Materials*, **23**, 4625-4633, 2011.
- [101] Olekseyuk I. D., Dudchak I. V. and Piskasch L. V., "Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ system", *J. Alloys Compd.*, **368**, 135-143, 2004.
- [102] Wang K., Shin B., Reuter K. B., Todorov T., Mitzi D. B. and Guha S., "Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **98(5)**, 1912, 2011.
- [103] Liu F., Li Y., Zhang K., Wang B., Yan C., Lai Y., Zhang Z., Li J. and Liu Y., "In situ growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by reactive magnetron co-sputtering", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **54(12)**, 2431-2434, 2010.
- [104] Fernandes P. A., Salomé P. M. P. and Da Cunha A. F., "Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering", *J. Alloys Compd.*, **509(28)**, 7600-7606, 2011.
- [105] Fernandes P. A., Salomé P. M. P. and Da Cunha A. F., "Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films", *Thin Solid Films*, **517(7)**, 2519-2523, 2009.
- [106] Fernandes P. A., Salomé P. M. P. and Da Cunha A. F., "A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors", *J. Phys.*

- Appl. Phys.*, **43(21)**, 215403, 2010.
- [107] Tanaka K., Shinji T. and Uchiki, H., “Photoluminescence from $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films with composition fabricated by a sputtering-sulfurization method”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **126**, 143-148, 2014.
- [108] Price L. S., Parkin I. P., Hardy A. M. E., Clark R. J. H., Hibbert T. G. and Malloy K. C., “Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS , SnS_2 and SnS_3) on glass”, *Chem. Mater.*, **11(7)**, 1792-1799, 1999.
- [109] Walsh A., Chen S., Wei S.-H. and Gong X.-G., “Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Adv. Energy Mater.*, **2(4)**, 400-409, 2012.
- [110] Wagner R. and Weimhöfer H.-D., “Hall effect and conductivity in thin films of low temperature chalcocite Cu_2S at 20 °C as a function of stoichiometry”, *J. Phys. Chem. Solids*, **44(8)**, 801-805, 1983.
- [111] Flammersberger H., “Experimental study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cells”, *Department of Engineering Sciences, UPPSALA University*, 2010.
- [112] Wu C., Hu Z., Wang C., Sheng H., Yang J. and Xie Y., “hexagonal Cu_2SnS_3 with metallic character: Another category of conducting sulfides”, *Appl. Phys. Lett.*, **91(14)**, 143104, 2007.
- [113] Nadeem M. Y. and Ahmed W., “Optical properties of ZnS thin films”, *Turk. J. Phys.*, **24(5)**, 651-659, 2000.
- [114] Kato T., Hiroi H., Sakai N., Muraoka S. and Sugimoto H., “Characterization of front and back surfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-films for solar cells”, *10.4229/27thEUPVSEC2012-3CO.4.2, 27th EPSEC*, Frankfurt.
- [115] Mathieu H. and Fanet H., “Physiques des semi-conducteurs et des composants électroniques”, *6^e Edition, DUNOD, Paris*, 2009.
- [116] Goeckler M. and Sites J. R., “Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells”, *Thin Solid Films*, **480**, 241-245, 2005.
- [117] Herberholz R., Igalson M. and Schock H. W., “Distinction between bulk and interface state in $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ by space charge spectroscopy”, *J. Appl. Phys.*, **83**, 318-325, 1998.
- [118] Minemoto T., Matsui T., Takakura H., Hamakawa Y., Negami T., Hashimoto Y., Uenoyama T. and Kitagawa M., “Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation”, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **67**, 83-88, 2001.

-
- [119] Platzer-Björkman C., Frisk C., Larsen J. K., Ericson T., Li S.-Y., Scragg J. J. S., Keller J., Larsson F., and Törndahl T., “Reduced interface recombination in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with atomic layer deposition $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ buffer layers”, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 243904, 2015.
- [120] Jiaxiong Xu, Junhui Lin, Chunan Zhuang, “Analysis of the open-circuit voltage of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin film solar cell”, *Solar Energy Sol. Cells*, **164**, 231–242, 2018.
- [121] Kaiwen Sun, Chang Yan, Fangyang Liu, Jialiang Huang, Fangzhou Zhou, John A. Stride, Martin Green, and Xiaojing Hao, “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”, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600046, 2016.
- [122] Sze S. M. and Kwok K. M., “Physics of semiconductor devices”, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [123] Burgelman M., Nollet P. and Degraeve S., “Modelling polycrystalline semiconductor solar cells”, *Thin Solid Films*, **361**, 527-532, 2000.
- [124] Burgelman M., Verschaege J., Degraeve S. and Nollet P., “Modelling thin-film PV devices”, *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, **12**, 143-153, 2004.
- [125] Nguyeng P. H., Michel C. et Bottin J., “Etude de la conversion photovoltaïque : effets des résistances parasites des photopiles”, *Revue Phys. Appl.*, **18**, 775-779, 1983.
- [126] Pettersson J., Platzer-Björkman C. and Edoff M., “Temperature-dependent current-voltage and lightsoaking measurements on $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells with ALD- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ bufferlayers”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **17**, 460-469, 17, 2009.
- [127] Rincón C. and González J., “Temperature dependence of the in CuInSe_2 ”, *Solar Cells*, **16**, 357-362, 1986.
- [128] Rau U., Jasenek A., Schock H. W., Engelhardt F. and Meyer T., “Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells”, *Thin Solid Films*, **361-362**, 298-302, 2000.
- [129] Crandall R., “Modelling of thin film solar cells: uniform field approximation”, *J. Appl. Phys.*, **54**, 7176-7186, 1983.
- [130] Liu X. and Sites J., “Solar-cell correction efficiency and its variation with voltage”, *J. Appl. Phys.*, **75**, 577-581, 1994.
- [131] Hegedus S. S. and Shafarman W. N., “Thin-film solar cells: device measurements and analysis”, *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, **12**, 155-176, 2004.
-

- [132] Zhao, Wenhao, Zhou W., and Miao X.. “Numerical simulation of CZTS thin film solar cell”, in *proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS’12)*, 502-505, Kyoto, Japan, March 2012.
- [133] Gloeckler M., Fahrenbruch A. L., and Sites J. R., “Numerical Modeling of CIGS and CdTe Solar Cells: Setting the Baseline”, in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 491-494, May 2003.
- [134] Shaframan W. N., Marsillac R. W., Marudachalam M., Orbey N. and Russell T. W. F., “Effect of reduced deposition temperature, time and thickness on Cu(In,Ga)Se₂ films and devices”, pages 331-334 in *proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997.
- [135] Lundberg O., Badegård M., Malomström J. and Stolt L., “Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance”, *Progress in photovoltaics: Research and Application*, **11**, 77-88, 2003.
- [136] Ouedraogo S., Zougmore F. and Ndjaka J. M., “Numerical analysis of copper-indium-gallium-diselenide based solar cells by SCAPS-1D”, *International Journal of photoenergy*, vol. 2013, Article ID 421076, 9 pages, 2013.
- [137] Katagiri H., Saitoh K., Washio T., Shinohara H., Kurumadani T., and Miyajima S., “Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **65**, no. 1–4, pp. 141–148, 2001.”
- [138] Repins I. L., Moutinho H., Choi S. G., Kanevce A., Kuciauskas D., Dippo P., Beall C. L., Carapella J., DeHart C., Huang B., and Wei S. H., “Indications of short minority-carrier lifetime in kesterite solar cells”, *J. Appl. Phys.*, **114**, 084507, 2013.
- [139] Ana Kanevce and Timothy A. Gessert, “Optimizing CdTe Solar Cell Performance: Impact of Variations in Minority-Carrier Lifetime and Carrier Density Profile”, *IEEE Journal of Photovoltaics 1*, 2011.
- [140] Djinkwi Wanda M., Ouédraogo S., Tchoffo F., Zougmore F., and Ndjaka J. M. B., “Numerical investigations and analysis of Cu₂ZnSnS₄ based solar cells by SCAPS-1D”, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2016, Article ID 2152018, 2016.
- [141] Haight R., Barkhouse A., Gunawan O., Shin B., Copel M., Hopstaken M. and Mitzi D. B., “Band alignment at the Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄/CdS interface”, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 253502, 2011.
- [142] Bär M., Schubert B.-A., Marsen B., Wilks R. G., Pookpanratana S., Blum M., Krause S., Unold T., Yang W., Weinhardt L., Heske C. and Schock H.-W., “Cliff-like conduction band offset and KCN-induced recombination barrier enhancement at the CdS/ Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell heterojunction”, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 222105,

- 2011.
- [143] Chang Yan, Fangyang Liu, Ning Song, Boon K. Ng, John A. Stride, Anton Tadich, and Xiaojing Hao, “Band alignments of different buffer layers (CdS, Zn(O,S), and In₂S₃) on Cu₂ZnSnS₄”, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 173901, 2014.
- [144] Chen S., Walsh A., Yang J.-H., Gong X. G., Sun L., Yang P.-X., Chu J.-H. and Wei S.-H., “Compositional dependence of structural and electronic properties of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ alloys for thin film solar cells”, *Phys. Rev. B*, **83**, 125201, 2011.
- [145] Hironiwa D., Matsuo N., Sakai N., Katou T., Sugimoto H., Chantana J., Tang Z., and Minemoto T., “Sputtered (Zn,Mg)O buffer layer for band offset control in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **53**, 106502, 2014.
- [146] Hariskos D., Fuchs B., Menner R., Naghavi N., Hubert C., Lincot D. and Powalla M., “The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin-film Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells part II: Magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **17**, 479-488, 2009.
- [147] Platzer-Björkman C., Törndahl T., Hultqvist A., Kessler J. and Edoff M., “Optimization of ALD-(Zn,Mg)O buffer layers and (Zn,Mg)O/Cu(In,Ga)Se₂”, *Thin Solid Film*, **515**, 6024-6027, 2007.
- [148] Okamoto A., Minemoto T. and Takakura H., “Application of sputtering ZnO_{1-x}S_x buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”, *Japanese Journal of Applied physics*, **50**, 04DP10, 2011.
- [149] Ayay K. and Davinder K., “Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO nanocomposite thin films”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 193-198, 2009.
- [150] Dae-Yong S. and Kyung-Nam, “Electrical and optical properties of MgO films deposited on soda lime glass by sol-gel process using magnesium acetate”, *J. Ceram. Process. Res.*, **10**(4), 536-540, 2009.
- [151] Soref R. A. and Moos H. W., “Optical Second-Harmonic Generation in ZnS-CdS and CdS-CdSe Alloys”, *J. Appl. Phys.*, **35**, 2152, 1964.
- [152] Kieven D., Grimm A., Lauer mann I., Lux-Steiner M. Ch., Palm J., Niesen T., and Klenk R., “Band alignment at sputtered ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ heterojunctions”, *Phys. Status Solidis RRL*, 1-3, DOI 10.1002/pssr.201206195, 2012.
- [153] Aoumeur-Benkabou F. Z., Ameri M., Kodoum A. and Benkabou K., “Theoretical study on the origins of the gap bowing in Zn_{1-x}Mg_xO alloys”, *Model. Numer. Simul. Mater. Sci.*, **2**, 60-66, 2012.

- [154] Meyer B. K., Polity A., Farangis B., Hasselkamp Y., Krämer Th. and Wang C., “Structural properties and bandgap bowing of $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ thin films deposited by reactive sputtering”, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2004.
- [155] Persson C., Platzer-Björkman C., Malmström J., Törndahl T. and Edoff M., “Strong Valence-Band Offset Bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Enhances p-Type Nitrogen Doping of ZnO-like Alloys”, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 146403, 2006.
- [156] Gharibshahian I., Sharbati Ali S. and Orouji A., “Potential efficiency improvement of Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells by the window layer optimization”, *Thin Solid Films*, **655**, 95–104, 2018.
- [157] Minemoto T., Okamoto A. and Takakura H., “Sputtered ZnO-based buffer layer for band offset control in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”, *Thin Solid Films*, **519**, 7568–7571, 2011.
- [158] Sharbati S., Narouzzadeh E. and Mohammadi S., “A simulation study to improve the efficiencies on $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y,\text{Se}_{1-y})_4$ solar cells by composition ratio control”, *Optical materials*, **78**, 259-265, 2018.
- [159] Sengar B. S., Garg V., Kumar A., Awasthi V., Kumar S., Atuchin V. V. and Mukherjee S., “Band alignment of Cd-free (Zn,Mg)O layer with $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ and its effect on the photovoltaic properties”, *Optical Materials*, **84**, 748–756, 2018.
- [160] Yan C., Liu F., Song N., Stride J. A., Tadich A., and Hao X., “Band alignments of different buffer layers (CdS , $\text{Zn}(\text{O,S})$, and In_2S_3) on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 173901, 2014.
- [161] Hironiwa D., Matsuo N., Sakai N., Katou T., Sugimoto H., Chantana J., Tang Z., and Minemoto T., “Sputtered (Zn,Mg)O buffer layer for band offset control in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells”, *Jap. J. Appl. Phys.*, **53**, 106502, 2014.
- [162] Hariskos D., Fuchs B., Menner R., Naghavi N., Hubert C., Lincot D. and Powalla M., “The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin-film Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells part II: Magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **17**, 479-488, 2009.
- [163] Lany S. and Zunger A., “Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells caused by the ($V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$) vacancy complex”, *J. Appl. Phys.*, **100**, 113725, 2006.
- [164] Igalson M., Bodegard M. and Stolt L., “Reversible change of the fill factor in the

- ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **80**, 195-207, 2003.
- [165] Heath J. T. and Cohen J. D., “Bulk and metastable defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films using drive-level capacitance profiling”, *J. Appl. Phys.*, **95**, 3, 2004.

ANNEXES

Annexe 0 : Densité d'états

La densité d'états est le nombre d'états permis par unité de volume du cristal.

Considérons un cristal de volume $V = L_x L_y L_z$, de périodicité $\frac{2\pi}{L_x}$, $\frac{2\pi}{L_y}$ et $\frac{2\pi}{L_z}$ dans les trois directions du repère rectangulaire (O, k_x, k_y, k_z) . Chaque point permis est porté par l'extrémité du vecteur d'onde \vec{k} , d'origine O . Le volume entourant chaque point permis est :

$$\Omega = \frac{8\pi^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V}. \quad (\text{A0.1})$$

Le nombre d'états par unité de volume dans l'espace des \vec{k} est alors :

$$N(k) = \frac{1}{\Omega} = \frac{V}{8\pi^3}. \quad (\text{A0.2})$$

Ainsi, la densité d'états dans l'espace des \vec{k} , par unité de volume du cristal est :

$$g(k) = \frac{N(k)}{V} = \frac{1}{8\pi^3}. \quad (\text{A0.3})$$

Annexe 1 : Nombre d'états d'énergies comprises en E et $E + dE$

Le nombre d'états d'énergies comprises entre E et $E + dE$ est égal au nombre de points permis entre les sphères de rayons k et $k + dk$. Alors :

$$dN = N(E)dE = N(k)dV. \quad (\text{A}_{1.1})$$

On sait que $dV = 4\pi k^2 dk$ et l'énergie d'un état permis de nombre d'onde k et d'énergie potentielle V_0 est donnée par :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0. \quad (\text{A}_{1.2})$$

De cette relation, on trouve que $dV = 4\pi k^2 dk = \frac{4\pi m}{\hbar^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} (E - V_0)^{\frac{1}{2}} dE$. Soit :

$$dV = 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - V_0)^{\frac{1}{2}} dE. \quad (\text{A}_{1.3})$$

En utilisant la relation (A_{1.3}), il ressort que le nombre d'états d'énergies comprises entre E et $E + dE$ dans le volume V du cristal est :

$$dN = N(E)dE = 2\pi V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - V_0)^{\frac{1}{2}} dE. \quad (\text{A}_{1.4})$$

Annexe 2 : Concentration des électrons libres

La concentration des électrons libres dans la bande de conduction est donnée par l'expression :

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_C}^{+\infty} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right) dE. \quad (\text{A}_{2.1})$$

Cette intégrale peut encore s'écrire sous une forme plus pratique, à savoir :

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \int_{E_C}^{+\infty} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_C - E}{kT}\right) dE. \quad (\text{A}_{2.2})$$

En posant $x = \frac{E - E_C}{kT}$, ils s'ensuit que : $E = kTx + E_C$ et $dE = kTdx$. Pour $E = E_C$, $x = 0$ et pour $E \rightarrow +\infty$, $x \rightarrow +\infty$. L'intégrale (A3.2) s'écrit sous la forme :

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \int_0^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} \exp(-x) dx . \quad (\text{A2.3})$$

Or:

$$\int_{E_C}^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} \exp(-x) dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \quad (\text{A2.4})$$

et l'on sait que :

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (\text{A2.5})$$

la concentration des électrons libres s'écrit alors sous la forme :

$$n = \left(\frac{8\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right). \quad (\text{A2.6})$$

Annexe 3 : Concentration des trous

La concentration des trous dans la bande de valence est donnée par l'expression :

$$p = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{E_V} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) dE . \quad (\text{A3.1})$$

Cette intégrale peut encore s'écrire sous une forme plus pratique, à savoir :

$$p = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \int_{-\infty}^{E_V} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E - E_V}{kT}\right) dE . \quad (\text{A3.2})$$

En posant $u = \frac{E_V - E}{kT}$, ils s'ensuit que : $E = E_V - kTu$ et $dE = -kTdu$. Pour $E = E_V$, $u = 0$

et pour $E \rightarrow -\infty$, $u \rightarrow +\infty$. L'intégrale (A4.2) s'écrit sous la forme :

$$p = 4\pi \left(\frac{2m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right) \int_0^{+\infty} u^{\frac{1}{2}} \exp(-u) du . \quad (\text{A3.3})$$

Or:

$$\int_0^{+\infty} u^{\frac{1}{2}} \exp(-u) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (\text{A3.4})$$

la concentration des trous s'écrit alors sous la forme :

$$p = \left(\frac{8\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right). \quad (\text{A3.5})$$

Annexe 4 : Expression de la densité de courant des électrons et des trous

Les expressions des densités de courant des électrons et des trous sont fonction des courants de diffusion et de dérive. Soient :

$$J_n = e\mu_n n \xi + eD_n \frac{dn}{dx} \quad (\text{A4.1})$$

et

$$J_p = e\mu_p p \xi - eD_p \frac{dp}{dx}. \quad (\text{A4.2})$$

Dans l'état hors équilibre, l'expression de la concentration des électrons est fonction du quasi-niveau *Fermi* pour les électrons, suivant les équations (2.27). En appliquant l'opérateur gradient à cette expression, on montre que :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(n) = \frac{n}{kT} \left[\overrightarrow{\text{grad}}(E_{Fn}) - \overrightarrow{\text{grad}}(E_C) \right]. \quad (\text{A4.3})$$

Puisque la variation de potentiel entraîne une variation de E_C , $\overrightarrow{\text{grad}}(E_C) = \overrightarrow{\text{grad}}(E_V) = \overrightarrow{\text{grad}}(-e\psi) = -e\overrightarrow{\text{grad}}(\psi) = e\xi$; soit :

$$\xi = \frac{1}{e} \overrightarrow{\text{grad}}(E_C). \quad (\text{A4.4})$$

En remplaçant les expressions (A4.3) et (A4.4) dans (A4.1) et en tenant compte de la relation

d'*Einstein*, $\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{e}$, après simplification des termes communs, on obtient :

$$J_n = \mu_n n \overrightarrow{\text{grad}} E_{Fn}. \quad (\text{A4.5})$$

Dans une approximation à une dimension, l'expression précédente se réécrit sous la forme :

$$J_n = \mu_n n \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x}. \quad (\text{A4.6})$$

De même, à partir de l'expression (2.27), on montre que :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(p) = \frac{p}{kT} \left[\overrightarrow{\text{grad}}(E_V) - \overrightarrow{\text{grad}}(E_{Fp}) \right]. \quad (\text{A4.7})$$

Puisque la variation de potentiel entraîne également une variation de E_V , on montre que :

$$\xi = \frac{1}{e} \overrightarrow{\text{grad}}(E_V). \quad (\text{A4.8})$$

En remplaçant les expressions (A4.7) et (A4.8) dans (A4.2), et en tenant compte de la relation d'*Einstein*, après simplification des termes communs, on obtient :

$$J_p = \mu_p p \overrightarrow{\text{grad}} E_{Fp}. \quad (\text{A4.9})$$

Dans une approximation à une dimension, l'expression précédente se réécrit sous la forme :

$$J_p = -\mu_p p \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x}. \quad (\text{A4.10})$$

Annexe 5 : Expression de la densité de courant de saturation

Lorsqu'une tension polarisée en directe V_a est appliquée aux bornes de la jonction p - n , la concentration des porteurs minoritaires augmente exponentiellement aux bords de la zone de charge d'espace, mais reste faible par rapport à la concentration des porteurs majoritaires à l'équilibre thermodynamique (régime de faible injection). Par contre, dans la région quasi-neutre, la concentration des porteurs majoritaires ne change pas. On peut, en tenant compte de l'approximation de déplétion complète écrire:

- Du côté du semiconducteur de type n ,

$$\left\{ \begin{array}{l} n_0 = N_D \\ p_{n0} = \frac{n_{ni}^2}{N_D} \\ p_n = \frac{n_{ni}^2}{N_D} \exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) \end{array} \right. \quad (\text{A5.1})$$

p_n est la concentration des trous au bord de la zone de charge d'espace du côté du semiconducteur de type n

- Du côté du semiconducteur de type p ,

$$\left\{ \begin{array}{l} p_0 = N_A \\ n_{p0} = \frac{n_{pi}^2}{N_A} \\ n_n = \frac{n_{pi}^2}{N_A} \exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) \end{array} \right. \quad (\text{A5.2})$$

n_p est la concentration des électrons au bord de la zone de charge d'espace du côté du semiconducteur de type p .

En supposant qu'il n'y a aucun champ dans les zones quasi-neutres, les équations des densités de courant des électrons et des trous ne comportent que le terme de diffusion et ne sont plus couplées par le champ électrique. Ainsi, le courant est déterminé par le flux diffusif des porteurs minoritaires dans les zones quasi-neutres et peut être estimé séparément selon le type de porteurs. La densité de courant s'écrit alors :

- Du côté de la zone quasi-neutre n ,

$$J_h = -eD_h \frac{dp}{dx} \quad (\text{A5.3})$$

- Du côté de la zone quasi-neutre p ,

$$J_e = eD_e \frac{dn}{dx} \quad (\text{A5.4})$$

En considérant les équations (2.55) et (2.56) à l'obscurité, en régime permanent et dans l'approximation de faible injection ($\Delta n = n(x) - n_{p0}$ et $\Delta p = p(x) - p_{p0}$), on peut écrire :

- Du côté de la zone quasi-neutre n ,

$$D_h \frac{d^2 \Delta p}{dx} - \frac{\Delta p}{\tau_n} = 0 ; \quad (\text{A5.5})$$

- Du côté de la zone quasi-neutre p ,

$$D_e \frac{d^2 \Delta n}{dx} - \frac{\Delta n}{\tau_e} = 0. \quad (\text{A5.6})$$

La résolution de ces deux équations conduit à des solutions de la forme :

$$\Delta y = A \exp\left(-\frac{x}{L_i}\right) + B \exp\left(\frac{x}{L_i}\right), \quad (\text{A5.7})$$

$L_i = \sqrt{D_i \tau_i}$ est la longueur de diffusion du porteur considéré.

On suppose les semiconducteurs infinis, le type p s'étalant dans le demi-plan du côté négatif et le type n dans le demi-plan du côté positif. En outre, en considérant les extrémités de la zone de charge d'espace comme l'origine des demi-plans contenant chaque semiconducteur, et en appliquant les conditions aux limites ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } x \rightarrow +\infty \text{ alors } B = 0 \text{ et si } x = 0 \text{ alors } p_n = \frac{n_{ni}^2}{N_D} \exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) \\ \text{si } x \rightarrow -\infty \text{ alors } A = 0 \text{ et si } x = 0 \text{ alors } n_n = \frac{n_{pi}^2}{N_A} \exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) \end{array} \right., \quad (\text{A5.8})$$

on trouve que :

$$\left\{ \begin{array}{l} p(x) = p_{n0} + p_{n0} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) \\ n(x) = n_{p0} + n_{p0} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \exp\left(\frac{x}{L_e}\right) \end{array} \right., \quad (\text{A5.9})$$

et les densités de courant correspondantes sont alors :

$$\begin{cases} J_h = \frac{eD_h n_{ni}^2}{L_h N_D} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{x}{L_h}\right) \\ J_e = \frac{eD_e n_{pi}^2}{L_e N_A} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \exp\left(\frac{x}{L_h}\right) \end{cases}. \quad (\text{A5.10})$$

En supposant qu'à l'équilibre thermodynamique, les effets de recombinaison et de génération dans la zone de charge d'espace et les courants de diffusion des trous et des électrons peuvent être considérés comme constants et égaux à ceux aux extrémités de la zone de charge d'espace ($x = 0$), soient :

$$\begin{cases} J_h|_{x=0} = \frac{eD_h n_{ni}^2}{L_h N_D} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \\ J_e|_{x=0} = \frac{eD_e n_{pi}^2}{L_e N_A} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \end{cases}. \quad (\text{A5.11})$$

La densité de courant totale à travers la jonction $p-n$ est la somme de ces densités. On a :

$$J(V_a) = J_h|_{x=0} + J_e|_{x=0} = e \left(\frac{D_h n_{ni}^2}{L_h N_D} + \frac{D_e n_{pi}^2}{L_e N_A} \right) \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (\text{A5.12})$$

En tenant compte du facteur d'idéalité et de l'équation de *Shockley* (2.61), il s'ensuit que la densité de courant de saturation J_0 est donnée par l'expression :

$$J_0 = eA \left(\frac{D_h n_{ni}^2}{L_h N_D} + \frac{D_e n_{pi}^2}{L_e N_A} \right). \quad (\text{A5.13})$$

PUBLICATIONS ISSUES DE CETTE THESE

1. **M. Djinkwi Wanda**, S. Ouédraogo, F. Tchoffo, F. Zougmoré, and J. M. B. Ndjaka, “**Numerical investigations and analysis of Cu₂ZnSnS₄ based solar cells by SCAPS-1D**”, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2016, Article ID 2152018, 9 pages, 2016 (Revue indexée dans Scopus ; **Impact Factor** : **1.56 (2016)** ; **1.88 (2020)**).

Cet article a été nommé par *Advid Science* et constitue un chapitre du livre intitulé :

« *Top 5 Contributions of Photoenergy 2019* »,

de l'édition 2019.

Lien :

<https://advidscience.com/book/top-5-contributions-in-photoenergy/>

2. **M. Djinkwi Wanda**, S. Ouédraogo and J. M. B. Ndjaka, “**Theoretical analysis of minority carrier lifetime and Cd-free layers on CZTS based solar cell performances**”, *Optik-International Journal for light and electron optics*, **183**, 284-293, 2019 (Revue indexée dans Elsevier ; **Impact Factor** : **1.19 (2019)** ; **2.187 (2020)**).

Research Article

Numerical Investigations and Analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Based Solar Cells by SCAPS-1D

M. Djinkwi Wanda,^{1,2} S. Ouédraogo,^{1,3} F. Tchoffo,¹ F. Zougmore,³ and J. M. B. Ndjaka^{1,2}

¹Université de Yaoundé I, Faculté des Sciences, Département de Physique, BP 812, Yaoundé, Cameroon

²Centre d'Excellence Africain en Technologies de l'Information et de la Communication (CETIC), Université de Yaoundé I, BP 8390, Yaoundé, Cameroon

³Laboratoire des Matériaux et Environnement (L.A.M.E), UFR-SEA, Université de Ouagadougou, 03 BP 7021, Ouaga 03, Burkina Faso

Correspondence should be addressed to M. Djinkwi Wanda; martialwanda@gmail.com

Received 1 November 2015; Revised 16 February 2016; Accepted 7 April 2016

Academic Editor: Mahmoud M. El-Nahass

Copyright © 2016 M. Djinkwi Wanda et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This paper reports numerical investigation, using SCAPS-1D program, of the influence of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (the so-called CZTS) material features such as thickness, holes, and defects densities on the performances of $\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo}$ solar cells structure. We found that the electrical parameters are seriously affected, when the absorber thickness is lower than 600 nm, mainly due to recombination at CZTS/Molybdenum interface that causes the short-circuit current density loss of 3.6 mA/cm^2 . An additional source of recombination, inside the absorber layer, affects the short-circuit current density and produces a loss of about 2.1 mA/cm^2 above this range of absorber thickness. The J - V characteristic shows that the performance of the device is also limited by a double diode behavior. This effect is reduced when the absorber layer is skinny. Our investigations showed that, for solar cells having a CZTS absorber layer of thin thickness and high-quality materials (defects density $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), doping less than 10^{16} cm^{-3} is especially beneficial. Such CZTS based solar cell devices could lead to conversion efficiencies higher than 15% and to improvement of about 100 mV on the open-circuit voltage value. Our results are in conformity with experimental reports existing in the literature.

1. Introduction

Nowadays, one of the hottest topics in photovoltaic (PV) field is the study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (also known as CZTS) based solar cells. Indeed, thin film of the kesterite compound CZTS is one of the most prospective materials to be used as solar cell absorber layer, due to its excellent optical properties (the band gap varies from 1.4 to 1.5 eV and the absorption coefficient is higher than 10^4 cm^{-1} [1–4]), as well as its constituents that are nontoxic and very abundant naturally. However, despite the development of several physical and chemical fabrication techniques of PV devices [5–9], CZTS based thin films solar cells exhibit relatively weak conversion efficiencies (about 8.4% [9]), compared to those of other technological paths of photovoltaic field, like CIGS based solar cells which reach record efficiencies over 20% [10]. Several reasons could explain this situation, such as various loss mechanisms due

to absorber features. Therefore, a detailed analysis of the effect of thickness, holes, and defects densities of CZTS layer is necessary and has been presented in this work, from computations performed using the one dimensional numerical simulation package SCAPS-1D [11]. The results proposed in this study are a useful guideline for design of high performances CZTS based solar cells.

2. Materials and Methods

2.1. Cell Structure. Figure 1 visualizes our solar cell structure, which reads $(\text{Ni/Al})\text{MgF}_2/\text{ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/Substrate}$. As explained in [12], CZTS and CdS, which are, respectively, the absorber and buffer layers, form the p-n junction and constitute the key parts of the device. The intrinsic ZnO (i-ZnO) and ZnO doped with aluminum

TABLE 1: Baseline parameters for modeling CZTS solar cells [9, 13, 14].

General device properties				
	Front			Back
S_e (cm/s)	10^7			10^5
S_h (cm/s)	10^5			10^7
Layer properties				
	CZTS	CdS	ZnO-I	ZnO:Al
w (nm)	Variable	100	80	450
E_g (eV)	1.45	2.4	3.3	3.3
X (eV)	4.1	4.215	4.4	4.4
ϵ/ϵ_0	7.0	10.0	9.0	9.0
N_c (cm ⁻³)	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
N_v (cm ⁻³)	1.8×10^{19}	9.1×10^{18}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
ν_e (cm/s)	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
ν_h (cm/s)	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
μ_e (cm ² /Vs)	6×10^1	1×10^2	1×10^2	1×10^2
μ_h (cm ² /Vs)	2×10^1	2.5×10^1	2.5×10^1	2.5×10^1
Doping (cm ⁻³)	Variable (a)	1×10^{18} (d)	1×10^{18} (d)	1×10^{20} (d)
Bulk defect properties				
N (cm ⁻³)	Variable (A)	6×10^{16} (D)	1×10^{16} (D)	1×10^{16} (D)
σ_e (cm ²)	1.3×10^{-12}	1×10^{-12}	1×10^{-15}	1×10^{-15}
σ_h (cm ²)	1.5×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-12}	1×10^{-12}
Interface properties				CZTS/CdS
ΔE_C (eV)				-0.115
N (cm ⁻²)				10^{11} (n)
σ_e (cm ²)				10^{-15}
σ_h (cm ²)				10^{-15}

(a) and (d) denote shallow acceptor and donor defects while (A) and (D) denote deep acceptor and donor defects and (n) denotes neutral defects.

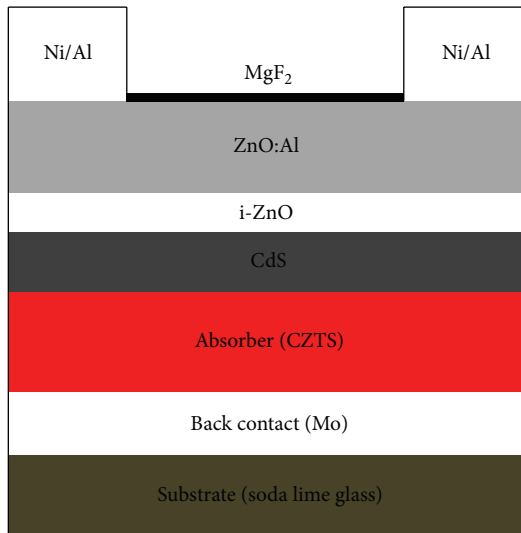


FIGURE 1: Structure of CZTS based solar cells.

(ZnO:Al) layers are used as transparent conductive oxide and are covered with an antireflection layer (MgF_2).

2.2. Numerical Modeling and Material Parameters. We have used the SCAPS-1D program to simulate the functioning of our solar cell. The baseline parameters used to perform our computations are listed in Table 1. They were borrowed from previous works [9, 13, 14] or obtained by reasonable estimates in some cases. We have introduced one type of single level defects in each layer and the recombinative defect states have been positioned in the narrow distribution close to the middle of band gap such as recommended by Gloeckler et al. [15]. Open-circuit limitation due to interface recombination is a known problem in a wide band gap chalcopyrite solar cell, particularly when the absorber layer conduction band is higher than that of the buffer layer resulting in a “cliff” type band alignment [14]. This is the case of CZTS based solar cells, as shown in the band diagram (Figure 2). To take into account recombination at the CZTS/CdS interface, reasonable neutral interface defects for recombination were also positioned at midgap. As mentioned in [4], the front and back surface reflectivity were set to 0.1 and 0.9, respectively. This high reflectivity at back-contact allows photons crossing the absorber to be reflected in order to optimize the absorption in the absorber. For this purpose, the absorption coefficient has been set to 10^5 cm^{-1} and all SCAPS-1D simulations

TABLE 2: Simulated results compared to experimental data of [9].

	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)
Experimental data	8.4	661	19.5	65.8
Our results without CZTS/CdS interfaces states	8.4	749	19.5	57.48
Our results with CZTS/CdS interfaces states	8.4	748	19.5	57.48

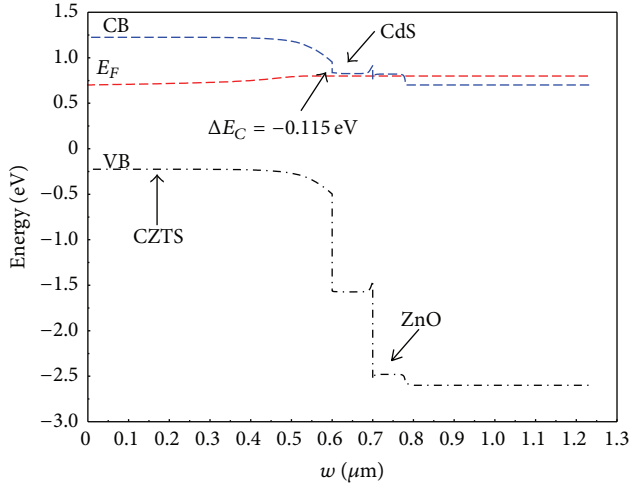


FIGURE 2: Band diagram obtained from our CZTS solar cell baseline.

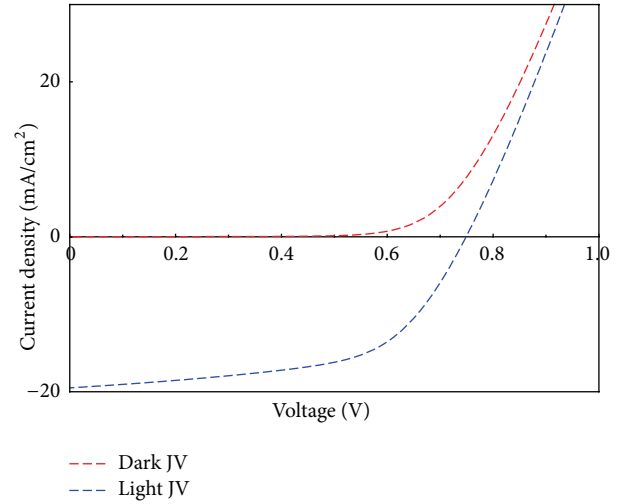


FIGURE 3: Simulated light and dark current-voltage curves.

were performed under an AM 1.5 light spectrum, while the operating temperature and series resistance have been fixed to 300 K and $4.5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively.

Figure 3 shows dark and light J - V curves simulated for our CZTS based solar cell baseline, where the default values of the absorber thickness, the doping, and the defects density are set to 600 nm, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, and $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectively. The resulting performance parameters such as efficiency (η), open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (J_{sc}), and fill factor (FF) are obtained using J - V curves.

Our simulated results are presented in Table 2 and compared to experimental data [9].

The short-circuit current density and the efficiency have the same values as those obtained by Shin et al. [9]. The experimental CZTS based solar cell shows a low open-circuit voltage, compared to our value. As stated in [16, 17], this difference can be explained by either the existence of second phase often present at the absorber/back-contact or absorber/buffer layer interface, which increase interface recombination. It can also be due to the greater value of the defects density in the real samples, as predicted in Section 3.3. According to Table 2, there is a good agreement between the experimental data from the literature [9, 14] and our model; therefore, validate our set of parameters as a baseline for simulating the influence of the variation of absorber parameters on the solar cell performance.

3. Results and Discussion

3.1. Effect of the CZTS Layer Thickness on Solar Cell Characteristics. The challenge in thin film solar cells area is to

produce solar cells with high conversion efficiency and very thin absorber layer. Works existing in the literature show that the greater efficiencies of CZTS based solar cells have been obtained with thin CZTS layer [9, 14]. In order to obtain qualitative information, we have investigated the effects of the absorber layer thickness on the device electrical parameters. This is shown in Figure 4. The other layers properties are kept constant while varying the absorber thickness. The band gap of the absorber layer is also kept constant to 1.45 eV [9]. We remark that all device performance parameters such as V_{oc} , J_{sc} , and FF are nearly constant for thickness beyond 600 nm, corresponding to the zone where the device presents a relatively weak efficiency.

This is mainly due to high recombination of the photogenerated electrons in the depth of the absorber, which are recombined before reaching the CZTS/CdS interface, because the estimated electron diffusion length is very short in the CZTS absorber (350 nm) [10]. The J_{sc} varies from 21.6 mA/cm^2 (the top value obtained during this simulation) for $w = 250 \text{ nm}$ to 19.5 mA/cm^2 for $w = 600 \text{ nm}$. That is a loss of 2.1 mA/cm^2 , which is not negligible, corresponding to recombination current that occurs inside the CZTS based solar cells device with a thicker absorber layer. Figure 5 shows the generation profile made from our baseline. It appears that the generation rate of photogenerated electron-hole pairs is low for a thick CZTS absorber layer because of a relatively high recombination in the bulk material.

In the zone of thin thicknesses, we have selected two domains:

- (i) For $250 \text{ nm} < w < 600 \text{ nm}$, the electrical parameters such as V_{oc} , J_{sc} , and efficiency increase. J_{sc} reaches its

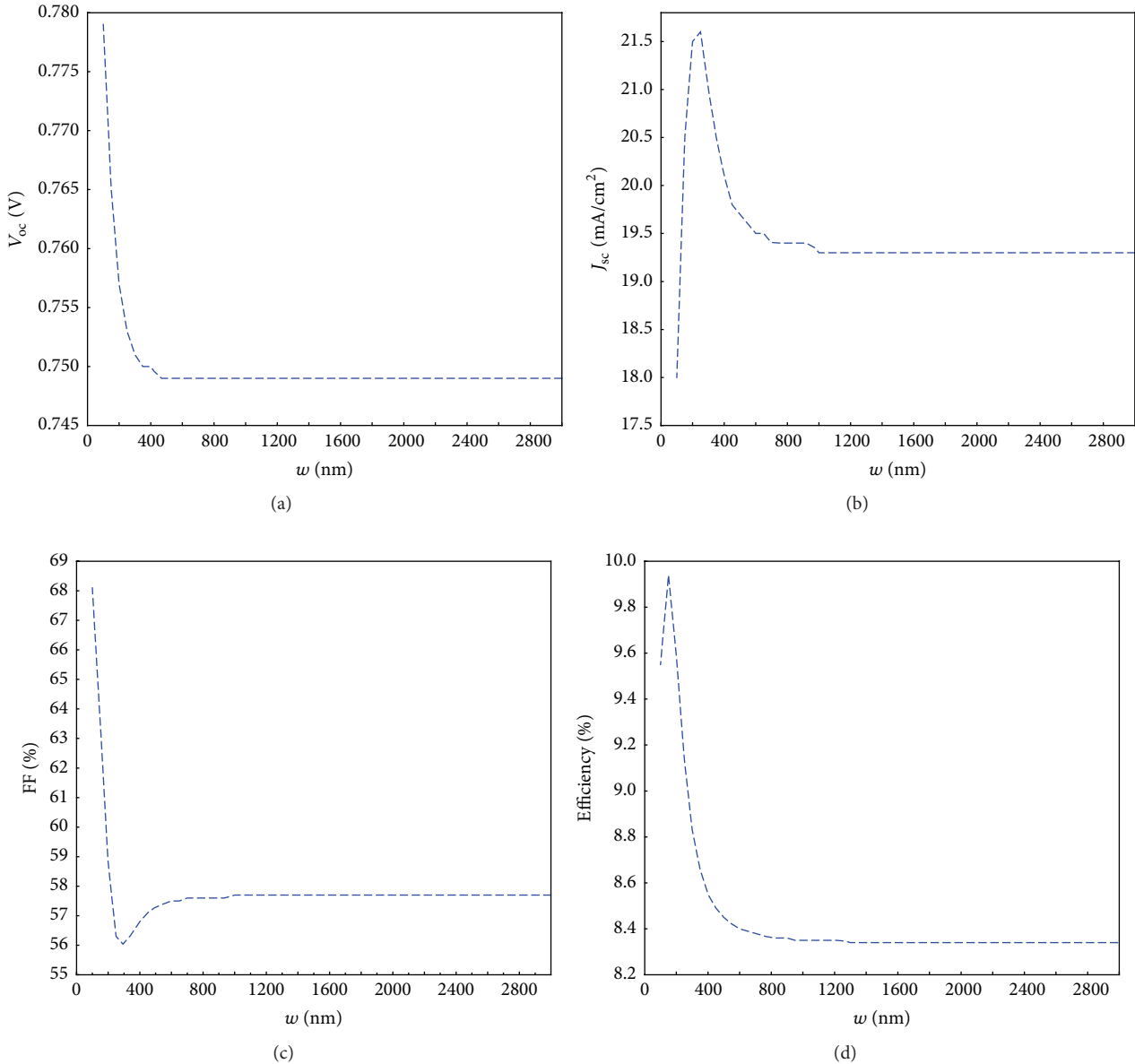


FIGURE 4: Absorber thickness effects on open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit density (J_{sc}), fill factor (FF), and efficiency.

top value for a thickness of 250 nm. This is mainly due to a good collection of carriers across the entire absorber layer thickness. The quantum efficiency curves for different values of absorber thickness are shown in Figure 6. Since the photons of short wavelengths ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) correspond to the absorption in the window ZnO and buffer CdS layers, we have chosen to focus solely on those which are effectively absorbed in the CZTS absorber layer ($450 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$). The quantum efficiency of cells is higher when the thickness decreases and reaches about 84% for $w = 250 \text{ nm}$. Therefore, most photons are absorbed for absorber thickness between 250 nm and 600 nm, which increases the solar cell performance.

(ii) For $100 \text{ nm} < w < 250 \text{ nm}$, V_{oc} and FF increase. The increase of V_{oc} shows the nondegradation of the junction in the case of ultrathin thickness. In the same condition, the increase of FF indicates the minimization of double diode behavior, observed through the nonsuperposition between the dark and light J - V characteristics (Figure 3), which reduces the additional recombination occurring in the p-n junction. J_{sc} decreases rapidly due to the higher recombination of photogenerated electrons close to the back-contact and proves the existence of potential barrier at the CZTS/Molybdenum interface, leading to the removal of the holes to the crossing of this interface. The J_{sc} passes from 21.6 mA/cm^2 for $w = 250 \text{ nm}$ to 18.5 mA/cm^2 for $w = 100 \text{ nm}$, that is, a loss

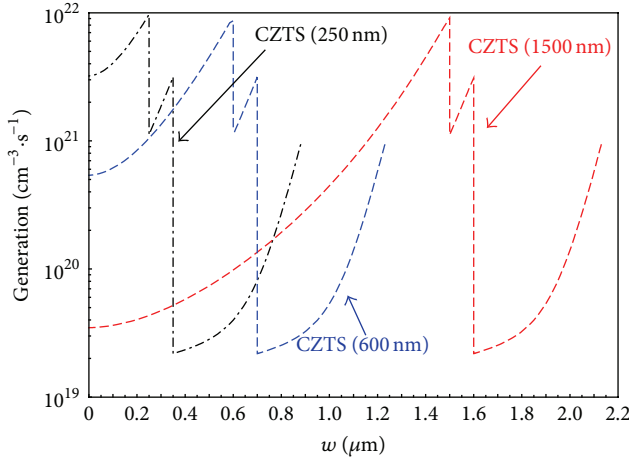


FIGURE 5: Generation profile obtained from our CZTS solar cell baseline.

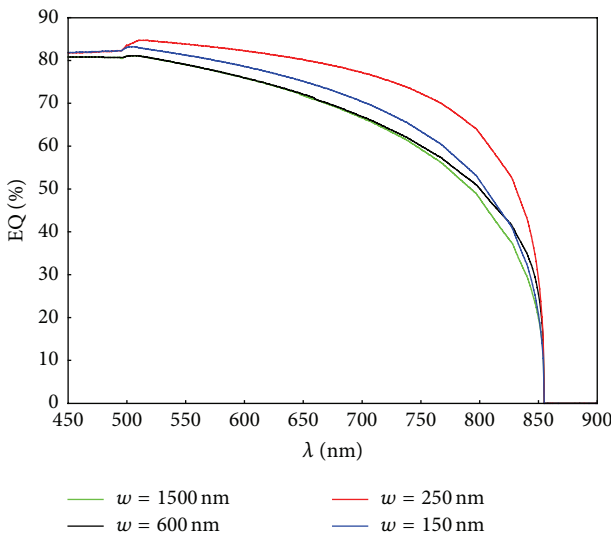


FIGURE 6: Quantum efficiency curves for different values of absorber thickness.

of 3.6 mA/cm^2 corresponding to the recombination current at the back-contact.

In short, we predict that the optimization of the absorber's thickness in CZTS based solar cells is important to improve its performance. For a good collection of the photogenerated electron-hole pairs, the absorber layer thickness may be chosen below 600 nm. These observations are similar to those of [9, 14].

3.2. Effect of Absorber Holes Density. Figure 7 illustrates the influence of the holes density (p) on V_{oc} , J_{sc} , FF, and efficiency for different absorber layer thickness. It shows that V_{oc} increases significantly with the increase of absorber doping, while J_{sc} decreases, both in the same way, whatever the absorber layer thickness is. The increase of V_{oc} becomes fast and important for doping beyond $p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. However, J_{sc} decreases very quickly for doping varying from 10^{16} to

10^{18} cm^{-3} and becomes almost constant above this range. These phenomena can be explained by Shockley equation in the case of simple p-n junction model:

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{J_{Ph}}{J_0} + 1 \right). \quad (1)$$

Here, K , T , and q denote the Boltzmann constant, the operating temperature, and the elementary charge, while J_{Ph} and J_0 are, respectively, the photogenerated current density and the saturation current density. The saturation current density is expressed by

$$J_0 = An_i^2 \left(\frac{D_e}{L_n N_A} + \frac{D_h}{L_h N_D} \right). \quad (2)$$

n_i is the intrinsic carriers concentration; D_e and D_h are the electrons and holes diffusion coefficient, respectively; L_e and L_h are the electrons and holes diffusion length, respectively; N_A and N_D are, respectively, the ionized-acceptor atoms and ionized-donor atoms densities; A is the diode quality factor. Since, in the classical p-type semiconductor, we have $p \approx N_A$ in thermodynamic equilibrium, we have made the approximation that the density of acceptors is equal to holes density in the bulk of absorber. Hence, the saturation current density will reduce when p rises. Therefore, V_{oc} increases (Figure 7(a)). The evolution of J_{sc} as a function of the absorber holes density presents three zones, such as illustrated in Figure 7(b), which influence strongly this electrical parameter: the first zone is $10^{12} \text{ cm}^{-3} < p < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, the second one corresponds to $10^{16} \text{ cm}^{-3} < p < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and the third one is p greater than 10^{18} cm^{-3} . In spite of a slight lowering in the first zone, we observe that the short-circuit current density is larger than 18 mA/cm^2 for the thicker absorber layer and maintains itself up to 20 mA/cm^2 for the thinner thicknesses. This improvement of J_{sc} is due to a better collection of the photogenerated electrons, which enhances the efficiency. The efficiency reaches 10.1% for a 150 nm absorber thickness for weakly doped sample. This is mainly due to the fact that the increase of doping, for the thinner thicknesses, reduces the space charge region width (SCRW) and the absorber thickness may become order of magnitude or smaller than the SCRW.

This requirement will be beneficial and crucial when designing the absorber layer thickness of CZTS based solar cells. The reason is that the minority carriers in CZTS materials have a short life time [14]. In the second zone, J_{sc} decreases significantly with the increase of absorber doping, because of the fact that this rising enhanced recombination process of photogenerated electrons and reduced the possibility to collect them. On the other hand, the photogenerated electrons undergo Coulomb interactions because of the overpopulation of doping. This leads to more holes' traps and recombination. Hence, CZTS absorber doping strongly produces more effects which are harmful to device performance parameters (Figures 7(b) and 7(d)). The short-circuit current density, although it is constant, is very low for $p > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, whatever the doping is. This is due to various recombination additional mechanisms created

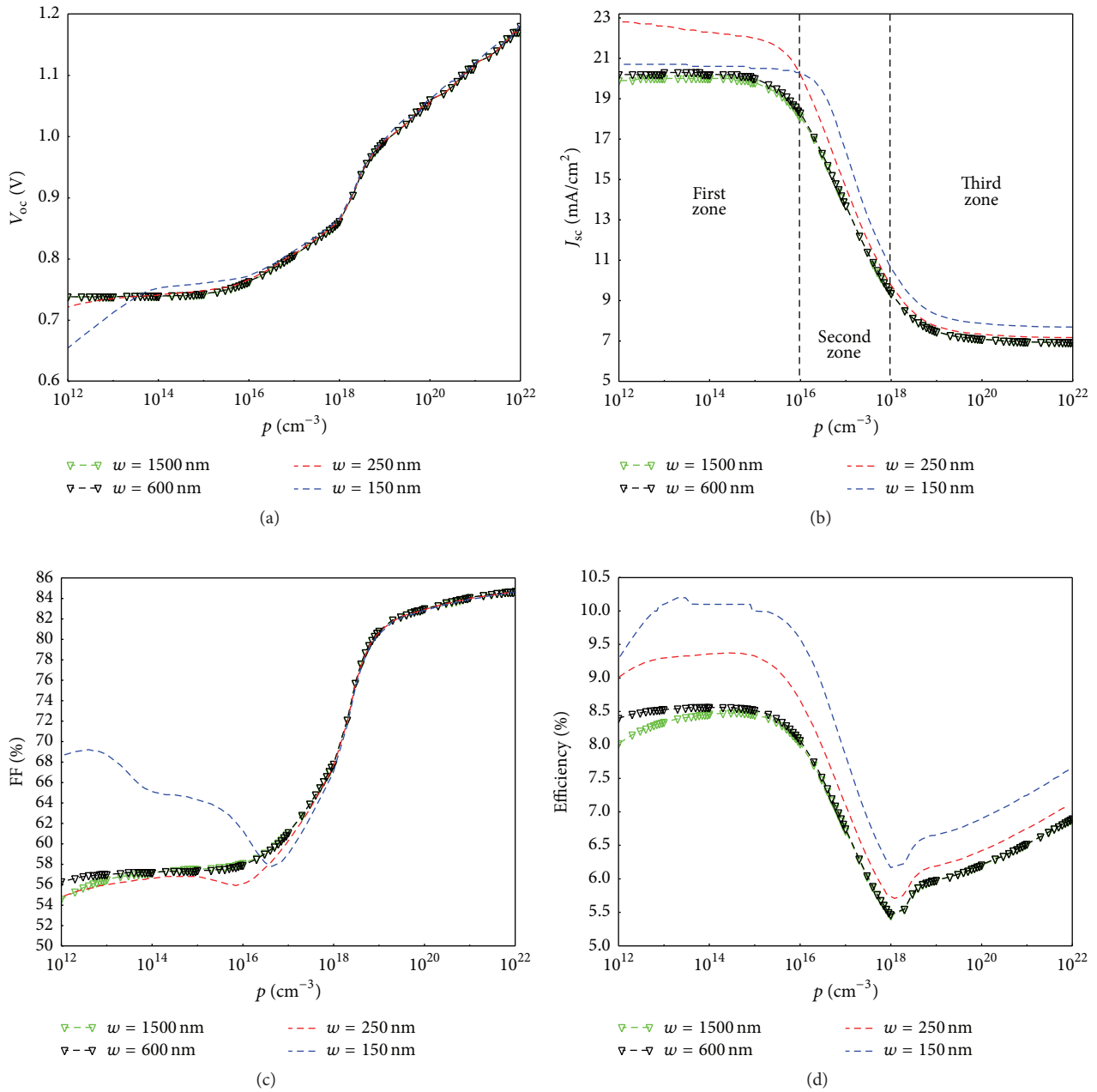


FIGURE 7: The simulated performance of holes density on V_{oc} , J_{sc} , FF, and efficiency as a function of the CZTS absorber thickness.

by capture centers of photogenerated electrons through the absorber layer which are occasioned by an inhomogeneous distribution of doping in the bulk material. The relative enhancement of efficiency in this range is mainly due to V_{oc} and FF which are affected positively by the rising of doping.

3.3. Effect of Absorber Defects Density. Chen et al. [18] have studied the defect properties of CZTS using first-principle calculations. Their study has shown that the formation energy acceptor defects were lower than donor ones. This reason influences our choice to introduce only single acceptor ($-/0$) like defects state in the CZTS absorber layer. Figure 8 presents

the defects density effects on the solar cell performance parameters. We see that the solar cell performance does not change when the defects density is below 10^{14} cm^{-3} . Once the defects density exceeds this value, the electrical performance parameters are strongly affected although there is a slight increase of FF when it reaches 10^{17} cm^{-3} . The use of a bad quality of CZTS material results in the multiplication of carriers' traps and drives to produce weak efficiency solar cells. Besides, Wang et al. [16] have shown that the activation energy of CZTS absorber is lower than its band gap (1.45 eV). Hence, close to deep defect levels, the increase of defect density also contributes to recombination loss

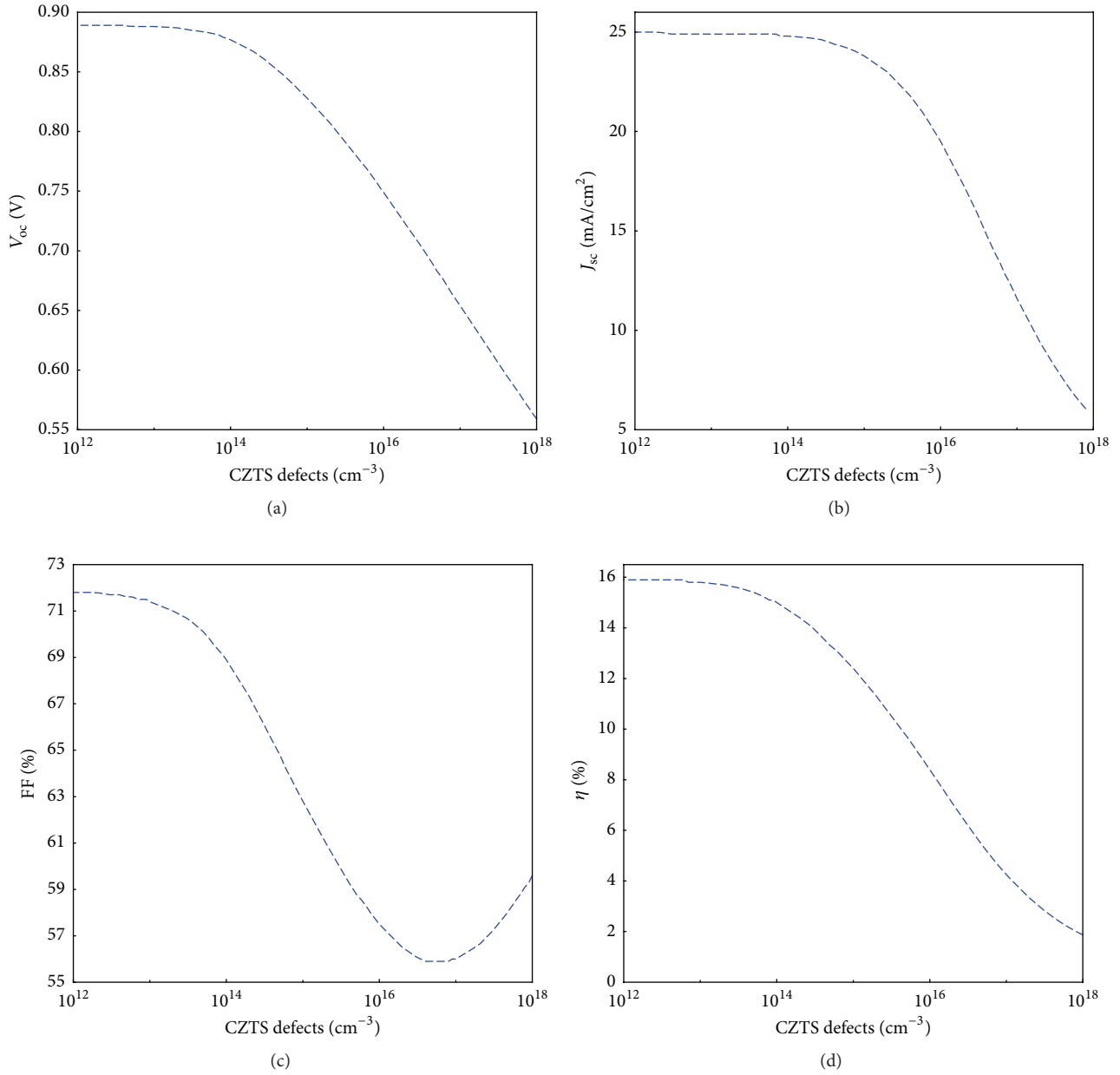


FIGURE 8: The simulation of defect density effects on the CZTS solar cell performance parameters.

mechanism commonly ascribed to dominant recombination at the buffer/absorber interface. Associated with other recombinations mentioned above, these could explain the stronger loss undergone by the electrical parameters for the defects density up to 10¹⁶ cm⁻³. The V_{oc} curve (Figure 8(a)) shows that a source of open-circuit voltage loss in the CZTS based thin film solar cells device also would be the strong concentration of defects that, beyond a density of 3.10¹⁶ cm⁻³, brought down V_{oc} under 700 mV. Figure 8(d) shows that the development of CZTS absorber materials with a high quality (defects density $\sim 10^{15}$ cm⁻³) is very beneficial for the CZTS based solar cells devices. We predict conversion efficiencies over 15%.

4. Conclusion

Using SCAP-1D package, we analyzed the variations of absorber layer thickness, absorber holes, and defects densities on CZTS based solar cells. We have shown the following facts:

- (i) The electrical parameters are affected significantly by increase of absorber thickness. This produces a loss of about 2.1 mA/cm² on short-circuit current density due to the recombination inside the absorber layer. Besides, the effect of the double diode phenomenon is much reduced when thickness is thinner and leads to minimization of additional recombination at the p-n junction that causes an important loss of fill

factor. We predict that, for a development of the CZTS based solar cells with high conversion efficiency, the absorber layer thickness must be chosen below 600 nm, because of the short electrons diffusion length in the CZTS compounds. The recombination current density at the back-contact estimated at 3.6 mA/cm^2 shows that a strong potential barrier exists at CZTS/Molybdenum interface.

- (ii) The open-circuit voltage and the fill factor are affected positively by the increase of holes density. A doping less than 10^{16} cm^{-3} is beneficial for the CZTS based solar cells and especially for the absorber thickness lower than 600 nm. Above this range of doping, the increase of the population of holes creates supplementary centers of recombination of the photogenerated carriers.
- (iii) The performance parameters are seriously affected by the defects. The development of high-quality CZTS materials can allow achievement of the devices having conversion efficiencies up to 15% and could also improve about 100 mV of open-circuit voltage value.

Nomenclature

Abbreviations

AM 1.5:	Air Mass 1.5
CB:	Conductor band
CZTS:	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
SCAPS-ID:	Solar cell capacitance simulator in 1 dimension
SCRW:	Space charge region width
VB:	Valence band.

Symbols

ϵ/ϵ_0 :	Dielectric constant
E_g :	Band gap energy of semiconductor
E_F :	Fermi level
FF:	Fill factor
J_{sc} :	Short-circuit current density
μ_e, μ_h :	Electron and hole mobility
N_c, N_v :	States effective densities in the conductor and valence band
N :	Defects density
p :	Holes density
V_{oc} :	Open-circuit voltage
σ_e, σ_h :	Electron and hole capture cross section
S_e, S_h :	Electron and hole surface recombination velocity
v_e, v_h :	Electron and hole thermal velocity
X :	Electron affinity
λ :	Wave length
w :	Absorber layer thickness
W :	Layers width.

Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

Acknowledgments

All simulations reported in this paper have been made with SCAPS-ID program. So, the authors acknowledge Marc Burgelman and his colleagues who have developed this program.

References

- [1] A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S. F. Bent, "Aqueous bath process for deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic absorbers," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 8, pp. 2488–2492, 2011.
- [2] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo et al., "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors," *Physica Status Solidi*, vol. 6, no. 5, pp. 1266–1268, 2009.
- [3] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima, "Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, no. 1–4, pp. 141–148, 2001.
- [4] W. Zhao, W. Zhou, and X. Miao, "Numerical simulation of CZTS thin film solar cell," in *Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS '12)*, pp. 502–505, Kyoto, Japan, March 2012.
- [5] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada et al., "Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique," *Applied Physics Express*, vol. 1, no. 4, Article ID 0412011, 2008.
- [6] 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.
- [7] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Fukui, and H. Uchiki, "Influence of H_2S concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells prepared by sol-gel sulfurization," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 10, pp. 2855–2860, 2011.
- [8] A. V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar et al., "Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: solar cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 27, pp. 7439–7446, 2011.
- [9] 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.
- [10] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter et al., "New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. 7, pp. 894–897, 2011.
- [11] S. Degraeve, M. Burgelman, and P. Nollet, "Modeling of polycrystalline thin cells: news features in scaps version 2.3," in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 487–490, Osaka, Japan, May 2003.
- [12] S. Ouédraogo, R. Sam, F. Ouédraogo, M. B. Kebre, J. M. Ndjaka, and F. Zougmore, "Optimization of Copper Indium Gallium Di-Selenide (CIGS) based solar cells by back grading," *Journal of Ovonic Research*, vol. 9, no. 4, pp. 95–103, 2013.

- [13] J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam, and K.-H. Kim, "Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by RF magnetron sputtering process," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, no. 1-2, pp. 155–162, 2003.
- [14] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov et al., "Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 14, Article ID 143508, 2010.
- [15] M. Gloeckler, A. L. Fahrenbruch, and J. R. Sites, "Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline," in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 491–494, May 2003.
- [16] K. Wang, B. Shin, K. B. Reuter, T. Todorov, D. B. Mitzi, and S. Guha, "Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 98, Article ID 051912, 2011.
- [17] M. Gloeckler and J. R. Sites, "Band-gap grading in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 241, pp. 480–481, 2005.
- [18] S. Chen, J.-H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Physical Review B*, vol. 81, no. 24, Article ID 245204, 2010.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijleo

Original research article

Theoretical analysis of minority carrier lifetime and Cd-free buffer layers on the CZTS based solar cell performances

M. Djinkwi Wanda^{a,*}, S. Ouédraogo^b, J.M.B. Ndjaka^a^a Département de Physique, Faculté des Science, Université de Yaoundé I, B.P. 812, Yaoundé, Cameroon^b Laboratoire des Matériaux et Environnement (L.A.M.E)- UFR-SEA, Université de Ouagadougou, 03 BP 7021, Ouaga 03, Burkina Faso

ARTICLE INFO

Keywords:

SCAPS-1D

Modeling

Minority carrier lifetime

Alternative buffer layers

ABSTRACT

In this report, one dimensional simulation program (SCAPS-1D) has been used to study the crucial effect of minority carrier lifetime on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based solar cells. The results have led to a strong correlation between the minority lifetime and the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber thickness. Then, the modeling and investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based solar cells with graded $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ buffer layers revealed that, these buffer layers could be an alternative to the CdS layer if the Mg and S compositions are suitably adjusted. In the case of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ buffer layer, the device with $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ shows the best efficiency and produces an improvement of 4.8%, whereas cells with $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ show an enhancement above 5% once the S composition is larger than 0.3. These performances have ascribed to the favorable band alignment at the buffer layers/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ interface, a strong electric field at the p-n junction and great transparency of these alternative buffer layers. The simulations have also showed a high potential barrier at the ZnO-intrinsic/alternative buffer layers interface which harms the electrons' transport.

1. Introduction

The development of thin-film solar cells has led researchers to improve not only the deposit techniques and their processes, but also to look for new absorber materials, in order to boost the conversion efficiency of device firstly, and secondly, to produce solar cells such that impact on environment are greatly reduced. However, CIGS and CdTe based solar cells, which have won the photovoltaic market share in the line of thin films, are made of materials such as indium and tellurium whose natural reserves are limited in a case of mass production. In addition, the use of materials such as tellurium and cadmium is dangerous to the environment. Therefore, it is necessary to search new materials that address these issues. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) compound is a serious candidate, because of its non-toxic, abundant constituents, interesting optical properties [1], and its quality to produce high efficiency with ultra-thin absorber layer as revealed in our previous paper [2] and other experimental works [3,4].

Despite its properties are very close to the CIGS (carrier concentration, high absorption, tunable band gap from 1 eV to 1.5 eV as function of S/(Se + S) ratio), CZTS based solar cells showed world-record efficiency very far from the theoretical prediction, but also far from the record CIGS efficiency [5]. Many experimental and theoretical works to understand this ambiguity have pointed the open-circuit voltage (Voc) and the fill factor (FF) as the key factors limiting CZTS based solar cells. Several reasons are advanced as being the causes of Voc limitation: (1) An increase in the recombination rate due to the presence of secondary phase and defect states in the absorber or its interface [6,7]. (2) Band-gap fluctuations due to structural or compositional nonuniformities or potential fluctuations arising from high concentration of charged defects [8]. (3) An undesirable band offset between the CZTS and the buffer

* Corresponding author.

E-mail address: martialwanda@gmail.com (M. Djinkwi Wanda).<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.02.058>

Received 1 December 2018; Received in revised form 2 February 2019; Accepted 13 February 2019

0030-4026/ © 2019 Elsevier GmbH. All rights reserved.

layer [9]. Another source Voc deficit in CZTS based solar cells is the low minority carrier lifetime [10]. According to Sun et al. [11], the use of Cd ion soaking and post-heat treatment can enhance the minority lifetime, from 10 nm up to 28 nm.

CdS deposited by chemical bath deposition is generally used as buffer layer in high efficient CZTS based solar cells [4]. However, an undesirable band alignment at the CdS/CZTS interface is known to be the primary source of Voc limitation. Different values of band alignment between the CZTS and the CdS buffer layer have been reported. From first-principles calculations, Chen et al. have reported a negative conduction band offset "cliff" at the CdS/CZTS interface [11]. This "cliff" would act as barrier to the injection of majority carriers from CdS to the CZTS and the accumulation of injected electrons increases the interface recombination current between the majority carriers and accumulated electrons [9]. Thus, to improve the open circuit voltage, it is important to find a wide bandgap buffer layer forming a favorable band alignment at the buffer/absorber interface. Many buffer layers have been explored as a potential replacement to the CdS. Platzer-Björkman et al. have proposed the $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ (ZTO) as alternative buffer layer to the CdS. The ZTO is deposited by atomic layer deposition (ALD) in the CZTS layer and comparable Voc and efficiency to the CdS reference were found. In reference [9], successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) is used to deposit $Zn_{1-x}Cd_xS$ buffer layer on the CZTS absorber layer. By varying the concentration of Zn^{2+} and Cd^{2+} in the cation precursor, they obtained pure sulfide CZTS solar cells with a power conversion efficiency of 9.2% and high Voc of 762 mV with the $Zn_{0.35}Cd_{0.65}S$ buffer layer. A favorable band offset (spike) at the CZTS/ $Zn_{0.35}Cd_{0.65}S$ has been shown to be the reason for this success. However, the lower carrier concentration in $Zn_{0.35}Cd_{0.65}S$ shortens the depletion width leading to the decrease of the quantum efficiency in the long wavelength region [9]. Hironiwa and al. used the (Zn,Mg)O layers deposited by sputtering to improve the CZTSSe based solar cells. However, the efficiency of the solar cell is low compared to the CdS due to the damage near the surface of the absorber induced by the sputtering. A comparable efficiency to that of the CdS/CZTS heterojunction is obtained when 10 nm thick CdS layer was deposited on the absorber before sputtering [12]. However, some works in the literature have shown that the insertion of a back surface field (BSF) at the absorber and back contact junction allow to enhance the efficiency of CZTSSe based solar cells [10,13,14].

Unlike to CIGS based solar cells, whose works have been achieved intensely in the literature with Cd-free buffer layers, like (Zn,Mg)O and Zn(S,O) [15–17], those concerning the CZTS device are quite rare.

In this paper, we studied the effect of the minority carriers' lifetime of the CZTS absorber layer on the device's electrical parameters. Then, we have investigated alternative buffer layers for CZTS based solar cells. All results that have been presented in this work, have been achieved from computations performed using the one dimensional numerical simulation package SCAPS-1D [18].

2. Materials and methods

2.1. Cell structure and materials parameters

The structure of our basic solar cell is (Ni/Al)MgF₂/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/Substrate, as we presented and explained in our previous works, but some small modifications have been made notably on the electron affinity in the CZTS layer based on the recent publications [7,10]. All the other input parameters of each layer are given in that reference [2].

2.2. Numerical modeling of minority carriers' lifetime

The minority carriers' lifetime (LT) is one of parameters which affect solar cell performance. In the CZTS, it is very short. Shin and al. have shown that, LT of free carriers was lower than 1 ns in CZTS compounds [19]. So, we have focused our work on this range, i.e. between 0.01 and 1 ns. We have chosen this scale because of the fact that below 0.01 ns our results, which we didn't present here, have shown little interest. LT has been calculated from Shockley-Read-Hall recombination defect parameters with Gaussian distribution centered on the middle of the absorber bandgap according to $\tau = (N_t \sigma v_{th})^{-1}$. N_t is the defect density, σ is the defect cross-section and v_{th} is the thermal velocity. Thereby, in the purpose to maintain constant the LT of holes, we have used the electrons' cross section as variable and we have studied, as function of absorber layer thicknesses (w), the influence of LT of electron (τ) on electrical parameters of device.

2.3. Numerical modeling of (Zn,Mg)O and Zn(O,S) buffer layers

In this section, we have studied the behavior of CZTS based solar cells with alternatives Cd-free buffer layers, known as $Zn_{1-x}Mg_xO$ and $ZnO_{1-y}S_y$; where x and y denote respectively the Mg and the S compositional ratios in these buffer layers and are given by:

$$x = \frac{[Mg]}{[Zn] + [Mg]} \quad (1)$$

and

$$y = \frac{[S]}{[S] + [O]} \quad (2)$$

In our reference cell [2], we have substituted CdS buffer layer by $Zn_{1-x}Mg_xO$ and $ZnO_{1-y}S_y$ layers successively. We have used grading laws implemented in SCAPS-1D, version 3.2, to obtain the local compositional parameters of those graded buffer layers, such as Marc Burgelman and al. have shown in [20]. All parameters were obtained from those of pure MgO or ZnS and ZnO in each case. The properties of pure ZnO are given in report [2]; those of MgO and ZnS are borrowed from literature [21–23] or are reasonably

Table 1
Baseline parameters of ZnS and MgO layers.

Layer properties ZnS MgO		
$w(\text{nm})$	100	100
$E_g(\text{eV})$	3.6	6.62
$\chi(\text{eV})$	3.9	1.08
ϵ/ϵ_0	9.6	10
$N_c(\text{cm}^{-3})$	3.7×10^{18}	5.25×10^{18}
$N_v(\text{cm}^{-3})$	6.4×10^{19}	1.02×10^{19}
$v_e(\text{cm/s})$	10^7	10^7
$v_h(\text{cm/s})$	10^7	10^7
$\mu_e(\text{cm}^2/\text{Vs})$	165	10
$\mu_h(\text{cm}^2/\text{Vs})$	5	2,5
Doping (cm^{-3})	1×10^{19} (d)	9×10^{15} (d)
Bulk defect properties		
$N(\text{cm}^{-3})$	1×10^{16} (D)	6×10^{17} (D)
$\sigma_e(\text{cm}^2)$	1×10^{-12}	1×10^{-12}
$\sigma_h(\text{cm}^2)$	1×10^{-15}	1×10^{-15}

(d) denotes shallow donor defects while (D) denotes deep donor defects.

estimated. The graded parameters such as the conduction/valence effective density of states, $N_c(x)/N_v(x)$, the shallow donor density, $N_D(x)$, the defect density, $N(x)$, and the absorption coefficient, $\alpha(x)$, are extracted from the grading logarithmic law. The electron affinity, $\chi(x)$, the dielectric permittivity constant, $\epsilon(x)/\epsilon_0$, and electron/hole mobility, $\mu_e(x)/\mu_h(x)$, have been deduced from the effective medium interpolation law. The engineering band gaps of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ graded buffer layers are deduced respectively from the grading parabolic law. The optical bowing parameter values are 1.861 eV and 3.0 eV respectively. They have been obtained from theoretical calculations in [24] and from Meyer and al.'s work [25]. The Electron/hole thermal velocity (v_e/v_h) is constant and equal to 10^7 m.s^{-1} . The Neutral interface defects were also introduced and form a uniform distribution at the buffer/CZTS interface. Their density is maintained to 10^{11} cm^{-2} and neutral cross sections to 10^{-15} cm^2 . In the Table 1, we have summarized the baseline parameters used to perform our simulations for pure ZnS and MgO.

It has been observe that the increase of Mg and S doping in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ buffer layers affects the conduction band minimum (CBM) and the valence band maximum and therefore creates a conduction band offset (CBO) and valence band offset (VBO) at the buffer/absorber interface [26–29]. The predicted band alignments of the CZTS with the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ buffer layers as function of Mg and S concentrations in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ are shown in Fig.1(a) and Fig.(1c) respectively. The estimate conduction band offset as function of Mg et S contents according to the experimental results of the valence band offset of references [26–28], are shown in Fig.1(b) and Fig.1(d) respectively. The conduction band offset (CBO) can be determined by using equation (3) as follows [30],

$$CBO(\text{buffer}/\text{CZTS}) = E_g^{\text{Buffer}} - E_g^{\text{CZTS}} - VBO(\text{buffer}/\text{CZTS}). \tag{3}$$

The band-gap of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ buffer layers as function of the Mg and S rate were calculated by using Eqs. (4) and (5) respectively [31]:

$$E_g^{\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}} = xE_g^{\text{MgO}} + (1-x)E_g^{\text{ZnO}} - b(1-x)x; \tag{4}$$

$$E_g^{\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y} = xE_g^{\text{ZnS}} + (1-x)E_g^{\text{ZnO}} - b(1-x)x. \tag{5}$$

The increase of Mg or S concentration affects the conduction band offset at buffer/absorber interface and thus negative "Cliff" or positive "Spike" CBO can be obtained by varying S or Mg content. Negative conduction band indicate that the buffer layer has lower conduction than the CZTS, whereas positive CBO indicate that the buffer layer has higher conduction band than the CZTS layer. When the Mg doping level was below 0.25, the CBO is negative (Cliff); but beyond 0.25, the CBO is positive (Spike).

For the case of $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ buffer layer, "Cliff" appears when the S level is lower than 0.20, beyond this concentration, we observe a "spike". The CBO at the CdS/CZTS interface measured by the Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) technique [32], was added for comparison. It has been observed that the CBO with cliff promote the interface recombination, particularly in the existence of interface defects which affects some electrical parameters. The large spike CBO at the buffer/absorber interface also diminishes the performance of the solar cell as it severely decreases the photocurrent [33].

3. Results and discussion

3.1. Minority lifetime

As we have predicted in [2], CZTS based solar cells must have absorbed thicknesses in the range of 600 nm to obtain high conversion efficiency. But, this appreciation is hasty since there is a correlation between the solar cell performance, carrier lifetime and the absorber thickness. The minority carrier lifetime is related to the diffusion length [34,35], which also strongly depends on the

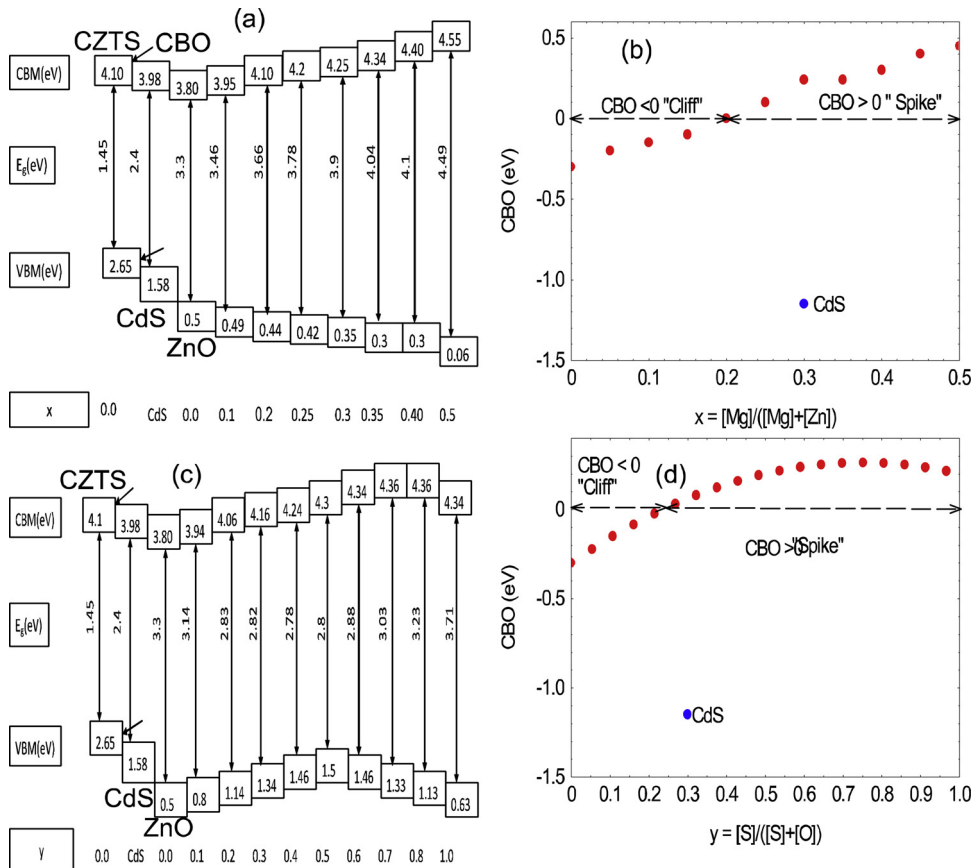


Fig. 1. (a, c) Band alignment of $Zn_{1-x}Mg_xO$ and $ZnO_{1-y}S_y$ with different Mg and S contents; (b, d) Conduction band offset (CBO) of $Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS$ and $ZnO_{1-y}S_y/CZTS$ hetero-junction with different Mg and S contents.

absorber thickness. As the minority carrier lifetime is lowered and with it the diffusion length, the carrier generated outside of the space-charge region (SCR) are more likely to recombine before diffusion to the SCR and being collected. If the absorber thickness is high, carrier lifetime must be high enough to allow the electron to reach the depletion region. Our simulations reveal that for ultra-thin absorber layer (< 600 nm), we observe a better collection of charged carriers due to the reduction of the recombination rate in the space-charge region (SCR). It results in a great value of the short-circuit current density (J_{sc}) as shown in Fig. 2(b). In the same figure, for $w = 300$ nm and once the LT is greater than 0.2 ns, the saturation state observed is due to fact that, from this value the diffusion length of minority carriers become larger than the absorber thickness. Then all the photo-generated pairs are collected. In addition, we remark that, when the LT is very short, devices with thinner thicknesses show better efficiencies. This is due to larger creation and collection of photo-generated carriers in the entire wavelength region, which is noticeable in the Fig. 3(a) and (b). Consequently, V_{oc} enhances and then FF (Fig. 2(a) and (c)). These phenomena can also be described as the behavior of solar cell in the case of ideal diode model, which expresses the fill factor as a function of open-circuit voltage by:

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0, 72)}{1 + v_{oc}} \tag{6}$$

$v_{oc} = V_{oc}/(KT/q)$ is a normalized voltage, K , T and q denote of Boltzmann constant, the operating temperature and the elementary charge. The same

phenomena had been observed during the study of CZTS based solar cell performances depending on absorber thicknesses with the minority carrier $LT \sim 7,7 \times 10^{-3}$ ns [2]. This beneficial response of FF allows the device to keep high efficiency compared to the thick CZTS layer when the minority carriers' LT is less than 0.88 ± 0.02 ns. Moreover, it is important to notice that, when the LT of electrons is greater than this threshold, we observe an overturn of the efficiency; the cell with 900 nm shows a better efficiency, certainly due to a collect of photogenerated electrons by the low energy photons in deep in the absorber, far from the SCR, which increases the open-circuit voltage (Fig. 2(a)) and short-circuit current density (Fig. 2(b)).

To better understand the collection of charge carriers, we studied the quantum efficiency as a function of minority carrier lifetime. The quantum efficiency is related to the lifetime by the Eq. (7) [34] :

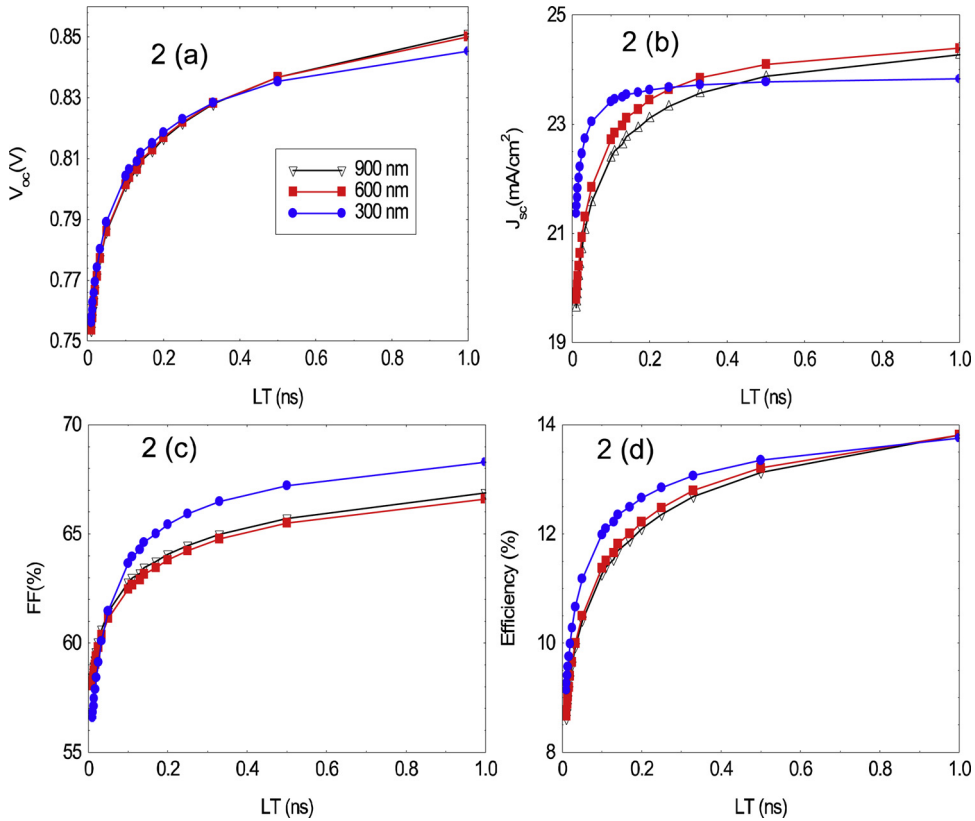


Fig. 2. Open-circuit voltage (V_{OC}), short-circuit current density (J_{SC}), fill factor (FF) and efficiency curves as function of minority carriers' lifetime (LT) in CZTS with 300, 600 and 900 nm absorber layer thicknesses.

$$QE = h' \times \exp(-\alpha_{CdS}d_{CdS}) \times \exp(-\alpha_{ZnO}d_{ZnO}) \left[1 - \frac{\exp\left(-\alpha_{CZTS}\sqrt{\frac{2V_{bi}\epsilon_r\epsilon_0}}{qN_A}}\right)}{1 + \alpha_{CZTS} \times \sqrt{D \cdot \tau}} \right] \tag{7}$$

where h' is the prefactor for interface recombination, α_i are the absorption coefficients of CdS, ZnO and CZTS. d_i are the thicknesses of CdS and ZnO layers. V_{bi} is the built-in potential, N_A the acceptor density, $\epsilon_0\epsilon_r$ is the CZTS permittivity. D is the diffusion constant and τ electron lifetime. All these parameters have been integrated in SCAPS and allow us to evaluate the impact of the electron lifetime on the quantum efficiency. Fig. 3 shows the quantum efficiency as function of the electrons lifetime for three thicknesses of the absorber. As can be seen, for lifetime of 0.01 and 0.1, we have a good collection of photo-generated electrons, especially for ultra-thin thickness (300 nm). The poor spectral response for short LT in thick absorbers (600 nm and 900 nm), would be due to a strong recombination of photogenerated electrons in depth before reaching the SCR. However, in the Fig. 3(c), corresponding to a LT of 1 ns, we see a better absorption and collection of photogenerated carriers when the CZTS absorber thickness is thickened. This proves that the minority carriers' LT is a crucial parameter in CZTS based solar cells. Hence, due to short LT in the CZTS absorber and the strong correlation between LT and absorber thickness, CZTS-based solar cells must be relatively ultra-thin compared to CIGS-based solar cells.

3.2. Alternative buffer layer for CZTS based solar cells

3.2.1. (Zn,Mg)O buffer layer

The Fig. 4 shows the influence of Mg concentration (x) in $Zn_{1-x}Mg_xO$ buffer layer on the behavior of CZTS based solar cells in relation to the reference cell with the CdS buffer layer. These curves have the same paces as those obtained in the literatures [15,16]. We notice that, for the weak values of x (below to 20%), comparatively to V_{OC} and J_{SC} , the fill factor (see Fig. 4c) is strongly affected, leading to a lowering of cell efficiency (see Fig. 4d). This is

likely due to the negative band offset at the (Zn,Mg)O/CZTS interface, whose energetic “cliff” increase interface recombination (see Fig. 1(b)). Furthermore, all the electrical parameters drop drastically when the Mg content exceed 30%. One of evident reasons will be the lowering of Fermi level in relation to the conductor band (CB) minimum, caused by a positive band offset, whose amplitude is larger than 0,3 eV at the buffer/absorber interface. Hence, this positive band offset forms a great potential barrier between the CB minimum in the absorber layer and the CB maximum in the buffer layer which impedes the photogenerated electrons

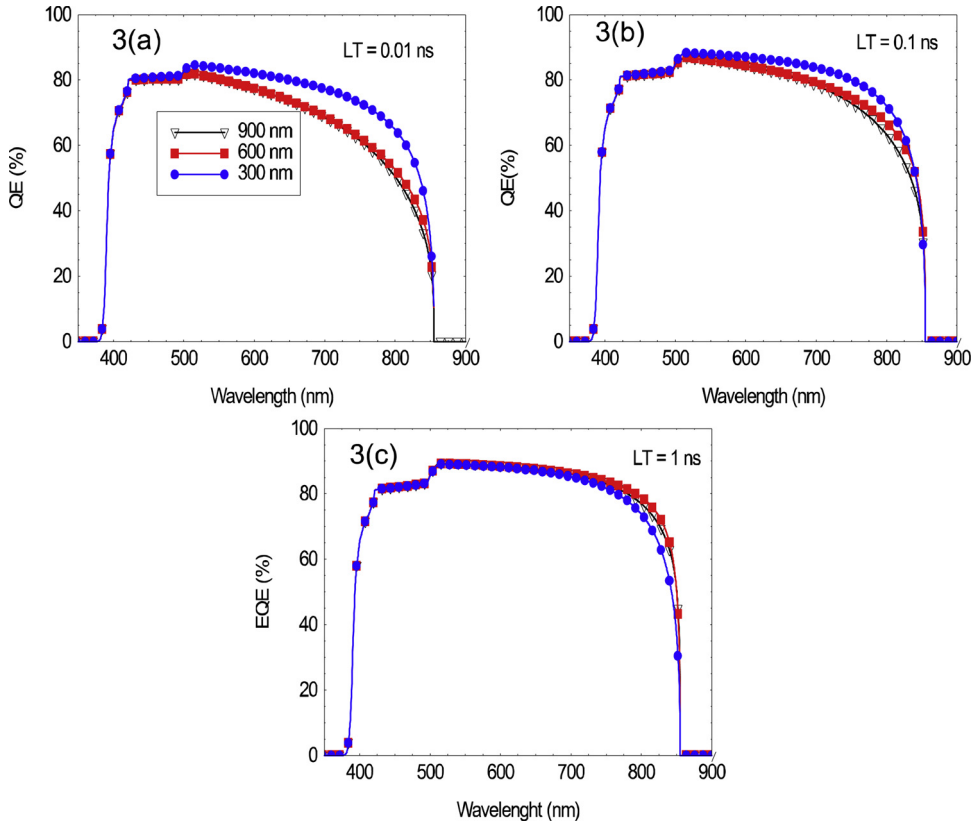


Fig. 3. Quantum efficiency curves for LT = 0.01 ns, 0.1 ns and 1 ns as function of the absorber thickness.

to diffuse and be collected [33]. Our simulations also show that the optimal concentration of Mg turns around 25% (included in the range 15–26% established in [15] in the case of GIGS based solar cells). Around this value, all the interest electrical parameters are optimized and we could obtain an increase of 4.8% on efficiency. Many reasons could explain these facts:

- (i) A better band alignment at $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O/CZTS$ interface which shows a positive conduction band offset (CBO) of 0.1 eV favorable to photogenerated charges transport such as presented on Fig. 5(a).
- (ii) A pronounced SCR showing a relative full depletion (see Fig. 5(a)) that we have ascribed to a large electric field at the $Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS$ p-n junction leading to a better separation between charge carriers. This reduces recombination in the SCR. The consequence will be the enhancing of transport properties.
- (iii) An improvement of photogenerated carriers in the buffer layer for the short wavelengths (from 350 to 500 nm) as well as in the absorber layer for the long wavelengths such as seen in the Fig. 5(b). Furthermore, the large electric field is confirmed by the quantum efficiency curve (Fig. 5(b)) which shows an enhancing even to the long wavelengths ($\lambda > 800$ nm) and corresponding to the collection of photogenerated charge carriers in depth in the absorber far to SCR.

3.2.2. Zn(O,S) buffer layer

The Fig. 6 shows that, all interest parameters are affected positively by the increase of sulfur concentration in $ZnO_{1-y}S_y$ buffer layer although a slight drop of the fill factor for a rate of $y = 0.7$ which lead to a slight lowering of efficiency. Furthermore, Unlike the case with (Zn,Mg)O buffer layer, our simulations showed that the supply of sulfur is very beneficial to CZTS based solar cells, especially when its concentration reaches about a rate of $y = 0.3$ and beyond. The main reasons will be:

- (i) The effect of passivation of deep trap states at the $ZnO_{1-y}S_y$ ($y \geq 0.3$) /CZTS interface and in the bulk of absorber due to diffusion of sulfur atoms. This phenomenon is reflected by the closeness of the Fermi level to the CB minimum in the SCR of absorber layer side and the lowering of CB minimum in the SCR of the buffer layer side below the Fermi level in relation to the case of CdS (see the arrows in Fig. 7(a)). This effect is accentuated when the sulfur content increase in the $ZnO_{1-y}S_y$ buffer layer.
- (ii) A favorable positive band offset between 0.16 and 0.26 eV which is established at the $ZnO_{1-y}S_y$ /CZTS interface reduces interface recombination and leads to high open circuit voltage and fill factor, when sulfur content reaches 30%, comparatively to the huge energetic “cliff” of -1.15 eV in the case of CdS/CZTS interface [2]. Nevertheless, a slight drop of fill factor and efficiency for $y = 0.7$ is due to a relative large potential barrier ($\Delta E_C = 0.26$ eV) at the interface which harms at photogenerated charges transport.

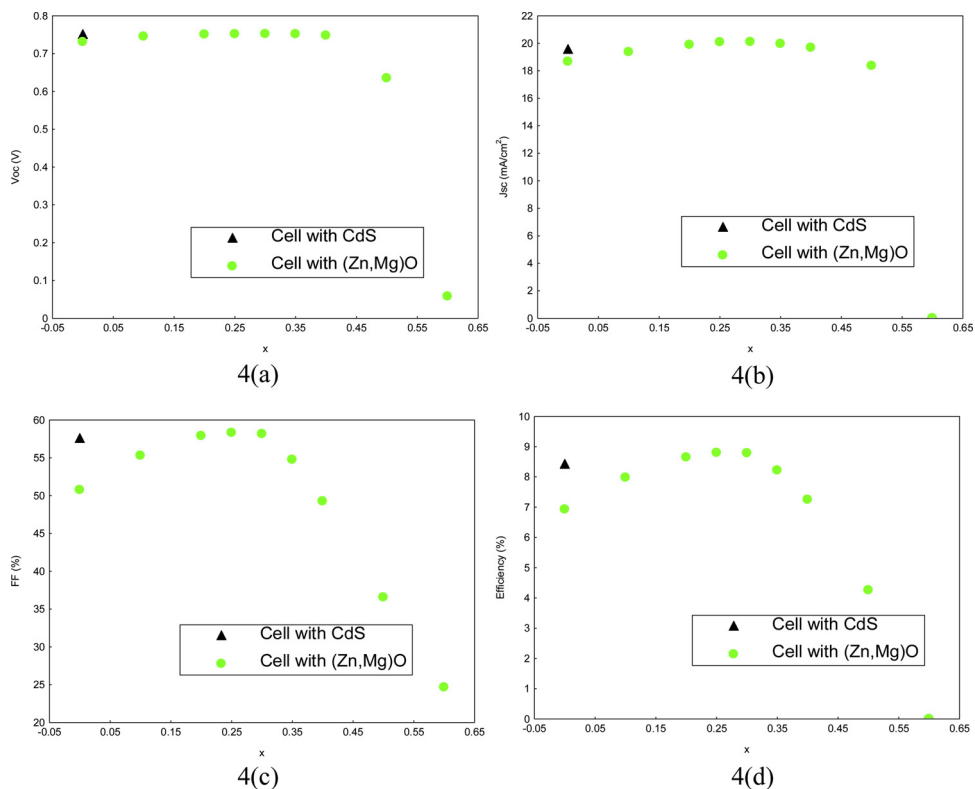


Fig. 4. Influence of the Mg concentration on the performance of (Ni/Al)MgF₂/ZnO:Al/i-ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO/CZTS/Mo/Substrate solar cells compare with the CdS reference cell.

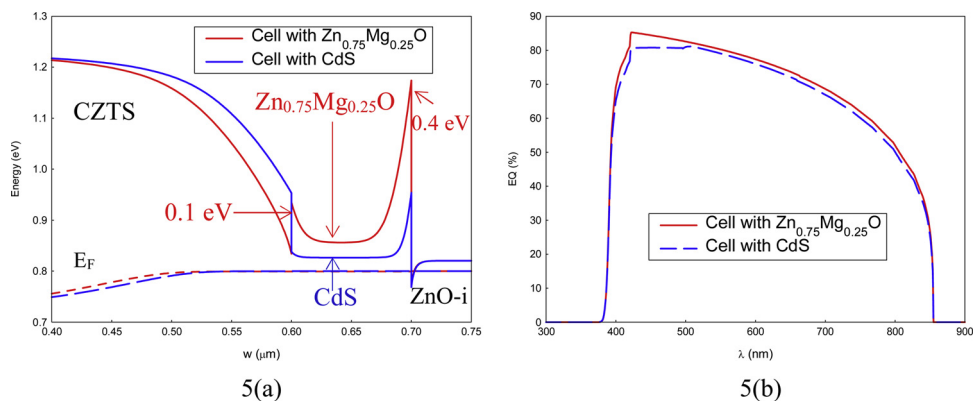


Fig. 5. a) Conduction bands with CdS (blue line) and Zn_{0.75}Mg_{0.25}O (red line) buffer layers under illumination (E_F denotes the Fermi level); b) Quantum efficiency curves with CdS and Zn_{0.75}Mg_{0.25}O buffer layers (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

(iii) The existence of large electric field at ZnO_{1-y}S_y/CZTS junction which ensures a better separation of charge carriers in the SCR. This is justified by a greater depletion of the SCR than its counterpart CdS/CZTS (see the Fig. 7(a)). Besides, the quantum efficiency curve (Fig. 7(b)) shows a great photogeneration and a better collection of charge carriers in short wavelengths as well as in long wavelengths. In addition, CZTS based solar cell, with the ZnO_{1-y}S_y (y ≥ 0.3) buffer layer, shows a better absorption in the short wavelengths spectral. Hence, the short circuit current density is improved as shown on the Fig. 7(c). These facts produce improvement of efficiency above 5%

3.2.3. Comparison of results

The Table 2 summarizes the interest parameters of different configurations of Cd-free CZTS based solar cells. We note that, if the Cd-free alternative buffer layers such as (Zn,Mg)O or Zn(O,S) are optimized, it is possible to have high efficiency CZTS based solar

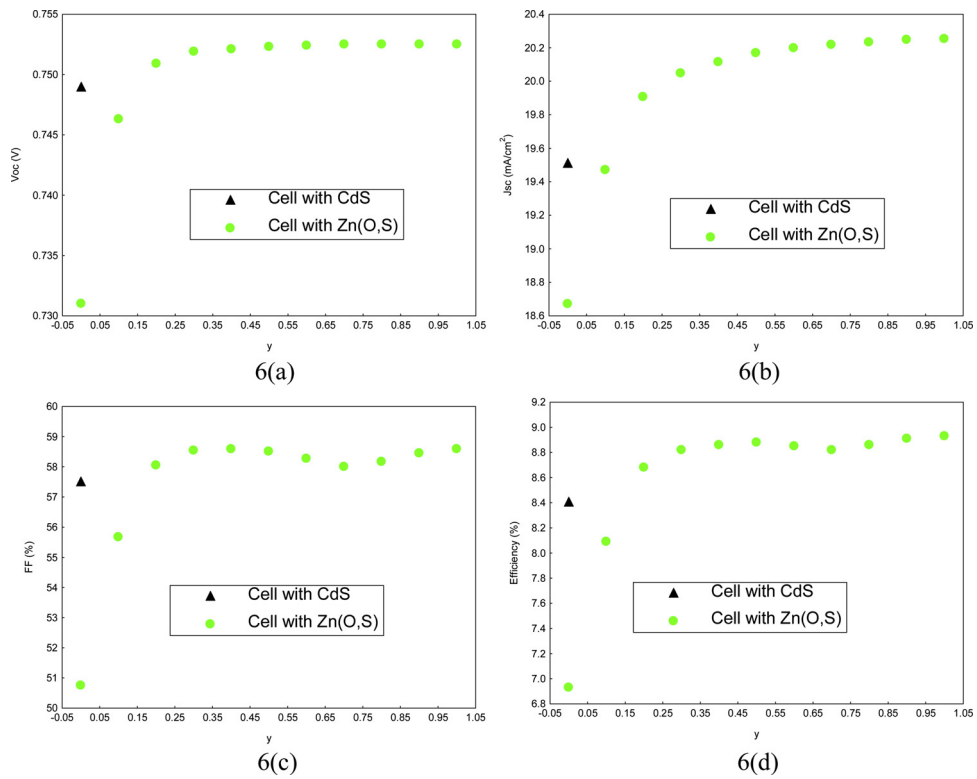


Fig. 6. effect of sulfur content on the performance of (Ni/Al)MgF₂/ZnO:Al/i-ZnO/ZnO_{1-y}S_y/CZTS/Mo/Substrate compared to the CdS reference cell.

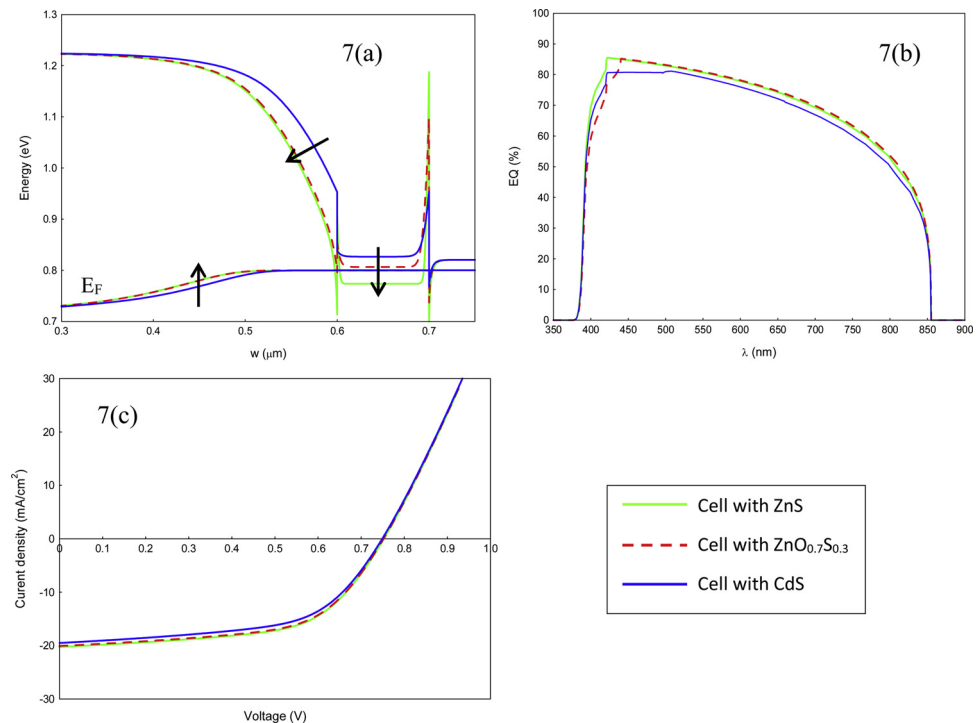


Fig. 7. a) Conduction band under illumination (E_F denotes the Fermi level); b) Quantum efficiency curves; c) J–V curves.

Table 2
Results of simulations.

Kind of cell	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm)	FF (%)	η (%)
with CdS	748	19.50	57.48	8.40
with ZnMg _{0.25} O _{0.75}	752	20.08	58.31	8.80
with Zn _{0.75} Mg _{0.25} O without i-ZnO	752	20.11	58.34	8.82
with ZnO _{0.7} S _{0.3}	752	20.06	58.54	8.83
with ZnO _{0.7} S _{0.3} without i-ZnO	752	20.09	58.54	8.85
with ZnS	753	20.27	58.59	8.94
with ZnS without i-ZnO	753	20.29	58.61	8.95

η denotes efficiency.

cells. However, one of issues with the solar cell devices using the alternative buffer layers is the strong energetic barrier at ZnO-i/alternative buffer interface. This barrier leads to a recombination current of minority carriers which affects the current density and reduces the cell performance (see the column three of table). Since (Zn,Mg)O and Zn(O,S) materials have a great transparency, it will be beneficial to remove the ZnO-i window layer in the design of the CZTS solar cell. It will allow to remove the energetic barrier ($\Delta E_c \geq 0.4$ eV) at the ZnO-i/(Zn,Mg)O [or Zn(O,S)] without harm the cell efficiency (see Table 2).

4. Conclusion

In this study, firstly, we have investigated the correlation between the minority carrier lifetime and the absorber layer thickness on performances of CZTS based solar cells. In fact, the main problem of CZTS based solar cells is the short lifetime of electrons and its strong correlation with absorber thickness. Therefore, to obtain a high efficiency, it is necessary to reduce the absorber thickness to allow the charge carrier to reach the SCR regardless of the quality of the absorber. Secondly, we have shown that CZTS based solar cells with the alternative buffer layers, like (Zn,Mg)O and Zn(O,S), could exhibit better efficiency than their counterpart with the classical CdS buffer layer due to the increase of the short-wavelength response and optimize CBO between the buffer layer and the CZTS absorber. In the case of (Zn,Mg)O, a concentration of Mg atoms around 25% allows to optimize all the interest parameters which produces a gain of 4.8% on efficiency. However, when the concentration exceeds 30%, the interest parameters are drastically affected. In addition, our simulations also indicated that a concentration of S atoms above 30% is very beneficial to CZTS based solar cells and improves its efficiency overhead of 5%. Furthermore, our results reveal that, remove the ZnO-i window layer in the design of CZTS based solar cells with alternative buffer layer cannot harm the cell performance. This allows to remove a large potential barrier ($\Delta E_c \geq 0.4$ eV) at the ZnO-i/(Zn,Mg)O (or Zn(O,S)) interface which hinders the transport of photogenerated electrons.

References

- [1] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 65 (1–4) (2001) 141–148.
- [2] M. Djinkwi Wanda, S. Ouédraogo, F. Tchhoffo, F. Zougmore, J.M.B. Ndjaka, Numerical investigations and analysis of Cu₂ZnSnS₄ based solar cells by SCAPS-1D, *Int. J. Photoenergy* (2016) Vol <https://doi.org/10.1155/2016/2152018>.
- [3] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S.J. Chey, N.A. Bojarczuk, D. Mitzi, S. Guha, Thermally evaporated Cu₂ZnSnS₄ solar cells, *Appl. Phys. Letters* 97 (14) (2010) 143508.
- [4] S. Byungha, G. Oki, Z. Yu, A.B. Nestor, S. Jay Chen, Supratik Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 21 (2013) 72–76.
- [5] Philip Jackson, Roland Wuerz, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Wolfram Witte, Michael Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi RRL* 10 (8) (2016) 583–586.
- [6] Siarhei Zhuka, Ajay Kushwahaa, Terence K.S. Wong, Saeid Masudy-Panah, Aliaksandr Smirnov, Goutam Kumar Dalapati, Critical review on sputter-deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) based thin film photovoltaic technology focusing on device architecture and absorber quality on the solar cells performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 171 (2017) 239–252.
- [7] Jiaxiong Xu, Junhui Lin, Chunan Zhuang, Analysis of the open-circuit voltage of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ thin film solar cell, *Sol. Energy* 164 (2018) 231–242.
- [8] Kaiwen Sun, Chang Yan, Fangyang Liu, Jialiang Huang, Fangzhou Zhou, John A. Stride, Martin Green, Xiaojing Hao, Over 9% Efficient Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell Fabricated by Using Zn_{1-x}Cd_xS Buffer Layer, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600046.
- [9] C. Platzer-Björkman, C. Frisk, J.K. Larsen, T. Ericson, S.-Y. Li, J.J.S. Scragg, J. Keller, F. Larsson, T. Törndahl, Reduced interface recombination in Cu₂ZnSnS₄ solar cells with atomic layer deposition Zn_{1-x}Sn_xO_y buffer layers, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 243904.
- [10] K. Yousaf Hameed, Faisal Baig, T. Hanae, U. Shafi, Bernabé Mari, Saira Beig, U. Hanif, Effect of CZTSe BSF and minority carrier lifetime on the efficiency enhancement of CZTS kesterite solar cell, *Curr. Appl. Phys.* 18 (6) (2018) 633–641 Jun.
- [11] Kaile Sun, Chang Yan, Jialiang Huang, Kaiwen Sun, Heng Sun, Liangxing Jiang, Xiaofan Deng, John Stride, Xiaojing Hao, Frangyang Liu, Minority lifetime and efficiency improvement for CZTS solar cells via Cd ion soaking and post treatment”, *J. Alloys Comp.* 750 (2018) 328–332.
- [12] Daisuke Hironiwa, Nobuki Matsuo, Noriyuki Sakai, Takuya Katou, Hiroki Sugimoto, Jakapan Chantana, Zeguo Tang, Takashi Minemoto, Sputtered (Zn,Mg)O buffer layer for band offset control in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells, *J. Appl. Phys.* 53 (2014) 106502.
- [13] Mehran Minbashi, Mir Kazem Omrani, Nafiseh Memarian, Dae-Hwan Kim, Comparison of theoretical and experimental results for band-gap-graded CZTSSe solar cell, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 1238–1243.
- [14] Mir Kazem Omrani, Mehran Minbashi, Nafiseh Memarian, Dae-Hwan Kim, Improve the performance of CZTSSe solar cells by applying a SnS BSF layer, *Solid. Electron.* 141 (2018) 50–57.
- [15] D. Hariskos, B. Fuchs, R. Menner, N. Naghavi, C. Hubert, D. Lincot, M. Powalla, The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin-film Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells part II: magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 17 (2009) 479–488.
- [16] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, A. Hultqvist, J. Kessler, M. Edoff, Optimization of ALD-(Zn,Mg)O buffer layers and (Zn,Mg)O/Cu(In,Ga)Se₂, *Thin Solid Film* 515 (2007) 6024–6027.
- [17] Akira Okamoto, Takashi Minemoto, Hideyuki Takakura, Application of sputtering ZnO_{1-x}S_x buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50

- (2011) 04DP10.
- [18] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 527–532.
- [19] B. Shin, K. Wang, O. Gunawan, K.B. Reuter, S.J. Chen, N.A. Bojarczuk, T. Todorov, D.B. Mitzi, S. Guha, Seattle in 37th IEEE PVSC Conference vol. 12011, in 37th IEEE PVSC Conference vol. 1, (2011).
- [20] Marc Burgelman, Jonas Marlien, Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference (2008) 1-5 September.
- [21] K. Ayay, K. Davinder, Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO nanocomposite thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 193–198.
- [22] S. Dae-Yong, K. Kyung-Nam, Electrical and optical properties of MgO films deposited on soda lime glass by a sol-gel process using magnesium acetate”, *J. Ceram. Process. Res.* 10 (4) (2009) 536–540.
- [23] R.A. Soref, H.W. Moos, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2152.
- [24] F.Z. Aoumeur-Benkabou, M. Ameri, A. Kodoun, K. Benkabou, Theoretical study on the origins of the gap bowing in Mg_xZn_{1-x}O alloys, *Model. Numer. Simul. Mater. Sci.* 2 (2012) 60–66 <https://doi.org/10.4236/mnsms.2012.23007>.
- [25] B.K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer, C. Wang, Structural properties and bandgap bowing of ZnO_{1-x}S_x thin films deposited by reactive sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 85 (November 21) (2004).
- [26] C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, M. Edoff, Strong valence-band offset bowing of ZnO_{1-x}S_x enhances p-Type nitrogen doping of ZnO-like alloys, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 146403.
- [27] I. Gharibshahian, S. Sharbati, Ali A. Orouji, Potential efficiency improvement of Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cells by the window layer optimization, *Thin Solid Films* 655 (2018) 95–104.
- [28] Takashi Minemoto, Akira Okamoto, Hideyuki Takakura, Sputtered ZnO-based buffer layer for band offset control in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7568–7571.
- [29] S. Sharbati, E. Narouzzadeh, S. Mohammadi, A simulation study to improve the efficiencies on ZnO_{1-x}S_x/Cu₂ZnSn(S_y,Se_{1-y})₄ solar cells by composition ratio control, *Opt. Mater. (Amst)* 78 (2018) 259–265.
- [30] Brajendra S. Sengar, Vivek Garg, Amitesh Kumar, Vishnu Awasthi, Shailendra Kumar, Victor V. Atuchin, Shaibal Mukherjee, Band alignment of Cd-free (Zn, Mg) O layer with Cu₂ZnSn(S,Se)₄ and its effect on the photovoltaic properties, *Opt. Mater. (Amst)* 84 (2018) 748–756.
- [31] D. Kieven, A. Grimm, I. Laueremann, M.Ch. Lux-Steiner, J. Palm, T. Niesen, R. Klenk, Band alignment at sputtered ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ heterojunctions, *Phys. Status Solidi RRL* (2012) 1–3, <https://doi.org/10.1002/pssr.201206195>.
- [32] Chang Yan, Fangyang Liu, Ning Song, Boon K. Ng, John A. Stride, Anton Tadich, Xiaojing Hao, Band alignments of different buffer layers (CdS, Zn(O,S), and In₂S₃) on Cu₂ZnSnS₄, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 173901.
- [33] Daisuke Hironiwa, Nobuki Matsuo, Noriyuki Sakai, Takuya Katou, Hiroki Sugimoto, Jakapan Chantana, Zeguo Tang, Takashi Minemoto, Sputtered (Zn,Mg)O buffer layer for band offset control in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells, *J. Appl. Phys.* 53 (2014) 106502.
- [34] I.L. Repins, H. Moutinho, S.G. Choi, A. Kanevce, D. Kuciauskas, P. Dippo, C.L. Beall, J. Carapella, C. DeHart, B. Huang, S.H. Wei, “Indications of short minority-carrier lifetime in kesterite solar cells, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 084507.
- [35] Ana Kanevce, Timothy A. Gessert, Optimizing CdTe Solar Cell Performance: Impact of Variations in Minority-Carrier Lifetime and Carrier Density Profile, *Ieee J. Photovolt.* 1 (2011).