

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présenté par : FATEN BELARBI

Intitulé

Etude des performances d'une cellule solaire à base d'un matériau ternaire $CuXS_2$

Faculté : Physique

Département : Technologie des matériaux

Spécialité : Capteurs et Technologie des Matériaux

Option : Physique

Devant le Jury Composé de :

<i>ZERDALI Mokhtar</i>	<i>Pr</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>ADNANE Mohamed</i>	<i>Pr</i>	<i>Rapporteur</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>BENGHABRIT Siham</i>	<i>MCB</i>	<i>Co-encadreur</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>AMRANI BOUHALOUANE</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-Oran1</i>
<i>DJELLOUL ABDELKADER</i>	<i>MRA</i>	<i>Examineur</i>	<i>CRTSE-ALGER</i>
<i>BELFAR Abbas</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>RAHAL Wassila Leila</i>	<i>MCA</i>	<i>Invité</i>	<i>UMAB Mostaganem</i>

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

C'est avec un grand soulagement et une fierté que j'achève ce modeste travail réalisé avec beaucoup d'espoir de réussite.

Avant tout, je tiens à remercier le bon Dieu.

Je remercie chaleureusement mon encadreur le Professeur Adnane Mohammed et Mme Benghabrit Siham pour avoir assuré de manière agréable le suivi de mon travail et pour m'avoir fait profiter de leurs expériences.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme Rahal Wassila Leila et Mr Rached Djaaffar pour leur gentillesse et encouragements, ainsi que pour leurs conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Les honorables membres de jury trouveront en moi toute la fierté que je ressens, pour l'honneur et le temps qu'ils consacreront à évaluer mon travail et à me juger et le cas échéant à m'apprécier.

Le grand mérite revient aussi à mes chers parents et à mon mari qui m'ont soutenu jusqu'au bout.

Le mot de la fin sera une pensée particulière à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je tiens à remercier avant tout le bon Dieu de m'avoir permis d'honorer le souhait de mes parents, mon mari et mon petit garçon de me voir réussir.

Je saisi cette occasion mémorable dans le cours de ma vie pour dédier ce modeste travail :

A mes chers parents

A mon cher mari Mohamed

A mon cher enfant Rayane

A mes chers frères et sœurs

A ma famille

A mes collègues du laboratoire LMESM

Table de figures

Figure :	Titre :	Page :
Chapitre I		
I.1	<i>Comparaisons des prix actuels de différentes sources d'énergie renouvelables, exprimées en centimes /kW / h. Conc : concentré, PV : photovoltaïque .</i>	07
I.2	<i>Baisse estimée des coûts de production (par kW / h) pour différentes sources d'énergie renouvelables. CCE coût de l'énergie conservée, PV photovoltaïque</i>	08
I.3	<i>Schéma d'une jonction.</i>	12
I.4	<i>Courbe représentant l'énergie en fonction de la distance d'une jonction PN.</i>	12
I.5	<i>Schéma représentatif des électrons qui sont élevé de la bande de valence à la bande de conduction après avoir absorbé l'énergie du photon entré dans un semi-conducteur.</i>	13
I.6	<i>Formation de la région de charge d'espace par la diffusion d'électrons et de trous dans la jonction p – n.</i>	14
I.7	<i>schéma de l'assemblage et de la fonction d'une cellule solaire typique. Charges localisées sont étiquetés +, - tandis que les trous libres et les électrons sont désignés par \oplus, \ominus</i>	15
I.8	<i>les filières photovoltaïques.</i>	16
I.9	<i>cellules solaires de la première génération : (a) Monocristallin ; (b) Polycristallin .</i>	17
I.10	<i>Rendements photovoltaïque record .</i>	21
I.11	<i>schéma simplifié de composant d'une cellule photovoltaïque en couches minces .</i>	22
Chapitre II		
II.1	<i>La structure cristalline du CIS, chalcopyrite typique. Les couleurs indiquent le cuivre (rouge), le sélénium (jaune) et l'indium (bleu). Pour le CIGS les atomes d'In sont remplacés par des atomes de Ga.</i>	28
II.2	<i>La bande interdite par rapport à la constante de réseau pour plusieurs matériaux de chalcopyrite.</i>	29
II.3	<i>Le coût et l'abondance des éléments Cu, Zn, Sn et S.</i>	32
II.4	<i>(a) La structure cristalline cubique de Cu₂SnS₃, (b) la structure de la cellule unitaire et la coordination atomique du CTS tétragonal et (c) la</i>	34

	<i>structure atomique du CTS monoclinique et son projection le long de la direction .</i>	
II.5	<i>Système ternaire Cu – Sn – S, rapportant les phases trouvées dans la nature (sphères violettes), celles rapportés comme stables à température ambiante (RT, sphères noires) et ceux rapportés comme stables à température valeurs > 400 °C (HT, haute température, losanges bleus).</i>	36
II.6	<i>Structure cristalline de a kiesérite Cu₂ZnSnS₄, et b stannite Cu₂ZnSnS₄.</i>	38
II.7	<i>diagramme de la phase du système Cu₂S–ZnS–SnS₂ à 670 k .</i>	49
II.8	<i>Exemple d'un procédé d'électrodéposition de cuivre [source : multi prévention].</i>	41
II.9	<i>. Système de la méthode Spray Pyrolyse .</i>	42
II.10	<i>Schéma illustrant(a) le procédé Spin-Coating et (b) le procédé Dip-Coating .</i>	43
Chapitre III		
III.1	<i>les différentes solutions sol-gel préparés</i>	52
III.2	<i>Schéma présentatif du protocole du CTS sol-gel</i>	55
III.3	<i>Processus de progression de C(Z,T)S sol -gel</i>	57
III.4	<i>Dépôt de la couche de CTS</i>	58
III.5	<i>Dépôt de la couche de C (Z,T)S</i>	59
III.6	<i>Principe de la diffraction des rayons</i>	60
III.7	<i>Schéma de principe du MEB [3].</i>	62
III.8	<i>Appareil MEB JEOL (JSM-6610LA) LMESM, USTO-MB</i>	63
III.9	<i>Schéma de principe de fonctionnement de l'XPS.</i>	64
Chapitre IV		
IV.1	<i>Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal</i>	69
IV.2	<i>Définir le problème.</i>	70
IV.3	<i>Le point de fonctionnement</i>	71
IV.4	<i>Panneau des bandes d'énergie</i>	72
IV.5	<i>Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et en éclaircissement</i>	73
IV.6	<i>Définition de la structure d'une cellule solaire.</i>	74
IV.7	<i>Panneau des propriétés des contacts</i>	75
IV.8	<i>Propriétés de la couche ajoutée.</i>	76
IV.9	<i>Propriétés des dopages définis</i>	77
IV.10	<i>Modèle de l'absorption</i>	77
IV.11	<i>Définition des types de recombinaison présents</i>	77
Chapitre V		
V.1	<i>Caractérisation MEB de l'échantillon CTS.</i>	81
V.2	<i>Caractérisation MEB de l'échantillon CZTS.</i>	82
V.3	<i>Analyse EDS de CTS..</i>	82
V.4	<i>Analyse EDS de la couche mince CZTS</i>	84
V.5	<i>Variation de (ahv) 2 en fonction de (hv) pour CTS.</i>	86

V.6	<i>Transmittance de la couche de CZTS</i>	87
V.7	<i>Variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour CZTS.</i>	87
V.8	<i>Diffractogramme de rayons X d'un échantillon C (Z,T)S déposé par Dip-coating.</i>	88
V.9	<i>Spectres XPS à haute résolution de Cu2p (a), Zn2p (b), Sn3d (c) et S2p (d) d'un film CZTS.</i>	91
V.10	<i>Structure de la cellule solaire utilisée.</i>	92
V.11	<i>Variation des performances en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante pour CTS.</i>	94
V.12	<i>Variation des performances en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante pour CZTS.</i>	95
V.13	<i>la variation du taux de recombinaison pour les deux cellules.</i>	96
V.14	<i>Le rendement quantique pour deux épaisseurs de l'absorbeur CTS et CZTS</i>	97
V.15	<i>Effet de la densité du porteur de charge sur les performances de la cellule a base CTS.</i>	98
V.16	<i>Effet de la densité du porteur de charge sur les performances de la cellule a base CZTS.</i>	99
V.17	<i>Influence de la densité de dopage des couches absorbante sur le champ électrique.</i>	100
V.18	<i>Effet de la Température de fonctionnement sur la cellule solaire à base de CTS.</i>	101
V.19	<i>Effet de la Température de fonctionnement sur la cellule solaire à base de CZTS.</i>	102
V.20	<i>Variation des performances de la cellule solaire à base de CTS en fonction de différentes couches tampon</i>	104
V.21	<i>Variation des performances de la cellule solaire à base de CZTS en fonction de différentes couches tampon</i>	105
V.22	<i>Diagramme de bande de l'hétérojonction CdS/CXS (CXS : CZTS, CTS).</i>	106
V.23	<i>a variation du champ électrique pour les différents matériaux (CdS, SnS2, ZTO)</i>	107
V.24	<i>la variation du taux de recombinaison pour les trois différents matériaux (CdS, SnS2, ZTO).</i>	108

Table de Tableaux

Tableau :	Titre :	Page :
Chapitre II		
II.1	<i>Les propriétés des matériaux chalcopyrite CXS</i>	31
II.2	<i>: Phases du système Cu – Sn – S décrites dans la littérature.</i>	36
II.3	<i>Les propriétés du CTS.</i>	38
Chapitre III		
III.1	<i>Les concentrations des précurseurs pour la solution CTS sol-gel</i>	52
III.2	<i>Les concentrations des précurseurs pour la solution C(Z,T)S sol-gel</i>	58
Chapitre V		
V.1	<i>L'analyse EDS des CTS.</i>	83
V.2	<i>Les rapports stœchiométriques entre anion et cations.</i>	83
V.3	<i>Compositions chimiques de la couche mince CZTS</i>	84
V.4	<i>Résultats du DRX de la couche CZTS</i>	88
V.5	<i>paramètres de mailles de CZTS</i>	89
V.6	<i>Paramètres physiques des différentes couches utilisées pour la simulation.</i>	93
V.7	<i>Liste des propriétés physiques et électroniques des paramètres d'interface.</i>	93
V.8	<i>Paramètres physiques des différentes couches Tampon utilisées</i>	103
V.9	<i>Travail de sortie des couches tampon utilisées.</i>	107

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
DEDICACES	II
Résumé	III
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques

I.1. Introduction	1
I.2. Contexte énergétique	6
I.3. Historique de La cellule solaire photovoltaïque	9
I.4. cellule solaire photovoltaïque	9
I.4.1. L'énergie solaire	10
I.4.2. Les semi-conducteurs	11
I.4.3. Jonction PN	11
I.4.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque	13
I.5. Les générations photovoltaïques	15
I.5.1. Première génération PV	16
I.5.2. Deuxième génération PV	17
I.5.3. Troisième génération PV	18
I.6. pourquoi les cellules solaire a couches minces ?	19
I.6.1. Architecture d'une Cellule a base des couches mince	22

CHAPITRE II : Cellule solaire à base de CXS

II.1. Introduction	27
II.2. état de l'art du matériau de type CXS	27
II.2.1 les chalcopyrites	28
II.2.1.2. Les avantages et les inconvénients des matériaux chalcopyrite	30
II.2 .2. Les kasterite CZTS	31
II.2.3. Le Cu_2SnS_3 (CTS)	32

II.2.4. pourquoi le CZTS et le CTS ?	32
II.2.5. les matériaux CTS et CZTS	33
II.2.6.les techniques de dépôts du CTS et du CZTS	40

CHAPITRE III : élaboration des couches de CXS

III.1. Technique d'élaboration utilisée	50
III.2.Partie expérimentales	53
III.2.1. préparation du substrat	53
III.2.2.préparation de la solution sol-gel.....	53
III.2.3. Procédure du dépôt	58
III.3.Méthodes de caractérisation	59
III.3.1.Diffraction à rayon X (DRX).....	59
III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
III.3.3.Spectrophotométrie UV-Visible.....	63
III.3.4.Spectroscopie photo électronique aux rayons X (XPS)	64

CHAPITRE IV : Modélisation et simulation des cellules solaire par SCAPS-1D

IV.1.Introduction.....	67
IV.2. Présentation du logiciel de simulation Scaps-1D	67
IV.3. Notions de base	69
IV.4 Définition d'une cellule solaire	73

CHAPITRE V : Résultats et discussion

V.1. Résultats et discussions de la partie expérimentales	81
V.1.1. Caractérisation MEB	81
V.1.2. L'analyse EDS	82
V.1.3.L'analyse Optique	84
V.1.4. La diffraction des rayons X (DRX)	88
V.1.5. Analyse XPS.....	90
V.2. Résultats et discussions de la partie simulation numérique.....	90

V.2.1. Effet de l'épaisseur des couches absorbante	94
V.2.2. Effet de la densité du porteur de charge de la couche absorbante sur les performances de la cellule	97
V.2 .3. Effet de la température de fonctionnement sur les performances des cellules	100
V.2.4. Effet des différentes couches tampon sur les performances des deux cellules	103
Conclusion générale	110

Introduction Générale

Introduction Générale

Si nous observons notre environnement pour voir quelle est la ressource gratuite la plus abondante dont nous disposons, la réponse est l'énergie solaire. C'est donc une alternative naturelle aux combustibles fossiles comme le pétrole, le gaz et le charbon. L'énergie des combustibles fossiles et de l'eau est utilisée pour générer l'électricité à grande échelle. La rareté et le gaspillage de ces ressources les ont rendues cher à utiliser. L'énergie solaire est une alternative peu coûteuse et sûre à ces autres combustibles. Il existe de nombreuses raisons d'utiliser l'énergie solaire, comme le coût des combustibles fossiles et les biocarburants, le réchauffement climatique et l'évolution de l'utilisation de l'énergie solaire.

Le soleil a un potentiel très élevé pour répondre à la demande d'électricité du monde et la lumière du soleil peut être directement converti en électricité grâce à une cellule solaire en utilisant le principe connu sous le nom d'effet photovoltaïque (PV). Ce phénomène convertit l'énergie solaire en courant électrique direct à partir de matériaux semi-conducteurs. Actuellement beaucoup de technologie sont utilisées pour la conversion photovoltaïque et pour obtenir des cellules solaires à faible coût et à haut rendement, les chercheurs travaillent sur de nombreux matériaux solaires différents tels que Si, CdTe et d'autres systèmes ternaires de types CuXS_2 ou on peut distinguer les matériaux de type I-III-VI₂ tel que le CuInS_2 (CIS), Cu(In, Ga)S_2 ou (CIGS), CuGaS_2 (CGS) et le CuAlS_2 (CAS) et il y a aussi le type I₂-IV-IV₃ tel que Cu_2SnS_3 ou (CTS), et on peut distinguer aussi les matériaux de type I₂-II-IV-VI₄ tel que le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ou (CZTS). Il existe aussi les ressources organiques [1, 2]. Les cellules solaires à base de Si le plus largement utilisé présente un rendement de conversion élevé 26,7% [3]. Cependant, il souffre d'un coût élevé, ne pouvant donc pas satisfaire le marché mondial de l'énergie [4]. En revanche, le CIGS et le CdTe offrent des rendements élevés (autour de 23,4%, 22,1% respectivement) [5] pour lesquels ils ont attiré les chercheurs ces derniers temps mais le principal problème avec ces deux matériaux est la toxicité des matériaux constitutifs du cadmium et du sélénium ainsi que la moindre disponibilité de tellure et d'indium sur la terre. C'est le même problème dans les chalcopyrites de type CXS (CIS, CGS, ex) malgré qu'ils ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles importantes dans les cellules photovoltaïques [6,7] mais leur commercialisation à l'échelle pilote est limitée en raison du fait que In et Ga sont chers. Idéalement, la technologie de cellule solaire doit être efficace, bon marché, non toxique, riche dans la terre et stable. À l'heure actuelle, il n'y a pas une seule cellule solaire qui réponde à tous ces critères. Pour

résoudre ces problèmes et rendre la cellule solaire ultime, non toxique, abondante dans la terre, des matériaux stables doivent être explorés. Cependant le CTS et un candidat approprié pour les applications solaires, car il est respectueux de l'environnement; à côté de cela, il est peu coûteux et sa matière première est disponible. L'efficacité théorique du CTS est de 30% [9] et le rendement le plus élevé actuellement rapporté pour le CTS est de 4,6% par Dopage Na et 6% par dopage Ge [11]. Le CTS a été synthétisé par des différentes méthodes physiques et chimiques. On a aussi le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ou (CZTS) qui présente un excellent matériau absorbant pour les cellules solaires à faible coût en raison de la non-toxicité et de l'abondance terrestre de ses éléments constitutants et leur efficacité de cellule qui a un record d'environ 12,6% [12].

Dans ce manuscrit de thèse nous sommes intéressés au matériau CTS et C(Z,T)S car ils sont deux matériaux absorbants alternatifs aux cellules solaires à couche mince qui ne contiennent que des éléments abondants dans la Terre: cuivre, zinc, étain et soufre dans le CZTS et cuivre, étain et soufre dans le CTS .

Nous proposons un procédé de fabrication des films CuXS_2 ou X : Sn, (Zn, Sn) par sol -gel à partir de technique de revêtement par immersion (dip- coating). Les matériaux préparés sont analysés respectivement par la diffraction des rayons X, spectroscopie UV/visible et spectroscopie photo-électronique aux rayons X(XPS).

Par la suite, nous avons effectué une simulation numérique de la cellule à base de CTS et de CZTS par le logiciel SCAPS-1D pour étudier les différentes performances de notre cellule.

Dans le premier chapitre, nous présentons les notions fondamentales sur le domaine de la conversion d'énergie à base des énergies renouvelables, les cellules photovoltaïques et leur principe de fonctionnement.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique concernant l'état d'avancement des recherches sur les cellules photovoltaïques à base de CTS et de CZTS et les principales propriétés de ces matériaux.

Le troisième chapitre est consacré l'étude expérimental des couches de CTS et C (Z, T) S.

Le quatrième chapitre, concerne la modélisation et la simulation de la cellule à base de CTS(Cu_2SnS_3) et C (Z, T)S ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) avec notre structure à hétérojonction ZnO/CdS/CTS ,et ZnO/CdS/C(Z,T)S avec le simulateur SCAPS-1D, dans le but d'optimiser le rendement de conversion de cette structure.

Le cinquième et dernier chapitre présente les différents résultats auxquels nous sommes arrivés, ainsi que les discussions des études expérimentales et théoriques.

Enfin, une conclusion générale récapitule l'essentiel des résultats obtenus et dévoile les perspectives nécessaires à l'amélioration de ce travail.

Références:

- [1] K. Ito, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin -Film Solar Cells*, Shinshu University, Nagano, Japan, 2015.
- [2] F. Birol, Int.Energy Agency, Paris , 2010.
- [3] H. E. S. Q. S. Anwar, "Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies," *Engineering Science Refrences* , 2012.
- [4] A. K. Barreto, "The hydrogen economy in the 21st century : a sustainable development scenario," *Int.J. Hydrogen Energy*, p. 267, 2003.
- [5] M. M.H .Dickson, "Geothermal Energy," *Utilization and Technology*, 2005.
- [6] K.F.FORD, *Studies on the more efficient use of energy*, New York: APS, 1975.
- [7] B.Sorensen, *Renewable energy*, London: Academic Press, 1997.
- [8] C. a. L.L.Vant-Hull, *Solar Power Plants*, Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- [9] S.A.Kalogirou, *Solar Energy Engineering. Processes and Systems*, Academic Press, 2014.
- [10] B. Jeremy, "Systeme Solaire," *Les energies renouvelable*, 2003.
- [11] S. H.K.Gupta, "Geothermal Energy : An alternative Resource for 21st century," *Elsevier science*, 2006.
- [12] A. T.B.Reed, "Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems," *The biomass energy foundation Press*, 1988.
- [13] M. T.K.Ghosh, "Energy resources and systems VOL 2," *Renewable Resources*, 2011.
- [14] "Energy Plus," [Online]. Available: <https://energyplus.net/>.
- [15] "Faciliteur Photovoltaïque," [Online]. Available: <http://www.ef4.be/fr/pv/contacts-utiles/les-facilitateurs-solaire-photovoltaïque.html>.
- [16] "Photovoltaic market and technology," [Online]. Available: <https://www.pv-magazine.fr/>.
- [17] "cellules solaires à hétérojonction," *Revolution énergétique*, 2015.
- [18] A. e. al., *Cellules solaires : Les bases de l'énergie photovoltaïque.*, techniques scientifiques française 5eme Edition, 2010.

- [19] X. A. H. S.Y.Chen, "Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Appl.Phys.Lett.*96, 2010.
- [20] M. J. a. H. S. M.Liu, "Nature," 2013.
- [21] S.R.Kodigala, "Cu (In $1-x$ Ga x) Se_2 Based thin film solar cells," *Thin films and nanostructures*, vol. 35, 2010.
- [22] S.R.Kodigala, "Thin film solar cells from earth abundant materials, growth and characterization of $\text{Cu}_2(\text{Zn:Sn})(\text{SSe})_4$," *Thin films and their solar cells*, 2013.
- [23] T. K. a. O. Fakulujo, "Sol energy master," 1987.
- [24] K. N. H. R. K. a. H. I.Koike, "21st Int. Photovoltaic Science and Engineering Conference," in *Conf.Tech.Dig 4D-3P-26*, 2011.
- [25] N. A. K. Y.Matsumoto, Preparation of monoclinic Cu_2SnS_3 single crystal by chemical vapor transport with iodine, *Mater.Lett*, 2016.
- [26] M. D.Avellaneda, Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 Thin film via chemical deposition for photovoltaic applications, *Electrochem*, 2016.
- [27] T. B. M. A. O. · T. K. · E. B. · M. Tomakin, "Growth and characterization of Cu_2SnS_3 thin film using dip coated Cu-Sn precursor," *Journal of materials science and materials in electronics*, 2019.
- [28] b. M. A. S. M. K. S. Sabina Rahamana, "[28] Temperature dependent growth of Cu_2SnS_3 thin films using ultrasonic spray pyrolysis for solar cell absorber layer and photocatalytic application," *Materials Research Express*, 2019.
- [29] J. J. C. a. U. S. Joshi, "Fabrication of high quality Cu_2SnS_3 thin film solar cell with 1.12% powerconversion efficiency obtain by low cost environment friendly sol-geltechnique," *Material Research Express*, 2018.
- [30] "multiprévention," [Online]. Available: <https://multiprevention.org/>.
- [31] B. Bertrond, "energies renouvelables," *La revue des energies renouvelable Vol.19*, 2016.
- [32] S. Rahmane, *Elaboration et caractérisation de couches minces par Spray Pyrolyse et pulvérisation magnetron*, génie physique, 2008.
- [33] "wikipedia," [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Wikip%C3%A9dia:Accueil_principal.
- [34] N. ,. M. F. K. N. ,. S. K. S.Ahmadi, "the role of physical technics on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cell," *Int. J. photoenergy* , pp. 1-19, 2014.

- [35] S. ., C. ., J. ., J. ., J. M.G.Gang, Sputtering processed highly efficient Cu₂ZnSn(S,Se) for solar cells by a low-cost, simple, environmentally friendly, and up-scalable strategy, *Green Chem*, 2016.
- [36] R. L. E. ., I. J. E. M. I. S. Levchenko, "Preparation and optical characterization of Cu₂ZnGeSe₄," *Opt.Mater*, 2015.
- [37] b. Rescoll, "Techniques Sol-Gel," [Online]. Available: <https://rescoll.fr/rescollblog/>.

CHAPITRE I

Généralités sur les cellules photovoltaïques

Dans ce premier chapitre, nous exposons les notions essentielles pour la compréhension globale de notre sujet qui est à propos du domaine photovoltaïque (PV). Pour cela, nous commencerons tout d'abord par un historique sur les cellules solaires PV. Puis, nous donnons un aperçu sur le rayonnement solaire, élément porteur de l'énergie d'entrée de la cellule solaire PV et nous détaillons par suite le principe de fonctionnement de cette cellule. Ainsi, nous donnons une description des différentes générations des cellules PVs.

I.1. Introduction

La pollution de la terre et la pénurie de sources d'énergie ont été un obstacle à la survie et le développement des êtres humains depuis le début du premier siècle. Par conséquent, abaisser la consommation d'énergie et la protection de l'environnement ont progressivement retenu l'attention des pays du monde entier. Afin de maintenir le développement durable, les gouvernements, les instituts de recherche et les industries ont travaillé sur les problèmes causés par la pénurie des sources d'énergie disponibles. Il est bien connu que le meilleur moyen est d'exploiter les ressources des énergies renouvelables. L'énergie solaire est considérée comme la plus économique et la plus efficace de toutes les ressources énergétiques renouvelables.

I.2. Contexte énergétique

Dans le monde moderne, presque toutes les emplois impliquent diverses sources d'énergie, telles que les combustibles fossiles, le gaz naturel, l'énergie hydraulique, nucléaire, géothermique ou solaire. Le coût n'était pas un critère dans le monde primitif, lorsque les ressources étaient abondantes. Au fur et à mesure que l'homme évoluait, ses besoins en consommation d'énergie devenaient plus grands.

La dépendance excessive de l'homme aux sources non renouvelables à ce jour les a poussés à la limite de la rareté et, d'ici quelques décennies, les poussera au bord de l'extinction. Nous avons également été témoins de leurs inconvénients tels que la pollution irréversible, les dommages à l'environnement, l'escalade du prix du carburant de jour en jour et, surtout, le fait qu'ils finissent par manquer. Ces situations peuvent être évitées seulement si nous sommes en mesure de faire la transition vers les sources renouvelables et que nous pouvons le faire dès que possible [5].

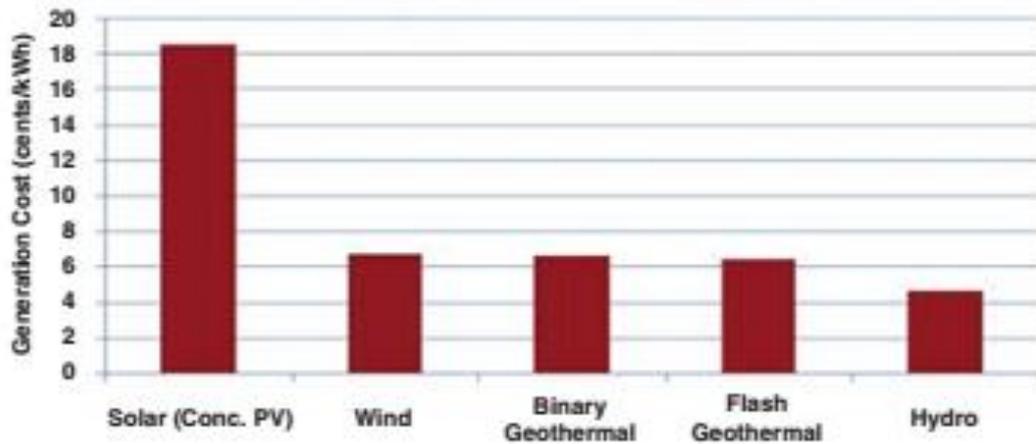


Figure I.1 Comparaisons des prix actuels de différentes sources d'énergie renouvelables, exprimées en centimes /kW/h. Con : concentré, PV : photovoltaïque [5].

Les deux principales limites auxquelles nous sommes confrontés dans la synthèse d'énergie à partir de sources renouvelables sont le coût et l'efficacité. Le coût de production d'électricité à partir du charbon est d'environ 0,04 USD /kW / h et celui du gaz et du pétrole est un peu plus: environ 0,08 USD / kW / h. Figure I.1, montre les prix actuels de la production d'électricité par diverses sources des énergies renouvelables. L'énergie éolienne, la géothermie et l'énergie hydraulique sont tarifées dans la gamme de 0,05 à 0,07 USD / kW / h, mais l'énergie solaire (photovoltaïque) reste chère à environ 0,19 USD / kW / h. Avec les recherches approfondies sur chacun de ces sources d'énergie, les prix devraient baisser au cours des deux prochaines années, car illustré à la Figure I.2 [1], où chacun des graphiques indique une diminution exponentielle. L'énergie éolienne, solaire et géothermique devrait chuter à des prix très bas environ 0,02 \$ US / kW / h, mais le prix d'énergie solaire photovoltaïque sera toujours autour 0,10 USD / kW / h, ce qui est assez élevé par rapport au prix [2].

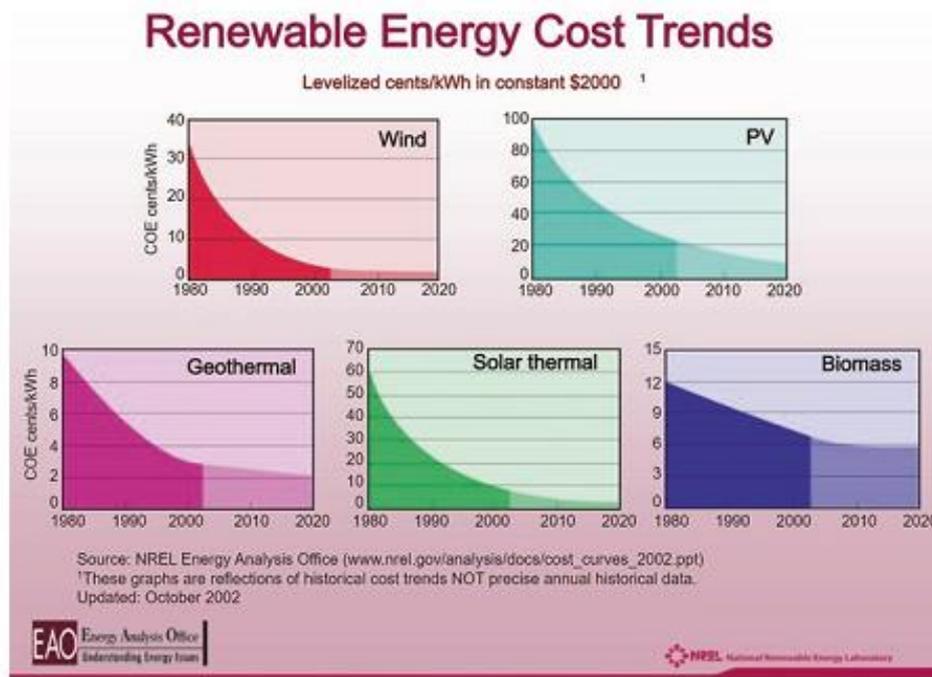


Figure I.2. Baisse estimée des coûts de production (par kW / h) pour différentes sources d'énergie renouvelables. CCE coût de l'énergie conservée, PV photovoltaïque [1].

L'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable, qui est relativement peu coûteuse. Les raisons de sa popularité sont sa disponibilité et son abondance ; cette ressource naturelle est gratuite, contrairement aux biocarburants comme le pétrole et le gaz, qui se limitent à la propriété de quelques pays. Ces pays ont le monopole de ces ressources et des prix des biocarburants tels que le charbon et le pétrole fluctuent sur le marché international. De plus, le développement d'une centrale électrique aux biocarburants est un projet coûteux. Par conséquent, si nous travaillons en développant des centrales à énergie solaire, nous pouvons économiser un montant d'impôt suffisant imposée à l'importation de pétrole et d'autres biocarburants. Il suffit de déployer des réseaux solaires.

L'utilisation du soleil pour soutenir les processus industriels peut nous aider à surmonter la pire situation de réchauffement climatique. Cela peut aussi nous aider à arrêter de détruire nos terres fertiles avec des déchets nocifs issus de procédés industriels. Des gouvernements partout dans le monde soutiennent désormais des projets d'énergie solaire, en particulier dans les pays en développement. Des pays d'Asie du Sud tels que le Pakistan, l'Inde et le Bangladesh prévoient les projets d'énergie solaire pour utiliser les avantages de l'énergie solaire.

I.3 Historique de la cellule solaire photovoltaïque

La cellule solaire, est également connue sous le nom d'une cellule photovoltaïque, elle récolte la lumière du soleil et transforme cette énergie en électricité par effet photovoltaïque. Le terme «photovoltaïque» est basé sur le mot grec phos (signifiant «lumière») et le mot «voltaïque» (signifiant «Électrique»), qui vient du nom du physicien italien Alessandro Volta. L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par le physicien français Alexandre-Edmond Becquerel. Plus de 40 ans plus tard, en 1883, la première cellule solaire a été construite par un Américain, Charles Fritts, qui a enduit de sélénium a une très fine couche d'or pour former des jonctions, résultant en une efficacité seulement de 1%. Puis, en 1941, plus de 100 ans après le découvert de l'effet photovoltaïque - Russell Ohl a construit la première cellule solaire au silicium dopé .L'ère moderne de la technologie de l'énergie solaire est arrivée en 1954 lorsque les laboratoires Bell, qui ont expérimenté les semi-conducteurs, ont accidentellement découvert que le silicium dopé avec certaines impuretés était très sensible à la lumière. Daryl Chapin, Calvin Souther Fuller et Gerald Pearson de Laboratoires de Bell ont ensuite développé la première cellule solaire en silicium capable de convertir l'énergie solaire en une puissance suffisante pour faire fonctionner des équipements électriques quotidiens, avec une efficacité d'environ 5% [3]. Une des premières cellules solaires pratiques à produire, avec un rendement d'environ 6%, ont été utilisées pour les satellites [4].

I.4 Les cellules solaires photovoltaïques

Les cellules solaires sont des dispositifs électriques qui convertissent l'énergie de rayonnement de courte longueur d'onde comme dans le spectre de la lumière du soleil en énergie électrique. Le contexte physique de ceci est le photoélectrique respectivement - effet photovoltaïque [6, 7]. L'effet photoélectrique conduit à l'émission d'électrons provenant de la surface des matériaux en raison de l'absorption du rayonnement électromagnétique avec une courte longueur d'onde comme le rayonnement visible ou ultraviolet. L'énergie du photon doit être au moins égale à l'énergie de liaison de l'électron émis. L'effet photoconducteur, qui est un type d'effet photoélectrique interne, augmente la conductivité des semi-conducteurs pendant l'illumination avec la lumière due à la création de paires de trous-électrons supplémentaires. Les électrons sont soulevés de la bande de valence dans la bande de conduction énergétiquement plus élevée grâce à l'absorption d'un photon. L'énergie du photon doit être corrélée à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur irradié, c'est-à-dire qu'il

doit être égal ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. L'effet photovoltaïque est également basé sur l'effet photoélectrique interne. Les paires de porteurs de charge (paires de trous - électrons) sont créés pendant l'illumination avec la lumière. Dans la région d'épuisement (également appelée zone d'appauvrissement ou jonction p-n) d'un dispositif semi-conducteur les porteurs de charge sont séparés par un champ électrique intrinsèque et un courant se produit [6-9].

I.4.1 l'énergie solaire :

L'énergie solaire est la fraction de l'énergie du rayonnement solaire qui apporte l'énergie thermique et la lumière parvenant sur la surface de la Terre, après un filtrage par l'atmosphère terrestre. Au 21^{ème} siècle, l'énergie solaire devrait devenir de plus en plus attrayante en tant que source d'énergie renouvelable en raison de son approvisionnement inépuisable et de son caractère non polluant, en contraste frappant avec les combustibles fossiles finis que sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel.

Le Soleil est une source d'énergie extrêmement puissante, et la lumière du soleil est de loin la plus grande source d'énergie reçue par la Terre, mais son intensité à la surface de la Terre est en fait assez faible. Ceci est essentiellement dû à l'énorme diffusion radiale du rayonnement du Soleil lointain. Une perte supplémentaire relativement mineure est due à l'atmosphère terrestre et aux nuages, qui absorbent ou dispersent jusqu'à 54% de la lumière du soleil. La lumière du soleil qui atteint le sol se compose de près de 50% de lumière visible, 45% de rayonnement infrarouge et de plus petites quantités d'ultraviolets et d'autres formes de rayonnement électromagnétique [10].

Le potentiel de l'énergie solaire est énorme, car la Terre reçoit chaque jour environ 200 000 fois la capacité totale de production d'électricité dans le monde sous forme d'énergie solaire. Malheureusement, bien que l'énergie solaire soit elle-même gratuite, le coût élevé de sa collecte, de sa conversion et de son stockage limite encore son exploitation dans de nombreux endroits. Le rayonnement solaire peut être converti en énergie thermique (chaleur) ou en énergie électrique, c'est l'énergie solaire photovoltaïque qui désigne bien que la première soit plus facile à réaliser.

Une partie de ce rayonnement peut être exploitée pour produire directement de la chaleur (solaire thermique) ou de l'électricité : c'est l'énergie solaire photovoltaïque qui

désigne l'électricité produite par transformation d'une partie du rayonnement solaire avec une cellule photovoltaïque.

I.4.2 Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite appelé « Gap », qui est l'écart d'énergie entre sa bande de valence (notée E_v) et sa bande de conduction (notée E_c). On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons et il se situe dans la bande interdite.

a- Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur qui ne contient aucune impureté délibérément introduite lors de sa fabrication, son niveau de Fermi est situé au milieu de sa bande interdite et a autant d'électrons dans sa bande de conduction, que de trous dans sa bande de valence. Ce type de semi-conducteur peut être dopé en semi-conducteur de type P ou de type N.

b- Semi-conducteurs de type P

Un semi-conducteur de type P est obtenu en l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau ce qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

c- Semi-conducteurs de type N

Un semi-conducteur de type N est obtenu en l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau ce qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

I.4.3 Jonction PN

Une diode électroluminescente ou une cellule solaire photovoltaïque est composée d'une jonction p-n, la couche supérieure étant un matériau de type N et la couche inférieure de type P. La figure I.3 montre le schéma d'une jonction PN.

Pour fabriquer ces jonctions, on effectue un traitement de surface pour déposer un semi-conducteur de type N sur la surface externe d'un matériau de type P.

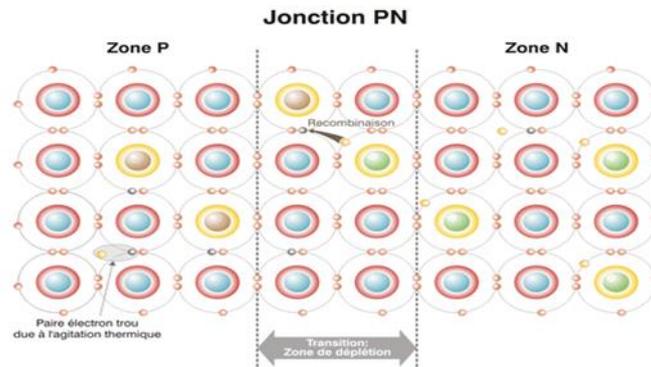


Figure I.3 : Schéma d'une jonction PN.

Le contact avec ces matériaux crée une barrière de potentiel à la base du champ électrique permanent. Cette barrière, appelée région d'appauvrissement, est formée en recombinant à nouveau les trous et les électrons en excès des régions P et N recontactées. Le schéma I.4 représente les niveaux d'énergie au voisinage de la jonction :

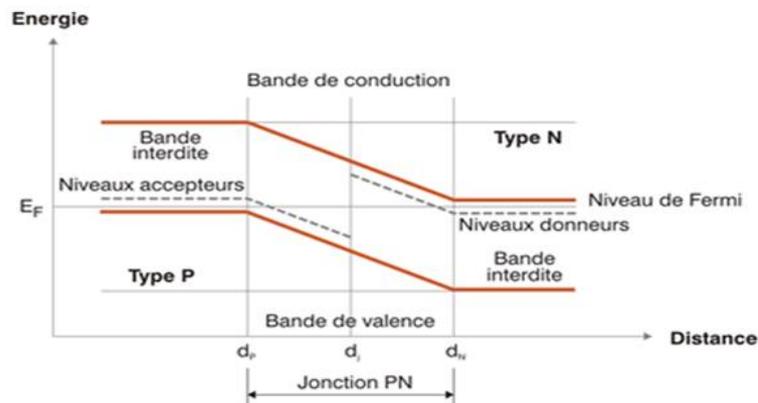


Figure I.4 : Courbe représentant l'énergie en fonction de la distance d'une jonction PN.

I.4.4 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

Dans les semi-conducteurs, les bandes de conduction sont vides et sont comme des isolants. Cependant, en raison de la valeur de la bande interdite relativement faible (par

exemple $< 3,5$ eV), les électrons peuvent être élevés à une bande de conduction par la lumière ou la chaleur.

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque nécessite trois attributs de base:

1. Absorption de la lumière, génération des paires électron-trou,
2. Séparation des porteurs de charge de types opposés
3. Extraction séparée de ces porteurs vers un circuit externe

Les photons incidents avec une énergie inférieure à E_g ne peuvent pas exciter les électrons, tandis que les photons avec une énergie suffisante pour combler la bande interdite peuvent soulever des électrons vers la bande de conduction, avec tout excès d'énergie transféré à la chaleur. Ce processus est illustré dans Figure I.5.

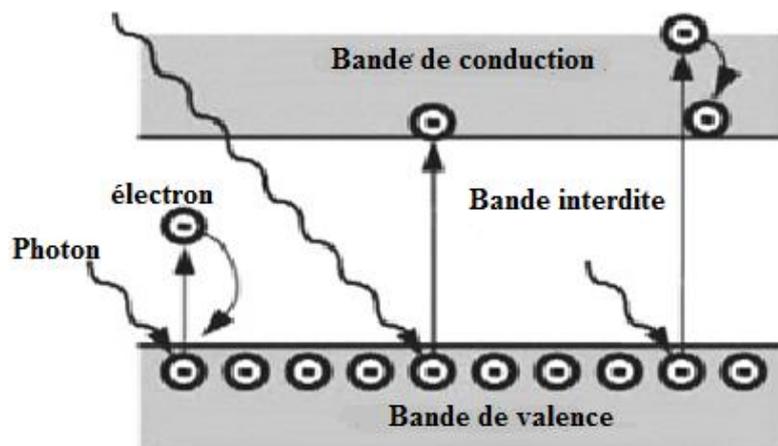


Figure I.5. Schéma représentatif des électrons qui sont élevés de la bande de valence à la bande de conduction après avoir absorbé l'énergie du photon entré dans un semi-conducteur [5].

Habituellement, on utilise dans les cellules solaires les matériaux semi-conducteurs qui sont capables de convertir la lumière du soleil en paires d'électrons-trou. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électron et l'autre un déficit d'électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsqu'on met ces deux semi-conducteurs en contact (de manière à ce qu'il puisse y avoir conduction), on crée une jonction PN, qui doit permettre le passage des électrons entre les deux plaques. Le fonctionnement même des cellules photovoltaïques repose sur l'utilisation de jonctions p-n. Cependant, dans le cas d'une cellule photovoltaïque, le gap du semi-conducteur de type N est calculé de manière à ce que le courant ne puisse pas s'établir seul : il faut qu'il y ait un apport d'énergie, sous

forme d'un photon de lumière, pour qu'un électron de la couche N soit arraché et vienne se placer dans la couche P, créant ainsi une modification de la répartition de la charge globale dans le dispositif. Deux électrodes sont placées, l'une au niveau de la couche supérieure et l'autre au niveau de la couche inférieure, le déplacement d'électrons créé par l'énergie des photons, est synonyme de production d'électricité. Une tension se crée alors en présence de la lumière aux bornes de la cellule. Si l'on ferme le circuit à l'aide de n'importe quel dipôle telle une lampe, le courant circule dans le circuit. Il est important de noter que la tension est presque constante tandis que l'intensité varie proportionnellement à la quantité de lumière reçue [12]. L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'améliorer la conductivité.

Pour modifier les propriétés conductrices on y introduit des traces d'un autre élément appelé impureté : c'est le dopage, il produit ainsi des particules électriques chargées positivement (type P) ou négativement (type N) cela dépend du dopant introduit. Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque repose donc sur l'utilisation des jonctions PN ou l'hétérojonction.

Lorsque des semi-conducteurs de type p et de type n sont mis en contact, Une jonction p-n est formée. Les électrons circuleront du côté de type n vers le côté de type p, avec des trous circulant dans l'autre sens, jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint (Fig. I.6). Cela créera une région de charge d'espace avec un champ électrique bloquant le transfert ultérieur de porteurs de charge. C'est ainsi que se produit la flexion de la bande.

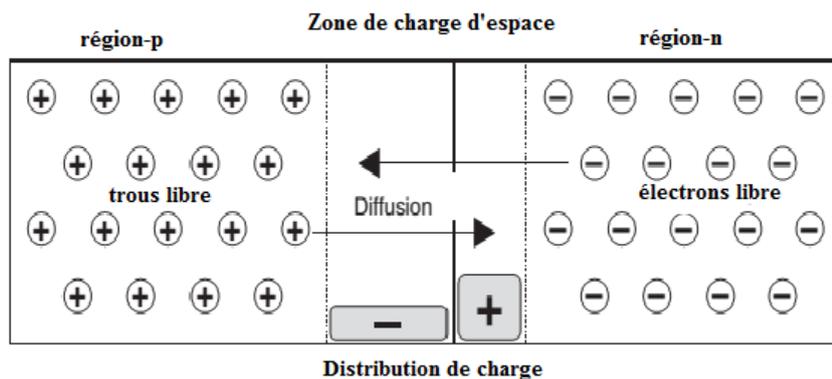


Figure I.6. Formation de la région de charge d'espace par la diffusion d'électrons et de trous dans la jonction p - n [11].

Donc le photon incident avec une énergie de $E = \hbar\omega$ (\hbar constante de Planck réduit, ω fréquence angulaire) supérieure à la bande interdite excite un électron de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi un trou dans la bande de valence. Ces paires électron-

trou sont séparées par le champ électrique à la jonction p-n et se connectent aux électrodes opposées de la cellule. Le photo-courant peut être directement utilisé par un consommateur, mis en cache dans un accumulateur ou injecté dans un système d'alimentation. L'Assemblée des cellules solaires sont généralement conçues de manière à ce que le plus de lumière possible puisse être mis en cache et qu'un grand nombre de porteurs de charge peut être créé. Pour cela, l'électrode doit être transparente sur la surface et en plus une couche antireflet est déposée. L'assemblage et le fonctionnement d'une cellule solaire typique sont illustrés à la figure I.7 [13,14].

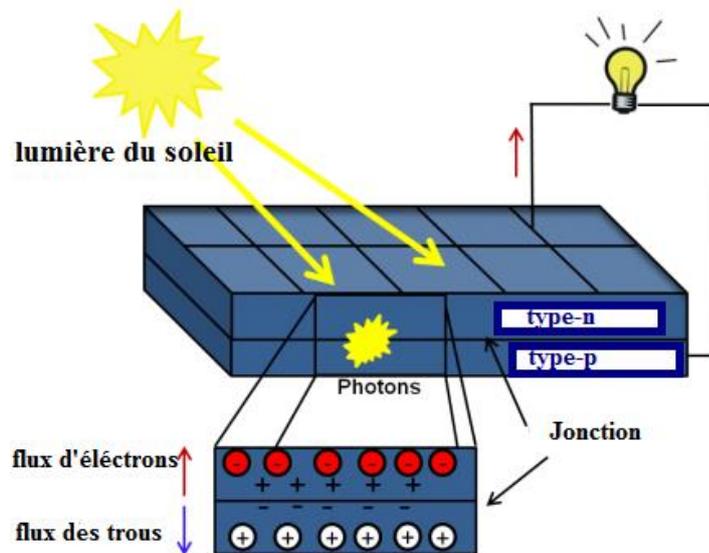


Figure I.7. Schéma de l'assemblage et de la fonction d'une cellule solaire typique. Charges localisées sont étiquetées +, - tandis que les trous libres et les électrons sont désignés par \oplus , \ominus

I.5 les générations photovoltaïque

Une grande variété de cellules PV existe, on peut les distinguer en trois grandes familles :

- les cellules de première génération : silicium cristallin (c-Si) et multi-cristallin (mc-Si).
- Les cellules de deuxième génération : silicium amorphe/silicium microcristallin (a-Si/ μ c-Si), cadmium-tellure (CdTe) et Cuivre-Indium-Sélénium (CIS) ou Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium (CIGS).
- Les cellules de troisième génération : cellules à encre sensibilisé (Dye-sensitized solar cell, DSSC), les cellules organiques et les nouveaux concepts de cellule solaire.

Le schéma de la figure (I.8) résume les filières photovoltaïques.

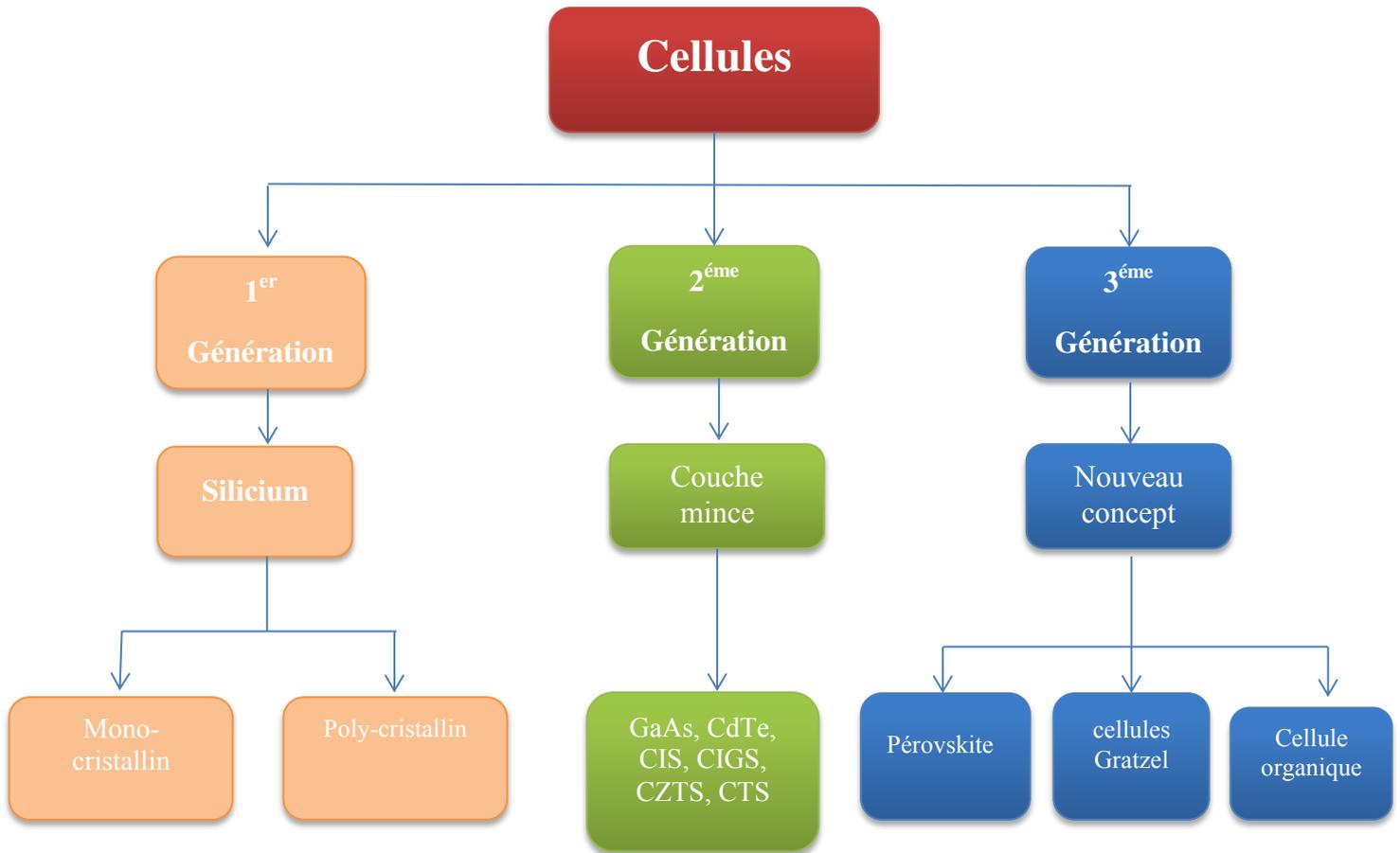


Figure I.8. Les filières photovoltaïques.

I.5.1 Première génération PV

Elle concerne les cellules solaires à base de silicium cristallin. Le silicium cristallin est un semi-conducteur qui peut être monocristallin ou multi cristallin (également appelé poly cristallin), il possède un gap indirecte d'une valeur de 1.1 eV à température ambiante et un coefficient d'absorption optique $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$, ce qui le rend parfaitement adaptée au spectre solaire reçu sur terre. La technique de fabrication de ces cellules, basée sur la production de "wafers" à partir d'un silicium très pure, reste très énergivore et coûteuse. La limite théorique de rendement de ce type de cellule est de $\pm 27\%$. On distingue deux types de cellules cristallines [15] :

a) - Les cellules poly cristallines

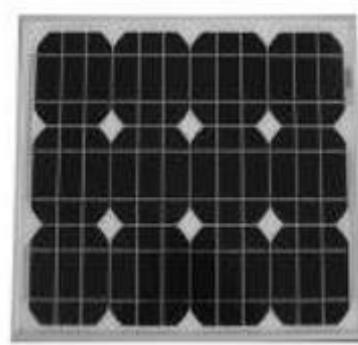
Ce type est fabriqué par la technique de refroidissement du silicium en fusion dans des creusets parallélépipédiques à fond plat. Alors, des cristaux orientés de manière irrégulière se forment. Ils ont un rendement de 22.3 % (On obtient ainsi une puissance de 160 à 180 Wc par m²), ces cellules restent les plus utilisées du fait du rapport performance/prix plus intéressant que celui de leurs homologues monocristallins mais malheureusement sous un éclaircissement réduit leur rendement faible.

b)- Les cellules monocristallines

Ce type est fabriqué par la même technique des cellules polycristalline mais avec un contrôle strict et progressif du refroidissement du silicium. Ils ont un bon rendement de 26.1 % (On obtient ainsi une puissance de 170 à 200 Wc par m²) mais l'inconvénient de ces cellules est leur coût élevé et le faible rendement sous un éclaircissement réduit.



(a)



(b)

Figure I.9 : cellules solaires de la première génération : (a) Monocristallin ; (b) Poly cristallin [16]

I.5.2 deuxième génération PV

C'est la génération des couches minces «thin films». Cette technologie se repose sur l'utilisation de matériaux pour lesquels une épaisseur de seulement quelques microns est suffisante à la conversion photovoltaïque, étant donné leurs coefficients d'absorption optique très supérieurs à ceux du silicium cristallin ; ces matériaux sont donc déposés en couche très mince sur un substrat (verre, céramiques, polymères) et peuvent être aussi superposés afin de convertir différentes parties du spectre solaire et ainsi d'obtenir les meilleurs rendements de conversion possibles. Dans ce type il existe cinq principales filières : le a-Si, le CIS (di-

Séléniure de Cuivre et d'Indium), le CIGS, le CdTe (Tellure de Cadmium) et le quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTS).

➤ **Silicium amorphe (a-Si)**

Les modules PV en Si amorphe (a-Si) sont les cellules solaires primitives qui sont les premières à être fabriquées industriellement. Les cellules solaires amorphes (a-Si) peuvent être fabriquées à basse température de traitement, permettant ainsi l'utilisation de divers substrats en polymère et autres substrats flexibles à faible coût. Ces substrats nécessitent une plus petite quantité d'énergie pour le traitement. Par conséquent, la cellule solaire amorphe a-Si est relativement moins chère et largement disponible. Le mot "amorphe" en ce qui concerne la cellule solaire signifie que le matériau de silicium comprenant de la cellule n'a pas un arrangement défini d'atomes dans le réseau, une structure non cristalline ou peu structurée. Celles-ci sont fabriquées en revêtant le matériau de silicium dopée sur l'arrière du substrat / plaque de verre. Le problème principal d'une cellule solaire a-Si est son efficacité médiocre et presque instable. Le rendement de la cellule tombe automatiquement au niveau du module PV. Actuellement, l'efficacité des modules photovoltaïques commerciaux varie entre 4% et 8%. Ils peuvent être facilement utilisés à des températures élevées et conviennent aux conditions climatiques changeantes où le soleil brille pendant quelques heures [27].

➤ **Cellule en Tellure de Cadmium (CdTe)**

Les cellules au tellure de cadmium (CdTe) affichent des rendements intéressants ($\eta = 22.1\%$) étant donné leurs caractéristiques tel que la bonne élasticité par rapport au silicium et la capacité thermique qui est de 210 (j/kg.K) à 293°K [17]. Cependant les éléments qu'elles renferment sont des rares et toxiques pour l'Homme et l'environnement.

➤ **Cellule en Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium (CIGS)**

Les cellules CIGS renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Le meilleur rendement atteint par une cellule CIGS rigide est de $20,9 \%$ pour une cellule solaire d'environ $0,5 \text{ cm}^2$ [18]. L'alliage CIGS utilise une couche poly-cristalline comme dans les cellules de première génération issues du silicium, elles utilisent le principe de la jonction PN. L'unique inconvénient de cette cellule est le fait qu'elle contient des éléments rares comme l'Indium et le Gallium.

➤ **Cellule en Cuivre, Zinc, étain et Soufre (CZTS)**

Les cellules CZTS renferment en réalité un absorbant fait de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre ou de sélénium, de formule $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$. Cette cellule solaire CZTS ne contient pas de terre rare ni d'élément toxique en quantité. Elle pourrait remplacer les structures au CIGS et au CdTe car elle a un rendement théorique de 32.2% mais jusqu'aujourd'hui ce rendement de conversion n'a pas dépassé les 12.6% [8]. La structure et la fabrication des cellules CZTS et CIGS sont similaires. Seules les conditions optimales d'assemblage varient d'une filière à l'autre. Les substrats peuvent eux aussi être rigides ou souples.

I.5.3 Troisième génération PV

Cette 3ème génération concerne cellules solaires à base de composés moléculaires dites organiques hybrides. On distingue trois catégories :

➤ **Les cellules à pérovskites**

Ils sont des cellules composées d'un élément hybride organique-inorganique ayant une structure de pérovskite. On fait, officiellement leur entrée dans le monde de photovoltaïque en 2012 avec un rendement de 12%, actuellement, les taux de rendement atteints sont de 25,2% [19].

➤ **Les cellules à colorant de Gratzel**

Ces cellules dites à colorant sont développées en 1991 par le chimiste suisse Michael Gratzel [20]. Le principe de fonctionnement de ces cellules consiste à capter les photons à l'aide des sensibilisateurs fixés sur des nanoparticules semi-conductrices à une électrode, le tout baigné dans un électrolyte et encapsulé par une seconde électrode.

➤ **Les cellules organiques**

Les cellules photovoltaïques organiques sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Il existe principalement deux types de cellules photovoltaïques ; organiques moléculaires et en polymères. L'engouement exceptionnel généré par ces cellules provient de leurs applications potentielles pour les emballages et autres revêtement intelligentes.

I.6 Pourquoi les cellules solaire a couches minces ?

À l'heure actuelle, le marché de la cellule solaire PV est dominé par les cellules solaires en silicium cristallin (c-Si), représentant plus de 90% de la part de marché. L'efficacité record de la technologie c-Si est de 26,7%, ce qui est proche de sa limite d'efficacité théorique de 29,4%; on peut donc s'attendre à peu d'amélioration [22,23]. Comme le Si à une bande interdite indirecte et, par conséquent, un faible coefficient d'absorption, alors les dispositifs c-Si nécessitent une couche épaisse de matériau absorbant. De plus, le Si à une faible tolérance aux impuretés et les cristaux à haute pureté coûteuse sont nécessaires, ce qui, combiné à la couche absorbante épaisse, augmente considérablement les coûts.

La technologie PV à couche mince est une alternative prometteuse et peu coûteuse aux cellules solaires c-Si. Ces appareils sont basés sur des semi-conducteurs à bande interdite directe avec des coefficients d'absorption élevés, qui nécessitent des absorbantes et peuvent également être déposées sur des substrats légers et flexibles. En conséquence, ces dispositifs peuvent offrir des avantages de coût significatifs par rapport à cellules de silicium conventionnelles.

Bien qu'en théorie, les dispositifs à couche mince présentent de nombreux avantages par rapport aux cellules solaires c-Si, et une poignée des technologies à couche mince ont déjà atteint des rendements supérieurs à 20% (CdTe (22,1%), CIGS (23,4%), pérovskite (25,2%)) [19], seulement $\approx 5\%$ de la production photovoltaïque mondiale consiste en des dispositifs à couche mince [24]. C'est le résultat de plusieurs défis; Le CdTe se compose d'éléments toxiques et le CIGS nécessite des éléments de terres rares. Les cellules solaires à pérovskite (PSC), dont l'efficacité est rapidement passée de 3,8% en 2009 à 22,7% en 2016 et 29,15% en 2020, sont les pionniers des appareils PV de nouvelle génération [25,26]; cependant, ils souffrent de problèmes de stabilité qui entravent leur potentiel commercial. Idéalement, une technologie de cellule solaire doit être efficace, bon marché, non toxique, abondant en terre et stable. À l'heure actuelle, il n'y a pas une seule cellule solaire qui réponde à tous ces critères. Pour résoudre ces problèmes et rendre la cellule solaire ultime, non toxique, abondante en terre et des matériaux stables doivent être explorés.

La figure I.10 montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On y trouve les cellules au silicium monocristallin et polycristallin, les cellules au silicium amorphe, les cellules en couches minces comme (CIGS) et

(CdTe), et aussi les cellules à base de composés appelés III-V du type GaAs qui appartiennent à la catégorie des cellules à single-jonctions. À côté du silicium et des couches minces, il existe d'autres filières comme les cellules pérovskites et le photovoltaïque organique et inorganique (CZTS). Les filières Si, CIGS et CdTe sont actuellement les plus utilisées de façon importante.

I.6.1 Architecture d'une cellule à base des couches mince

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale d'environ 5 μm (figure I.11). Le substrat de ce dispositif électronique est en verre ou en ITO. La première étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1 μm d'épaisseur, Cette couche constitue le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule et le substrat.

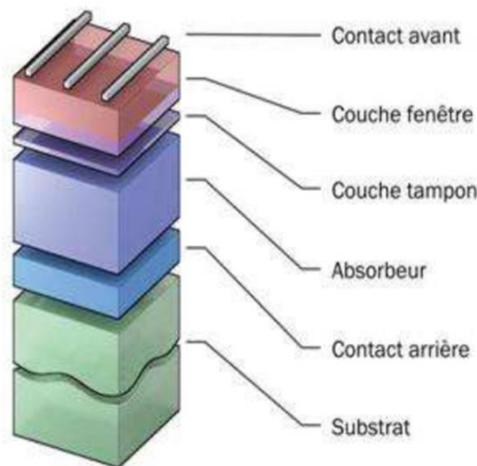


Figure I.11: schéma simplifié de composant d'une cellule photovoltaïque en couches mince [28].

-Le substrat :

C'est une base solide qui peut être un verre (cristallin ou amorphe), un métal ou un polymère, sur laquelle on dépose notre produit, son épaisseur est de quelque millimètre.

-Contact arrière :

Il est constitué généralement d'un métal qui résiste aux températures élevées tel que le tungstène W ou le molybdène Mo. Ce contact sert à collecter le courant des porteurs photo-générés, il doit être Ohmique et un bon conducteur électrique. Le contact arrière est réalisé soit par la sérigraphie (pour les cellules solaires photovoltaïques en silicium cristallin) ou par la pulvérisation cathodique.

-La couche absorbante :

Cette couche aussi appelé absorbeur est importante dans la structure de la cellule solaire photovoltaïque, son épaisseur est de l'ordre du micromètre (μm), elle est constitué d'un matériau semi-conducteur de type p avec un grand coefficient d'absorption dans la gamme du visible. Le gap de cette couche varie de (0.9 -1.7 eV) cela dépend de notre couche mince absorbante. La conductivité varie de $1\cdot 10^{-2} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$. Cette couche est responsable de la conversion des photons en paire électrons-trous.

-La couche tampon :

La couche tampon est un matériau semi-conducteur ayant une conductivité de type n qui forme avec la couche absorbante de conductivité p une jonction p-n. avec un gap supérieur à celui de la couche absorbante compris entre 2.4-3.2 eV. Elle joue le rôle d'une couche protectrice d'épaisseur nanométrique qui protège la surface de l'absorbeur. La conductivité de cette couche est de $10^{-3}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, elle évite les fuites de courants.

-La couche fenêtre :

C'est une couche transparente, conductrice et absorbante. Elle doit avoir une transmission supérieure à 80% et une conductivité plus grande que celle de la couche tampon. Cette couche est réalisée d'abord par un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque non conducteur d'épaisseur nanométrique ($\approx 100\text{nm}$) afin d'éviter les courants de fuites entre le contact supérieur et la couche absorbante, après on a un autre dépôt d'épaisseur de $1\mu\text{m}$ d'oxyde de zinc mais cette fois-ci il sera dopé soit en aluminium ou en Bore ou en Gallium (ZnO: Al, ZnO:B).La couche fenêtre assure le transport du photo-courant créé au circuit extérieur sans avoir de perte.

-Contact avant :

Ce contact a la forme d'une grille métallique qui permet d'établir une liaison entre la structure et le circuit extérieur. Il est réalisé par les mêmes procédés que le contact arrière.

Références:

- [1] J.R. Ritter, The “hot issue” market of 1980. *J. Bus.* 57, 215–240 (1984)
- [2] R.H. Wiser, Renewable energy finance and project ownership: the impact of alternative development structures on the cost of wind power. *Energy Policy* 25, 15–27 (1997)
- [3] V. Quaschnig, Understanding renewable energy systems (Earthscan/James & James, London, 2005)
- [4] A. Smee, Elements of electro-biology: or the voltaic mechanism of man; of electro-pathology, especially of the nervous system; and of electro-therapeutics (Longman, Brown, Green & Longmans, London, 1849)
- [5] I. S. Amiri, M. Ariannejad, Introducing CTS (Copper-Tin-Sulphide) as a Solar Cell by Using Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS), *SpringerBriefs in Electrical and Computer Engineering*, https://doi.org/10.1007/978-3-030-17395-1_1
- [6] E. Becquerel, *Annalen der Physik* 1841, 130, 18-35.
- [7] E. Becquerel, *Annalen der Physik* 1841, 130, 35-42.
- [8] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*, 2 ed., Spektrum, Heidelberg, 2000.
- [9] J. Nelson, *Physics of Solar Cells*, Vol. 1, 2007.
- [10] <https://www.britannica.com/science/solar-energy> .
- [11] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized
- [12] Energy Plus.s.d <http://energyplus.net/>.
- [13] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*, 2 ed., Spektrum, Heidelberg, 2000.
- [14] J. Nelson, *Physics of Solar Cells*, Vol. 1, 2007. colloidal TiO₂ film. *Nature* 353, 24 (1991) .
- [15] <https://energieplus-lesite.be/techniques/photovoltaique3/> .
- [16] Shruti Sharma¹, Kamlesh Kumar Jain, Ashutosh Sharma, Solar Cells: In Research and Applications, A Review, *Materials Sciences and Applications*, 6, 1145-1155. (2015)
- [17] M.Liu, M.B Johnston and H.J Snaith. «*Nature.*» (2013).
- [18] S.R.Kodigala. «Cu (In 1-x Ga x)Se₂ Based thin film solar cells.» *Thin films and nanostructures* 35 (2010).
- [19] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N.Kopidakis, A.W.Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (Version 55). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2020, 28, 3–15. [CrossRef]
- [20] B. O'regan, M.Grätzel, *Nature*, 353, 737(1991).

- [21] National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best Research-Cell Efficiencies, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv/>
- [22] A.Richter, M. Hermle, Glunz, S.W. Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon SolarCells. IEEE J. Photovolt. 2013, 3, 1184–1191. [CrossRef]
- [23]. K. Yoshikawa, K. Hayato, Y.Wataru, I. Toru, , K. Katsunori ,N.Kunihiro, U. Toshihiko, A. Daisuke, K. Masanori, U.Hisashi, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. Nat. Energy 2017, 2, 17032. [CrossRef].
- [24] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. Photovoltaics Report 2018; Fraunhofer ISE: Freiberg,Germany, 2018.
- [25] W.S.Yang, J.H. Noh, N.J.Jeon, Y.C. Kim, S.Ryu, J.Seo, S.I.Seok. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. Science 2015, 348, 1234–1237. [CrossRef] [PubMed]
- [26] A.Kojima, K. Teshima, Y.Shirai, T. Miyasaka,. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050–6051. [CrossRef] [PubMed].
- [27] M.A. Maehlum.Energy Informative The Homeowner’s Guide To Solar Panels, Best Thin Film Solar Panels-Amorphous, Cadmium Telluride or CIGS? Last updated 6 April (2015).
- [28] C. Roger. Developpement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques.. Autre. Université de Grenoble, 2013.

CHAPITRE II
Cellule solaire à base de CXS

Dans ce chapitre, je présenterai d'abord des généralités sur les propriétés fondamentales des matériaux de type (CXS) Ensuite, je donnerai un bref aperçu des méthodes de dépôt des films minces et à la fin de ce chapitre, je présenterai les deux matériaux CTS et C (Z, T) S et pourquoi on les choisit.

II.1 Introduction

Le principal défi de la technologie solaire photovoltaïque est de réduire le coût et l'utilisation des éléments abondants dans la terre pour fabriquer des dispositifs PV fiables et efficaces pour les besoins en énergie propre. Une voie prometteuse pour réduire le coût du PV est l'utilisation de couches minces technologiques dans lesquelles de fines couches de matériaux photo-actifs abondants dans la terre sont déposés sur des substrats de grande surface. L'une des technologies photovoltaïques à couche mince les plus prometteuses est basées sur des matériaux chalcogénure absorbeurs à base de cuivre CXS, ils sont présentés dans beaucoup de détails. Des développements importants ont été réalisés sur les appareils CXS (CIS, CIGS, CZTS et CTS) au cours des dernières années, rapportant des cellules solaires avec des efficacités importante (13% [1], 23.4% [2], 12,6% [3] et 6,7% [4] par dopage avec Ge respectivement). Les absorbeurs CXS ont été préparés par une variété de techniques de dépôt en phase vapeur telles que l'évaporation, la pulvérisation cathodique et la déposition par laser pulsé. En outre, ils ont été préparés aussi par des autres techniques de dépôts chimiques tels que le traitement en solution, électrodéposition, pyrolyse par pulvérisation, sol-gel et dépôt de bain chimique.

Ces matériaux ont une bande interdite directe et un coefficient d'absorption optique élevée pour les énergies photoniques supérieures à la bande interdite de telle sorte que seuls quelques microns de matériau sont nécessaires pour absorber la plupart de la lumière incidente, et donc les coûts de matériel et de production sont réduits.

II .2.Etat de l'art du matériau de type CXS

Les matériaux de type CXS sont appartiennent à la classe des chalcogénures. Le terme fait référence à tous composé chimique constitué d'au moins un anion halogène du groupe 16 (également appelé groupe VI) avec au moins un ou plusieurs éléments électropositifs. Cinq éléments appartiennent au groupe 16: oxygène (O), soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te) et le polonium radioactif (Po). En règle générale, les oxydes ne sont pas inclus dans les

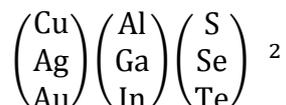
discussions sur les chalcogénures. En raison de sa radioactivité, les composés avec Po n'ont qu'une pertinence très limitée pour la physique des semi-conducteurs.

A partir du système de ce type on distingue trois grands types des matériaux chalcogénures à base de cuivre:

- Les matériaux chalcopyrite I-III-VI₂ : CuInS₂ ou (CIS), CuInSe₂ ou (CISe), Cu (In, Ga)(S, Se)₂ ou (CIGS),etc.
- les matériaux kasterite I₂-II-IV-VI₄ : Cu₂ZnSnS₄/Se₄ (CZTS).
- Les matériaux I₂-IV-IV₃ : tel que Cu₂SnS₃(CTS).

II.2.1 Les chalcopyrites :

De nombreuses chalcopyrites sont des semi-conducteurs. Comme ils sont constitués d'éléments des groupes I, III et VI, ils sont également appelés semi-conducteurs I-III-VI ou semi-conducteurs ternaires. En principe, toutes ces combinaisons peuvent être utilisées:



Ces matériaux ont une structure cristalline tetragonale (Figure II.1)

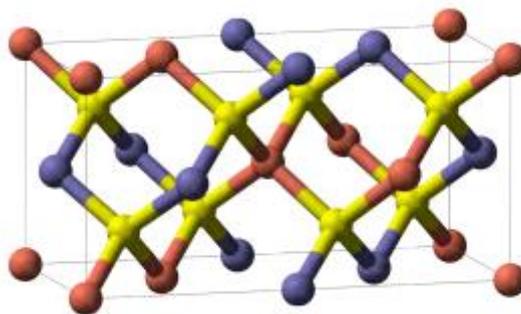


Figure II.1 : La structure cristalline du CIS, chalcopyrite typique. Les couleurs indiquent le cuivre (rouge), le sélénium (jaune) et l'indium (bleu). Pour le CIGS les atomes d'In sont remplacés par des atomes de Ga [5].

Le matériau chalcopyrite le plus couramment utilisée pour les cellules solaires est un mélange de di-séléniure de cuivre-indium (CuInSe₂, CIS) et de di-séléniure de cuivre-gallium (CuGaSe₂, CGS). Ce mélange est appelé di-séléniure de cuivre-indium-gallium [Cu (In_xGa_{1-x})

Se₂, CIGS], où le x peut varier entre 0 et 1. Plusieurs groupes de recherche et entreprises utilisent un composé qui contient également du soufre; il est appelé cuivre indium gallium diséléniure / disulfure [Cu (In_xGa_{1-x}) (Se_yS_{1-y})₂, CIGSS], où les propriétés physiques du CIGS (S) sont assez complexes et de nombreux points de vue différents existent sur ces propriétés parmi les scientifiques. CuInSe₂ a une bande interdite de 1,0 eV, la bande interdite de CuInS₂ est de 1,5 eV et CuGaSe₂ a une bande interdite de 1,7 eV. En réglant le rapport x (In: Ga) et le rapport y (Se: S), la bande interdite du CIGS peut être réglée à partir de 1,0eV à 1,7 eV (figure II.2). Comme CIGS (S) est un matériau semi-conducteur à bande interdite directe, il a un coefficient d'absorption élevé, par conséquent, une épaisseur d'absorbeur de 1 à 2 μm est suffisant pour absorber une grande partie de la fraction de la lumière avec des énergies supérieures à l'énergie de la bande interdite. Également la longueur typique de diffusion d'électrons est de l'ordre de quelques micromètres. CIGS (S) est un semi-conducteur de type p, le caractère de type p résultant de défauts intrinsèques dans le matériau qui, entre autres, est lié à des carences en Cu. Les nombreux types de défauts dans CIGS (S) et leurs propriétés font l'objet de recherches en cours.

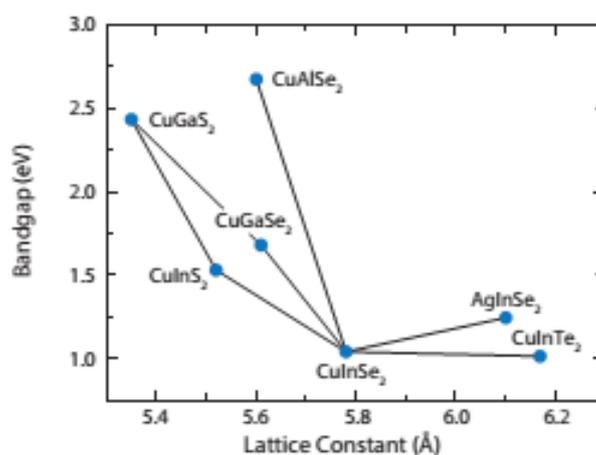


Figure II.2 : La bande interdite par rapport à la constante de réseau pour plusieurs matériaux de chalcopyrite. [6]

Les matériaux chalcopyrites possèdent des différentes propriétés structurales, optiques et électroniques qui les rendent importants pour les applications terrestres des cellules solaires, ces propriétés sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les propriétés des matériaux chalcopyrite CXS

	CuInS₂	CuInSe₂	CuGaSe₂	CuInGaSe₂
E_g (eV)	1.5 ^[7]	1.0 ^[7]	1.7 ^[7]	1.0-1.7 ^[8]
Nature du gap	Gap direct (Γ-Γ)	Gap direct (Γ-Γ)	Gap direct (Γ-Γ)	Gap direct (Γ-Γ)
Propriétés structurale	chalcopyrite	chalcopyrite	chalcopyrite	chalcopyrite
Propriété électrique (semi-conducteur)	type p	type p	type p	type p
α (cm⁻¹)	10 ^{5[7]}	10 ^{5[7]}	10 ^{5[7]}	10 ^{5[7]}
a(Å)	5.523 ^[9]	5.784 ^[9]	5.614 ^[9]	5.270 ^[11]
c(Å)	11.120 ^[9]	11.616 ^[9]	11.030 ^[9]	11.430 ^[11]
η (%)	13 ^[11]	19.5 ^[12]	11.9 ^[13]	23.4 ^[2]

II.2.1.2. Les avantages et les inconvénients des matériaux chalcopyrite :

a) Les avantages :

- Les cellules CIS et CIGS sont peu coûteuses que les modules de silicium cristallin à base de plaquettes.
- Petits défauts dus à basse température de recuit, donc la longueur de propagation est relativement long.
- Di-séléniure de cuivre et d'indium et matériaux apparentés. Le (CIS) et le (CIGS) est un semi-conducteur poly-cristallin à gap direct qui peut être réglé pour correspondre au spectre solaire en remplaçant l'indium par Ga.
- Le coefficient d'absorption optique est élevés (10^5 cm^{-1}) de sorte que l'épaisseur CIGS peut être d'environ 100 fois inférieure à l'épaisseur de la plaquette de c-Si (1 μm-2,5 μm) suffit pour le dispositif.
- Le matériau CIGS peut être déposé sur des substrats aussi bien rigides que flexibles.
- CuInSe₂ est un matériau auto-dopé (intrinsèquement dopé), ce qui signifie que lorsque le composé est formé, il devient automatiquement de type p ou n, selon la composition [14].

b) Les inconvénients :

- Il a un problème d'instabilité dans un environnement chaud et humide.
- Le CIS et le CIGS sont toujours utilisés dans une structure à hétérojonction, principalement avec des couches très minces de sulfure de cadmium (n) de type n, mais le Cd est un élément toxique.
- In et Ga sont des éléments rares et chers. La disponibilité de l'indium dans la croûte terrestre est comparable à celle de l'argent, et en raison de cette relative rareté, l'indium a été soumis à des fluctuations erratiques des prix du marché mondial.
- Le contact arrière est très limité, le molybdène est principalement utilisé uniquement ou l'oxyde molybdène (MO_x) cependant la jonction ohmique obtenue est mal conductrice [14].

II.2 .2 Le CZTS

Un groupe de matériaux prometteur est le Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) et les matériaux connexes $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) et $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ ou (CZTSSe). Le CZTS est un semi-conducteur qui a été développé en remplaçant les éléments rares dans les CIGS avec Zn et Sn relativement abondants. Par conséquent, l'utilisation du CZTS comme un matériau absorbant pour le photovoltaïque à couches minces en raison de sa nature abondante en terre, non toxique, peu coûteux (figure II.3) et très stable et du fait qu'il présente des propriétés similaires à celles du matériau photovoltaïque à couche mince CIGS déjà commercialisé. Cela le rend plus facile de développer des dispositifs basés sur CZTS plus performants en adaptant les concepts et le savoir-faire de CIGS. Ce matériau a une bande interdite directe et un coefficient d'absorption optique élevée pour les énergies photoniques supérieures à la bande interdite de telle sorte que seuls quelques microns de matériau sont nécessaires pour absorber la plupart de la lumière incidente, et donc les coûts de matériel et de production sont réduits. Depuis son introduction, l'efficacité record du CZTS a augmenté régulièrement jusqu'à ce qu'elle atteigne un point de stagnation il y a quelques années. Les cellules solaires CZTS ont montré une amélioration remarquable des performances, atteignant 12,6% d'efficacité en 2013 avec un absorbeur CZTSSe [3].

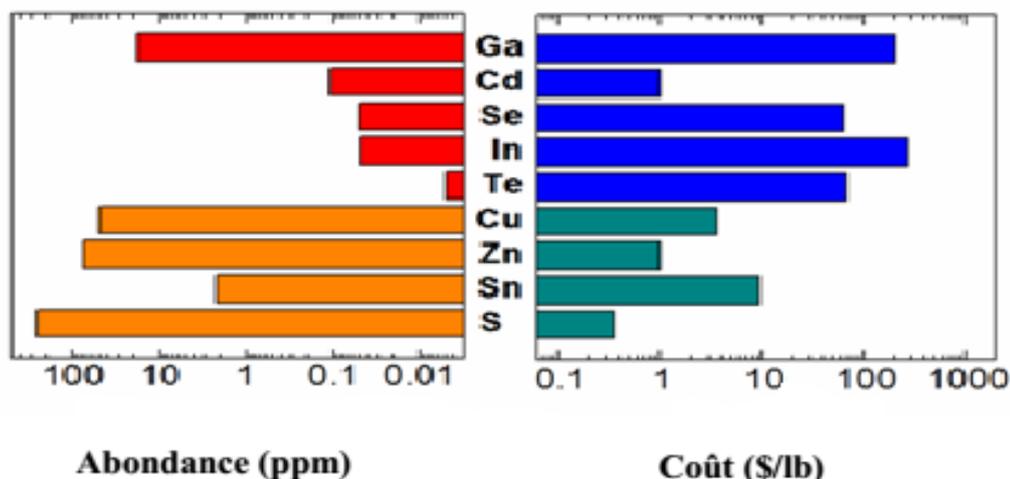


Figure II.3 : Le coût et l'abondance des éléments Cu, Zn, Sn et S [15].

II.2 .3 Le Cu_2SnS_3 (CTS)

Les tendances actuelles dans la recherche se concentrent sur l'utilisation de composés absorbants pour des cellules solaires ayant un nombre réduit d'éléments non toxiques et abondants et donc CTS est un candidat approprié pour les applications des cellules solaires. Le Cu_2SnS_3 (CTS) est un matériau de la famille des halogénures, c'est un composé semi-conducteur ternaire qui contient tous les éléments terrestres abondants et non dangereux disponibles sur la croûte terrestre avec une grande application potentielle dans les cellules solaires à couches minces[5]. Les cellules CTS renferment un absorbant composé de cuivre, d'étain et de Soufre. C'est un semi-conducteur ternaire ayant une structure cristalline similaire au CZTS et une conductivité de type P.

II.2.4 pourquoi le CZTS et le CTS ?

Malgré que les matériaux chalcopyrites (CIS, CIGS) ont des avantages intéressants, mais leurs inconvénients les rendent défavorables, c'est pour cette raison que la plupart des recherches de ces dernières années se sont axées sur des matériaux alternatifs à couches minces pour le photovoltaïque comme le CZTS et le CTS, et ont attiré beaucoup d'attention car ils sont constitués d'éléments terrestres abondants et non toxiques et ont des propriétés optoélectroniques qui les rendent des candidats favorables pour l'élaboration des cellules solaires.

Alors à cet effet, les matériaux CTS et CZTS ont attiré un intérêt croissant au cours des dernières années, et ont suscité l'enthousiasme des chercheurs par l'abondance, le faible coût, ainsi que la non-toxicité des éléments chimiques qui les constituent, pour la production de cellules solaires à couches minces.

II.2.5 les matériaux CTS et CZTS :

a)-Le CTS

Structure cristalline :

Le composé CTS est considéré comme bi-morphe ou polymorphe [16]. Les phases CTS les plus couramment synthétisées sont cubiques, tétraogonales et monocliniques. La formation de phase dépend de l'arrangement des cations et de la température. Le tétraogonale et les phases monocliniques sont les structures stables à basse température (<750 ° C) tandis que la phase cubique est la structure métastable à température élevée (>750 ° C). La phase CTS haute température est isomorphe avec la structure cubique ZnS tandis que les phases CTS à basse température sont isomorphes avec la structure stannite tétraogonale $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$ [16]. La figure II.4 (a) représente la Structure cubique CTS où 2/3 et 1/3 des cations de Zn^{2+} dans la structure ZnS sont remplacés par les cations Cu^{2+} et Sn^{4+} et ces cations ont la même position qu'ils ont dans la structure ZnS [17]. La figure. II.4(b) représente la structure tétraogonale du CTS et les atomes composite M1 [43,6 (2) at% Sn+56,4 at% Cu] et M2 [46,3 (3) at%Sn+53,7 (3) at % Cu] occupent les positions des atomes de Cu et Sn de stannite et les atomes de Cu restants dans CTS occupent les atomes correspondant de (Fe, Zn). Le désordre entre Cu et Sn est unique en raison de leurs différentes tailles atomiques [18]. La structure cristalline du CTS monoclinique est représentée sur la figure II.4 (c). La structure a un emballage cubique étroit d'atomes S avec Cu et Sn dans les sites tétraédriques [16]. Il y a une très légère différence entre les valeurs des paramètres de réseau cubique et monocliniques de CTS. Par conséquent, il est conclu que la phase tétraogonale du CTS est la phase intermédiaire entre la phase cubique à haute température et la phase monoclinique à basse température. Comme il n'y a pas de liaison S – S directe, ces composés ternaires présentent les propriétés semi-conductrices [18].

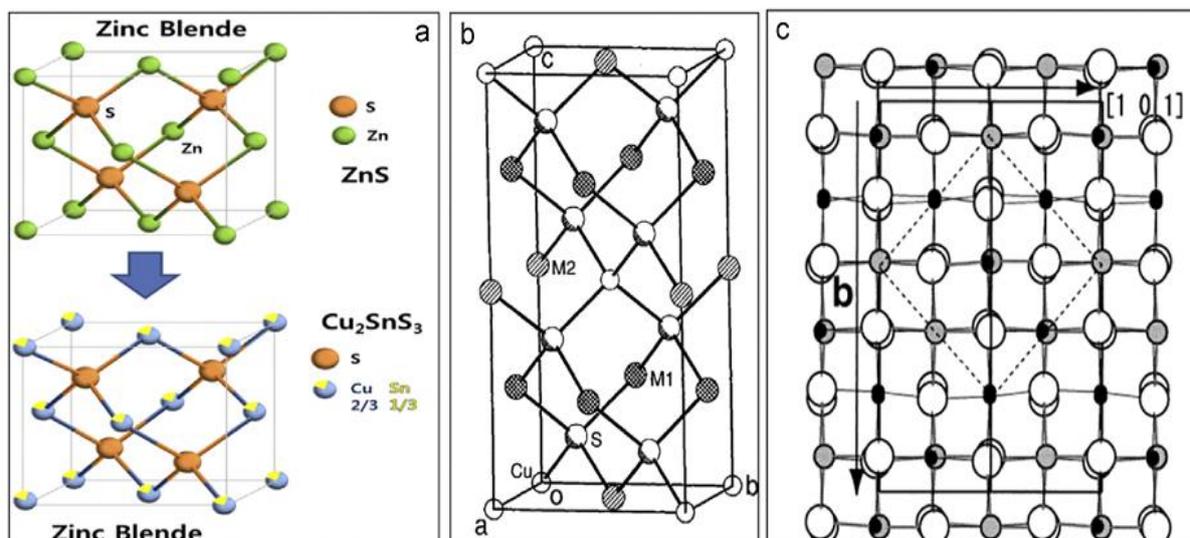


Figure II.4 : (a) La structure cristalline cubique de Cu_2SnS_3 , (b) la structure de la cellule unitaire et la coordination atomique du CTS tétragonal et (c) la structure atomique du CTS monoclinique et son projection le long de la direction $[1\ 0\ 1]$. [19].

Étude du système ternaire Cu-Sn-S :

De nombreuses phases ont été signalées dans le système Cu-Sn-S au cours de plus de 40 ans de recherche. Ils sont listés dans le tableau II.2, avec leurs limites inférieures du champ de stabilité. Cela vaut la peine de mentionner qu'un réexamen attentif de la littérature existante conduit à une réduction du nombre total de phases. Dans le passé, en effet, des études successives, réalisées par les phases du système ternaire, ont rapporté des formules chimiques, tout en décrivant la même phase cristalline [20]. Ce fait est particulièrement vrai pour les phases marquées «c» et «d» dans le tableau II.3. Les phases «c» se réfèrent à celle correspondant à la formule $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ [21] ou $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ [22]. Pour toutes les phases appartenant au groupe «c», Fiechter et al. [23] suggère qu'ils pourraient être représentés par un petit champ compositionnel (à $T > 500$ °C) décrits par une loi générale: $\text{Cu}_2\text{Sn}_{3+x}\text{Sn}_{7+2x}$, qui comprendra également la composition $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Les phases «d» se réfèrent à celui correspondant à la formule Cu_4SnS_6 . Dans l'ensemble, le nombre de phases encore considérées valide dans le système Cu – Sn – S réduit à six (correspondant aux groupes a – f du tableau II.2). Pendant l'évolution des connaissances sur les champs de stabilité dans ce système, d'autres phases ont été identifiées et successivement discrédités (voir les notes du tableau II.2).

Tableau II. 2 : Phases du système Cu – Sn – S décrites dans la littérature.

#	Formule	Limite inférieure du champ de stabilité	Références
a	Cu_4SnS_4	TA	[24]
b	Cu_2SnS_3	TA	[24]
c	$\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$	TA	[24]
	$\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$		[24]
	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{3,5}\text{S}_8$		[24]
	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{3,75}\text{S}_8$		[24]
	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{3,34}\text{S}_{7,68}$		[25]
d	$\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$	[26]	
	$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_2\text{S}_{13}$	400 °C	[24]
$\text{Cu}_{9,67}\text{Sn}_{2,33}\text{S}_{13}$			
e	$\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$	600°C	[4]
f	$\text{Cu}_7\text{Sn}_7\text{S}_{10}$	600°C	[24]
g	Cu_3SnS_4	TA*	[24]

(TA: Temperature Ambient).

Selon les études les plus récentes [24], seuls trois composés ternaires Cu – Sn – S sont stables à température ambiante, c'est-à-dire Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 et $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (figure II.3). Ils appartiennent tous à la jointure pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$. En plus des phases précédemment citées, les termes à haute température sont rapportés dans la figure II.5: Cu_4SnS_6 , au-dessus de 400 °C, $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ et $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_2\text{S}_{13}$, au-dessus de 500 °C.

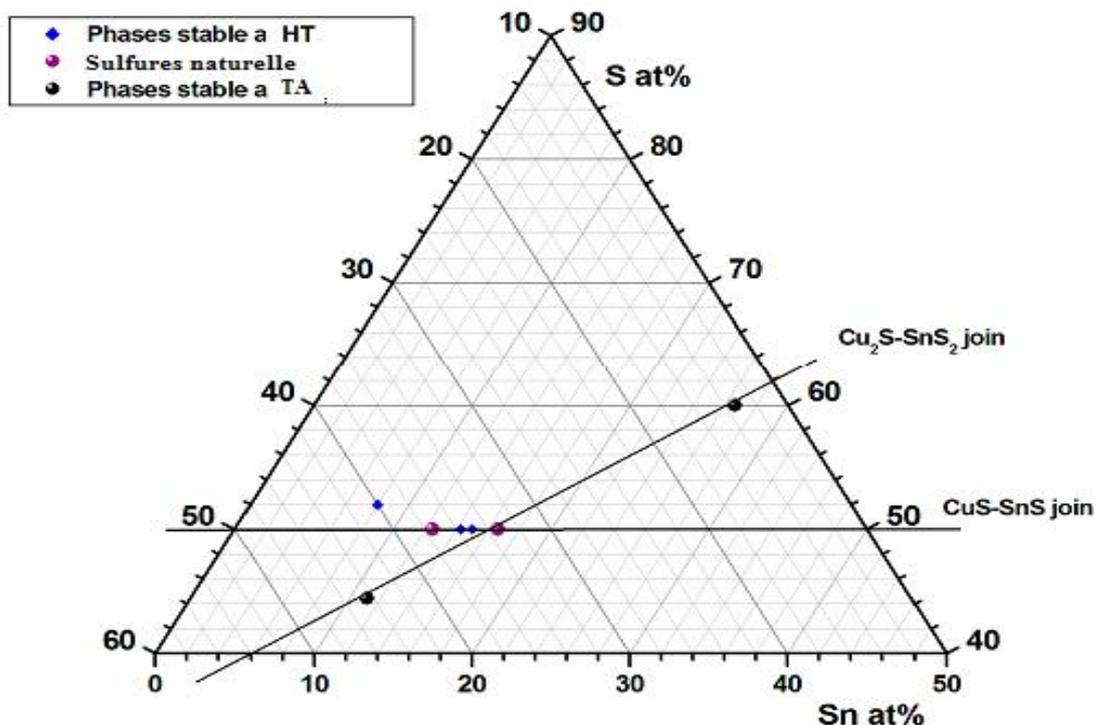


Figure II.5 : Système ternaire Cu – Sn – S, rapportant les phases trouvées dans la nature (sphères violettes), celles rapportés comme stables à température ambiante (RT, sphères noires) et ceux rapportés comme stables à température valeurs > 400 °C (HT, haute température, losanges bleus).

Propriétés optique :

L'étude optique est une des étapes très importantes pour déterminer le potentiel d'absorption optique d'un matériau destiné à une application PV. En ce qui concerne le composé CTS, théoriquement les calculs de la densité d'états électroniques (Density of States ou DOS) ont tous montré que le maximum de la BV et le minimum de la BC se trouvent au point de symétrie Γ comme le montre dans la figure II.6 [27]. De ce fait, le CTS possède un gap optique direct dont les valeurs théoriques varient de 0.84 eV à 0.88 eV [27, 30], alors qu'expérimentalement les différentes valeurs de gap optique rapporté dans la littérature se situent dans une gamme beaucoup plus large, allant de 0,83 à 1,77eV, valeurs souhaitables pour une application PV. Ce composé est également caractérisé par un fort coefficient d'absorption optique qui peut atteindre une valeur de 10^5 cm^{-1} .

Propriétés électrique :

Les défauts probables dans CTS sont les défauts antisites Cu_{Sn} , Sn_{Cu} et les sites vacants (lacunes) V_{Cu} , V_{Sn} , V_{S} . D'où le CTS fonctionne comme un semi-conducteur de type

p, alors que le type accepteur du défaut V_{Cu} est le défaut le plus bas [31]. La Pénurie de l'atome de Cu indique que la déficience en Cu est une condition importante pour fabriquer avec succès des cellules solaires a base de CTS.

Le CTS est toujours signalé comme un semi-conducteur de type p dans la couche absorbante, et la concentration de support allant de 10^{17} à 10^{21}cm^{-3} [32]. Cependant, la valeur de la concentration de porteurs est très élevé par rapport aux matériaux absorbants photovoltaïques. la caractérisation de la mobilité des transporteurs majoritaires doit avoir de la valeurde 0,03 à 22,3 cm^2/Vs en utilisant la mesure à effet Hall [33 ,34]. Donc les principaux propriétés optiques et électriques du CTS sont résumé dans le tableau II.3 :

Tableau II.3 :Les propriétés du CTS.

L'énergie de Gap :	0.93 - 1.77 eV
La nature du gap	Gap direct
Coefficient d'absorption :	$10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$
Conductivité	0.5 – 10 S/cm
La résistivité	$1,5 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$
Concentration des porteurs	$10^{17} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Mobilité des trous	1 – 80 $\text{cm}^2/\text{V.S}$
La largeur de déplétion à la température ambiante	82 nm

b)-Le CZTS

Structure cristalline:

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ appartient au système de matériaux quaternaires $I_2 - II - IV - VI_4$ avec une structure similaire à celle du matériau de chalcopyrite ternaire CuInSe_2 (groupe spatial I42d), dans laquelle la moitié des atomes In (groupe III) sont remplacés par Zn (groupe II) et l'autre moitié par des atomes de Sn (groupe IV). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ cristallise en deux structures cristallines appelées kestérite (groupe spatial I4) et stannite (groupe spatial I42m). Ces deux structures cristallines sont très similaires; les deux ont des cations situés sur des sites tétraédriques mais diffèrent par la disposition d'empilement de Cu et Zn atomes le long de

l'axe c [35–40]. La structure cristalline et les arrangements atomiques pour les structures de kesterite et de stannite sont illustrées sur les figures II.6.a et b, respectivement.

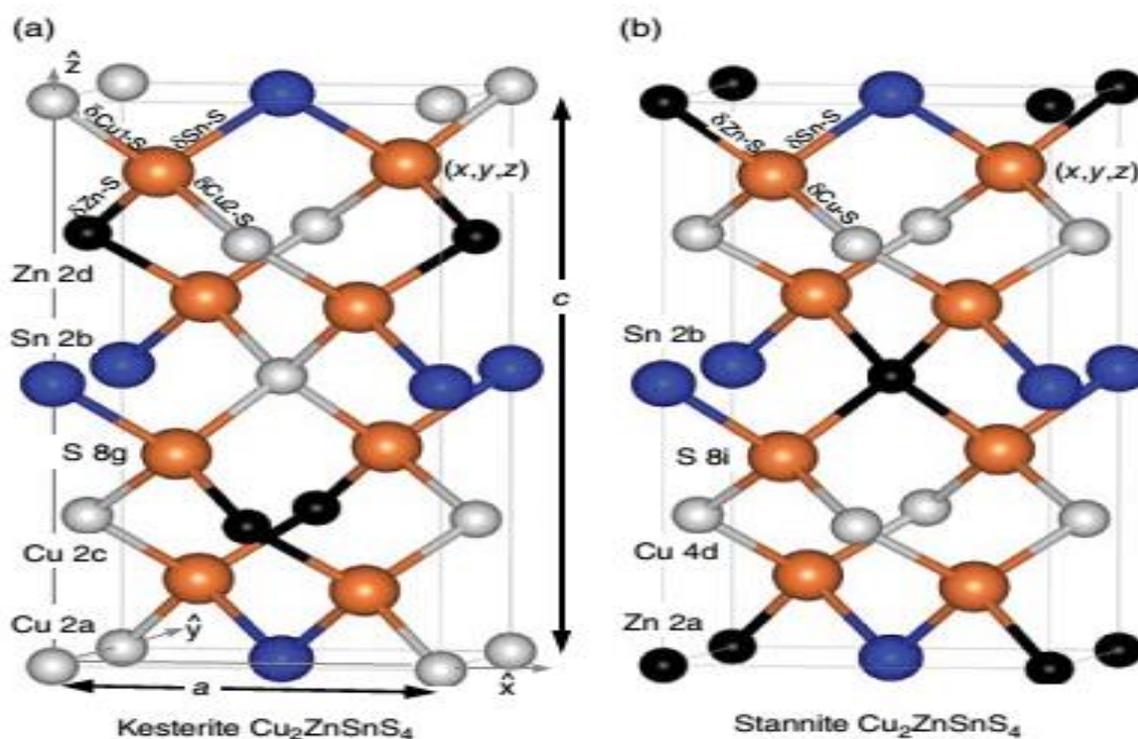


Figure II.6 : Structure cristalline de a) kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, et b) stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Les structures de stannite et de kesterite sont tétragonales centrées sur le corps avec $c \sim 2a$ (pseudocubique). Il est très difficile de distinguer ces structures. Cela est dû au fait que la radiographie les motifs de diffraction (XRD) de ces structures ne diffèrent que légèrement dans la division des pics d'ordre élevé, tels que (220) / (204) et (116) / (312) qui résulteraient d'une distorsion tétragonale ($c / 2a$). La kesterite et la stannite sont des systèmes tétragonaux ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) et la seule différence entre les deux structures est la position des atomes de Cu et Zn.

Composition et diagramme de phase :

Il est extrêmement difficile de cultiver de la kesterite monophasée pure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Le CZTS peut être cultivé via des réactions chimiques à l'état solide entre Cu_2S , ZnS et SnS_2 en raison de la complexité de système du matériau quaternaire, plusieurs sulfures binaires et ternaires dont Les phases Zn_xS , Cu_xS , Sn_xS et Cu_xSnS_y peuvent facilement se former pendant la croissance du couche de CZTS qui peut affecter négativement sur les performances photovoltaïques du dispositif résultant. Le diagramme de phase ternaire du système $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$ présente une région de stabilité très étroite pour les cristaux kesterite CZTS monophasés (Figure II.7) [41].

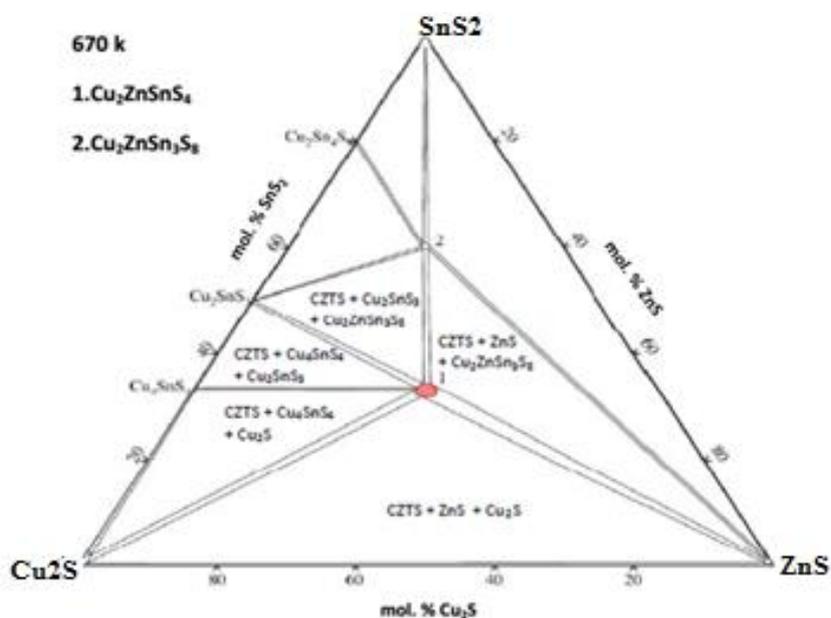


Figure II.7 : diagramme de la phase du système $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ à 670 k [41].

Propriétés optique :

De nombreux auteurs ont fait des études sur les propriétés optiques des couches minces. Les propriétés d'avoir des coefficients d'absorption optique élevés ($> 10^4 \text{cm}^{-1}$), permettant d'absorber la lumière avec quelques microns de couches minces, ainsi que les bandes interdites directes (1,0 eV pour CZTSe [42], 1,5 eV pour CZTS [43]) proche de la valeur idéale pour les cellules solaires à jonction unique fait de CZTS un matériau pour applications photovoltaïques [44]. L'écart de l'énergie est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, notamment spectres de transmission et de réflexion, électro-réflectance et photoluminescence [45].

Propriété électrique :

Le CZTS présente une conduction de type p [46]. Son dopage résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau. Les impuretés ou les défauts dans le réseau cristallin provoquent la collision des porteurs de charge avec les ions. Tandis que le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important spécifique à l'état structural du matériau[47]. Dans les systèmes à plusieurs composants, le contrôle du dopage affecte également la concentration de défauts et la stoechiométrie, une stoechiométrie inadéquate provoque une ségrégation de phase secondaire [48]. Plus spécifiquement, un faible taux de cuivre avec un excès de zinc et d'étain s'avère bénéfique pour améliorer les performances électriques. Notant que, la résistivité des couches diminue avec une augmentation de la quantité de cuivre dans la solution de précurseur, cela implique que les couches à faible résistivité ne conviennent pas à la fabrication de cellules solaires. Alors que la carence en zinc est favorable pour la ségrégation des phases conductrices, $CuxS$ et CTS (Cu_2SnS_3), provoquant des courts-circuits dans la cellule [49]. En effet, le dopage du matériau CZTS se produit par des défauts internes; Atomes de Cu placés sur les atomes de Zn (Cu atomes, assis à la place de Zn atomes) provoquent une conductivité de type p .

II.2.6 Les techniques de dépôts du CTS et du CZTS

La fabrication des couches minces de CTS et de CZTS a été préparée par une variété de techniques sous vide et sans vide. Les méthodes peuvent être globalement classées comme méthodes physique ou chimique.

Les méthodes chimiques comprennent :

•**L'électrodéposition** : La pièce à recouvrir par électrodéposition est placée dans un bassin contenant un sel métallique en solution. Elle est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité, tandis que l'autre pôle est relié à une électrode constituée par le métal à déposer (voir la figure II.8.). Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique. Les métaux les plus fréquemment utilisés pour l'électrodéposition sont l'étain, le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb, le nickel, l'or et le zinc [50].

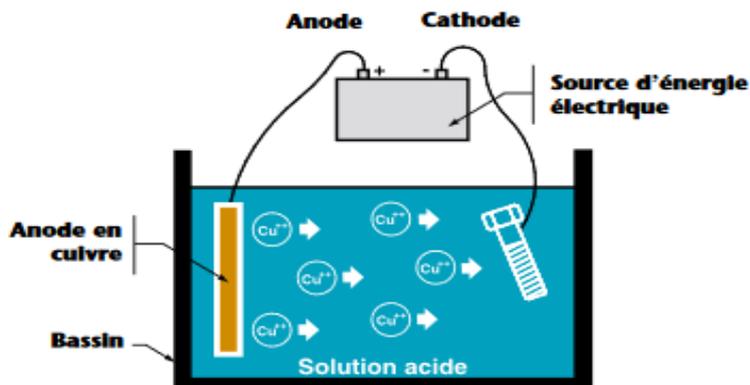


Figure II.8. Exemple d'un procédé d'électrodéposition de cuivre.

- SILAR : Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction** (Adsorption et Réaction Successives sur la Couche Ionique) est une technique chimique utilisée pour la déposition des couches minces. Cette technique qui a été inventé pour la première fois par Y.K Nicolau en 1985, elle consiste à la déposition des nano couches des matériaux binaires et ternaires, tels que les halogénures, di-halogénures, des oxydes métalliques, etc. Le SILAR est une technique qui est largement utilisée à l'échelle du laboratoire due à sa simplicité, à son coût réduit, à son utilisation pour une large variété de matériaux, à son contrôle de l'épaisseur des nano couches et à sa possibilité d'être établie sur des substrats de larges surfaces, ces avantages rendent cette technique prometteuse à l'échelle industrielle [51].
- Spray Pyrolyse** : Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. Pour la pyrolyse c'est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [52].

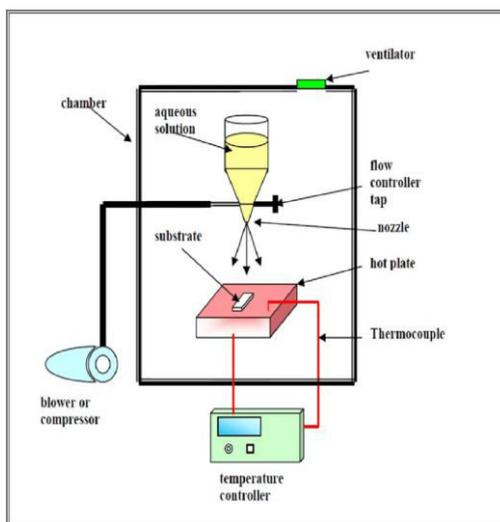


Figure II.9. Système de la méthode Spray Pyrolyse.

- Sol-Gel** : Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couche minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (alcoxydes, acétates,...). Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film. Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" [52].

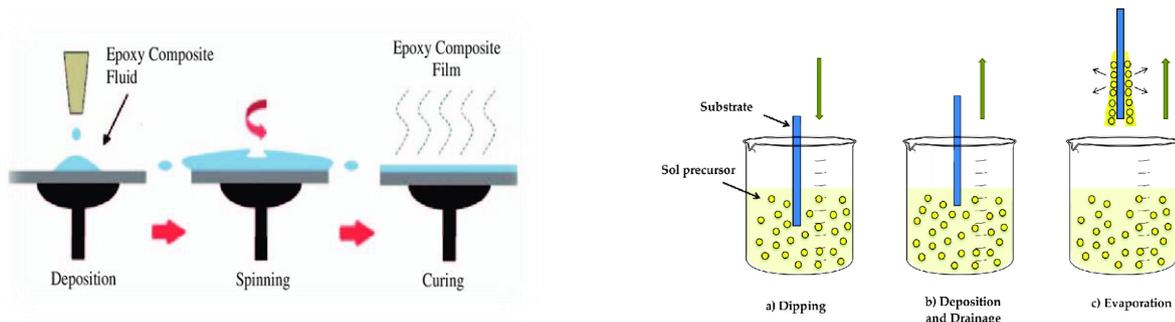


Figure II.10 : Schéma illustrant : (a) le procédé Spin-Coating et (b) le procédé Dip-Coating

[Source: Research Gates]

Les techniques physiques sont basées sur le vide et, par conséquent, aucune impureté n'est formée dans le produit final synthétisé en raison de la non-utilisation de produits chimiques et est donc désignée comme des techniques vertes [50] tel que :

- **La pulvérisation cathodique** : Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation [52].
- **L'évaporation par faisceau d'électron** : C'est une forme de dépôt physique en phase gazeuse dans laquelle une anode cible sous vide poussé est bombardée par un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène chargé. Le faisceau d'électrons transforme les molécules de la cible en phase gazeuse. Ces molécules précipitent alors sous forme solide, recouvrant tout le substrat dans la chambre à vide d'une couche mince du matériau de l'anode.
- **La Co-évaporation** : La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier, par différents procédés : le four à résistance ou à effet Joule ; induction ;

bombardement électronique et faisceau laser. En évaporation, la vitesse de dépôt dépend essentiellement de la pression de vapeur du matériau à évaporer c'est pour ça que le processus de dépôt s'effectue sous un vide secondaire (en général 10^{-3} à 10^{-5} mBar) Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser des dépôts homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

- **L'évaporation sous vide** : C'est une technique de dépôt de couche mince (généralement métallique), utilisée notamment dans la fabrication micro-électronique. Le matériau à déposer est évaporé sous vide dans une enceinte hermétique, le vide permettant aux particules d'atteindre directement le support où elles se re-condensent à l'état solide. L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. L'évaporation a lieu sous vide, c'est-à-dire dans un environnement gazeux, vapeur de dépôt exclue, contenant extrêmement peu de particules. Dans ces conditions, les particules de matière peuvent se propager jusqu'à la cible sans collision avec d'autres particules [52].
- **Dépôt laser pulsé (PLD)** : Les dépôts de films minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat. La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé, elle permet d'obtenir des alliages complexes. L'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La surface de substrat recouvert par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite, le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principales limitations de l'ablation laser.

Références :

- [1] H.Got, Y.Hashimoto, K.Ito .Efficient thin film solar cell consisting of TCO/CdS/CuInS₂/CuGaS₂ structure. *Thin Solid Films* 451–452:552–555(2004)/
- [2] M.A.Green, E.D.Dunlop, J.Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A.W.Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (Version 55). *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 28, 3–15,2020.
- [3] W. Wang, M.T.Winkler, O.Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y.Zhu, D.B.Mitzi .Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Adv. Energy Mater.*, 4, 1301465,2014.
- [4] M. Umehara et al., Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ solar cells fabricated with a graded bandgap structure. *Applied Physics Express*. 9(7): p. 072301, 2016.
- [5] B. Mills, commons.wikimedia.org/wiki/File:Chalcopyrite-unit-cell-3D-balls.png, (2007).
- [6] J. Poortmans and V. Arkhipov, eds., *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006).
- [7] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, 2004.
- [8] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2011
- [9] H. W. Spiess, U. Haeberlen, G. Brandt, A. R. auber and J. Schneider, *Phys. Status Solidi B*, , 62, 183–192,1974.
- [10] J. T. Heath, “Bulk and metastable defects in CuIn_[sub 1-x]Ga_[sub x]Se_[sub 2] thin films using drive-level capacitance profiling,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 3, p. 1000, 2004
- [11] “Couche Mince -Le solaire à couche mince, des prévisions encore plus brillantes”,(page consultée le 07.05.2008) [En ligne] adresse: <http://www.Greenunivers.com>
- [12] T. Feurer, R. Carron, G. T. Sevilla, F. Fu, S. Pisoni, Y.E. Romanyuk, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, *Adv. Energy Mater.*9, 1901428, doi: 10.1002/aenm.201901428,2019.
- [13] F. Larsson, N.S. Nilsson, J. Keller, C. Frisk, V. Kosyak, M. Edoff, T. Törndahl, Record 1.0 V open-circuit voltage in wide band gap chalcopyrite solar cells, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 25 755–763 <https://doi.org/10.1002/pip.2914>,(2017).
- [14] J. Ramanujam, and U. P. Singh,“Copper indium gallium selenide based solar cells—a review”, *Energy & Environmental Science*, 10(6), 1306-1319, 2017.
- [15] M.Chauouche. Synthèse et étude des matériaux semi-conducteurs quaternaires à large bande interdite : Cu₂ZnSnS₄ . Université Badji Mokhtar Annaba ,2018.
- [16] M. Onoda, X. Chen, A. Sato, H. Wada, Crystal structure and twinning of monoclinic Cu₂SnS₃, *Mater. Res. Bull* 35 1563–1570,2000.

- [17] A. C. Lokhande, K. V. Gurav, C. D. L. Eunjin Jo, and J. H. Kim, "Chemical synthesis of Cu_2SnS_3 (CTS) nanoparticles: a status review," *J. Alloys Compd.*, vol. 656, pp. 295–310, 2016.
- [18] X.-A. Chen, H. Wada, A. Sato, and M. Mieno, "Synthesis, electrical conductivity, and crystal structure of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ and structure refinement of Cu_2SnS_3 ," *J. Solid State Chem.*, vol. 139, no. 1, pp. 144–151, 1998.
- [19] A. C. Lokhande, R. B. V. Chalapathy, M. He, E. Jo, S. A. P. Myengil Gang, and C. D. L. B., "Jin Hyeok Kim, Development of Cu_2SnS_3 (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 153, pp. 84–107, 2016..
- [20] P. Zawadzki et al., "Evaluation of photovoltaic materials within the Cu-Sn-S family," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 25, p. 253902, 2013.
- [21] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, and L. V. Piskach, "Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ system," *J. Alloys Compd.*, vol. 368, no. 1–2, pp. 135–143, 2004..
- [22] J. P. F. Jemetio, P. Zhou, and H., "Kleinke Crystal structure, electronic structure and thermoelectric properties of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$," *J. Alloy. Compd.*, vol. 417, pp. 55–59, 2006..
- [23]. S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, and Y. Tomm, "Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{S}$," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 9–10, pp. 1859–1862, 2003.
- [24] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, and L. V. Piskach, "Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ system," *ChemInform*, vol. 35, no. 23, 2004.
- [25] N. Wang, "Idaite and the synthetic phases Cu_4 ," *Jb. Miner. Mh*, pp. 241–247, 1976..
- [26] E. G. Osadchii, "Solid solutions kesterite–Mn–stannite and sphalerite–alabandite in the pseudoternary system $\text{Cu}_2\text{SnS}_3-\text{ZnS}-\text{MnS}$ at 820°C and 700°C," *N. Jb. Miner. Mh*, vol. 6, pp. 201–211, 1996.
- [27] Y. T. Zhai, S. Chen, J. H. Yang, H. J. Xiang, X. G. Gong, A. Walsh, J. Kang, S. H. Wei. *Physical Review B* 84(2011) 075213.
- [28] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Journal of the Electrochemical Society* 157 D346-D352(2010).
- [29] B. Li, Y. Xie, J. X. Huang, Y. T. Qian, *Journal of Solid State Chemistry*, 153 (2000)170-173.
- [30] A. C. Lokhande, R. B. V. Chalapathy, M. He, E. Jo, M. Gang, S.A. Pawar, J.H. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 153 84-107,2016.
- [31] L.L. Baranowski et al. Control of doping in Cu_2SnS_3 through defects and alloying. *Chemistry of Materials*. 26(17): p. 4951- 4959, 2014.
- [32] D. Avellaneda, M. Nair, and P. Nair, Cu_2SnS_3 and Cu_4Sn_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *Journal of the Electrochemical Society*. 157(6): p. D346-D352, 2010.

- [33] Y. Donget al. Effect of sulfurization temperature on properties of Cu₂SnS₃ thin films and solar cells prepared by sulfurization of stacked metallic precursors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015. 38: p. 171-176.
- [34] Su, Z., et al., Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. 22(32): p. 16346-16352.
- [35]. S.R.Hall, J.T.Szymanski, J.M.Stewart : Kesterite, Cu₂(Zn,Fe)SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe, Zn)SnS₄, structurally similar but distinct minerals. *Can. Mineral.* 16, 131–137 (1978)
- [36]. L.O. Brockway: The crystal structure of stannite Cu₂FeSnS₄, *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*, 89, 434–441 (1934)
- [37]. P.Bonazzi, L. Bindi, G.P. Bernardini, S. Menchetti: A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite—kesterite series, Cu₂FeSnS₄—Cu₂ZnSnS₄. *Can. Mineral.* 41, 639–647 (2003).
- [38]. S. Schorr,: Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films* 515, 5985–5991 (2007).
- [39]. D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K.Wang, S.Guha,: The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1421–1436 (2011).
- [40]. S.Schorr,: The crystal structure of kesterite type compounds: a neutron and X-ray diffraction study. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1482–1488 (2011).
- [41]. I.D. Oleksyuk, I.V. Dudchar, L.V.Piskach,: Phase equilibria in the Cu₂S–ZnS–SnS₂ system. *J. Alloy. Compd.* 368, 135–143 (2004)
- [42] C. Persson, Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 053710. doi:10.1063/1.3318468.
- [43] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, Optical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol–Gel and Sulfurization Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 596–597. doi:10.1143/JJAP.47.596
- [44] 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 (2001) 141–148. doi:10.1016/S0927-0248(00)00088-X.
- [45] G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, S. Raja Vanjari, Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 221–226. doi:10.1016/j.solmat.2009.09.005.
- [46] K. Ito, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2014. doi:10.1002/9781118437865.

- [47] A. Nagaoka, H. Miyake, T. Taniyama, K. Kakimoto, Y. Nose, M.A. Scarpulla, K. Yoshino, Effects of sodium on electrical properties in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 152101. doi:10.1063/1.4871208.
- [48] T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada, First-principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, in: *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., 2011: pp. 7513–7516. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.094.
- [49] V.G. Rajeshmon, M.R.R. Menon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Effect of copper concentration and spray rate on the properties $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited using spray pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 110 (2014) 448–454. doi:10.1016/j.jaap.2014.10.014.
- [50].multiprévention . s.d. <<https://multiprevention.org/>>.
- [51].Bertrond, Bernard. «énergies renouvelables.» *La revue des énergies renouvelable* Vol.19 (2016).
- [52]Rahmane, Saad. «Elaboration et caractérisation de couches minces par Spray Pyrolyse et pulvérisation magnetron.» 2008.



CHAPITRE III

Elaboration des couches de CXS



III.1 Technique d'élaboration utilisée

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organométalliques, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organométalliques, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [1].

- **Principe du procédé :**

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel) [1].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Techniques de dépôt :

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip coating en anglais) et l'enduction centrifuge (spin coating en anglais). Tous deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

Le trempage consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. Les réactions d'hydrolyse-condensation se produisent ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces. L'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres. Dans le cas des dépôts à la tournette (spin-coating), les processus sont similaires à ceux intervenant pour le trempage et l'état xérogel est atteint en quelques minutes. Le sol n'étant souvent pas très visqueux, il est possible d'obtenir des dépôts fins et uniformes, qui peuvent être ensuite transformés en verres par traitement thermique [1].

- ***Applications du procédé Sol-Gel :***

- revêtements antireflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour le bâtiment.
- la production de fines couches de verre de composition variée
- dépôts des couches minces uniformes sans fusion.
- la fabrication et l'enrobage de fibres de verre, pour réaliser par exemple des fibres optiques.

- ***Les avantages du procédé Sol-Gel :***

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organométalliques (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

Les Obstacles d'élaborations expérimentales de CTS et de CZTS

L'élaboration des deux couches par la technique du sol gel c'était la grand problématique que nous avons rencontrés dans notre travail, car l'obtention d'une solution sol –gel homogène et transparente a partir d'une solution qui contient plus que deux élément nécessite la connaissance des différents paramètres affectant l'expérience et une bonne maitrise de celle-ci.

A travers les multiples expériences que nous avons faites et après plusieurs tentatives ; nous avons pu avec difficulté, identifier les différentes paramètres qui influe sur la technique du sol gel, qui sont les suivants :

- La température de la solution pendant la synthèse
- Le temps et la vitesse d'agitation.
- La viscosité et le PH de la solution (Agent complexant).
- La concentration et le volume des précurseurs.

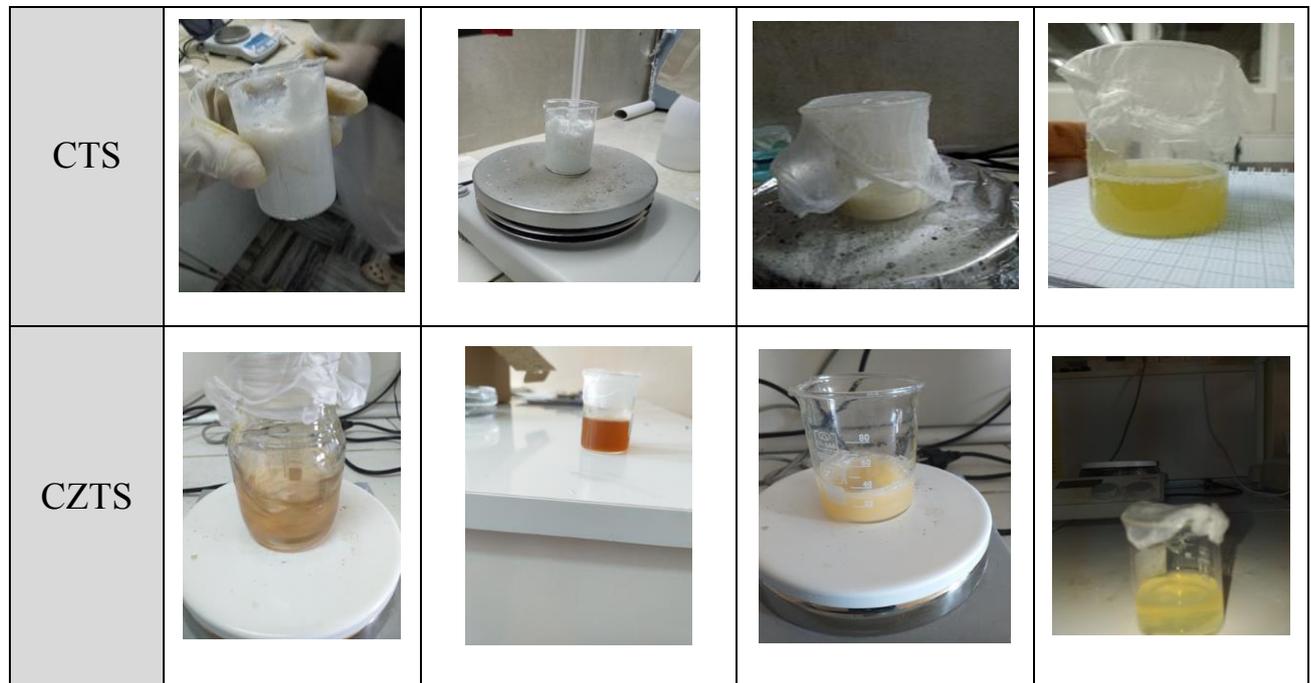


Figure III.1 : les différentes solutions sol-gel préparés.

III.2 Partie expérimental :

III.2.1-Préparation du substrat

Les couches obtenues de CTS sont déposés sur des substrats en verre (Microscope SLIDES) de dimensions de (25,4×76,2 mm) et d'épaisseur 1 mm, le choix du verre comme substrat de dépôt est dû à la caractéristique optique et électrique du substrat.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats à l'aide d'un bac à ultrason est comme suit

- Dégraissage à l'eau savonneuse, ensuite rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage par ultrasons pendant 5 minutes dans un bain d'acétone.
- Nettoyage par ultrasons pendant 5 minutes dans un bain d'éthanol.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Séchage sous azote

III.2.2. Préparation de la solution sol-gel

1^{er} expérience : CXS (X : Sn) sol gel

Donc dans cette expérience on va élaborer un matériau ternaire CXS on remplaçant l'élément X par l'étain (Sn).

Les produits utilisés :

Les solutions sont préparées à partir de produits chimiques contenant les éléments «Cu», «Sn» et «S» :

- Chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : $M = (170.48 \text{ g/mol})$, Société : BIOCHEM
- Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : $M = (225.63 \text{ g/mol})$, Société : BIOCHEM
- La thio-urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) : $M = (76.12 \text{ g/mol})$, Société : BIOCHEM

- éthanol absolu (C₂H₅OH) : M= (46.07 g/mol), Pureté +99%, Société : RANCHET
- eau distillée
- Agent complexant Diéthanolamine DEA (HN(CH₂CH₂OH)₂) : M= (105.14 g/mol), Pureté : 99%, Société : MERCK.

Protocole de préparation :

La solution du CXS (X : Sn), sol-gel a été préparé à partir de la dissolution des différents produits chimiques celons des différentes concentrations dans un mélange de 100ml d'eau distillé et l'éthanol absolue (70%/30%) qui représente notre solvant .les concentrations et les volumes utilisés sont présenté dans le tableau III.1

Tableau III.1 Les concentrations des précurseurs pour la solution CTS sol-gel

Composé	Formule	Rôle	Concentration (M)
Chlorure de cuivre	CuCl ₂ . 2H ₂ O	Précurseur Cu (sel)	0.2
Chlorure d'étain	SnCl ₂ . 2H ₂ O	Précurseur Sn (sel)	0.1
Thiourée	CH ₄ N ₂ S	Précurseur S (sel)	0.8

Pour la préparation de la solution on calcul les masses nécessaires à partir du formule suivante :

$$n = \frac{m}{M} = C.V \longrightarrow m = C.V.M \quad (III.1)$$

Avec,

n (mol) : nombre de mole

m (g) : la masse du précurseur utilisée après calcul.

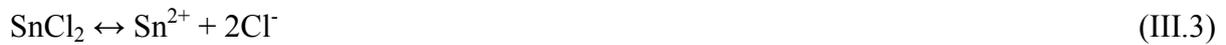
M (g/mol) : la masse molaire du précurseur indiqué sur la boite.

C (mol/l) : la concentration du précurseur aussi appelé Molarité.

V (l) : le volume utilisé pour la réaction.

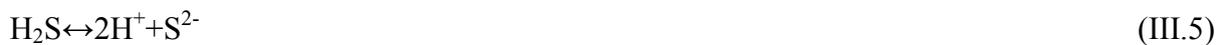
Dans cette expérience, on chauffe notre solution mixte à 65°C, puis on la divise en deux béchers. Le 1er bécher contenant 80ml reste sur l'agitateur chauffant et on ajoute la quantité déjà calculée du chlorure de cuivre di-hydraté, on obtient une solution bleu. Dans le même

bécher, on ajoute le chlorure d'étain di-hydraté, la couleur de notre mélange vire vers le vert kiwi qui tend vers le jaune. Les chlorures métalliques se dissocient pour donner les ions métalliques respectifs.



On chauffe le 2ème bécher sur le deuxième agitateur chauffant jusqu'à ce qu'il atteigne la température de 65°C puis on ajoute la thio-urée qui est une base de Lewis, un bon agent réducteur et une source d'ions sulfure afin de la dissoudre. La thio-urée réagit en outre avec l'eau pour produire de l'ammoniac, du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone. Le sulfure d'hydrogène se dissocie pour donner l'ion sulfure qui réagit avec les ions métalliques pour donner les sulfures binaires. Les sulfures binaires réagissent entre eux pour donner le composé ternaire Cu_2SnS_3 final. Les équations suivantes expliquent le procédé :

La thio-urée : $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} = (\text{NH}_2)_2\text{CS}$



On ajoute la thio-urée à notre 1er mélange goutte par goutte, on voit que la couleur de la solution devient jaune transparente. On maintient la température fixe à 65°C et sous vitesse de rotation de 1400 rpm pendant 1h afin d'éliminer tous les précipités.

On obtient au final une solution jaune et transparente. Lors du dépôt par micro-pipetage on obtient une couche noirâtre.



Solution on Cu



Solution Cu+Sn



CTS sol-gel

Figure III.2 : Processus de progression de CTS sol -gel

2^{ème} expérience : CXS (X : Zn, Sn) sol gel :

Donc dans cette expérience on va élaborer un matériau ternaire CXS par la substitution de l'élément X par le zinc (Zn) et l'étain (Sn) CZT S (Cu₂ZnSnS₄).

Les produits utilisés :

Les solutions sont préparées à partir de produits chimiques contenant les éléments «Cu», «Zn», «Sn» et «S» :

- Chlorure de cuivre (CuCl₂. 2H₂O) : M = (170.48 g/mol), Société : BIOCHEM
- Chlorure de Zinc (ZnCl₂. 2H₂O) : M= (136.29g/mol), Société : BIOCHEM
- Chlorure d'étain (SnCl₂. 2H₂O) : M= (225.63g/mol), Société : BIOCHEM
- La thio-urée (CH₄N₂S) : M= (76.12 g/mol), Société : BIOCHEM
- éthanol absolu (C₂H₅OH) : M= (46.07 g/mol), Pureté +99%, Société : RANCHET
- eau distillée

Agent complexant Diéthanolamine DEA (HN(CH₂CH₂OH)₂) : M= (105.14 g/mol),

- Pureté : 99%, Société : MERCK.

Protocole de préparation :

La solution du Cu₂ZnSnS₄ sol-gel a été préparé à partir de la dissolution des différents produits chimiques celons des différentes concentrations dans un mélange de 50ml d'eau distillé et l'éthanol absolue (70%/30%) qui représente notre solvant .les concentrations et les volumes utilisés sont présenté dans le tableau III.2. Le volume du solvant totale a été divisé on deux volume pour la dissolution séparés du précurseurs, et sa pour faciliter la dissolution car il Ya des éléments comme le soufre et l'étain ayant une complexité dans la solubilité.

Tableau III.2 Les concentrations des précurseurs pour la solution CZTS sol-gel

Composé	Formule	Rôle	Concentration (M)
Chlorure de cuivre	CuCl₂. 2H₂O	Précurseur Cu (sel)	2
Chlorure de zinc	ZnCl₂. 2H₂O	Précurseur Zn (sel)	1
Chlorure d'étain	SnCl₂. 2H₂O	Précurseur Sn (sel)	1
Thio-urée	CH₄N₂S	Précurseur S (sel)	4

Dans un bécher de 50ml, On chauffe notre volume sur la plaque chauffante à 50°C sous agitation et une vitesse de rotation de (1000 rpm), rpm : rotation par minute, afin d'obtenir un mélange homogène. On divise notre solution dans 2 béchers.

Dans le bécher A : on ajoute le chlorure de cuivre di-hydraté et on laisse le mélange se chauffer à T=50°C, on obtient une couleur bleu foncé. Sur une autre plaque chauffante, on met le bécher B, on ajoute la thio-urée (CH₄N₂S) qui se dissout rapidement et donne une solution transparente.

Dans le bécher A et après la dissolution totale du cuivre d à peu près une agitation de 20 min on ajoute le précurseur de Zn celons la masse calculé, on remarque que la couleur de la solution reste la même et on laisse agité (1200 rpm) jusqu'au ou il dissout totalement, il faut de essayer garder la température vers T=50°C. Lorsque la solution dans le bécher A est devenue homogène on ajoute la masse de précurseur de Sn et on laisse agité (1200 rpm) on remarque que la solution prend une couleur pistache. Après on laisse les deux solutions dans les bécher A et B sous une agitation avec la même température de T=50°C et une vitesse d'agitation 1200 rpm.

Après une agitation de 30 min, on ajoute la solution du bécher B aux bécher A goutte par goutte on obtient une solution avec une couleur blanchâtre après directement on ajoute quelque goutte de l'agent complexant DEA et on laisse la solution agiter pendant 2 h à 50 ° C afin d'obtenir une solution homogène d'une couleur jaune transparente figure III.3.



solvant + Cu

Cu+Zn+Sn

**Solution C(Z ,T)S
avant DEA**

C(Z,T)S sol gel

Figure III.3: Processus de progression de CZTS (Cu₂ZnSnS₄) sol -gel

III.2.3. Procédure du dépôt

a-CTS (Cu_2SnS_3) :

on a fait le dépôt en utilisant la méthode du Dip Coating par la machine Model No : HO-TH-02.

Les paramètres utilisés sont :

- ✓ Longueur d'immersion : 15cm.
- ✓ Vitesse d'immersion et de retrait : 5mm/s.
- ✓ Durée d'immersion : 5s.
- ✓ Nombre de cycles : 10.

Après chaque cycle, on enlève notre substrat et on le met sur une plaque chauffante à une température de 200°C pendant 10 min afin d'effectuer le séchage. Donc on obtient une couche de CTS (Cu_2SnS_3) qui a une couleur noir figure III.4.



Figure.III.4: Dépôt de la couche de CTS(Cu_2SnS_3).

b- CZTS :

on a fait le dépôt en utilisant la méthode du Dip Coating par la machine Model No :HO-TH-02.

Les paramètres utilisés sont :

- ✓ Longueur d'immersion : 15cm.
- ✓ Vitesse d'immersion et de retrait : 5mm/s.
- ✓ Durée d'immersion : 5s.
- ✓ Nombre de cycles : 6.

Après chaque cycle, on enlève notre substrat et on le met sur une plaque chauffante à une température de 200°C pendant 10 min afin d'effectuer le séchage. Donc on obtient une couche de CZTS qui a une couleur noir figure III.5 (prise par appareil photo).

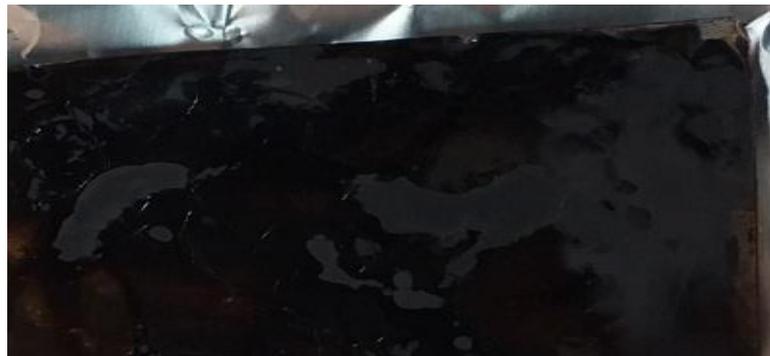


Figure.III.5 : Dépôt de la couche de C (Z, T) S.

III.3.Méthodes de caractérisation :

III.3.1. Diffraction à rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X (θ , 2θ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

Afin d'étudier les propriétés structurales des couches minces élaborées dans ce présent travail, nous avons utilisé un diffractomètre de rayons x de type Shimadzu-6000 avec une source de radiation de $\text{CuK}\alpha$ ayant une longueur d'onde de ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Principe de fonctionnement

Le principe simplifié est le suivant : un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ incident est diffracté par l'échantillon sous l'angle θ (figure III.6). Lorsque les rayons X arrivent sur un échantillon, ils sont diffusés par tous les atomes de l'échantillon. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si l'échantillon est cristallisé. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du composé en présence. Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que tous les atomes du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Donc la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est égale à un nombre entier. Cette condition est exprimée par la loi de Bragg (III.1) [2].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{(III.9)}$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X. n : ordre de la diffraction. d : distance entre deux plans réticulaires. θ : angle d'incidence des rayons X.

La loi de Bragg montre comment à partir de la mesure des angles de diffraction, on peut calculer les distances inter-réticulaires caractéristiques du cristal étudié.

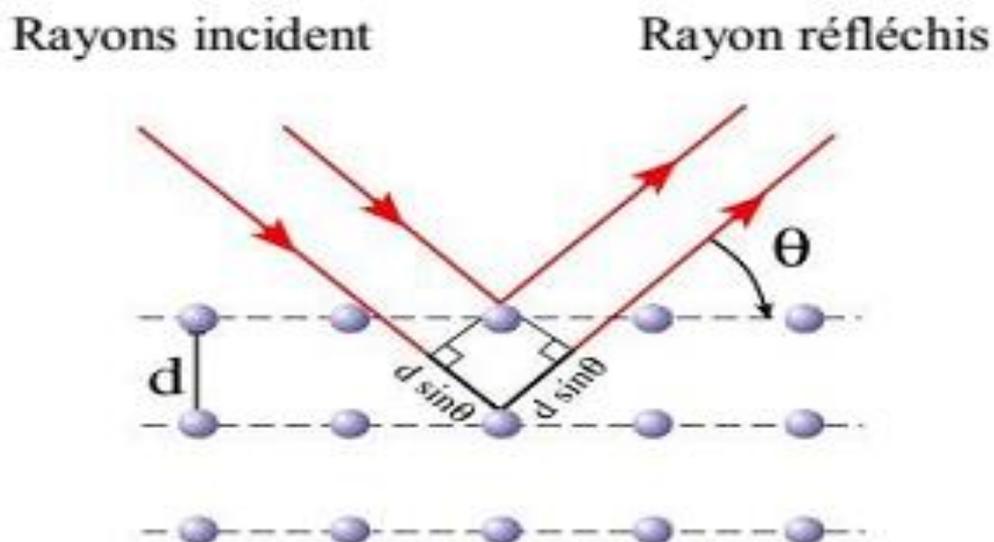


Figure. III.6 : Principe de la diffraction des rayons

III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthode permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Le microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons monocinétique de quelques keV avec le matériau à analyser. Le faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque l'éjection d'électrons secondaires (Leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé), D'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons lumineux et de photons X.

Dans le cadre de ce projet, le microscope électronique à balayage de marque JEOL (JSM-6610LA) au sein de laboratoire de Microscopie électronique et Sciences des Matériaux(LMESM) de l'université U.S.T.O.MB a été utilisé pour analyser nos échantillons.

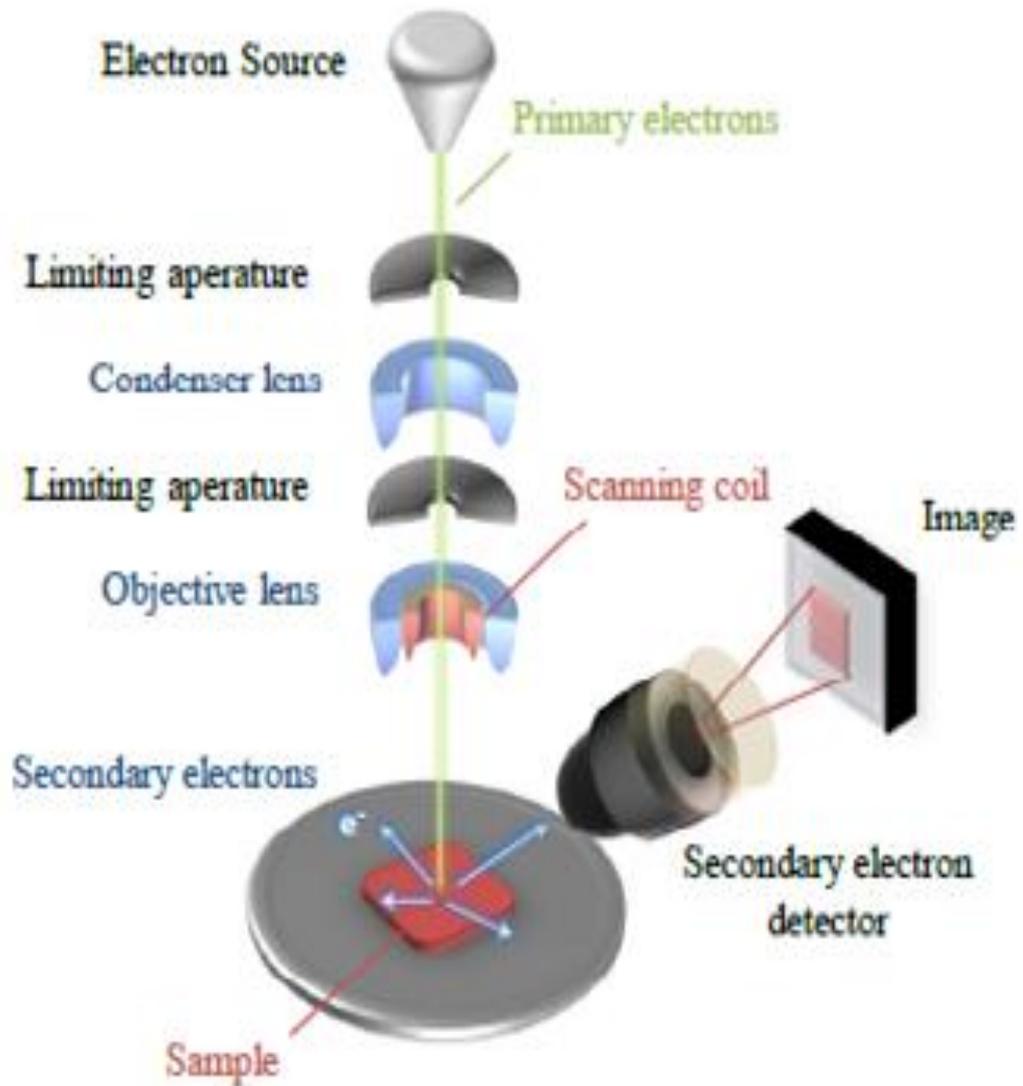


Figure III.7 : Schéma de principe du MEB [3].



Figure III.8: Appareil MEB JEOL (JSM-6610LA) LMESM, USTO-MB.

III.3.3. Spectrophotométrie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type (UV-3101 PC-SHIMADZU), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-3000nm) avec une résolution de 5nm. En exploitant ces courbes de $T=f(\lambda)$, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap), l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [4,5].

Dans notre travail les propriétés optiques ont été examinées en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS Avantes spectromètre (AvaSpec 2048).

III.3.4. Spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS)

La spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS) également connue sous le nom de spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA) est la technique d'analyse de surface la plus largement utilisée car elle peut être appliquée à une large gamme de matériaux et fournit des informations précieuses sur l'état quantitatif et chimique de la surface du matériau étudié. La profondeur moyenne d'analyse pour une mesure XPS est d'environ 5 nm. Les instruments PHI XPS offrent la possibilité d'obtenir des spectres avec une résolution spatiale latérale aussi petite que 7,5 μm [6]. Les informations de distribution spatiale peuvent être obtenues en balayant le faisceau de rayons X micro focalisé sur la surface de l'échantillon. Les informations de distribution de profondeur peuvent être obtenues en combinant les mesures XPS avec le fraisage ionique (pulvérisation) pour caractériser les structures en couches minces. Les informations fournies par XPS sur les couches de surface ou les structures en couches minces sont importantes pour de nombreuses applications industrielles et de recherche où la composition de surface ou de couches minces joue un rôle essentiel dans les performances, notamment: les nanomatériaux, le photovoltaïque, la catalyse, la corrosion, l'adhérence, les dispositifs et emballages électroniques, les supports magnétiques, technologie d'affichage, traitements de surface et revêtements en couches minces utilisés pour de nombreuses applications.

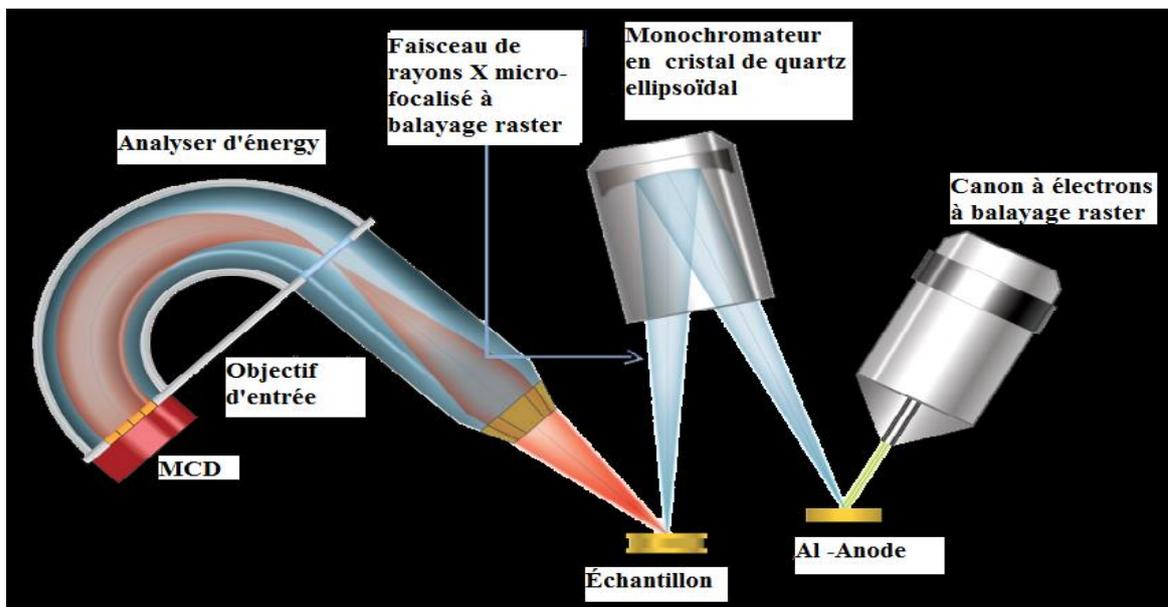


Figure.III.9 : Schéma de principe de fonctionnement de l'XPS[7].

Références

- [1] K. Ito, Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin -Film Solar Cells, Shinshu University, Nagano, Japan, 2015.
- [2] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, Solar Energy Materials and Solar Cells, 59, 299-307 (1999).
- [3] M. HanifYaacob, Investigation of Metal Oxide Nanostructured Thin Films Based Optical
- [4] Hydrogen Sensors, PhD thesis, RMIT University, (2012).
- [5] http://fr.wikipedia.org/wiki/Ablation_laser.
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet> \o "Ultraviolet".
- [7] <https://www.phy.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>

CHAPITRE IV
Modélisation et simulation des cellules par
SCAPS-1D

IV.1 Introduction

Récemment, et à cause des processus très complexes qui sont impliqués dans les cellules solaires, les scientifiques ont pensés au logiciel pour prédire certains facteurs afin de s'assurer que le meilleur des résultats peut être obtenu pour leur production. Plusieurs types de logiciels sont disponibles, basés sur la simulation numérique, et ils sont donc des éléments essentiels de la conception de couches minces de cellules solaires. Le simulateur de capacité de cellule solaire (SCAPS) est utilisé pour la simulation de cellules solaires. L'objectif de SCAPS est de montrer comment les propriétés des matériaux (la bande interdite, l'affinité, le dopage, les mobilités, les distributions aux interfaces, etc.) et la conception de l'appareil / ensemble de structure contrôlent le physique de l'appareil et ainsi contrôler également les réponses de l'appareil à la lumière, la tension impressionné et la température. SCAPS permet aux utilisateurs d'apprendre le «pourquoi» de la réponse de l'appareil à une situation donnée (c'est-à-dire polarisation lumineuse, polarisation de tension et température) par l'exploration et la comparaison des diagrammes de bandes, des composants actuels, des recombinaisons, de la génération et des tracés de champ électrique disponibles auprès d'AMPS (Analyse des Structures Microélectroniques et Photoniques) en fonction de l'intensité lumineuse, de la tension, et la température.

IV.2 Présentation du logiciel de simulation Scaps-1D

SCAPS est un logiciel de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électronique et informatique (ELIS) de l'Université de Gent, Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué à son développement : Marc Burgelman , Koen Decock , Johan Verschraegen , Alex Niemegeers , Stefaan Degraeve [1– 6] . Le logiciel est disponible gratuitement pour la communauté des recherches photovoltaïques (établissements et Instituts de recherche) .Il fonctionne sur PC sous Windows 95,98, NT, 2000,XP,Vista , Windows 7 , et occupe environ 50 Mo d'espace disque .

SCAPS est développé à l'origine pour des structures des cellules de CuInSe_2 et de CdTe . Cependant, Plusieurs version ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour des cellules solaires cristallines (Si et GaAs) et des cellules amorphes (a-Si et de Si micro-morphe).

Un aperçu de ses caractéristiques principales est donné ci-dessous :

- Jusqu'à 7 couches semi-conductrices.

- Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec variations graduées (en dépendance de la composition et de la profondeur de la cellule) : Par exemple , χ , ϵ , N_C , N_V , V_{thn} , V_{thp} , μ_n , μ_p , N_A , N_D , tous les pièges (défauts) N_t .
- Mécanismes de recombinaison : bande à bande (direct), la SRH et Auger.
- les niveaux de défauts : en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.
- Les niveaux des défauts, type de charge : pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent(défini par l'utilisateur).
- Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.
- Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connu par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).
- Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.
- Contacts : Travail de sortie du métal ou régime de bande plate ; Propriété optique (Réflexion ou transmission) du filtre.
- Tunneling, inter-bandes (dans la bande de conduction ou dans la bande de valence), tunneling à/ou à partir des états de l'interface.
- Génération : à partir d'un calcul interne ou bien d'un fichier $g(x)$ fourni par l'utilisateur.
- Illumination: du côté p ou n.
- points pour les calculs de travail : la tension, la fréquence, la température.
- le logiciel calcule les bandes d'énergie, les concentrations et les courants à un point de fonctionnement donné les caractéristiques (JV), les caractéristiques du courant alternatif(C et G en fonction de V et / ou f), la réponse spectrale (également avec polarisation de la lumière ou la tension).
- calculs de lots possible ; présentation des résultats et les paramètres en fonction.
- chargement et la sauvegarde de tous les paramètres ; démarrage de SCAPS dans une configuration personnalisée, un langage de script compris une fonction utilisateur libre.
- interface utilisateur très intuitive.
- un centre de langage de script à exécuter SCAPS d'un « fichier de script toutes les variables internes peuvent être consultés et tracée par le script.
- un établissement ajustement de courbe intégré.

- un panneau pour l'interprétation des mesures d'admission.

IV.3 Notions de base :

SCAPS est un programme conçu pour fonctionner sous le système Windows, développé par Lab Windows/CVI de la national Instruments. SCAPS s'ouvre avec l'icone 'Action Panel'. La fenêtrer qui s'ouvre est présentée dans la figure IV.1

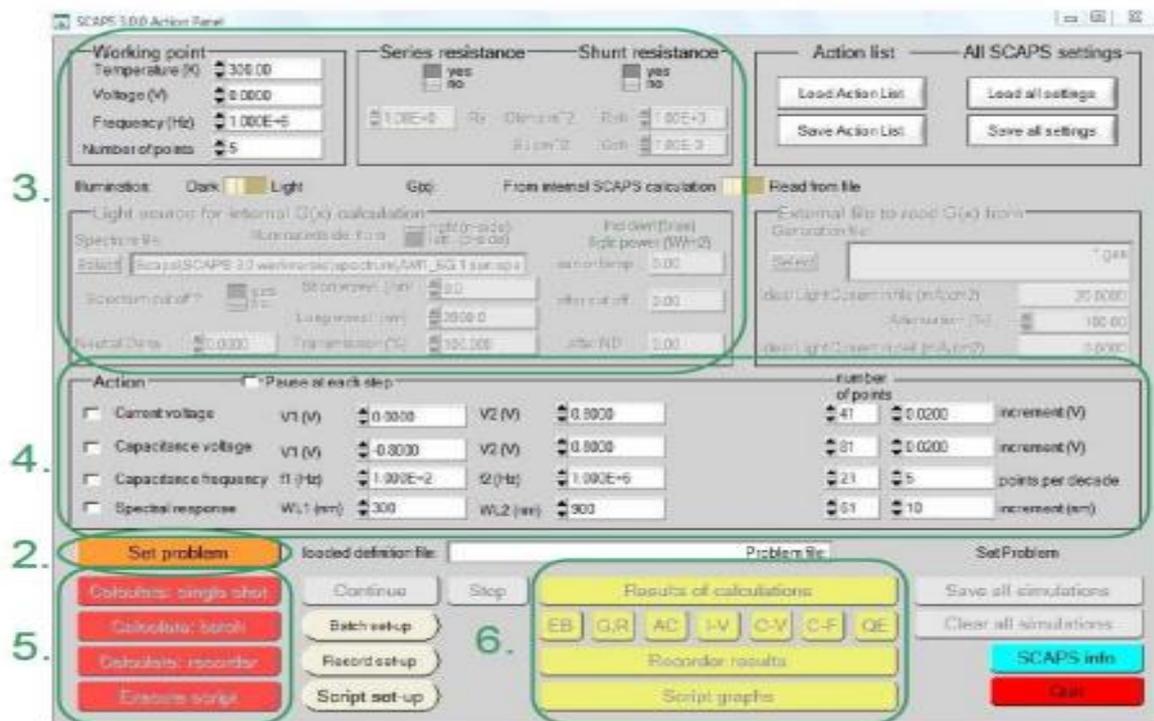


Figure IV.1. Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

- La signification des blocs numérotés de 1 à 6 est expliquée dans le texte. Il ya des panneaux dédiés pour les actions de base :

1. Lancer SCAPS.

2. Définir le problème, ainsi que la géométrie, les matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire étudiée.

3. Indiquer les circonstances dans lesquelles la simulation est effectuée (spécifier le point de fonctionnement).
4. Indiquer la mesure (la caractéristique) à simuler.
5. Commencer le(s) calcul(s).
6. Afficher les courbes de simulation (voir la section 6).

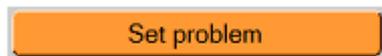
- Ces étapes sont plus détaillées dans ce qui suit

IV.3.1 Lancer SCAPS :



On clique sur l'icône ci-dessus sur le bureau, ou bien double-clique sur le fichier SCAPS3200.EXE dans le gestionnaire de fichiers (ou dans n'importe quelle autre version de SCAPS). SCAPS s'ouvre avec le panneau d'action.

IV.3.2 Définir le problème :



On clique sur le bouton SET PROBLEM dans le panneau d'action, et on choisit LOAD dans le coin droit en bas du panneau qui s'ouvre par la suite. On sélectionne et on ouvre (par exemple NUMOS CIGS Baseline.def. Ceci est un fichier exemple d'une cellule solaire à base de CIGS. Par la suite, il est possible de modifier toutes les propriétés de la cellule en cliquant sur 'SETPROBLEM' dans le panneau d'action.

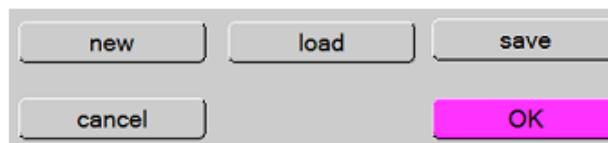


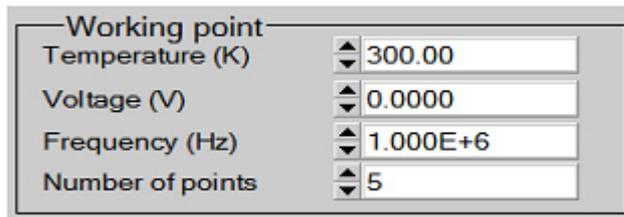
Figure IV.2 : Définir le problème.

IV.3.3 Définir le point de fonctionnement :

Le point de fonctionnement spécifie les paramètres qui ne sont pas variables dans les mesures de la simulation, et qui sont relatifs à l'opération de mesure. Ceci implique :

* **La température T** : Importante pour toutes les mesures. Note : dans SCAPS : $N_c(T)$, $N_v(T)$, les vitesses thermiques, le voltage thermique kT et tous leurs dérivés sont les seuls variables

qui on tune dépendance thermique explicite ; on doit saisir manuellement, pour chaque valeur T, les paramètres du matériau correspondant.



Working point	
Temperature (K)	300.00
Voltage (V)	0.0000
Frequency (Hz)	1.000E+6
Number of points	5

Figure IV.3: Le point de fonctionnement.

* **Le voltage V** : il ne concerne pas les simulations I-V et C-V. C'est le voltage de la polarisation DC dans une simulation C-f et $QE(\lambda)$. SCAPS commence toujours à 0 V, et s'exécute au voltage du point de fonctionnement par un nombre d'étapes qu'on doit aussi spécifier.

* **La fréquence f** : elle ne concerne pas les simulations I-V, $QE(\lambda)$ et C-f. C'est la fréquence dans laquelle la caractéristique C-V est simulée.

* **L'illumination** : elle est utilisée dans toutes les mesures. Pour $QE(\lambda)$, elle détermine les conditions de polarisation de la lumière. Les paramètres de base sont : l'obscurité ou la lumière, le choix du côté illuminé, le choix du spectre. Le spectre d'illumination on Sun (= 1000 W/m²) avec la masse d'air 1.5 global est le spectre par défaut, mais il existe aussi une large gamme de lumières monochromatiques et de spectres pour plus de simulations personnalisées. S'il y a un simulateur optique, on peut immédiatement charger un profil de génération au lieu d'utiliser un spectre.

IV.3.4 Sélection des caractéristiques à simuler :

Dans la partie Action du panneau action, on peut choisir un ou plusieurs mesures à simuler: IV, C-V, C-f et $QE(\lambda)$. On peut ajuster également, les valeurs initiales et finales de l'argument, ainsi que le nombre des étapes.

IV.3.5 Lancer le calcul :



IV.3.6 Afficher les courbes simulées :

Après les calculs, SCAPS passe au panneau de bande d'énergie, présenté dans la figure IV.4. Dans ce panneau, on peut voir les diagrammes de bandes, les densités des porteurs libres, la densité du courant ; au dernier point de polarisation. Si on veut afficher les résultats pour des tensions intermédiaires, on utilise le bouton pause dans le panneau d'action. On peut faire apparaître les résultats par les commandes PRINT, SAVE GRAPHS, SHOW, et les valeurs s'affichent par la suite à l'écran. Il est possible de faire du Couper & Coller vers, par ex., Excel, ou sauvegarder les valeurs dans un fichier de données. Vous pouvez basculer vers un de vos panneaux personnalisés (si vous avez toutefois simulé au moins une seule opération de mesure).



Figure IV.4 : Panneau des bandes d'énergie

IV.3.7 Les courbes I-V :

La figure IV.5 montre le panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et sous éclairage. La couleur de la dernière courbe calculée est indiquée (lorsque le graphe est trop encombré, on clique CLEAR ALL GRAPHS dans le panneau d'action). Les courbes des taux de recombinaison sont affichées seulement pour la dernière simulation. La couleur de la légende correspond à la couleur de la courbe.

Si CURVE INFO est sur ON et si on clique sur une courbe du graphe, un panneau pop-up apparaîtra, avec des informations concernant le graphe, la courbe ainsi que le point cliqué.

Le bouton SCALE aide à changer la gamme et l'échelle des axes. Si on appuie sur le bouton CTRL et on sélectionne une aire rectangulaire dans un graphe, celui-ci fera un zoom intérieur (agrandissant) dans la zone sélectionnée. L'appui sur le bouton CTRL accompagné d'un clic droit donnera un zoom extérieur (Zoom out).

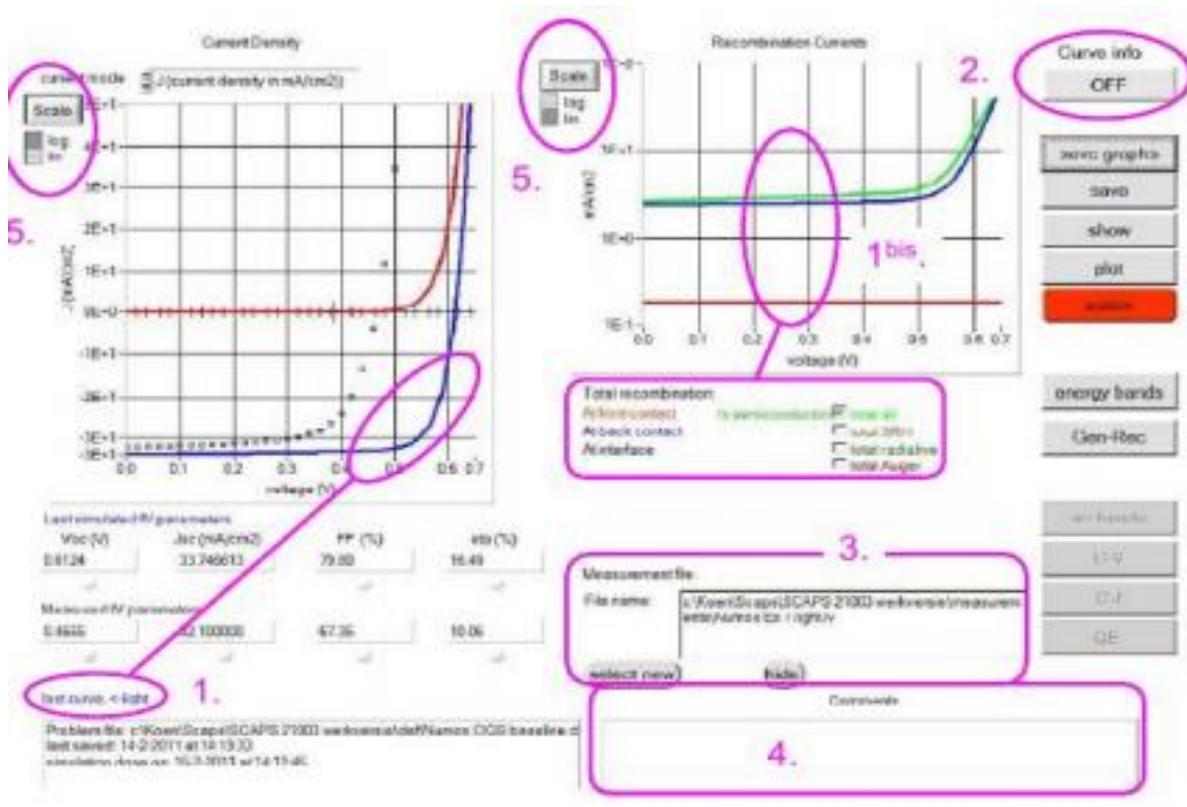


Figure IV.5 : Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et en éclaircissement.

IV.4 Définition d'une cellule solaire :

La méthode recommandée pour introduire une cellule solaire est d'utiliser l'interface graphique du programme. De cette façon on peut introduire interactivement tous les paramètres qui seront contrôlés par SCAPS de manière à ne pas obtenir des valeurs impossibles ou incohérentes.

IV.4.1 Edition de la structure d'une cellule solaire:

Quand on clique sur le bouton 'SET PROBLEM' sur le panneau d'action, le panneau 'SOLARCELL DEFINITION' s'affichera. Ce dernier permettra de créer ou de modifier les structures des cellules solaires et de les enregistrer, ou bien de les charger à partir d'autres fichiers. Ces fichiers de définition sont des fichiers standards ASCII (American Standard Code for Information Inter change) d'extension .def qui peuvent s'ouvrir avec Notepad.exe ou Wordbad.exe. Il est déconseillé de les modifier au risque dès les rendre inutilisables par la suite. Les propriétés des couches, des contacts et d'interfaces peuvent être modifiées en cliquant sur le bouton approprié comme le montre la figure III 6. De la même manière, des couches peuvent être rajoutées en cliquant 'ADD LAYER'.

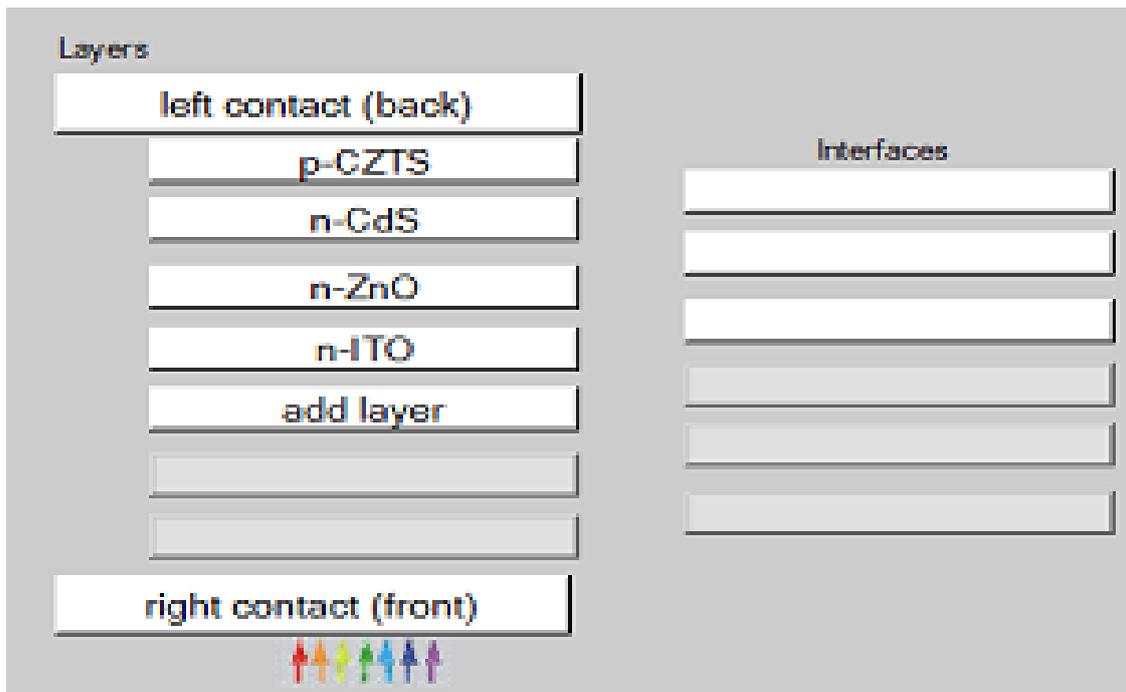


Figure IV.6. Définition de la structure d'une cellule solaire.

IV.4.2. Contacts :

Les propriétés des contacts peuvent être introduits soit en cliquant sur le bouton du contact avant ou celui du contact arrière sur le panneau de définition de la cellule. Un panneau des propriétés de contact ‘CONTACT PROPERTIES PANEL’ s’ouvre, comme le montre la figure IV.7.

The screenshot shows the 'CONTACT PROPERTIES PANEL' divided into two sections: 'Electrical properties' and 'Optical properties'.

Electrical properties:

- Thermionic emission / surface recombination velocity (cm/s):
 - electrons: 1.00E+5
 - holes: 1.00E+7
- Metal work function (eV): 5.0000 or flat bands
- Majority carrier barrier height (eV):
 - relative to EF: 0.2000
 - relative to EV or EC: 0.0000
- Allow tunneling
- Effective mass of electrons: 1.00E+0
- Effective mass of holes: 1.00E+0

Optical properties:

- optical filter:
- Filter Mode: transmission, reflection
- Filter Value: 0.700000
- Complement of Filter: 3.0000E-1
- From Value: (light grey)
- From File: (dark grey)
- Select Filter File: [text input field]

Figure IV.7 Panneau des propriétés des contacts.

Les propriétés des contacts, se divisent en propriétés électriques et optiques. Dans les propriétés électriques, on définit :

- Les vitesses de recombinaison surfaciques des électrons et des trous libres.
- Si le contact a un travail de sortie, ou il est idéal (régime de bande plates).

- La barrière des porteurs majoritaires.
- L'effet tunnel (si on veut en tenir compte).

Pour les propriétés optiques, on peut définir la transmission ou la réflexion, par une valeur ou un fichier de données.

IV.4.3 Définition des couches :

En cliquant sur le bouton « add layer », une fenêtre (Figure IV.8) s'ouvre qui contient les différents paramètres du matériau à introduire. Ces paramètres peuvent avoir des distributions uniformes ou non uniformes, selon la physique du matériau.

Dans la première case, on introduit le nom de la couche (qui correspond au type du dopage). Dans la deuxième case, l'épaisseur de la couche est introduite.

Le troisième block, concerne la pureté du matériau et son profile.

Dans le quatrième block, on introduit : le gap d'énergie, l'affinité électronique, la permittivité diélectrique, les densités effectives des bandes de conduction et de valence, vitesse thermiques des électrons et des trous libres, les mobilités des électrons et des trous. Finalement, une case, qui permet d'ajouter les masses effectives des électrons et des trous si on tient compte du transport des porteurs par effet tunnel.

Si le matériau est un composé d'éléments avec des concentrations non uniforme, on peut introduire des variations graduelles des précédents paramètres.

Dans le cinquième block, figure IV.9, on introduit le dopage, type et densité. Le dopage aussi peut être introduit comme étant uniforme, comme il peut avoir des variations graduelles (linéaire, paraboliques,...).

Dans le sixième block, on définit l'absorption de la couche, comme le montre la figure IV.10. L'absorption peut être définie par le modèle analytique fourni par SCAPS, comme elle peut être introduite sous forme de données. SCAPS fournit un nombre de données de l'absorption pour plusieurs types de semi-conducteurs. On peut également utiliser d'autres données de l'absorption pour des semi-conducteurs non disponibles dans SCAPS, à condition que le fichier ait la même extension des fichiers de l'absorption fournis par SCAPS.

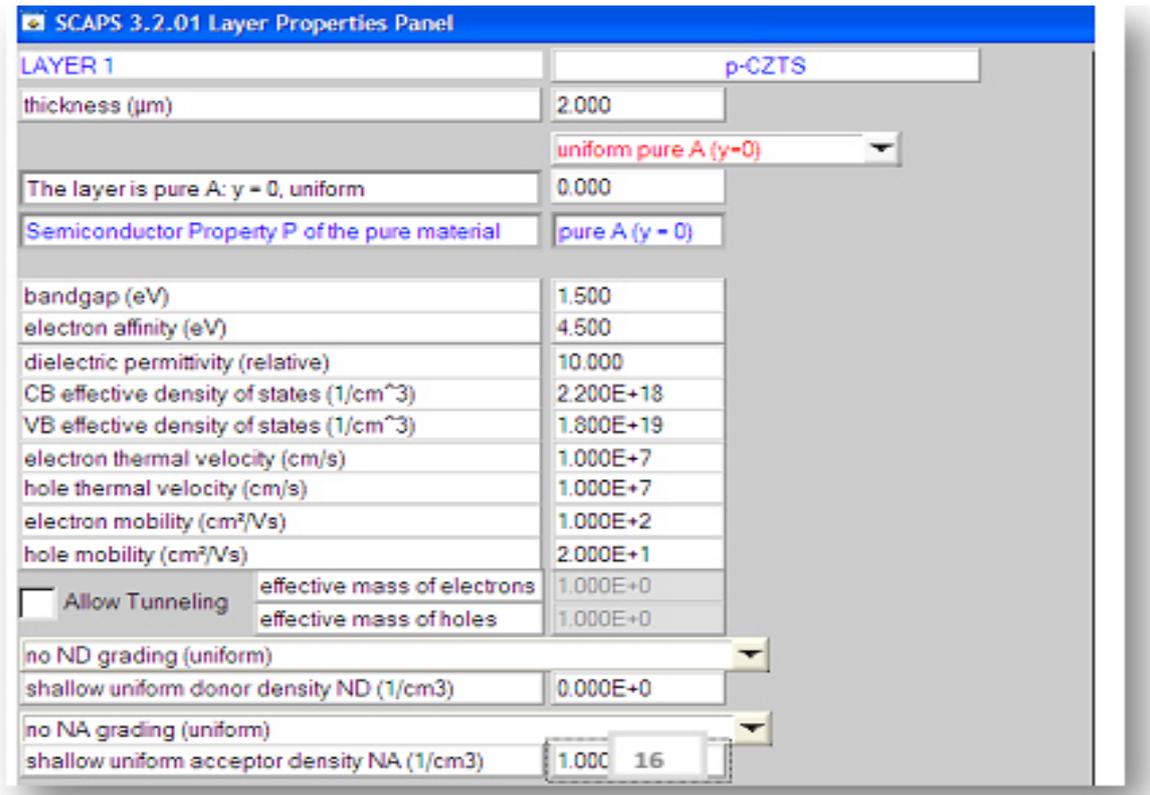


Figure IV.8 : Propriétés de la couche ajoutée.

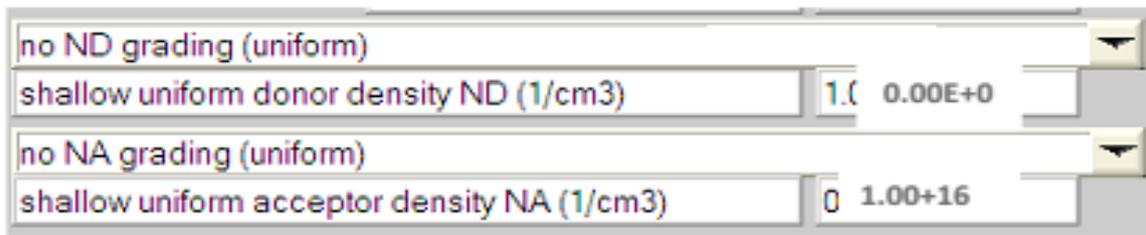


Figure IV.9 : Propriétés des dopages définis.

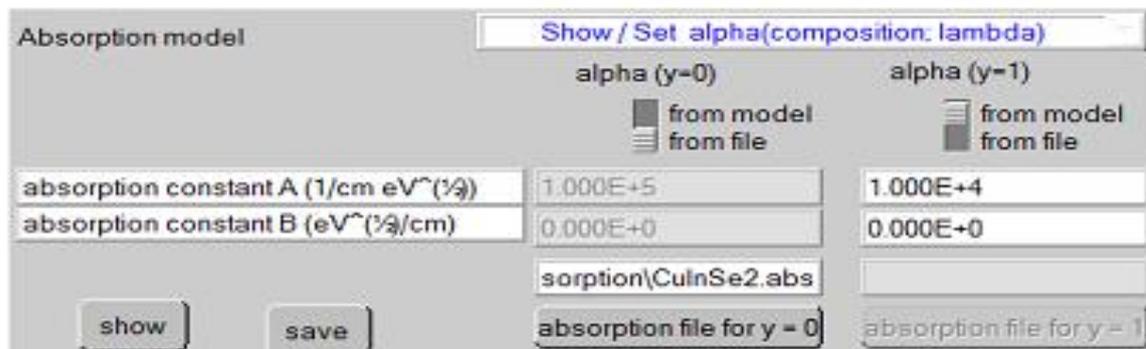


Figure IV.10 : Modèle de l'absorption.

Le type des recombinaisons en volume présent est indiqué dans le côté droite du panneau des propriétés de la couche (Figure IV.11). Tous les types des recombinaisons sont présents directs ou à travers les pièges.

Band to band recombination			
Radiative recombination coefficient (cm ² /s)	1.000E-5	1.000E-5	uniform
Auger electron capture coefficient (cm ⁶ /s)	1.000E-25	1.000E-25	uniform
Auger hole capture coefficient (cm ⁶ /s)	1.000E-25	1.000E-25	uniform

Defect 4 of layer 1	
defect type	Single Donor (0/+)
capture cross section electrons (cm ²)	1.000E-15
capture cross section holes (cm ²)	1.000E-15
energetic distribution	Gauß
reference for defect energy level Et	Above EV (SCAPS < 2.7)
energy level with respect to Reference (eV)	0.600
characteristic energy (eV)	0.200
Nt grading dependent on position x: Nt (x) exponential	
Nt total (1/cm ³)	Left (x=0) 1.000E+15 Right (x=1) 1.000E+14
Nt peak (1/eV/cm ³)	Left (x=0) 2.821E+15 Right (x=1) 2.821E+14

Figure IV.11 : Définition des types de recombinaison présents.

Si on introduit les défauts (pièges) ; ils peuvent être uniformes ou non uniformes, discrets, avec des distributions gaussiennes, donneurs, accepteurs, neutres, monovalents ou divalents. On peut même définir des transitions de porteurs entre les différents niveaux d'énergie des pièges.

Références:

- [1] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, Thin Solid," Films, vol. 361, pp. 527–532, 2000.
- [2] K. Decoet, S. Khelifi, and M. Burgelman, "Modelling multivalent defects in thin film solar cells," Thin Solid Films, vol. 519, pp. 7481–7484, 2011.
- [3] M. Burgelman and J. Marlein, "Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS." pp. 2151–2155, 2008.
- [4] J. Verschraegen and M. Burgelman, "Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps," Thin Solid Films, vol. 515, no. 15, pp. 6276–6279, 2007.
- [5] S. Degrave, M. Burgelman, and P. Nollet, "Modelling of polycrystalline thin film solar cells : new features in SCAPS version 2." pp. 487–490, 2003.
- [6] A. Niemegeers and M. Burgelman, "Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solarcells," pp. 901–904, 1996.

CHAPITRE V
Résultats et discussion

Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats et les discussions de notre étude expérimentale ainsi que de notre étude numérique. Concernant l'étude expérimentale, nous allons détailler les résultats obtenus par les techniques de caractérisation des couches élaborées, ensuite nous passerons à l'interprétation et la discussion des résultats. Par la suite, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude numérique des cellules à base de CTS et CZTS étudiées par simulation à l'aide du logiciel Scaps-1D. Une conclusion générale du travail réalisé et les perspectives y seront présentées aussi.

V.1 Résultats et discussions de la partie expérimentales :

V.1.1. Caractérisation MEB :

a. La couche CTS

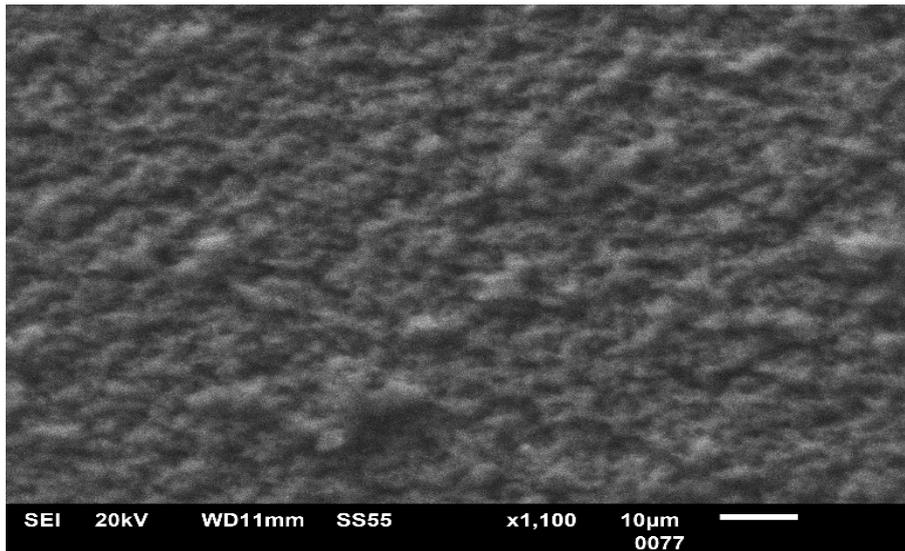


Figure V.1. Caractérisation de la couche de CTS(LMESM).

La figure (V.1) représente la caractérisation de la couche de CTS au MEB. La morphologie de la surface du dépôt est homogène, elle révèle la croissance cristalline semi-complète sur toute la surface du substrat et on trouve moins de ports.

b. La couche de CZTS

La figure V.2, montre l'image MEB de couche mince CZTS préparée avec Sol-gel dip-coating. On peut voir des grains uniformément répartis et couvrant la surface du substrat.

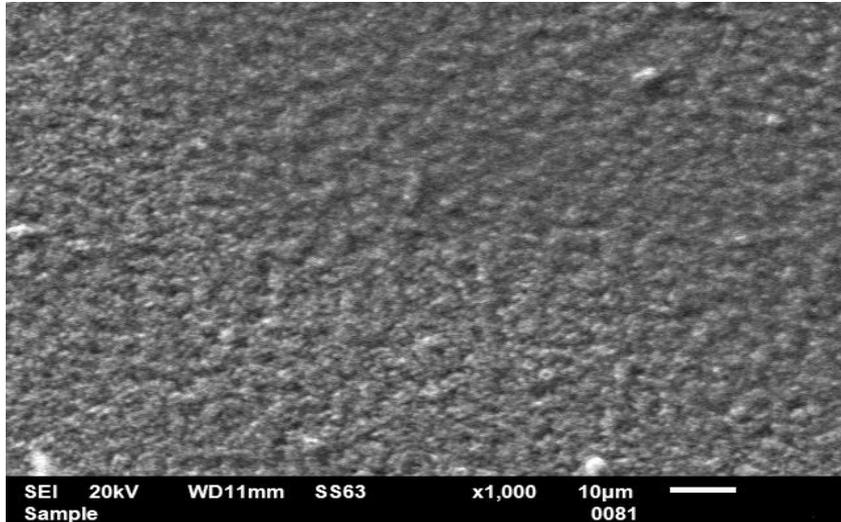


Figure V.2 : Caractérisation MEB de l'échantillon CZTS(LMESM).

V.1.2. L'analyse EDS :

a. la couche de CTS

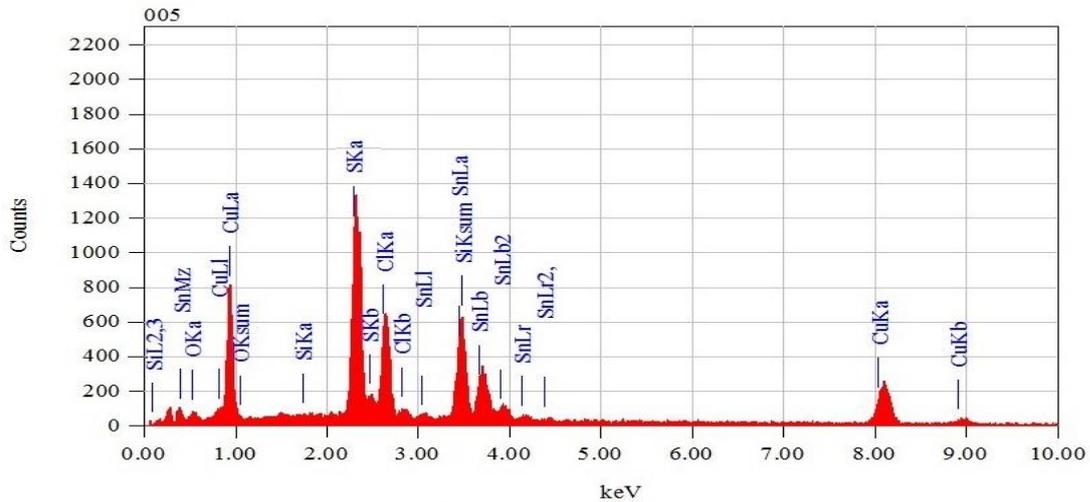


Figure V.3. Analyse EDS de CTS.

Les mesures élémentaires des échantillons sont réalisées par l'analyse dispersive en énergie (EDS) couplé à un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 2300.

L'analyseur est calibré à l'aide des standards pour donner un statut chimique quantitatif, en utilisant la raie K (Pour : Cu et S) et la raie L (pour : Sn). Les mesures sont faites sur la surface de l'échantillon de CTS.

L'analyse EDS permet, dans un premier temps, de suivre l'avancement de la réaction de synthèse à partir des précurseurs ce qui permet de décider s'il faut refaire la synthèse ou réaliser d'autres recuits. Elle permet aussi une évaluation quantitative et qualitative des éléments chimiques contenus dans l'échantillon. Ce sont généralement les éléments de base Cu, Sn, S qui sont détectés et quantifiés. Rappelons ici que les résultats EDS ne permettent pas de déterminer de façon précise la stœchiométrie d'un composé mais plutôt d'avoir une estimation des concentrations des éléments constituant ce composé. Les compositions finales sont présentées dans le tableau (V.1).

Tableau V.1.L'analyse EDS des CTS.

élément	Cu	Sn	S
Composition atomique (%)	27.02	41.41	27.02

Tableau V.2. Les rapports stœchiométriques entre anion et cations.

rapports stœchiométriques	$\frac{[Cu]}{[Sn]}$	$\frac{[S]}{[Cu]}$	$\frac{[S]}{[Sn]}$	$\frac{[S]}{[Cu] + [Sn]}$
CTS	0.65	1	0.65	0.39

Les rapports stœchiométriques présentés dans le tableau (V.2) montrent que notre échantillon de CTS s'approche de la stichométrie idéale du CTS, on remarque aussi qu'elle s'approche de la phase Cu_2SnS_3 . L'absence de la sulfuration des couches minces élaborées sous atmosphère contrôlée laisse croire que la croissance et la stœchiométrie des couches minces n'ont pas atteint leurs optimums pour obtenir des meilleures couches minces de CTS.

b.la couche de CZTS

Les mesures élémentaires des échantillons sont réalisées par l'analyse dispersive en énergie (EDS) couplé à un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 2300. L'analyseur est calibré à l'aide des standards pour donner un statut chimique quantitatif, en utilisant la raie K(Pour : Cu, Zn et S) et la raie L (pour : Sn).. Le pourcentage atomique des échantillons est présenté dans le tableau V.3. Théoriquement, la composition

stœchiométrique attendue du CZTS (en termes de% at.) est Cu: Zn: Sn: S égale à 25,00: 12,50: 12,50: 50,00 [1].

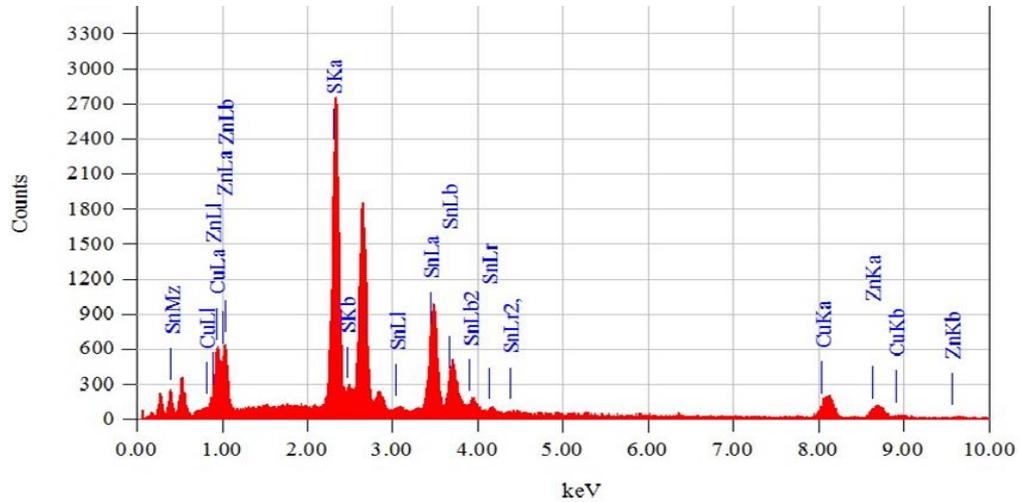


Figure. V.4 : Analyse EDS de la couche mince CZTS.

Tableau V.3: Compositions chimiques de la couche mince CZTS.

Element	Cu	Zn	Sn	S
Composition atomique (%)	21.56	13.59	10.68	49.47

V.1.3.L'analyse Optique:

a. La couche de CTS

Le principe du processus d'absorption optique dépend de l'énergie des photons incidents et de bande d'énergie (structure de bande) du matériau. Pour un semi-conducteur pur, l'excitation d'un électron de la bande de valence (E_v) vers la bande conduction (E_c) et l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ ne se font que si le photon a une énergie plus grande que la largeur de la bande interdite soit $h\nu > E_c - E_v = E_g$.

Nous avons représenté sur la figure V.5, le spectre de transmittance optique de la couche de CTS préparé avec des longueurs d'onde de 300 à 1000 nm.

a) Coefficient d'absorption :

A partir des spectres de transmission et de réflexion, on peut calculer le coefficient d'absorption α qui est lié à l'énergie photonique incidente ($h\nu$) par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (V.1)$$

Avec ;

α : coefficient d'absorption.

d : l'épaisseur de la couche estimée à $1\mu\text{m}$.

R : réflexion.

T : Transmission.

Ou par la formule de Beer Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (V.2)$$

Avec :

$T = \frac{I}{I_0}$: Transmission.

t : épaisseur de la couche.

Le calcul du coefficient d'absorption pour l'échantillon CTS par les deux équations a donné des valeurs de l'ordre de 10^5 cm^{-1} ce qui concorde avec la valeur rapportée par la littérature.

c) Le gap optique :

A partir des données précédentes, la courbe représentative de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ sont illustrées dans la figure V.5 pour l'échantillon CTS ce qui nous permet d'évaluer l'énergie du gap. Le Cu_2SnS_3 est reconnu pour être un semi-conducteur de gap direct, ce qui permet d'utiliser la relation donnant le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (V.3)$$

α : le coefficient d'absorption mesuré en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$).

A : une constante.

E_g : L'énergie du gap.

Par extrapolation de la partie linéaire de la courbe précédente avec l'axe des énergies, la valeur estimée du gap pour le Cu_2SnS_3 est :

$E_g = 1.7 \text{ eV}$ pour l'échantillon.

L'échantillon de CTS a un gap de 1.7 eV , ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

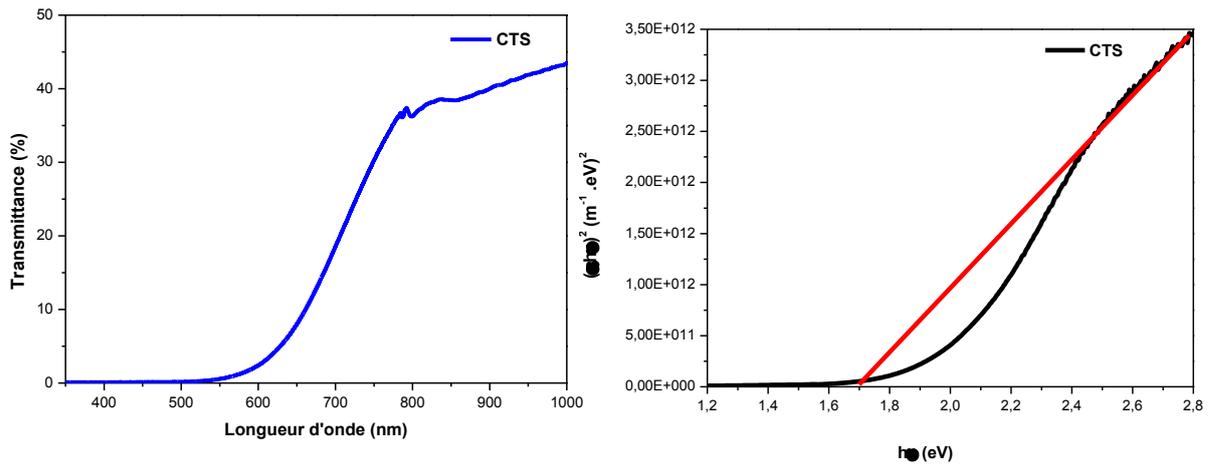


Figure V.5. La transmittance et la Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour CTS.

b. La couche de CZTS

Nous avons représenté sur la figure V.6, le spectre de transmittance optique du film préparé avec des longueurs d'onde de 300 à 1100 nm. Pour le spectre de transmittance, nous avons remarqué que le maximum de la transparence est d'environ 45%.

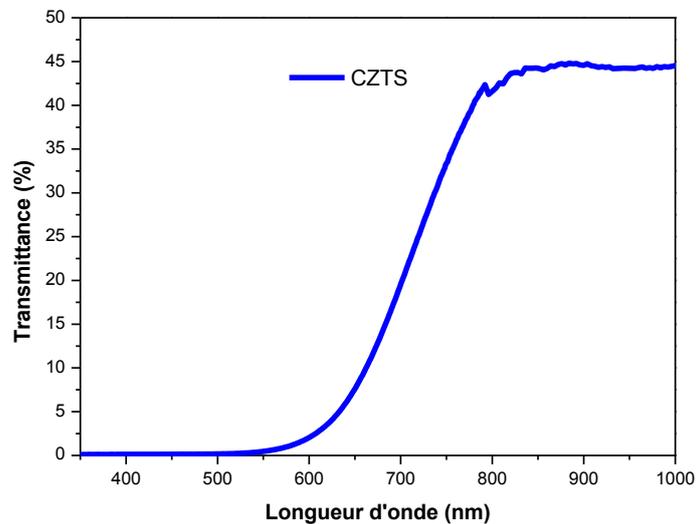


Figure V.6 : la transmittance optique de la couche CZTS.

a) Coefficient d'absorption :

Comme dans le cas du matériau CTS et à partir des équations précédents (V.1), (V.2), nous avons trouvé que le coefficient d'absorption de CZTS e l'ordre de 10^5 cm^{-1} ce qui concorde avec la valeur rapportée par la littérature.

b) Le gap optique :

A partir des données précédentes, les courbes représentatives de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ sont illustrées dans la figure V.7 pour notre couche de CZTS, ce qui nous permet d'évaluer l'énergie du gap. A partir de l'équation (V.3) et par extrapolation de la partie linéaire de la courbe précédente avec l'axe des énergies, la valeur estimée du gap pour notre échantillon CZTS : $E_g = 1.5 \text{ eV}$ donc la valeur trouvé est en bon accord avec les valeurs de l'énergie de gap de CZTS rapportée des films minces CZTS (1,45 à 1,6 eV) [2 ,3] .

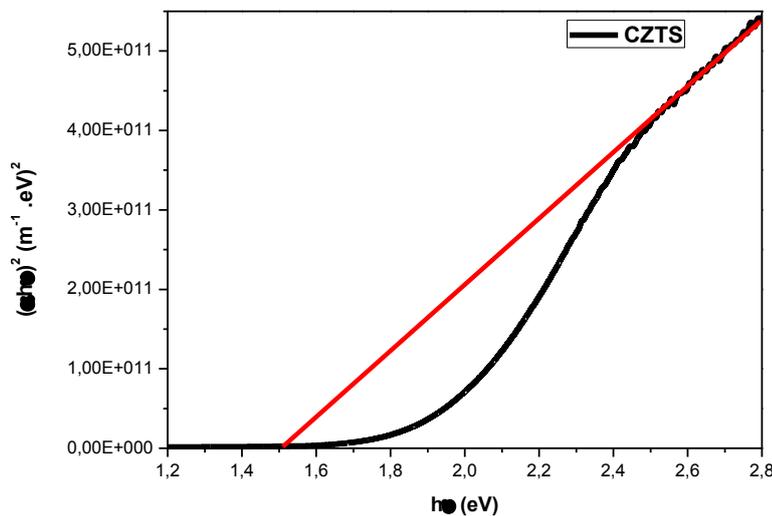


Figure V.7. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour CZTS.

Pour définir la nature et le type de notre échantillon de CZTS($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) et pour une bonne interprétation de notre échantillon, nous avons essayé de faire d'autres caractérisations (DRX, XPS) pour pouvoir comparer avec la kesterite CZTS.

V. 1. 4. La diffraction des rayons X (DRX)

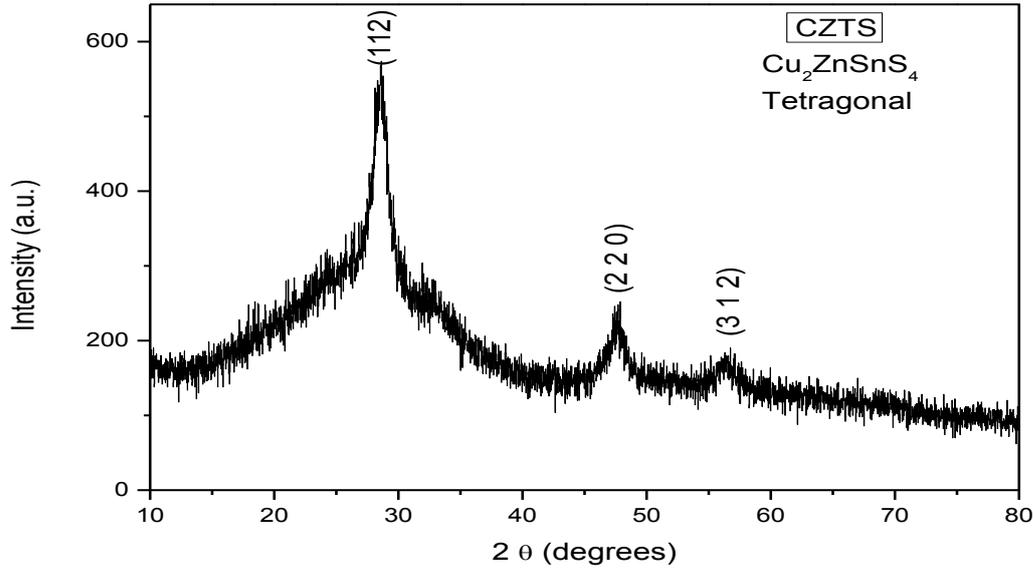


Figure V.8 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon C (Z, T) S déposé par Dip-coating.

Le spectre de rayons X de notre échantillon CZTS déposés par la méthode LBLSG (méthode Layer by Layer Sol-Gel), sont représentés sur la figure V.8. Les schémas DRX de l'échantillon montrent des pics larges situés à 2θ : 28,572 °, 47,660 ° et 56,322 ° correspondant respectivement aux plans (1 1 2), (2 2 0) et (3 1 2) de la structure tétragonale, ce qui indique que notre échantillon a la même structure cristalline que la kiesérite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (carte PDF 98-062-8893). Le motif DRX ne contient pas de pics correspondant à des phases secondaires ou des éléments constitutifs, ce qui confirme que la couche de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) préparé est homogène et monophasé. Le pic dominant observé à $2\theta = 28,572^\circ$ est dû à la réflexion d'un plan d'orientation privilégiée (112).

Les paramètres mesurés de DRX sont représentés dans le tableau.4.

Tableau .V.4: Résultats du DRX de la couche CZTS.

N°	Pos. [2θ (°)]	d [Å]	FWHM [2θ (°)]	h	k	l	Taille cristallite [nm]
1	28.572	3.1241	0.3149	1	1	2	27.2
2	47.660	1.9081	0.5510	2	2	0	16.5
3	56.322	1.6334	0.9446	3	1	2	10.0

Détermination des paramètres de maille :

Dans la structure tétragonale du film CZTS, les paramètres de maille ont été déterminés en utilisant l'équation. V.4 [4].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (V.4)$$

Où (a) et (c) sont les paramètres du réseau et (d) l'espacement du réseau. La granulométrie de la couche a été calculée par l'équation de Scherrer (équation V.5),

$$2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda. \quad (V.5)$$

Donc la relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [9] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (V.6)$$

a et c étant les paramètres de maille, d est la distance inter-réticulaire

De cette formule, nous pouvons calculer le paramètre a en prenant dans la mesure le plan (220), et le paramètre c en prenant dans la mesure le plan (112) comme suivant :

$$hkl= 220 \Rightarrow d_{220} = a/\sqrt{16} \text{ (en déduire a).}$$

$$hkl=112 \Rightarrow d_{112}=a/\sqrt{4 + 4(\frac{a^2}{c^2})} \text{ (en déduire c).}$$

Les valeurs de a et c obtenus sont représentés sur le tableau V.5, on remarque bien que notre résultat est en accord avec les valeurs théorique.

Tableau V.5 paramètres de mailles de CZTS

	a (Å)	c (Å)	c/a
CZTS	5.411	10.82	1.99
CZTS (théorique)	5.430	10.85	1.99

V. 1.5. Analyse XPS

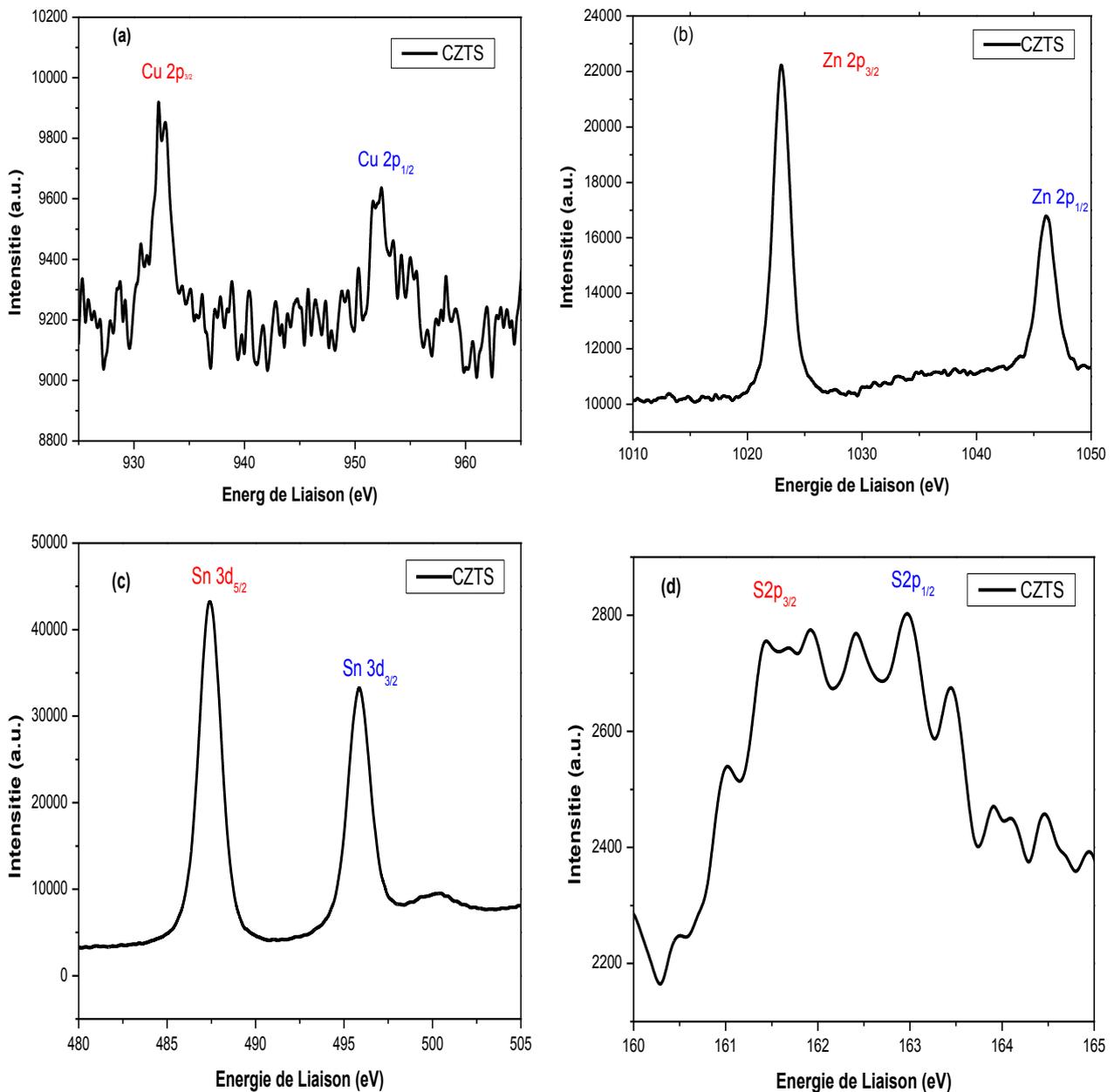


Figure. V.9 : Spectres XPS à haute résolution de Cu2p (a), Zn2p (b), Sn3d (c) et S2p (d) d'un film CZTS.

Des mesures XPS ont été effectuées pour analyser les états d'oxydation des éléments dans le film CZTS. La figure V.9, illustre les spectres de XPS à haute résolution de niveau du cuivre, du zinc, de l'étain et du soufre. Les spectres au niveau du spectre Cu 2p sont représentés sur la figure V.9-a. L'énergie de liaison à 931,37 eV et 950,96 eV concerne respectivement Cu 2p_{3/2} et Cu 2p_{1/2}. Il est clair qu'il existe un écart entre l'énergie de liaison

de $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$ d'environ 18,59eV. D'après la littérature, cet écart confirme que l'état d'oxydation du Cu dans nos couches minces CZTS correspond à Cu (I+). [5,6].

La figure V.9-b montre les spectres à haute résolution au cœur de Zn2p. L'énergie de liaison à 1022,87 eV et 1046,08 eV se réfère à $\text{Zn } 2p_{3/2}$ et $\text{Zn } 2p_{1/2}$. Ceci affirme que le zinc présent dans nos échantillons correspond plus à l'état d'oxydation du Zn (II+) qu'au zinc métallique. La figure V.9-c montre les spectres au niveau du cœur haute résolution de Sn3d. L'énergie de liaison à 487,32 eV et 495,87 eV correspond à $\text{Sn}3d_{5/2}$ et $\text{Sn}3d_{3/2}$, respectivement. Il y a une séparation entre les deux énergies d'environ 8,55 eV. Pour identifier les états d'oxydation de Sn dans notre échantillon, nous n'utiliserons que les pics de $\text{Sn}3d_{5/2}$. La position de $\text{Sn}3d_{3/2}$ peut être affectée par le pic d'auget Zn. En comparant avec la littérature, nous confirmons que Sn dans nos couches minces CZTS correspond à Sn (IV+). [5,6].

La figure V.9-d montre les spectres au niveau du cœur de S2p. Ce spectre est certainement à basse résolution. Le spectre est clairement à faible résolution qui peut être affecté par la charge ou la contamination par l'oxygène sur la surface pendant le processus de recuit après chaque immersion. Aussi, nous avons noté que les mesures XPS ont été effectuées après quelques mois de stockage des échantillons dans l'air sans aucun nettoyage à l'argon effectué avant la mesure. Basé sur les informations limitées des spectres au niveau du cœur. L'énergie de liaison à 161,41 eV et 162,97 eV correspond respectivement à $\text{S}2p_{3/2}$ et $\text{S}2p_{1/2}$. Cela confirme que S dans notre CZTS ce film correspond à S (II-). [5,6]. L'analyse XPS confirme que les états d'oxydation de nos échantillons correspondent aux états d'oxydation appropriés en CZTS.

V.2. Résultats et discussions de la partie de simulation numérique :

Dans cette partie, nous avons réalisé une simulation numérique de la cellule solaire à base de CTS et de CZTS à l'aide du logiciel SCAPS-1D version 3.3.07 pour étudier l'influence des différents paramètres tel que l'épaisseur des couches absorbante, la température de fonctionnement et la densité des porteurs des charge sur les performances des cellules photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc} , FF et η). Le but est de déterminer les paramètres les plus importants pour le bon fonctionnement des cellules solaires, de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres afin d'obtenir un rendement maximum.

La Figure V.10, montre la structure schématique de la structure traditionnelle (n-ZnO/n-CdS/p-CZTS /p-MoS₂) et (n-ZnO/n-CdS/p-CTS /p-MoS₂) qui a été adoptée dans cette étude, où le MoS₂ joue le rôle de contact arrière, le CZTS et le CTS la couche absorbante, le CdS la couche tampon et le ZnO la couche fenêtre.

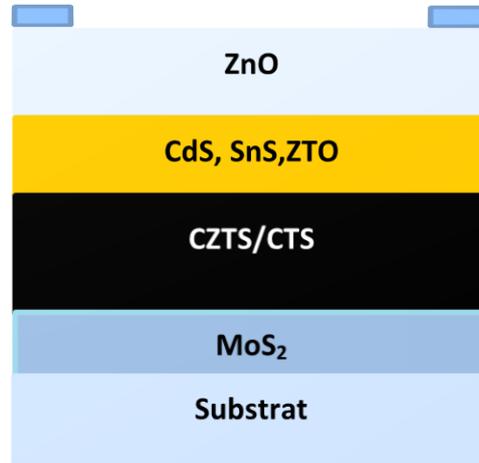


Figure V.10 : Structure des cellules solaires CZTS/CTS utilisées.

Les tableaux V.6 et V.7 [10,11 ,12], résument la liste des propriétés physiques et électriques des matériaux de toutes les couches, qui ont été adoptés et modélisés avec l'outil de simulation SCAPS-1D dans notre étude. Les paramètres utilisés dans nos simulations ont été sélectionnés sur la base de valeurs issues de la littérature, de la théorie et dans certains cas raisonnablement estimés. Ici, un éclairage de 1000 W / m², une température de 25 ° C et un spectre global de masse d'air de 1,5 G ont été pris en compte pour toutes les simulations.

Tableau V.6 : Paramètres physiques des différentes couches utilisées pour la simulation.

	n-ZnO	n-CdS	p-CTS	p-CZTS	MoS ₂
Épaisseur (nm)	50	50	500-2500	500-2500	0,1
Gap (eV)	3.3	2.4	1.2	1.5	1,7
Affinité électronique (eV)	4.5	4.5	4.4	4.5	4,2
Permittivité diélectrique	9	10	10	10	13,6
Densité effective d'états dans BC (N _c cm ⁻³)	2.2x10¹⁸	2.2x10¹⁸	2.2x10¹⁸	2.2x10¹⁸	2,2.10¹⁸
Densité effective d'états dans BV (N _v cm ⁻³)	1.8x10¹⁹	1.8x10¹⁹	1.8x10¹⁹	1.8x10¹⁹	1,8.10¹⁹
Vitesse thermique de l'électron (cm/s)	1x10⁷	1x10⁷	1x10⁷	1x10⁷	1.10⁷
Vitesse thermique du trou (cm /s)	1x10⁷	1x10⁷	1x10⁷	1x10⁷	1.10⁷
Mobilité des électrons (cm ² /V _s)	100	100	100	100	100
Mobilité des trous (cm ² /V _s)	25	25	25	25	25
Densité de donneurs uniforme peu profonde N _D (cm ⁻³)	1x10¹⁸	1x10¹⁸	0	0	0
Densité d'accepteur uniforme peu profonde N _A (cm ⁻³)	0	0	1x10¹⁶	1x10¹⁵	1.10¹⁴

Tableau V.7 : Liste des propriétés physiques et électriques des paramètres d'interface.

Paramètres	Contact avant	Contact arrière
Travail de sortie du métal (eV)	4.20(Al)	4.95(Mo)
Vitesse de recombinaison de surface des électrons S _e (cm/s)	10⁷	10⁷
Vitesse de recombinaison de surface du trou S _h (cm/s)	10⁷	10⁷
Réfectivité	0.05	0.80

V.2.1 Effet de l'épaisseur des couches absorbantes :

Pour rationaliser la simulation, les deux couches absorbantes p-CTS et p-CZTS ont été vérifiées en termes de l'épaisseur de la couche. Au début de la simulation, l'épaisseur de chaque couche absorbante a été variée de 500 nm à 2500 nm, pour réaliser les performances électriques optimales de cette cellule solaire à hétérojonction. Les figures (V.11), (V.12) représentent les valeurs des paramètres photovoltaïques (V_{oc} , J_{sc} , FF, η) obtenues en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de CTS et CZTS respectivement.

a- CTS

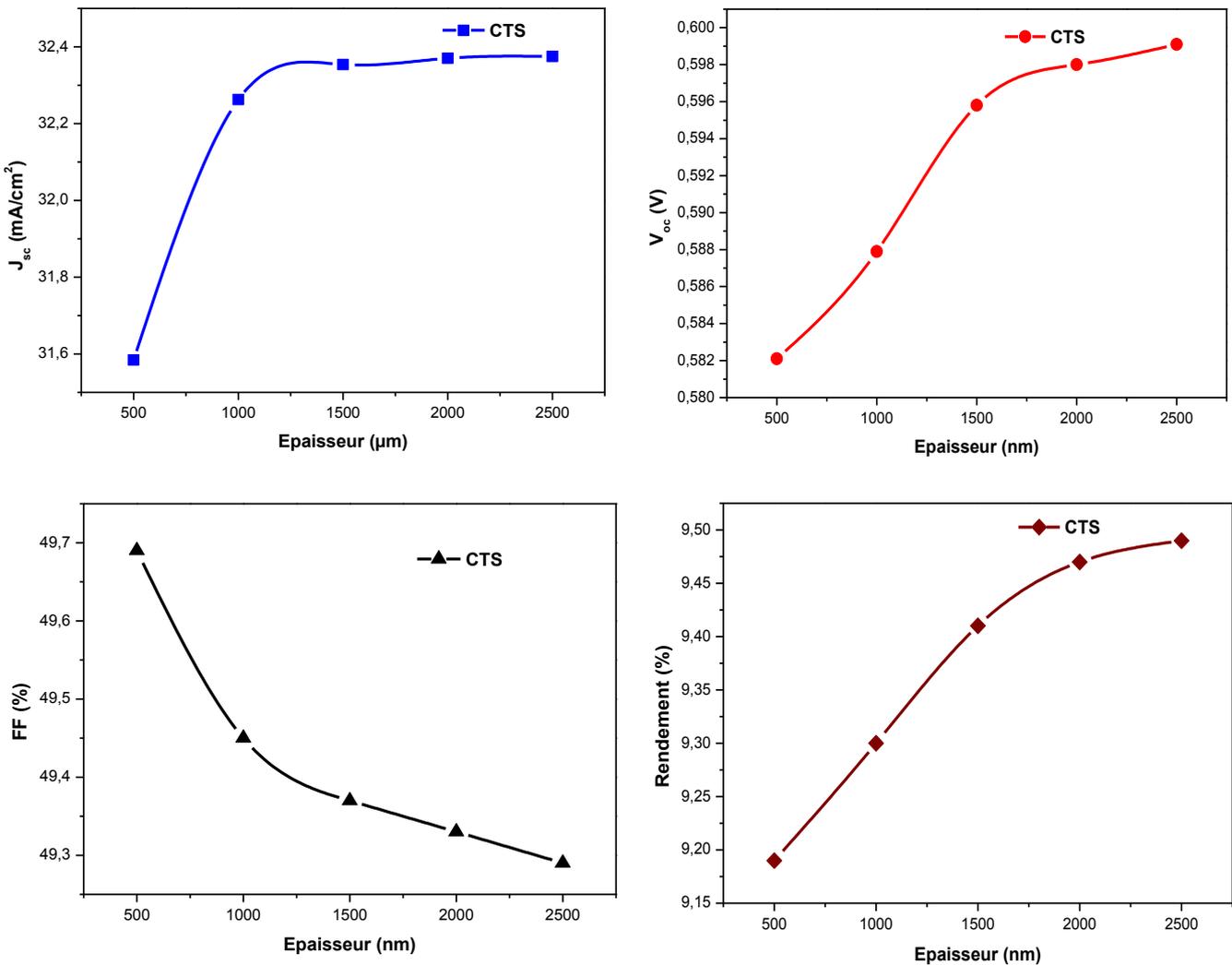


Figure V.11 : Variation des performances en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante pour CTS.

b - CZTS :

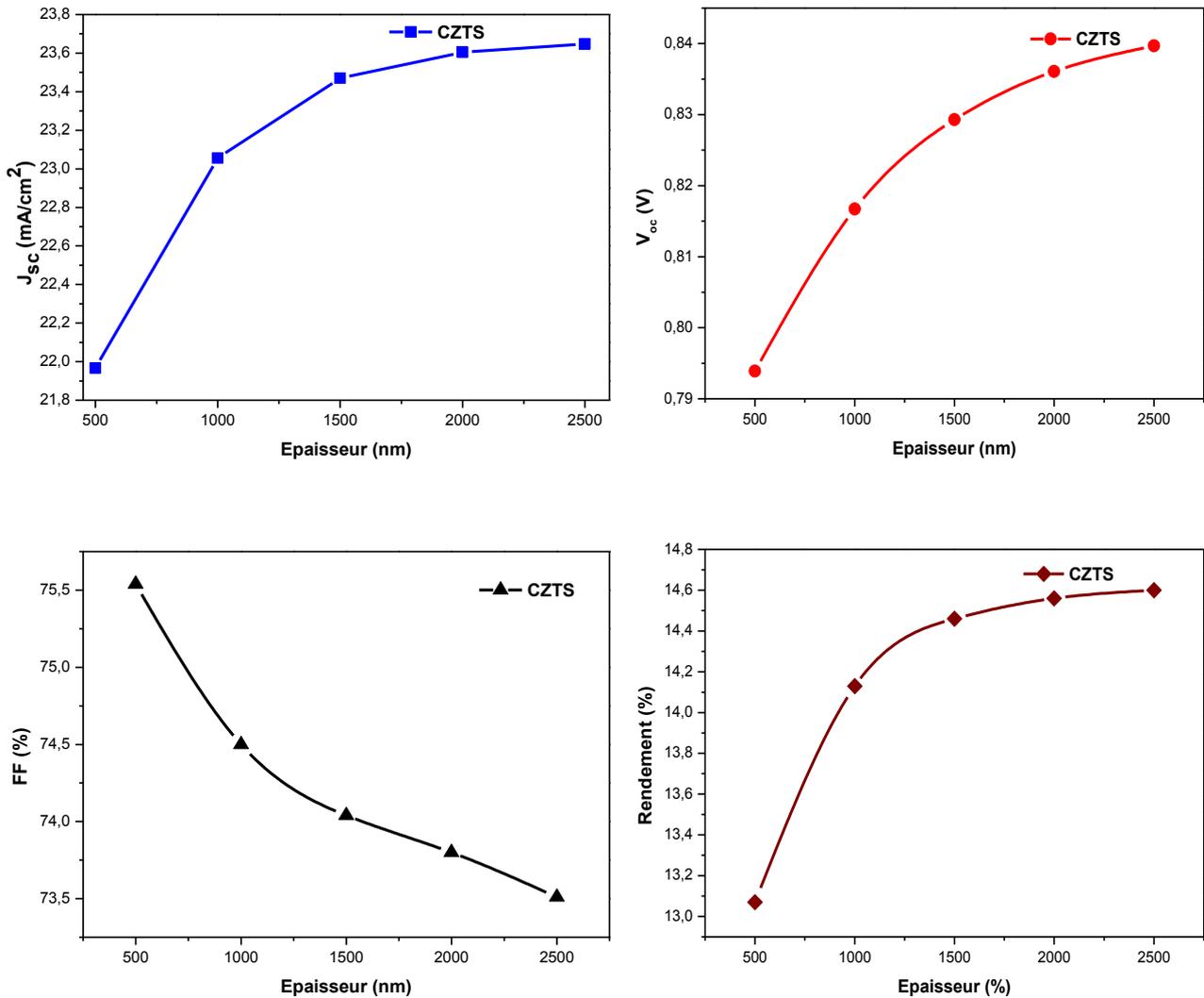


Figure V.12 : Variation des performances en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante pour CZTS.

Interprétation :

Il a été constaté que l'efficacité de la cellule solaire est augmentée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante. Le rendement le plus élevé est de 9.49% pour la cellule de CTS et 14.60% pour la cellule de CZTS, ces valeurs sont atteintes lorsque l'épaisseur de la couche absorbante est 2,5 μm pour les deux couches.

On observe sur les deux figures que le J_{sc} et V_{oc} croissent de façons substantielles avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante. Ceci pourrait être dû au fait que plus

de photons avec de grandes longueurs d'ondes sont absorbé par l'absorbeur ; lorsque celui – ci est plus large et de ce fait un nombre accru de paires électron –trou est observé. Ceci produira donc des améliorations dans les valeurs de J_{sc} et V_{oc} et donc de l'efficacité ; on remarque aussi que le facteur de forme FF décroît jusqu'à $2.5\mu\text{m}$ car lorsque les épaisseurs est plus larges ils introduisent des composants résistifs qui peuvent affecter de facteur de forme. La figure V.13 représente l'influence de la variation de l'épaisseur des deux couches absorbante influe sur le taux de recombinaison ou la probabilité de recombinaison des transporteurs générés est plus importante au voisinage du contact arrière lorsque l'épaisseur de la couche absorbante est petit et il diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.

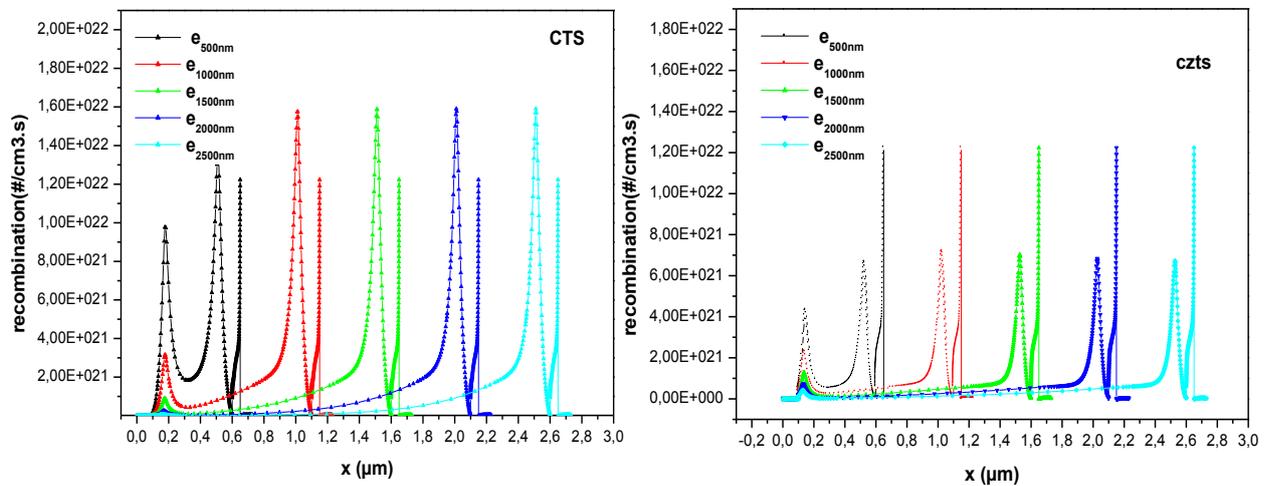


Figure V.13 : la variation du taux de recombinaison pour les deux cellules.

Nous avons tracé sur la figure V.14, le rendement quantique pour deux épaisseurs de l'absorbeur CZTS et CTS (500 nm et 2500nm) et nous pouvons constater clairement que lorsque l'épaisseur augmente, le rendement quantique est amélioré et atteint son maximum pour $2.5\mu\text{m}$ d'épaisseur. Donc l'épaisseur optimale pour les deux cellules solaires de CZTS et CTS est $2.5\mu\text{m}$.

Nous remarquons aussi que le CTS absorbe mieux les photons à grandes longueurs d'ondes que le CZTS car le gap du CTS est petit que celui du CZTS, donc il absorbe mieux les photons moins énergétiques.

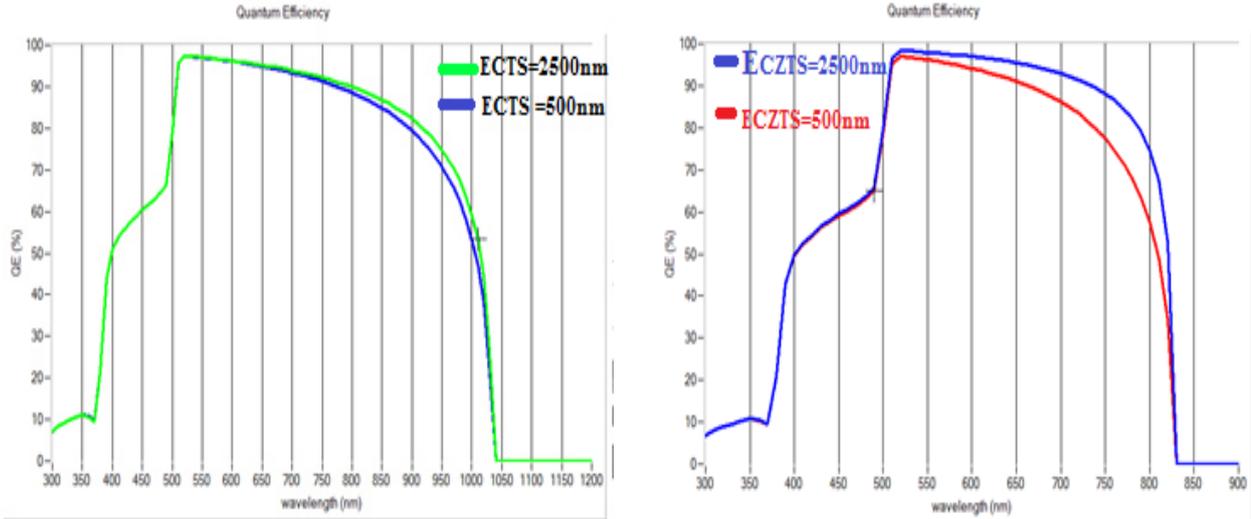


Figure V.14: Le rendement quantique pour deux épaisseurs de l'absorbeur CTS et CZTS.

V.2.2. Effet de la densité des porteurs de charge de la couche absorbante sur les performances de la cellule:

La concentration N_A peut être considérée comme un autre paramètre qui limite les performances des cellules solaires. Nous avons varié les valeurs de la densité de dopage N_A des absorbeurs (CTS et CZTS) dans l'intervalle 10^{13} - 10^{18} cm^{-3} afin d'évaluer son effet sur les performances des cellules solaires étudiées.

Interprétation :

Nous pouvons constater sur les figures V.15 et V.16 les résultats de simulation de l'effet de N_A sur les paramètres de sortie de nos cellules à base de CTS et de CZTS respectivement. À mesure que la concentration des porteurs augmente, le matériau semi-conducteur devient dégénéré et cela peut être nocif pour les performances de sortie. Dans les deux figures, nous pouvons voir que les J_{sc} diminuent avec la concentration des porteurs tandis que les V_{oc} augmentent. Les variations des valeurs de J_{sc} et V_{oc} causés par N_A peuvent s'expliquer par les éléments du modèle de la jonction PN simple [13].

$$I_0 = Aqn^2 \left(\frac{D_e}{L_e N_A} + \frac{D_h}{L_h N_D} \right) \quad (V.7)$$

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (V.8)$$

Ces équations montrent que le courant de saturation I_0 diminuera si N_A augmente et donc le V_{oc} augmentera si I_0 diminue. Cela est probablement dû au processus de recombinaison qui est augmenté par la croissance de N_A . Ce phénomène réduit la possibilité de collecter des électrons libres au niveau des contacts après avoir généré les paires électron-trous par la lumière incidente, ce qui a pour résultat la limitation du J_{sc} . Une teneur trop élevée en N_A entraînera également une baisse de la valeur de FF.

a-CTS :

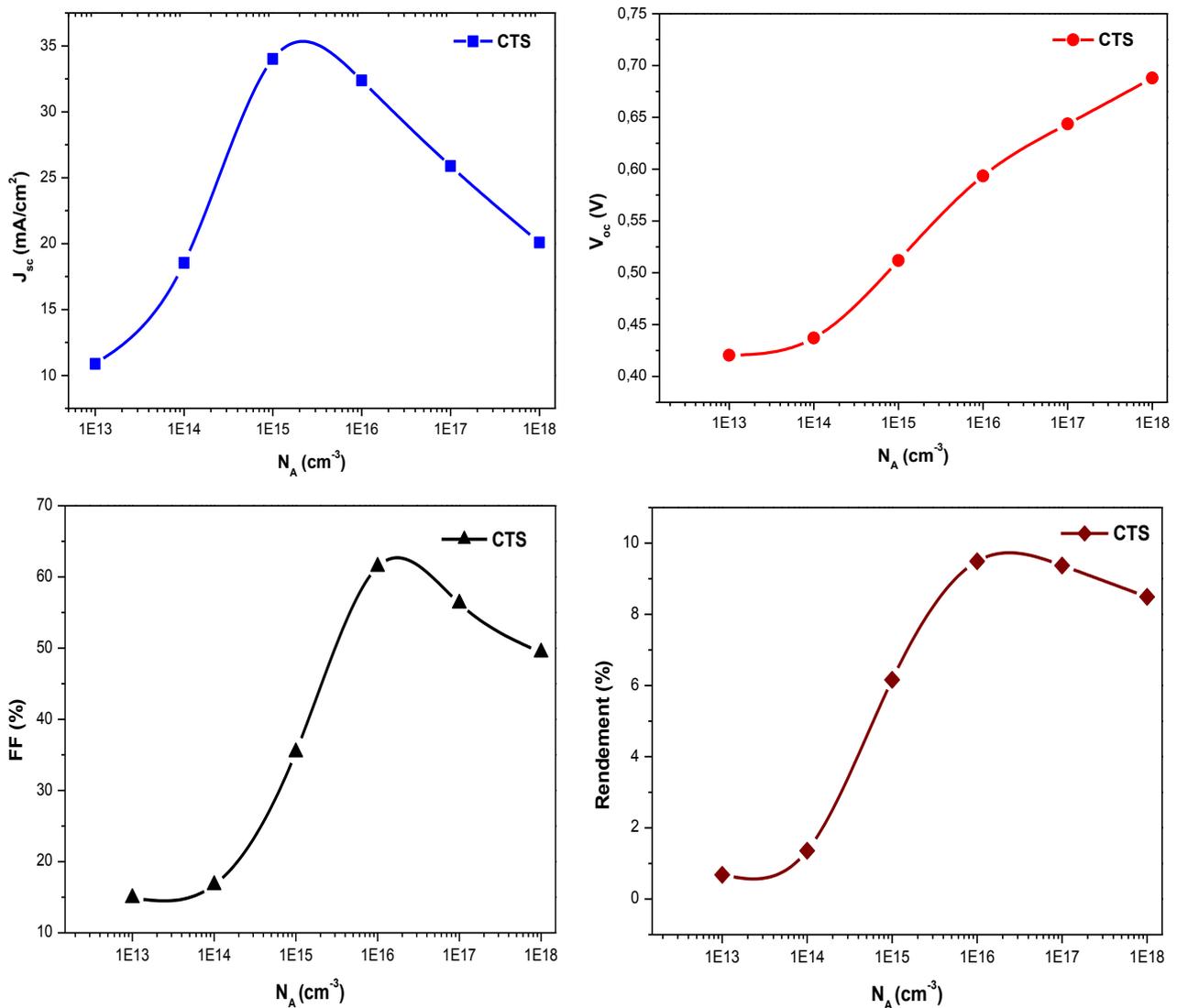


Figure V.15: Effet de la densité des porteurs de charge sur les performances de la cellule a base CTS

b-CZTS :

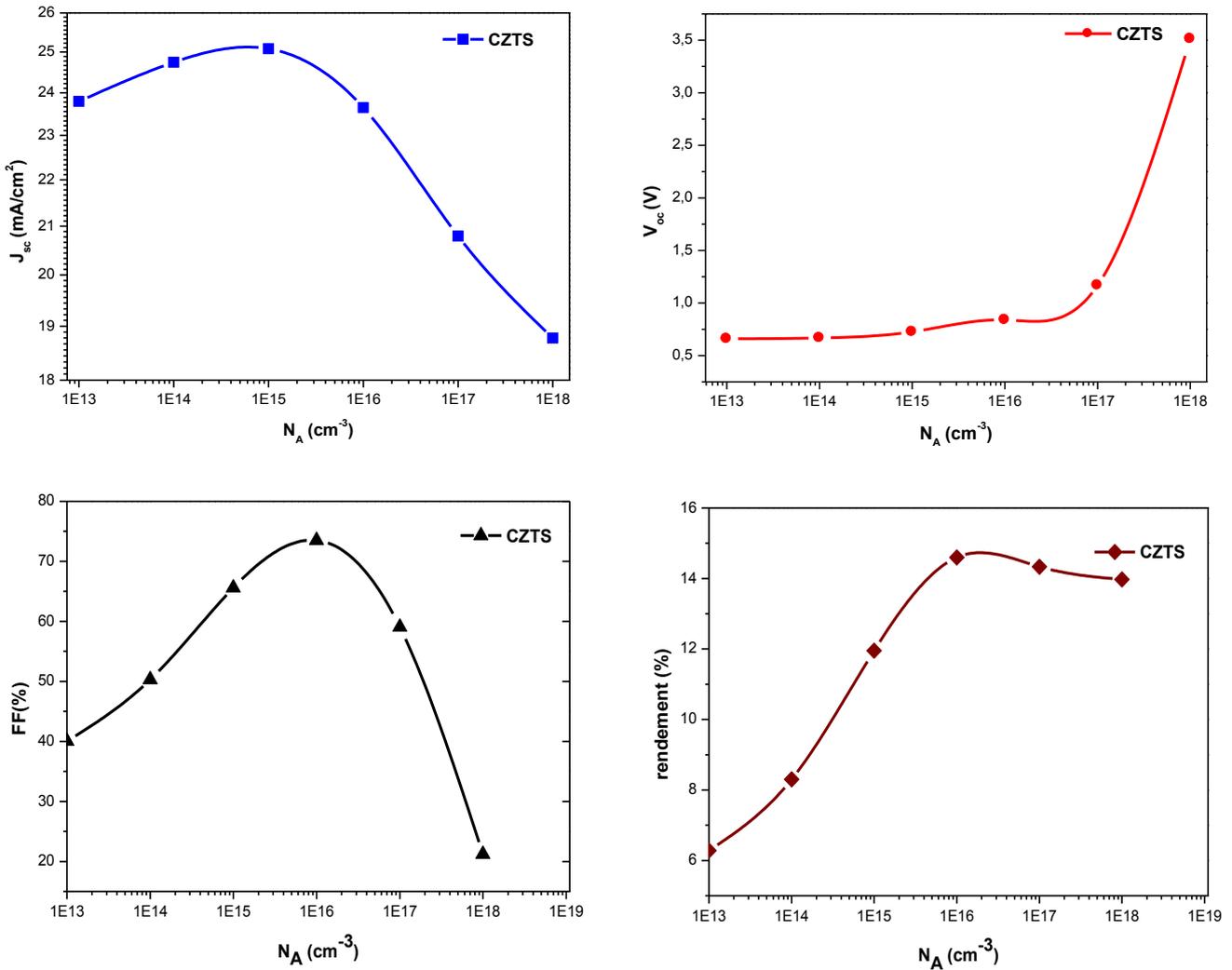


Figure V.16 : Effet de la densité des porteurs de charge sur les performances de la cellule a base CZTS.

Donc nous remarquons que le rendement de la cellule étudiée augmente lorsque la densité de dopage augmente de 10^{13} à 10^{16} cm^{-3} et atteint un maximum de 9.49% et 14.60% pour le CTS et CZTS respectivement. Au-delà d'une densité de dopage de 10^{16} cm^{-3} , (V_{oc}) augmente car le champ électrique au niveau de la jonction PN augmente (figure V.17). Par contre le courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF) et par conséquent le rendement (η) diminuent à cause des défauts engendrés par le dopage qui augmentent le taux de recombinaison, car avant tout, le dopage est l'introduction d'impuretés dans les semi-conducteurs. Nous avons obtenu une densité de dopage optimale de $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour les deux matériaux.

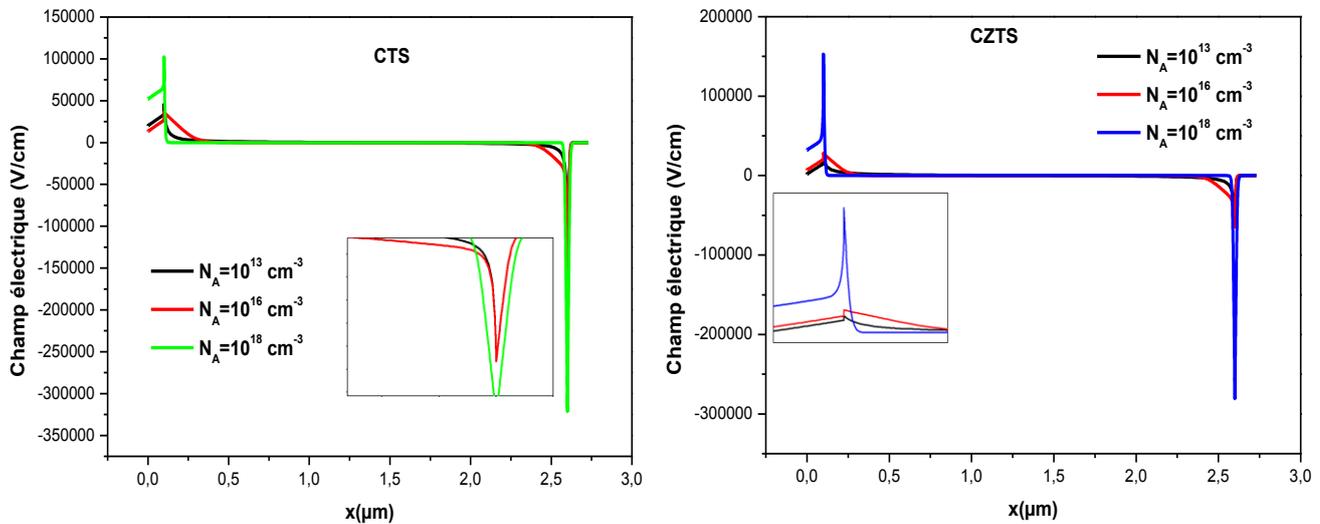


Figure V.17 : Influence de la densité de dopage des couches absorbante sur le champ électrique.

V.2.3. Effet de la température de fonctionnement sur les performances des cellules :

Puisque la cellule est confrontée à un climat de différentes conditions, il est important et nécessaire d'enquêter sur la stabilité de la cellule à différentes températures de fonctionnements. L'influence de la température de fonctionnement sur les paramètres de sortie a été étudiée en variant la température de 280 à 400 K par pas de 20 K. Comme le montre les figures V.18. V.19, J_{sc} , V_{OC} , FF et efficacité sont fortement affectés par l'augmentation de la température de fonctionnement.

Interprétation :

La tension en circuit ouvert est directement affectée par la température et, de ce fait, Les performances des cellules photovoltaïques sont également affectées. Avec l'augmentation de la température, les performances de la cellule photovoltaïque diminuent. En raison de la température plus élevée, la concentration du porteur de charges de matériau, le gap et les mobilités des électrons et des trous sont affectées et une faible efficacité de conversion est atteinte. Le courant de saturation inverse J_0 dépend de la température à laquelle V_{oc} diminue avec l'augmentation de la température (Eq V.9) [15]. Les électrons gagnent plus d'énergie grâce à l'augmentation de la température de fonctionnement. Ces électrons sont instable en raison de la température plus élevée et sont plus susceptibles de se recombiner avec les trous avant d'atteindre la zone d'épuisement. Les deux figures montre qu'avec l'augmentation de la

température, l'efficacité de conversion la cellule diminue. FF et Voc diminuent également avec l'augmentation de température, alors que Jsc augmente.

$$J_e (V) = J_0 \left[\exp \left(\frac{qv_{oc}}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (V.9)$$

Avec,

J_e : décrit la perte de densité de courant due à l'émission radiative.

J_0 : Courant de saturation inverse.

a-CTS :

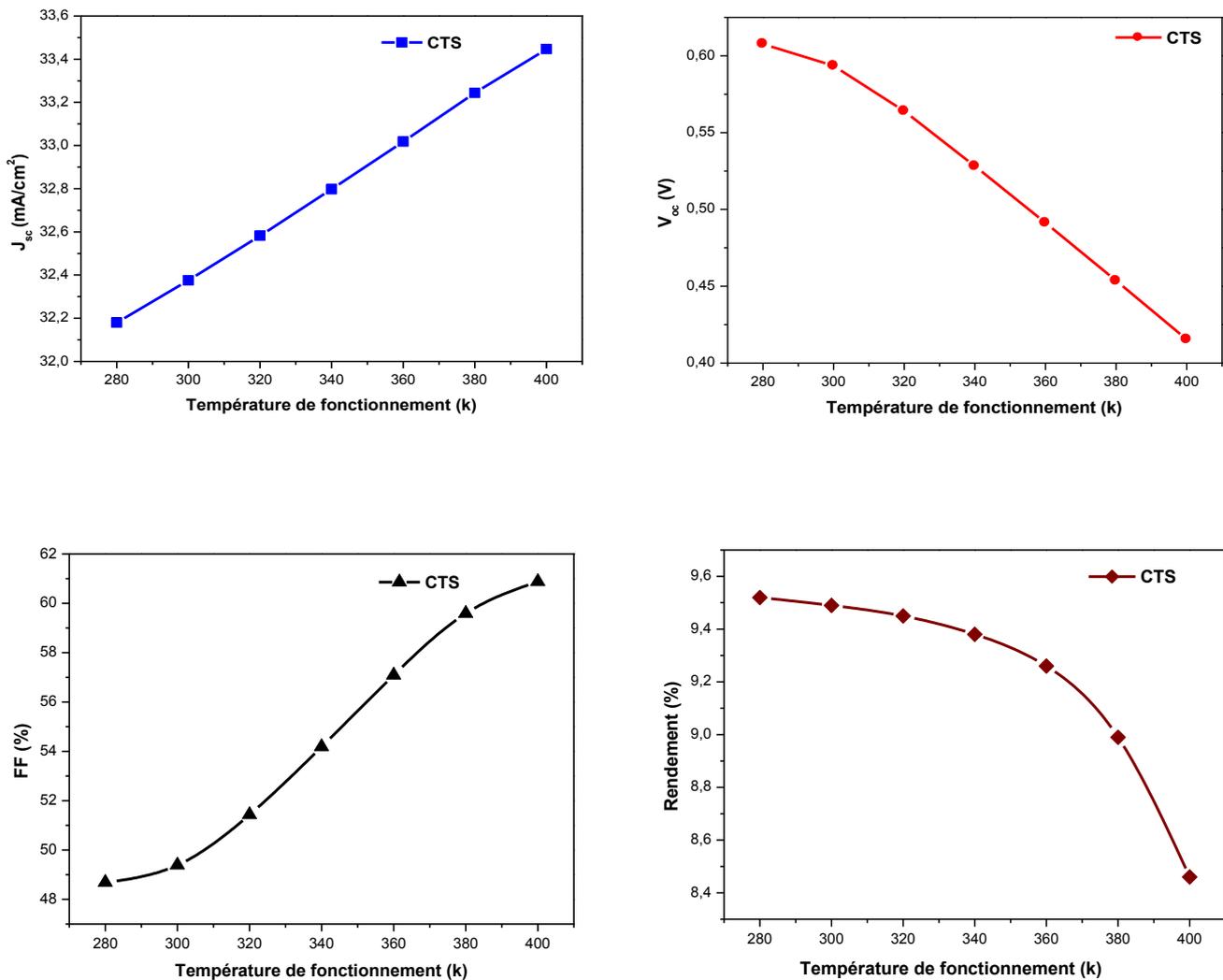


Figure V.18 : Effet de la Température de fonctionnement sur la cellule solaire à base de CTS.

b-CZTS :

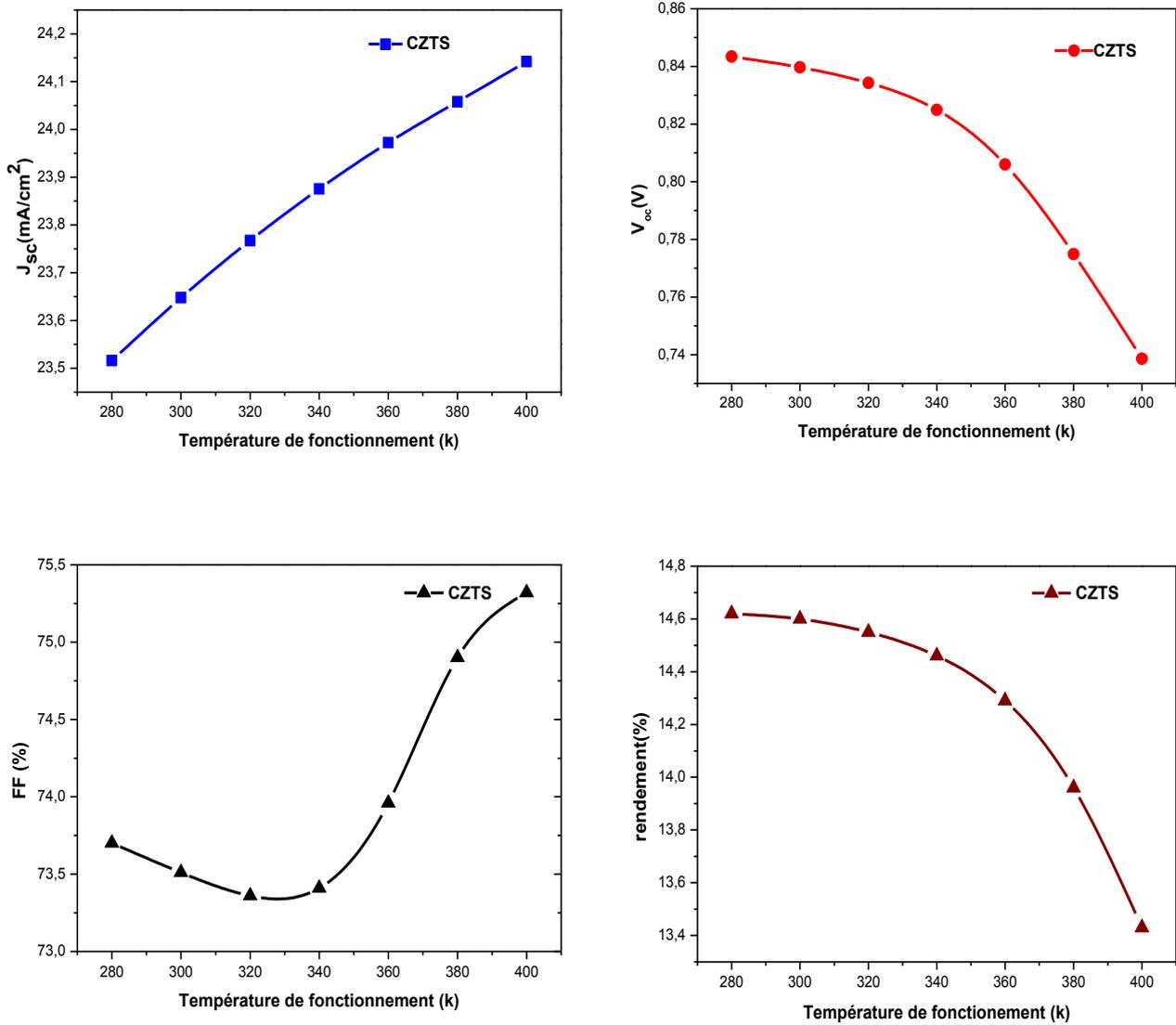


Figure V.19: Effet de la Température de fonctionnement sur la cellule solaire à base de CZTS.

V.2.4. Effet des différentes couches tampon sur les performances des deux cellules :

Dans cette partie de simulation, nous faisons une étude comparative sur les effets de différentes couches tampons CdS, SnS₂ et Zn₂SnO₄ sur les performances globales du dispositif des cellules solaires à base de CTS et de CZTS. En outre, les paramètres de sortie tels que les caractéristiques J-V sous éclairage peuvent être extraits des résultats obtenus à partir des simulations. Nous avons pris différentes épaisseurs qui ont été modifiées de 50 nm à 100 nm pour un épaisseur fixe de la couche absorbante à 2500 nm. Les figures V.20 et V.21 montre la variation des paramètres des cellules solaires étudiées.

Tableau V.9 : Paramètres physiques des différentes couches tampon utilisées [14].

Paramètres	CdS	SnS ₂	Zn ₂ SnO ₄
Épaisseur (nm)	50-100	50-100	50-100
Gap (eV)	2.4	2.24	3.35
Affinité électronique (eV)	4.4	4.24	4.5
Permittivité diélectrique	10	10	9
Densité effective d'états N _C (cm ⁻³)	2.2E+18	2.2E+18	2.2E+18
Densité effective d'états N _V (cm ⁻³)	1.8E+19	1.8E+19	1.8E+19
Vitesse thermique des électrons (cm/s)	1E+7	1E+7	1E+7
Vitesse thermique des trous (cm /s)	1E+7	1E+7	1E+7
Mobilité des électrons (cm ² /Vs)	1E+2	50	32
Mobilité des trous (cm ² /Vs)	25	50	3
Densité de donneurs uniforme (N _D cm ⁻³)	1E+18	1E+17	1E+19
Densité d'accepteurs uniforme (N _A cm ⁻³)	0	0	0

a-CTS :

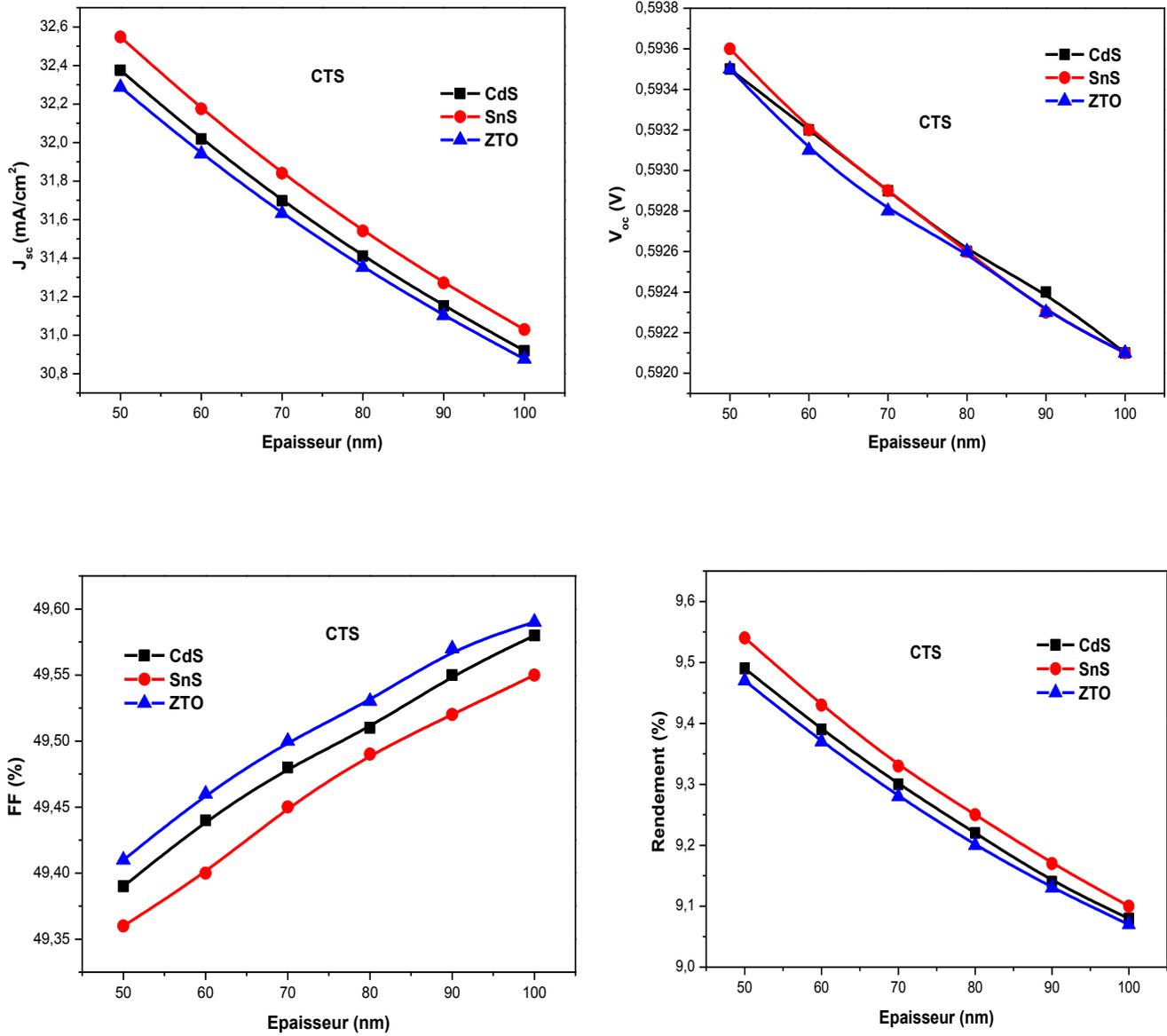


Figure V.20: Variation des performances de la cellule solaire à base de CTS en fonction de l'épaisseur de différentes couches tampon.

b-CZTS :

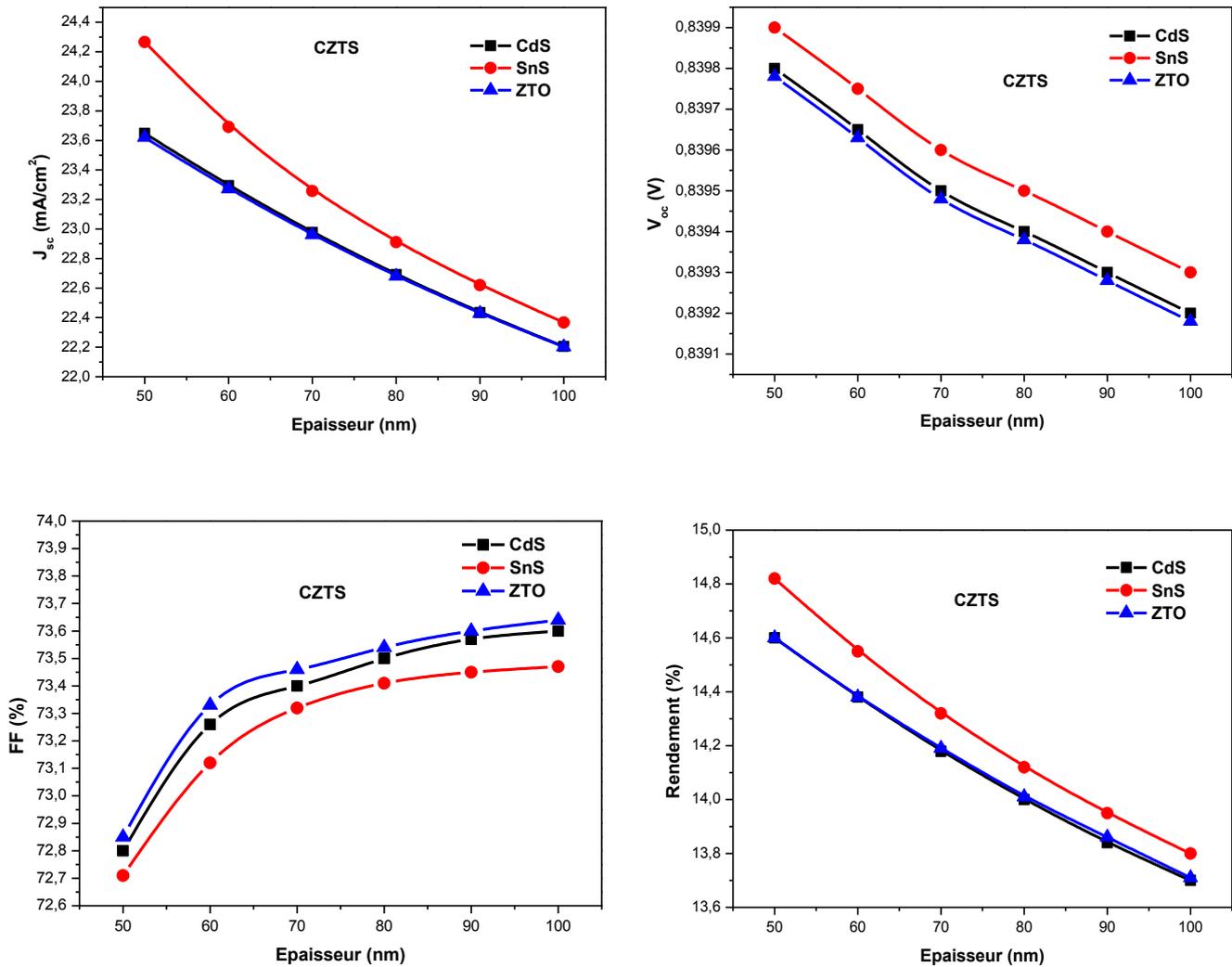


Figure V.21 : Variation des performances de la cellule solaire à base de CZTS en fonction de l'épaisseur de différentes couches tampon.

Interprétation :

Nous pouvons observer, pour les trois couches tampons, que lorsque nous augmentons l'épaisseur au-delà de 50 nm, le rendement de conversion décroît pour les deux cellules jusqu'à atteindre une valeur minimale pour 100 nm d'épaisseur.

Lorsque l'épaisseur de la couche tampon augmente, un grand nombre de photons sont absorbés dans la couche tampon de type n avant d'arriver dans la couche absorbante de type p, ce qui entraîne la réduction du courant et donc de l'efficacité, en raison du taux de recombinaison plus élevé engendré par la faible longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans la couche tampon, quel que soit le type de matériau utilisé. Cependant, on note que SnS₂ se démarque du ZTO et du CdS, avec de meilleurs paramètres photovoltaïques.

Pour une bonne comparaison entre l'influence des différentes couches tampon sur les performances de notre cellule nous allons nous baser sur le modèle d'Anderson qui permet de décrire le diagramme de bandes des hétéro-structures. En utilisant le modèle d'Anderson, montré sur la figure. V.22, nous pouvons déduire que le champ électrique augmente avec l'augmentation de l'énergie du gap. En effet:

$$V_d = V_{d1} + V_{d2} = E_{g2} - \delta_{p2} - \delta_{n1} + \Delta E_c = E_{g1} - \delta_{p2} - \delta_{n1} - \Delta E_v \quad (V.10)$$

Avec ΔE_c et ΔE_v les discontinuités de bandes données par :

$$\Delta E_c = e(\chi_2 - \chi_1) \quad (V.11)$$

$$\Delta E_v = E_{g1} - E_{g2} - e(\chi_2 - \chi_1) \quad (V.12)$$

V_d est la tension de diffusion dans une hétérojonction qui est proportionnelle au champ électrique.

V_{d1} et V_{d2} sont les potentiels de diffusion dans chaque région.

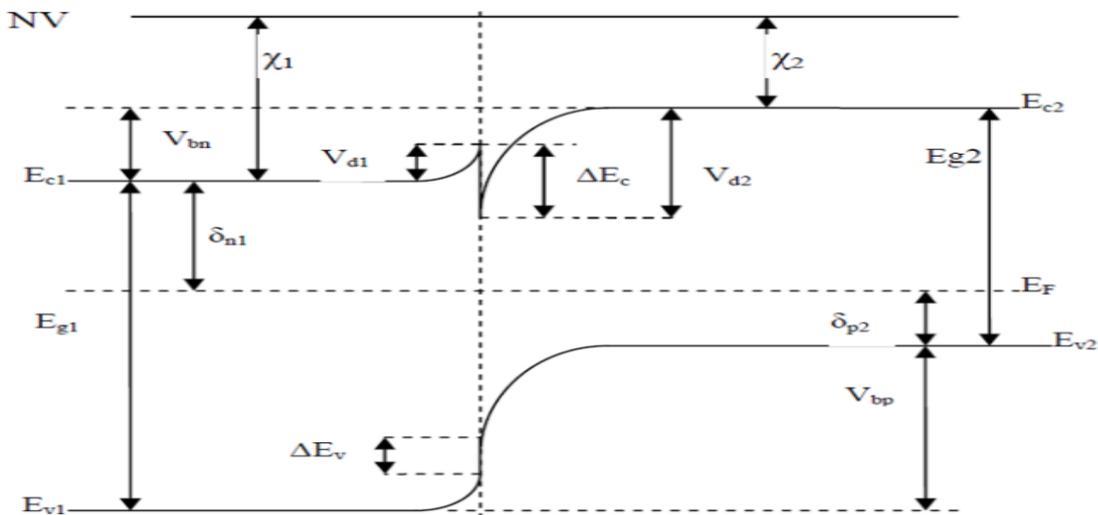


Figure V.22: Diagramme de bande de l'hétérojonction CdS/CXS (CXS : CZTS, CTS).

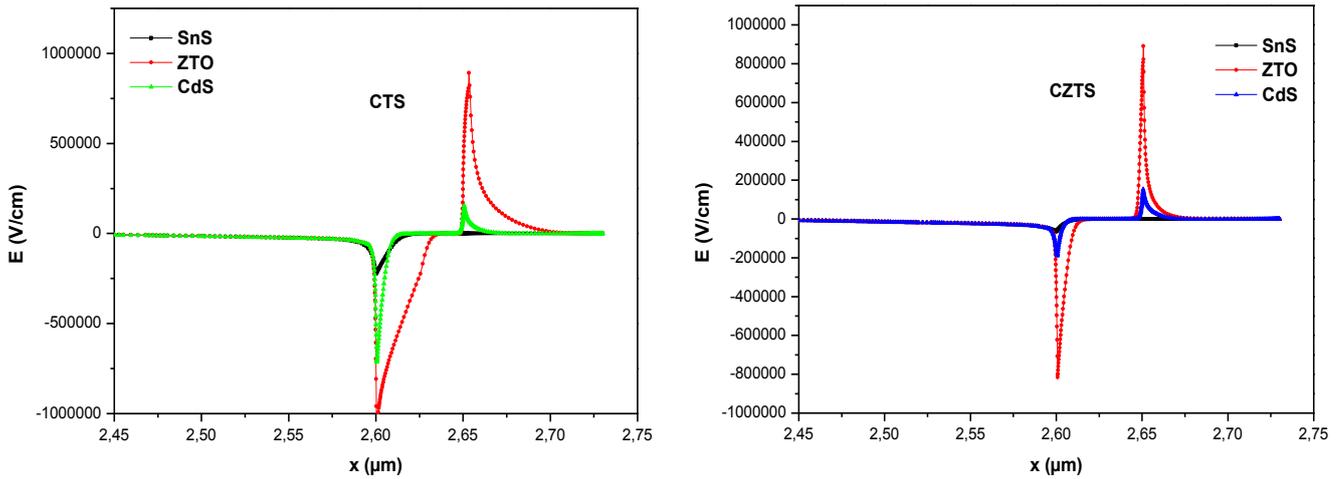


Figure V.23: la variation du champ électrique pour les différents matériaux (CdS, SnS₂, ZTO)

Bien que le ZTO ait le plus grand gap et génère ainsi le plus grand champ électrique à la jonction ZTO / CZTS (Figure V.23), ses performances sont les moins bonnes par rapport aux deux autres matériaux. Si nous comparons le travail de sortie des trois matériaux (tableau V.8), nous pouvons remarquer que le ZTO a le plus grand travail de sortie, et dans les interfaces métal / semi-conducteur, cela génère une barrière de potentiel de type diode Schottky.

Tableau .V.8: Travail de sortie des couches tampon utilisées [14].

Matériau	ZTO	CdS	SnS ₂
Travail de sortie (eV)	4.9	4.7	4.81

L'apparition de cette barrière de potentiel à l'interface ZTO / ZnO bloque les électrons et empêche leur collecte. Cette barrière de potentiel augmentera le taux de recombinaison comme nous pouvons le constater sur la figure V.24.

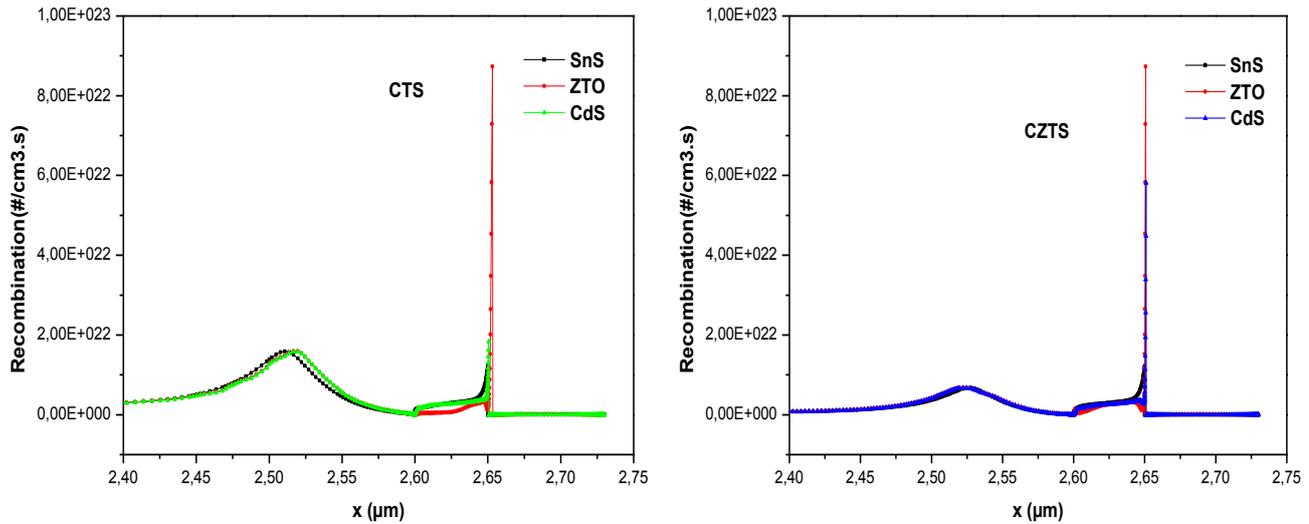


Figure V.24: la variation du taux de recombinaison pour les trois différents matériaux (CdS, SnS₂, ZTO).

Conclusion :

Dans le travail de simulation réalisé, nous sommes intéressés aux cellules solaires de 3ème génération à base d'halogénures de type CZTS et CTS. Nous avons étudié l'impact des deux couches CZTS et CTS par le logiciel SCAPS-1D, dans le but de concevoir une structure optimale à ZnO/CdS/CZTS et ZnO/CdS/CTS qui donnent le meilleur rendement.

A cet effet, nous avons simulé les paramètres de sortie d'une cellule solaire à base de CZTS et de CTS en essayant de trouver les paramètres optimaux. Nous avons dans ce but étudié l'effet de la température de fonctionnement, de la densité de dopage et de l'épaisseur de différentes couches Tampon sur la caractéristique I-V de la cellule.

Cette étude nous a permis d'optimiser les performances de la cellule solaire ayant la structure ZnO/CdS/CZTS/MoS₂ et ZnO/CdS/CTS/MoS₂ et d'obtenir un rendement de 14.60% et 9.49% respectivement. Donc nous avons trouvé que les deux cellules atteignent les meilleurs rendements pour une densité de dopage $N_A=10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Références:

- [1] A. Kannan, T.E. Manjulavalli and J. Chandrasekaran, Influence of solvent on the properties of CZTS nanoparticles, *Procedia Engineering* 141, 15 – 22 (2016).
- [2] M. Valdes, G. Santoro and M. Vazquez, Spray deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 585, 776–782(2014).
- [3] Jiang Zhi, Wang Shurong, Li Zhishan, Yang Min, Liu Sijia, Lu Yilei, Zhao Qichen and HaoRuiting , Effects of temperature-time profile on Cu₂ZnSnS₄ films and cells based on sulfur-contained precursors, *Materials Science in Semiconductor Processing* 57, 239–243 (2017).
- [4] M.F. Ladd, R.A. Palmer and R.A. Palmer. Structure determination by X-ray crystallography. New York, NY: Plenum Press, 1985.
- [5] S. C. Riha, B. A. Parkinson, and A. L. Prieto. “Solution based synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 34, pp. 12054– 12055 .[https://doi.org/ 10.1021/ja9044168](https://doi.org/10.1021/ja9044168), 2009.
- [6] Xu, J., Yang, X., Yang, Q. D., Wong, T. L., and Lee, C. S.. “Cu₂ZnSnS₄ hierarchical microspheres as an effective counter electrode material for quantum dot sensitized solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 37, pp. 19718–19723.[https://doi.org/ 10.1021/jp306628m](https://doi.org/10.1021/jp306628m), 2012.
- [7] P. Chelvanathan, M. I. Hossain and N. Amin, *App. Phys.* 10 5387-5391,(2010).
- [8] R. Mahbub, Md. S. Islam, F. Anwar, S. S. Satter, S. M. Ullah. : Simulation of CZTS thin film solar cell for different buffer layers for high efficiency performance. *South Asian Journal of Engineering and Technology* Vol.2, No.52 1–10, 2016).
- [9] Y. Larbah, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, mémoire de magister, université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed BOUDIAF. (2011).
- [10] A. S. Najm , P. Chelvanathan , et al, Numerical Insights into the Influence of Electrical Properties of n-CdS Buffer Layer on the Performance of SLG/Mo/p-Absorber/n-CdS/n-ZnO/Ag Configured Thin Film Photovoltaic Devices, *Coatings*, 11, 52, 2021.
- [11] M. Y. ALI, M. A. ABEDIN, M. S. HOSSAIN, E. S. HOSSAIN , OPTIMIZATION OF MONOCLINIC Cu₂SnS₃ (CTS) THIN FILM SOLAR CELL PERFORMANCES THROUGH NUMERICAL ANALYSIS. *Chalcogenide Letters* Vol. 17, No. 2, , p. 85 – 98, February 2020.
- [12] I.S. Amiri, M. Ariannejad. Introducing CTS (Copper-Tin Sulphide) as a Solar Cell by Using Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS). *SpringerBriefs in Electrical and Computer Engineering*, 2019.
- [13] W. Zhao, W. Zhou and X. Miao, “Numerical simulation of CZTS thin film solar cell”, *IEEE Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS) Japan*, Vol.7, PP. 502-505, March 2012.

- [14] F. Belarbi, W. Rahal, D. Rached, S. bengahbrit and M. Adnane , A comparative study of different buffer layers for CZTS solar cell using Scaps-1D simulation program, Optik -
- [15]Appl. Phys. Lett. 106, 221104 Journal for Light and Electron Optics 216 (2020) 164743,(2015)..

Conclusion générale

Les cellules solaires à couches minces basées sur des matériaux abondants, peu coûteux, non toxiques et déposés par des procédés chimiques, ont le potentiel de résoudre la crise actuelle et le futur de l'électricité. La base d'une cellule solaire photovoltaïque est la couche absorbante, qui récolte efficacement la lumière du soleil. Il s'agit idéalement d'un semi-conducteur de type p avec une bande interdite directe et un coefficient d'absorption optique plus de 10^4cm^{-1} . Le CTS et le CZTS sont des semi-conducteurs de type p avec un gap direct et un coefficient d'absorption $\alpha_{\text{opt}} > 10^4 \text{cm}^{-1}$; ainsi, ils sont considérés comme des matériaux absorbants favorables en comparant avec les matériaux de CXS (X : In, Ga, etc..) car ces derniers possèdent des inconvénients qui limitent leur demande dans le marché mondiale.

Ce travail est une contribution à l'étude des différentes propriétés des composés ternaire CTS et quaternaire CZTS obtenus : expérimentalement et numériquement.

Nous avons commencé ce travail par l'élaboration des composés CTS et CZTS après plusieurs expériences et approches car ces deux matériaux sont très difficiles à contrôler et maîtriser, néanmoins nous avons réussi à les élaborer avec la méthode du sol gel, en utilisant la technique Dip-Coating. Les résultats obtenus dans cette partie se résument par :

- ✓ L'analyse EDS et la caractérisation MEB montre que notre échantillon de CTS a des propriétés ressemblant à celle de Cu_2SnS_3 .
- ✓ A partir de l'analyse optique on a trouvé que le CTS a un gap de 1.71 eV, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.
- ✓ L'étude par diffraction du rayon X montre que la couche de CZTS élaborée est de type poly-cristallin d'orientation cristallographique (112) qui est caractéristique d'une structure kiesérite.
- ✓ Les pics obtenus correspondent à la structure monophasée de CZTS et donc pas de formation de phases secondaires.
- ✓ L'analyse EDS montre que tous les éléments de base Cu, Zn, Sn, S sont détectés et quantifiés.
- ✓ A partir de l'analyse optique du CZTS, nous avons trouvé que :
 - le coefficient d'absorption est de l'ordre de 10^5cm^{-1} .
 - le gap optique a une valeur égale à 1.4 eV.

Conclusion générale

- ✓ L'analyse XPS confirme que tous les états d'oxydation de nos échantillons correspondent aux états d'oxydation appropriés en CZTS.

Dans la deuxième partie de notre travail, la variation structurelle des cellules solaires CZTS a été étudiée en termes de l'effet de l'épaisseur des couches absorbantes, densité des accepteurs et température de fonctionnement sur l'efficacité de conversion de la cellule. Cette étude a donné les résultats suivants :

- ✓ Nous avons constaté que l'efficacité de la cellule solaire augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante CTS et CZTS. Le rendement le plus élevé est 9.49 % pour le CTS et 14.60% pour le CZTS. Ces valeurs sont atteintes lorsque l'épaisseur des deux couches est de 2.5 μ m.
- ✓ L'efficacité de la cellule solaire est optimale pour une valeur de la densité de dopage N_A égal à 10^{16} cm⁻³
- ✓ L'augmentation de la température de fonctionnement influe défavorablement sur les performances des deux cellules étudiées en induisant une diminution du rendement de conversion.
- ✓ Nous avons constaté d'après cette étude que les cellules solaires CZTS atteignent de meilleurs rendements que celles à base de CTS.

En conclusion, nous avons réussi à élaborer une couche mince à base de CZTS par sol gel sans sulfuration, et nous avons pu optimiser par étude numérique les performances de la cellule solaire à base de ce matériau, afin d'améliorer le rendement en puissance des cellules solaires actuelles à base de CTS et CZTS.

Malgré les bons résultats qui concernent les cellules solaires à base de CZTS, ces cellules possèdent des principaux problèmes qui limitent leur efficacité, les interfaces de jonction non idéales et les défauts intrinsèques de niveau profond dans la masse CZTS, doivent encore être traités et résolus. Une méthode proposée pour surmonter ces défis est l'alcali dopage métallique. Plus précisément, le dopage Li, Na et K qui a été prouvé par de nombreux chercheurs comme étant très bénéfique pour les performances des cellules. La substitution cationique et l'alliage promettent également des options intéressantes. En tant que matériau assez compliqué, les composants du CZTS peuvent être remplacés en conservant une structure I₂-II-IV-VI₄, qui permet le réglage fin des propriétés opto-électriques. Les alternatives prometteuses actuelles sont la substitution Ag pour Cu, Cd pour Zn et Ge pour Sn. On peut proposer la même méthode du dopage pour améliorer les performances des cellules à

Conclusion générale

base de CTS puisque ils ont presque des propriétés identiques que le CZTS. Le dopage au lithium dans le CZTS réduit les défauts profonds et améliore V_{oc} en modifiant les propriétés électrostatiques aux joints de grains. Comparé à Na (99 pm), Li peut être facilement incorporé dans CTS car la taille de Li (59 pm) est similaire aux cations dans CTS. Des études basées sur le dopage de K dans le CZTS ont également permis d'améliorer l'efficacité avec une amélioration de J_{sc} et FF en raison de la croissance accrue des grains. Ainsi, même effet peut s'attendre à un film mince CTS par le dopage par K puisque la structure de CTS et CZTS est similaire. Le dopage par Na améliore les V_{oc} tandis que le dopage par K améliore J_{sc} , donc le dopage K et Na simultanément peut améliorer V_{oc} et J_{sc} favorables à l'amélioration du PCE des cellules solaires.

Résumé

Les Dispositifs photovoltaïques à couches minces à base de semi-conducteurs halogénures de type CXS tel que CIS, CIGS, CZTS et CGS ex...ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés optoélectroniques prometteuses et de leur approche de fabrication économique. Ces matériaux ont démontré une efficacité de dispositif prometteuse. Parmi ces matériaux, comme dans le cas de CIS, CGS et CIGS, leur commercialisation à l'échelle pilote est limitée en raison du fait que In et Ga sont chers. Par conséquent, la plupart des recherches de ces dernières années sont axées sur des matériaux à énergie alternative pour le photovoltaïque à couches minces. A ce titre donc le groupe de halogénures à base de Cu, comme CZTS et CTS a attiré beaucoup d'attention car ils sont constitués d'éléments terrestres abondants et non toxiques et ont des propriétés optoélectronique qui les rendent des candidats favorables pour l'élaboration des cellules solaires.

Ce travail présenté dans cette thèse se focalise dans un premier temps sur l'étude, l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CTS et de C (Z, T) S non coûteuses, de qualité comparable à celles élaborées par des techniques plus sophistiquées et avec des propriétés favorables pour les applications photovoltaïques et pour la sulfuration. Nous avons élaboré des couches minces CTS et C (Z, T) S, en utilisant la méthode du sol-gel en procédant par le dispositif : retrait-trempage (dip-coating).

La deuxième partie de ce travail, est consacrée à la simulation numérique des cellules solaires à base de couches absorbantes CTS et CZTS pour une structure typique de ZnO/CdS/CZTS/MoS₂, ZnO/CdS/CTS/MoS₂ permettant d'étudier l'effet de différents paramètres sur les performances des cellules photovoltaïques étudiées, en utilisant le logiciel Scaps -1D.

Mots clés: *Cu₂ZnSnS₄, CTS, CXS, revêtement par immersion, DRX, Scaps-1D, performance, cellule solaire*

Summary

CXS type chalcogenide semiconductor thin film photovoltaic devices such as CIS, CIGS, CZTS and CGS ex... have attracted much attention due to their promising optoelectronic properties and economical manufacturing approach. These materials show promising device efficiency in passivation it into the absorbent layer, in bandgap engineering, and in adapting interracial support transport canapes. Among these materials as in the case of CIS, CGS and CIGS their commercialization on a pilot scale is limited due to the fact that In and Ga are expensive, Therefore, most of the research in recent years has focused on materials with alternative energy for chopped-layer photovoltaic. In this title therefore the group of Cu-based chalcogenides, like CZTS and CTS has attracted a lot of intention because they have constituted abundant and non-toxic terrestrials and has optoelectronic properties which make them favorable candidates for solar cells.

This work focuses initially on the study, development and characterization of inexpensive CTS and C (Z, T) S thin films, of a quality comparable to those produced by more sophisticated techniques and with favorable properties for photovoltaic applications and for sulfurization. We have developed CTS and C (Z, T) S thin layers, using the sol-gel method by proceeding by the device: withdrawal-soaking (dip-coating).

The second part of this work is devoted to the digital simulation of a solar cell based on CTS and CZTS absorbent layers for a typical structure of ZnO / CdS / CZTS / Mo, ZnO / CdS / CTS / Mo allowing to study effect of different parameters on the performance of the studied photovoltaic cell, using the Scaps -1D software.

Keywords: *Cu₂ZnSnS₄, CTS, CXS, immersion coating, DRX, Scaps-1D, performance, solar cell*

ملخص

جذبت الأجهزة الكهروضوئية ذات الأغشية الرقيقة من نوع CXS مثل CIS و CIGS و CZTS و CGS الخ... اهتمامًا كبيرًا نظرًا لخصائصها الإلكترونية الضوئية الواعدة ونهج التصنيع الاقتصادي. تُظهر هذه المواد كفاءة جهاز واحدة في التخميل في الطبقة الماصة ، وفي هندسة فجوة الحزمة ، وفي تكييف صناديق النقل الداعمة بين الأعراق . CIS و CGS و CIGS ، فإن تسويقها على نطاق تجريبي محدود بسبب حقيقة أن In و Ga باهظ الثمن ، لذلك ، ركزت معظم الأبحاث في السنوات الأخيرة على المواد ذات الطاقة البديلة للمفروشات - طبقة كهروضوئية. في هذا العنوان ، اجتذبت مجموعة الكالكوجينيدات القائمة على النحاس ، مثل CZTS و CTS ، الكثير من النية لأنها شكلت أراضي أرضية وفيرة وغير سامة ولديها خصائص إلكترونية ضوئية تجعلها مرشحة مواتية للخلايا الشمسية.

ركز هذا العمل في البداية على دراسة وتطوير وتوصيف الأغشية الرقيقة CTS ، C (Z T) S ، الرخيصة ، بجودة مماثلة لتلك التي تنتجها تقنيات أكثر تطوراً وخصائص مواتية للتطبيقات الكهروضوئية والكبريت. لقد طورنا طبقات رقيقة CTS و C (Z T) S ، باستخدام طريقة sol-gel من خلال المتابعة بواسطة الجهاز: النقع بالغمس (الطلاء بالغمس).

تم تخصيص الجزء الثاني من هذا العمل للمحاكاة الرقمية لخلية شمسية بناءً على طبقات ماصة CTS و CZTS لهيكل نموذجي من ZnO / CdS / CZTS / Mo ، ZnO / CdS / CTS / Mo ، مما يسمح بدراسة تأثير المعلمات المختلفة على أداء الخلية الكهروضوئية المدروسة باستخدام برنامج Scaps-1D.

الكلمات المفتاحية: Cu_2ZnSnS_4 ، CTS، CXS، طلاء بالغمس ، DRX ، Scaps-1D ، الأداء ، الخلية الشمسية

Liste des publications et communications

Publication:

1- A comparative study of different buffer layers for CZTS solar cell using Scaps-1D simulation program

F.Belarbi, W.Rahal, D. Rached, S.benghabrit, M.Adnane ,Optik - International Journal for Light and Electron Optics ,Volume 216, August 2020, 164743.

2- Structural and Electronic Properties for Chalcopyrite Semiconducting Materials Based on CuXS_2 (X = In, Ga and Al): AB-Initio Computational Study,

F. Belarbi, M Adnane,F. Boutaiba ,Springer Nature Singapore Pte Ltd.(2020).

Communications:

1- Structural and Electronic Properties for Chalcopyrite Semiconducting Materials Based on CuXS_2 (X = In, Ga and Al): AB-Initio Computational Study,

F. Belarbi, M Adnane,F. Boutaiba , International Conference on Renewable Energy and Energy Conversion ICREEC'2019, Oran,Algerie.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijleo

Original research article

A comparative study of different buffer layers for CZTS solar cell using Scaps-1D simulation program

F. Belarbi^{a,*}, W. Rahal^b, D. Rached^c, S. benghabrit^a, M. Adnane^a^a *Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux, University of Sciences and Technology Mohamed Boudiaf Oran, Algeria*^b *Faculty of Exact Sciences and Informatics, University of Mostaganem, Algeria*^c *Laboratoire de Physique des Plasmas, Matériaux Conducteurs et leurs Applications, University of Sciences and Technology Mohamed Boudiaf Oran, Algeria*

ARTICLE INFO

Keywords:

Solar cells
CZTS
Buffer layer
ZTO
CdS
SnS₂ efficiency
Scaps-1D

ABSTRACT

In this work, we have optimized a CZTS-based solar cell using solar cell capacitance simulator (SCAPS-1D). We particularly focused on replacing the buffer layer, which is conventionally CdS-based, with a non-toxic and abundant material. To this end, we have made a comparative study with 3 materials (CdS, SnS₂, Zn₂SnO₄) by evaluating the photovoltaic parameters (Short-circuit current density, open circuit voltage, Fill Factor and efficiency) as a function of the buffer layer thickness. We also studied the effect of the active layer thickness on the performance of the cell, in correlation with different materials used for buffer layer elaboration. We concluded that SnS₂ is the best candidate to replace CdS, which was considered until now the most suitable material. We thus obtained an efficiency of 12.73% with the structure glass/Mo/CZTS/SnS₂/ZnO by avoiding any toxic product and by reducing the thickness of buffer layer to 50 nm.

1. Introduction

In recent years, the renewable energy sector continues to produce in the minds of researchers a high interest; in particular photovoltaic technology continues to grow thanks to the development of new manufacturing techniques and improved conversion to efficiency of solar cells. The solar cells had a high cost mainly due to the high use of material and manufacturing processes that use complicated and very expensive techniques. Making solar cells with less material could reduce their cost. One of the alternatives is the thin film solar cell because it consumes less material. But today thin film photovoltaic technology including CuInGaSe₂ (CIGS) and CdTe relies on expensive and rare elements (as the Indium, Gallium, Tellure) and toxic like the Cadmium [1–4]. Therefore, it is necessary to explore new absorbing materials made up of elements that respect the environment, cheaper and abundant on earth. Among them, Copper-Zinc- Tin- Sulfide / Selenium Cu₂ZnSn(S, Se)₄ (CZTSSe) is considered the most suitable substitute of CIGS and CdTe. [5]

(Cu₂ZnSnS₄) is a quaternary semiconductor which crystallizes in a structure that can be kesterite or stannite type [6]. It has excellent properties such as direct and tunable band gap energy in the range of 1.4–1.6 eV [7] and large absorption coefficient of 10⁴ cm⁻¹ that make it a very favorable and promising material.

A variety of physical and chemical techniques are used to make CZTS based solar cells namely hybrid sputtering [8], thermal evaporation [9], deposition by pulsed laser [10], sol-gel [11], spray pyrolysis [12,13], etc. Wei Wang et al presented a record cell efficiency of around 12.6% [14]. Despite the development of different manufacturing techniques and improved efficiency, our

* Corresponding author.

E-mail address: belarbifaten84@gmail.com (F. Belarbi).



Fig. 1. Device structure of CZTS solar cell.

understanding of this type of cell remains relatively limited compared to CIGS and CdTe solar cells [15].

In order to manufacture solar cells with high efficiencies, an in-depth study of the mechanisms of synthesis and manufacturing is necessary as well as an understanding of the performance of the solar cell. Approach to achieve this goal is to use numerical simulations that allow researchers to explore theoretical studies of the general characteristics of a cell solar and its performance.

The main objective of this research work is to offer a CZTS solar cell with high efficiency using a suitable buffer layers and try to investigate, through this numerical study, the possibility to use alternative buffer layers in place of the standard CdS. The replacement of the CdS by other materials is related to environmental concerns, due to the toxicity of the cadmium. We worked with the typical structures glass/Mo/CZTS/Buffer/ZnO, using three different buffer layers (CdS, SnS₂, and Zn₂SnO₄). A numerical analysis have been made using SCAPS-1D to obtain the solar cell performance parameters (Short-circuit current density J_{sc} , open circuit voltage V_{oc} , Fill Factor FF and efficiency η) for the three structures CdS/CZTS, SnS₂/CZTS and Zn₂SnO₄/CZTS.

2. Device structure and simulation program

Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS-1D) is one-dimensional solar cell simulation software developed at the Department of Electronics and Information Systems (EIS), University of Gent, Belgium, and used for numerical analyzing solar cells [16]. In this paper, we have made a numerical simulation of CZTS solar cell using SCAPS-1D version 3.3.07 to study the effects of different buffer layers CdS, SnS₂ and Zn₂SnO₄ on the overall CZTS solar cell device performance. Also, output parameters such as J–V characteristics under illumination can be extracted from the results obtained from the simulations.

Fig. 1. shows the schematic structure of the traditional Mo / CZTS / Buffer layer / ZnO structure which has been adopted in this study, where the Mo plays the role of rear contact, the CZTS the p-type absorbent layer, the CdS, SnS₂, Zn₂SnO₄ the different n-type buffer layers used in our study and ZnO the window layer. A thin layer of MoS₂ has also been considered for the simulation between the Mo and absorber layer.

In this simulation we make a comparison between the parameters of the CZTS solar cell with different buffer layers (CdS, SnS₂ and Zn₂SnO₄) and study the effect of the variation of this three buffer layers thickness on CZTS solar cell parameters (J_{sc} , V_{oc} , FF and η). The parameters used in our simulations were selected on the basis of values from the literature, the theory and in some cases reasonably estimated, and are listed in Table 1. Here, an illumination of 1000 W/m², temperature of 25 °C and a global spectrum Air Mass of 1.5 G, have been considered for all simulations.

3. Results and discussions

3.1. Effect of CZTS layer's thickness

We have fixed the thickness of buffer layer at 50 nm for the first step of simulation. The cell photovoltaic parameters for various thicknesses of CZTS ranging from 0.080 to 1.5 μ m are given in Fig. 2.

We can observe, for the three used materials, that when the thickness of the active layer increases to 1 μ m, the short circuit current increases considerably and passes from 8 mA/cm² to more than 24 mA/cm² bringing with it the increase of the efficiency. Beyond 1 μ m of thickness, the current remains constant and the efficiency too, despite the fall of the FF. The V_{oc} remains substantially fixed. For a large thickness, the CZTS active layer will absorb more photons and generate more electron-hole pairs [17]. We have

Table 1
Physical parameters of different layers use for the simulation.

Parameters	CZTS	CdS	SnS ₂	Zn ₂ SnO ₄	ZnO	MoS ₂
Thickness(nm)	80-1500	50-100	50-100	50-100	80	100
Band gap(eV)	1.5	2.4	2.24	3.35	3.3	1.7
Electron affinity(eV)	4.5	4.4	4.24	4.5	4.5	4.2
Dielectric permittivity	10	10	10	9	9	13.6
C _B effective density of states (cm ⁻³)	2.2E+18	2.2E+18	2.2E+18	2.2E+18	2.2E+18	2.2E+18
V _B effective density of (cm ⁻³)	1.8E+19	1.8E+19	1.8E+19	1.8E+19	1.8E+19	1.8E+19
Electron thermal velocity (cm/S)	1E+7	1E+7	1E+7	1E+7	1E+7	1E+7
Hole thermal velocity(cm /s)	1E+7	1E+7	1E+7	1E+7	1E+7	1E+7
Electron mobility (cm ² /V.s)	1E+2	1E+2	50	32	30	1E+2
Hole mobility (cm ² /V.s)	25	25	50	3	5	25
Shallow uniform donor density (N _D cm ⁻³)	0	1E+18	1E+17	1E+19	1E+18	1E+16
Shallow uniform acceptor density (N _A cm ⁻³)	1E+15	0	0	0	0	0

therefore chosen as the optimal value for the thickness of the CZTS absorber 1.5 μm, because it is useless to consume more material.

3.2. Effect of buffer layer's thickness

The decrease of the solar cell performance is due to the decrease in current short circuit (J_{sc}) and voltage (V_{CO}), the optimal thickness of these buffer layers is 50 nm, whereas there is an increase for the fill factor (FF). When the thickness of buffer layer increases, a large number of photons are absorbed into the n-type buffer layer before arriving in the p-type absorber layer, which causes the reduction of the current and thus the efficiency, because of the higher recombination rate due to low diffusion length of the minority carriers of the buffer layer.

The role of the buffer layer is very important for the creation of the electric field resulting from the junction in the space charge zone [18]. To study the influence of the thickness of different buffer layers CdS, SnS₂ and Zn₂SnO₄ on the solar cell parameters, we took various thicknesses which have been changed from 50 nm to 100 nm. Fig. 3 shows the variation of solar cell parameters such as open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (J_{sc}), Fill factor (FF) and efficiency (η) with the increase in buffer layer thickness. We can observe, for the three buffer layers, that when we increase the thickness up to 50 nm, the efficiency decreases from η = 12.06% to a smallest value for 100 nm of thickness.

The best thickness of the buffer layer is around 50 nm, regardless of the type of material used. However, we note that SnS₂ stands out from ZTO and CdS, with better photovoltaic parameters.

Using the Anderson model shown in Fig. 4, we can see that the electric field increases with increasing gap energy. Indeed:

$$V_d = V_{d1} + V_{d2} = E_{g2} - \delta_{p2} - \delta_{n1} + \Delta E_c = E_{g1} - \delta_{p2} - \delta_{n1} - \Delta E_V \quad (1)$$

Where the Strip discontinuities are given by:

$$\Delta E_c = e(\chi_2 - \chi_1) \quad (2)$$

$$\Delta E_V = E_{g1} - E_{g2} - e(\chi_2 - \chi_1) \quad (3)$$

V_d is the diffusion voltage in a p-type heterojunction which is proportional to the electric field.

V_{d1} and V_{d2} are the diffusion potentials in each region.

Although the ZTO has the largest gap and thus generates the largest electric field at the ZTO / CZTS junction (Fig. 5.), its performance is worse than the other two materials. If we compare the work functions of the three materials (Table 2), we can notice that the ZTO has the greatest work function, and in the metal / semiconductor interfaces, this generates a potential barrier of Schottky diode type.

The appearance of this potential barrier at the ZTO / ZnO interface blocks the electrons and prevents their collection. This potential barrier will increase the rate of recombination as can be seen in Fig. 6.

Finally, we've simulated the optimized solar cell for the three different structures (thickness of 50 nm for the three buffer layers and a thickness of 1.5 μm for the absorber layer) and we have changed the donor density N_D for the SnS₂. We've summarized the obtained results in Table 3. We can observe clearly that the efficiency is higher for the SnS₂ buffer layer for N_D = 10¹⁶ cm⁻³.

4. Conclusions

In this work, numerical simulations were performed for CZTS solar cell using three different buffer layers such as CdS, SnS₂, and Zn₂SnO₄. Photovoltaic parameters were observed by varying buffer and absorber layer thickness. We have first made a study to determinate that the suitable thickness of the absorber layer is 1.5 μm, and 50 nm for buffer layer.

In addition, we were able to identify SnS₂ as a very good, non-toxic and available material to replace the CdS. We were able to obtain an efficiency of 12.73%, which can be further increased by optimizing other parameters of the cell, such as the gap and the doping density of different layers.

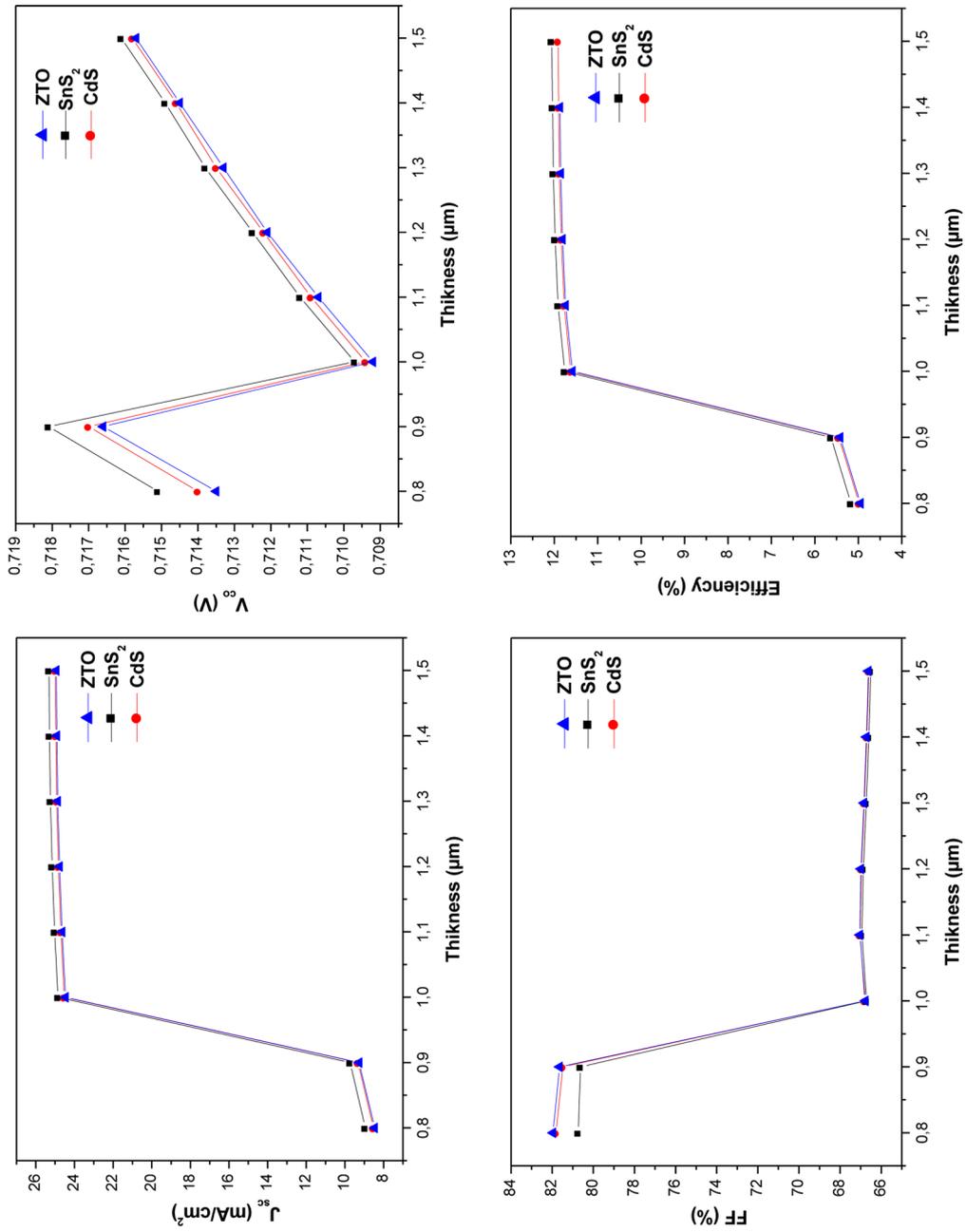


Fig. 2. Variation of efficiency versus absorber layer thickness for CZTS.

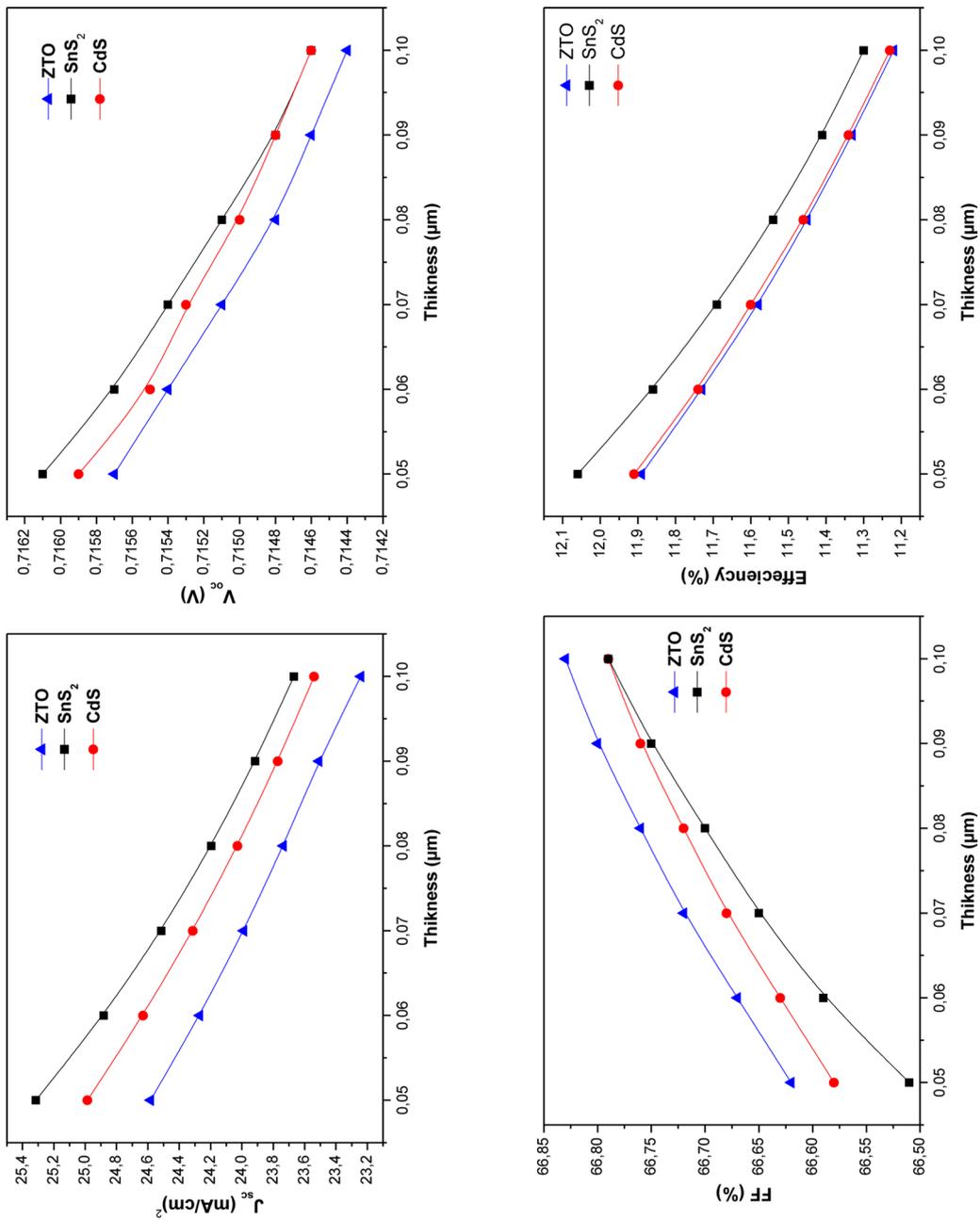


Fig. 3. J_{sc} , V_{oc} , FF, Efficiency versus buffer layer thickness.

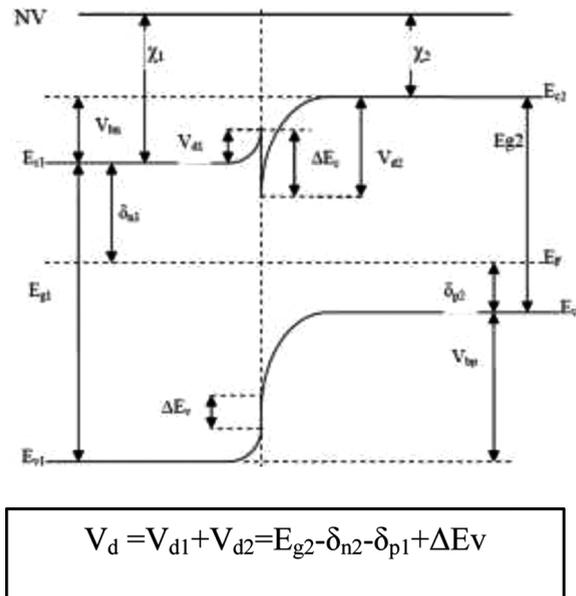


Fig. 4. Band diagram of CdS/CZTS heterojunction.

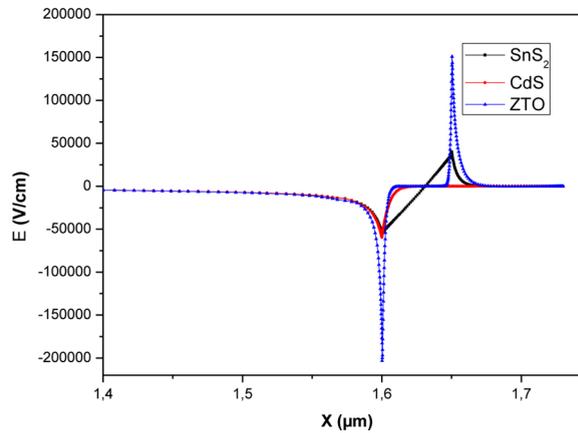


Fig. 5. The variation of electric field for three different materials (CdS, SnS2, ZTO).

Table 2

Work functions of materials used as buffer layer.

Material	ZTO	CdS	SnS ₂
Work Functions (eV)	4.9	4.7	4.81

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Marc Burgelman, University of Gent, Belgium. General Management of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), Algeria.

Acknowledgement

The authors acknowledge Dr. Marc Burgelman at the University of Gent, Belgium. We would like to thank him for providing SCAPS. We also thank the General Management of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), Algeria.

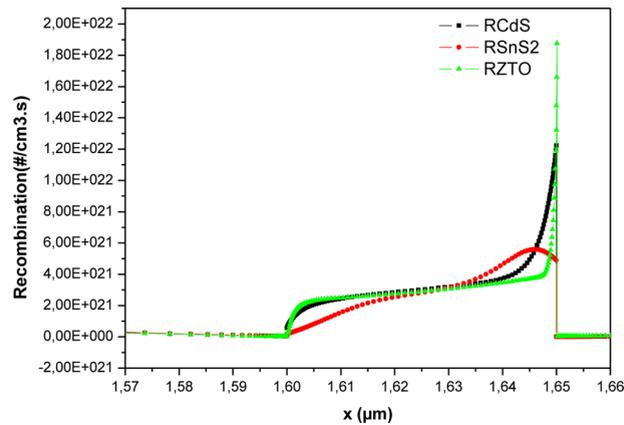


Fig. 6. The variation of the recombination rate for the different materials (CdS, SnS₂, ZTO).

Table 3

Photovoltaic parameters of the solar cell based CZTS.

Thin film solar cell	V _{oc}	J _{sc}	FF%	η%
MoS ₂ /CZTS/CdS/ ZnO	0.7159	24.9857	66.58	11.91
MoS ₂ /CZTS/SnS ₂ /ZnO	0.7178	26.9976	65.67	12.73
MoS ₂ /CZTS/ZTO/ZnO	0.7157	24.9324	66.62	11.89

References

- [1] X.X. Wu, Sol. Energy 77 (2004) 803–814.
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, Prog Photovoltaics Res Appl 19 (2011) 894–897.
- [3] M.M.A. Green, Prog. Photovolt. Res. Appl. 14 (2006) 383–392.
- [4] B.A. Anderson, C. Azar, J. Holmberg, S. Karlsson, Energy 23 (1998) 407–411.
- [5] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J.H. Ebinger, A.W.Y.H. Baillie, Solar cell efficiency tables, Prog. Photovoltaics: Res. Appl 26 (3) (2018).
- [6] S.J. Fonash, et al., A Manual for AMPS-1D for Windows 95/ NT; A One-Dimensional Device Simulation Program for the Analysis of Microelectronic and Photonic Structures, Pennsylvania State University, 1997.
- [7] F.A. Jhuma, M.Z. Shaily, M.J. Rashid, Towards high-efficiency CZTS solar cell through buffer layer Optimization, Mater. Renew. Sustain. Energy 8 (2019) 6.
- [8] T. Tanka Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, O. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, H. Ogawa, preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by hybrid sputtering, J.Phys. Chem. Solids 66 (2005) 1978–1981.
- [9] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S.J. Chey, et al., "Thermally evaporated CU₂ZnSnS₄ solar cells," Appl. Phys. Lett. 97 (14) (2010) 143508–143513.
- [10] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.U. Sim, Y.B. Kwon, Sol. Energy 85 (2011) 1354–1363.
- [11] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, H. Uchiki, Phys. Status Solidi 6 (2009) 1233–1236.
- [12] N. Nakayama, K. Ito, Appl.Surf. Sci 92 (1996) 171–175.
- [13] N. Kamoun, H. Bouzouita, Thin Solid Films 515 (2007) 5949–5952.
- [14] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device characteristics of CZTSSe thin film solar cells with 12.6% efficiency, Adv. Energy Mater. 4 (7) (2014) 1301465.
- [15] W. Zhao, W. Zhou, X. Miao, Nano/Micro engineered and molecular systems (NEMS), 7thIEEE (2012) 502–505.
- [16] M. Burgelmann, P. Nollet, S. Degrave, Thin Solid Films 361–362 (2000) 527–532.
- [17] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, N. Amin, App. Phys. 10 (2010) 5387–5391.
- [18] R. Mahbub, Md.S. Islam, F. Anwar, S.S. Satter, S. M.Ullah, Simulation of CZTS thin film solar cell for different buffer layers for high efficiency performance, SA. J. Engi.Technol. 2 (52) (2016) 1–10.

Chapter 47

Structural and Electronic Properties for Chalcopyrite Semiconducting Materials Based on CuXS_2 ($X = \text{In, Ga}$ and Al): AB-Initio Computational Study



F. Belarbi, M. Adnane, and F. Boutaiba

Abstract A theoretical study of structural and electronic properties of chalcopyrite semiconducting materials is presented using the full-potential linearized augmented plane wave method implemented in Wien2k computational package. In this approach, the Generalized Gradient approximation was used for exchange correlation potentials. Our interest in these semiconductor materials is motivated by their promising roles in the manufacture of thin-film solar cells because of their interesting structural and electronic properties.

Results are given for lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative for chalcopyrite materials specifically based on copper indium sulfur (CIS), copper gallium sulfur (CGS) and copper aluminum sulphur (CAS). Band structure are also given. The results are compared with previous calculations and with experimental measurements.

Keywords Solar cell · Chalcopyrite thin film · Wien2k

47.1 Introduction

Recently A I B III C VI chalcopyrite semiconductors revealed a lot of interest in the materials community and been extensively studied for photovoltaic solar cell and optoelectronic due to the large absorption coefficient ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) and suitable band gap for these application [1–5]. For example, the polarized absorption spectra of CuGaS_2 , CuInS_2 were reported in Ref. [6]. We know that the Understanding of material physics requires the fundamental knowledge of its various structural and

F. Belarbi (✉) · M. Adnane · F. Boutaiba
University of Sciences and Technology of Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB, Oran, Algeria
e-mail: Faten.belarbi@usto-univ.dz; belarbibaten84@gmail.com

optoelectronic properties, and to achieve a better understanding of these properties of the CuXS_2 chalcopyrite compounds, we have used theoretical methods more solicited called ab initio methods which allow to describe the physico-chemical properties in the ground state. Ab initio simulations based on density functional theory (DFT), which only use atomic constants as input parameters for the resolution of Schrödinger's equation, these methods have become today a tool for basis for the study of different properties of molecules and materials. Among the ab initio methods that compete with the world of digital physics, the FP-LAPW method (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave) which is proven in the precision of calculation.

In this paper we present a combined ab initio study of the electronic, structural, properties of CuXS_2 , using the WIEN2K code [7] within the density functional formalism (DFT) with the TB-mBJ potential [9–11] and also Perdew–Burke–Erzenhof (PBE) potential [13] are reported.

47.2 Computational Details

The calculations related to CuXS_2 have been performed using the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in Wien2K code. This method is based on density functional theory (DFT) which is a universal quantum mechanical approach for many body problems in this method the unit cell volume is partitioned into the non-overlapping Muffin-Tin spheres surrounding every atom and the remaining interstitial region. We have taken the product of minimum of the Muffin Tin radius of atoms (R_{mt}) and maximum value of the wave vector (K_{max}), $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}} 7.0$ and allowed the expansion of the valence wave functions inside the Muffin Tin sphere into spherical harmonics up to $l_{\text{max}} 10$ whereas the Fourier expansion of the charge density was up to $G_{\text{max}} = 12$ (a.u.) while in the interstitial region plane waves are used. The Muffin Tin radius are chosen in such a way that they do not overlap each other, and core charge do not leak out of the spheres. We have employed the generalized gradient approximation (GGA PBE) due to Perdew, Burke and Ernzerhof [8] to obtain exchange correlation potential and Tran–Blaha modified Beck and Johnson (TB-mBJ) to extract optoelectronic properties. The lattice constants for CuXS_2 are taken to be $a = b = 5.305 \text{ \AA}$, $c = 10.610 \text{ \AA}$ for CuInS_2 and $a = b = 5.097 \text{ \AA}$, $c = 10.194 \text{ \AA}$ for CuGaS_2 and $a = b = 5.029 \text{ \AA}$, $c = 10.058 \text{ \AA}$ for CuAlS_2 . Total 400k points are taken to perform present computations.

47.3 Results and Discussion

47.3.1 Structural Properties

The most important step in an ab initio calculation is the determination of structures properties of the studied material. Knowledge of this information allows us to access subsequently to other physical properties (electronic, optical,...) The CuX_2 ($X = \text{In}$, Al and Ga) materials crystallize in the tetragonal structure of Chalcopyrite, with space group I-42d with four formula units in a unit cell, (ranked 122 in the International Table of crystallography). We performed a self-consistent calculation of the total energy for several values of the network parameters a and c taken in the vicinity of the experimental value. To determine the structural properties of the static equilibrium such as the lattice parameter a_0 , the compressibility module B_0 and its derivative relative to at the pressure B' of the chalcopyrite structure, we must optimize the following independent parameters: the volume V of the mesh by calculating the total energy E_{tot} for different volume values and then adjust by the Murnaghan state Eq. (1944) [8].

$$E(v) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (47.1)$$

Where V_0 is the static equilibrium volume of the primitive mesh, E_0 the total energy per primitive mesh of the equilibrium state.

B : the compressibility modulus is determined by the following equation:

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (47.2)$$

B' : the derivative of the compressibility module:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (47.3)$$

In Table (47.1) we have collected all the equilibrium quantities such as the lattice parameter a , the compression modulus B and derivative B' , calculated ab initio using GGA. PBE for structure chalcopyrite. We have also included in the Table (47.1) the experimental values and other theoretical calculations to facilitate the comparison.

Table 47.1 Equilibrium lattice parameters, Bulk modulus, and Band gap with available previous reported value for CuXY_2 ($X = \text{In}$, Ga , Al)

Compounds	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	V_0	B	B'
CuInS_2 (CIS)	5.305, 5.505 ^a ,	10.61	1195.2690	67.67	5.045
CuAlS_2 (CAS)	5.029, 5.332 ^b ,	10.258	1017.6608	82.51	5.163
CuGaS_2 (CGS)	5.097, 5.37 ^c ,	10.194	1017.6608	71.92	4.793

^a Reference [13], ^b Ref. [4], ^c Ref [15]

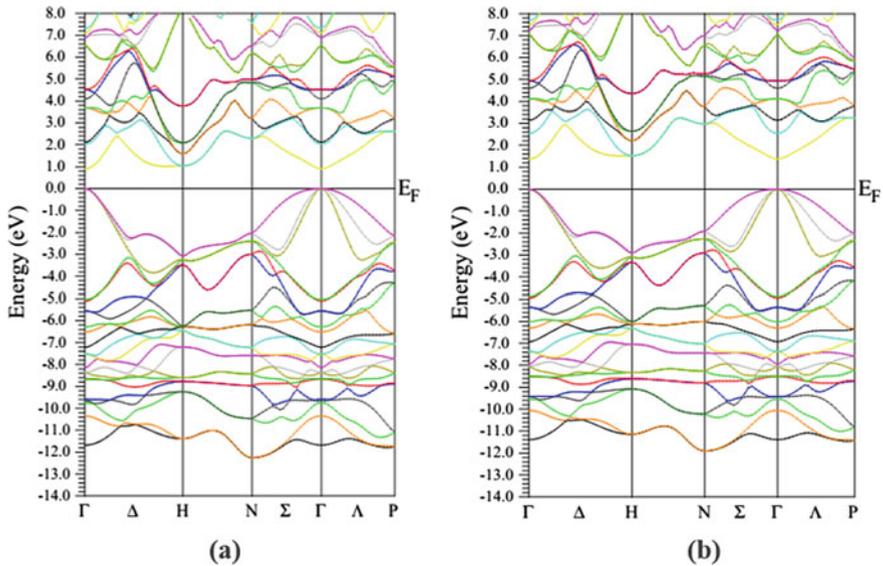


Fig. 47.1 The electronic band structure of CuInS_2 calculated with **a** the GGA-PBE **b** the mBJ-GGA

47.4 Electronic Properties

We are interested in the calculations of energy band structures, relating to the CuInS_2 chalcopyrite ternary compounds, CuGaS_2 , and CuAlS_2 using the optimized parameters of the mesh. It presented the dispersion equation $E = f(k)$. Calculations have been performed using the GGA-PBE and mBJ-GGA approximations. This result is adopted to improve energy gaps compared to those of experience. We notice that our materials are semiconductor materials with Direct gap at point Γ (Fig. (47.1), (47.2), (47.3)).

The values of the gap of energy that we found with the approach of GGA - PBE and TB mBJ in our calculation, is given in Table (47.2), compare with other experimental results.

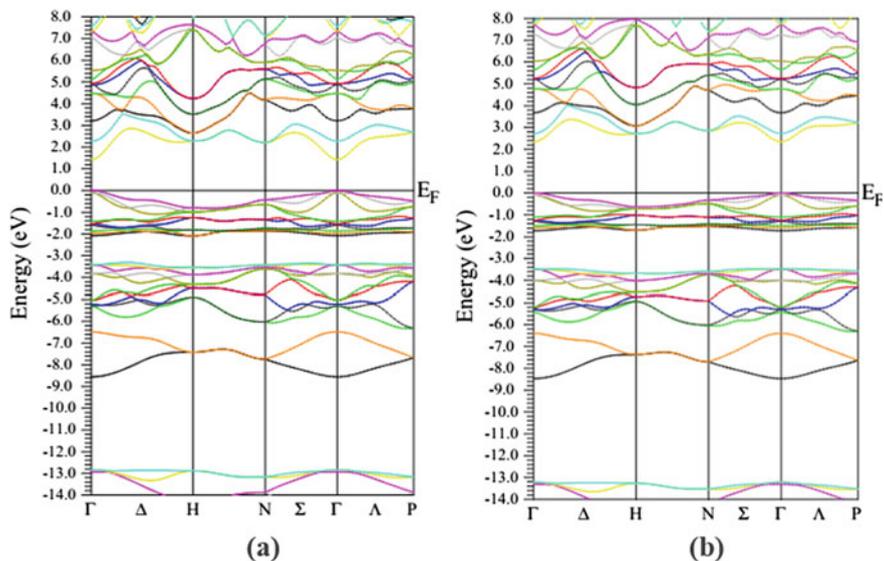


Fig. 47.2 The electronic band structure of the CuGaS₂ calculated with **a** the GGA-PBE **b** the mbJ-GGA

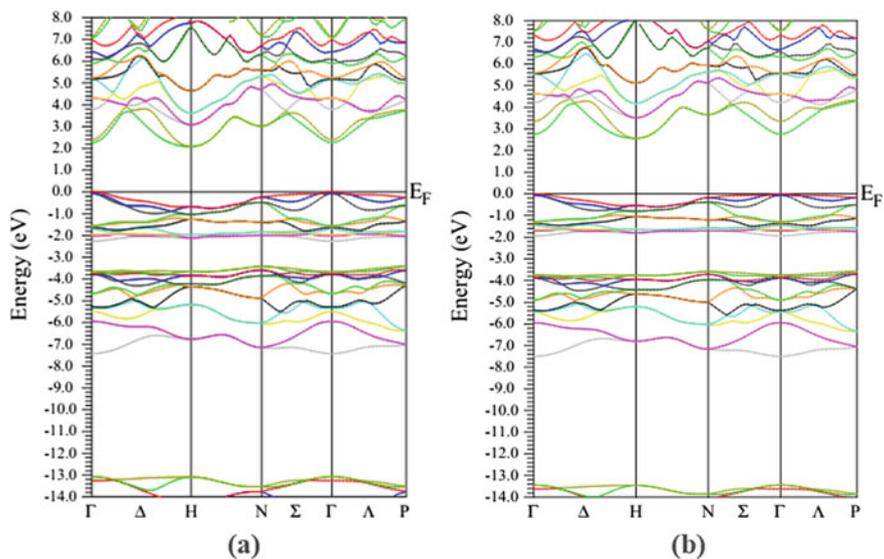


Fig. 47.3 The electronic band structure of the CuAlS₂ calculated with **a** the GGA-PBE **b** mbJ-GGA

Table 47.2 The values of gap energy for CuXS_2 ($x = \text{In, Al}$ and Ga) materials

	CuInS2	CuGaS2	CuAlS2
Eg(eV)calculated (GGA-PBE)	0.8	1.7	2.1
Eg(eV)calculated (mbj-GGA)	1.35	2.30	2.9
Eg(ev)experimental	1.53 ^a	2.43 ^b	3.49 ^c

^a Reference [8], ^b Ref. [9], ^c Ref [14]

47.5 Conclusion

This work is a contribution to the study of structural properties (lattice parameter, equilibrium positions, compressibility module and its derivative), the electronic properties (band structures, electronic density of states) of compounds CuXS_2 ($X = \text{In, Ga}$ and Al) in the chalcopyrite phase.

Our results concerning the structural properties of steady state values obtained are not far from the experimental values.

The total energy calculations were performed using the GGA-PBE et TB-mBJ exchange potential as implemented in WIEN2K (FP-LAPW) method to investigate the electronic and optical properties of CuXS_2 ($X = \text{In, Ga, Al}$) compounds are in good agreement with available experimental results and other reported theoretical results.

References

1. J.E. Jaffe, A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 . *Phys. Rev. B* **28**, 5822 (1983)
2. J.E. Jaffe, A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in ABC2 chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984)
3. R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson, Calculated optical properties of a solar energy material: CuGaS_2 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **53**, 357–366 (1998)
4. J. Lazewski, P.T. Jochym, K. Parlinski, Band structure, born effective charges, and lattice dynamics of CuInS_2 from ab initio calculations. *J. Chem. Phys.* **117**, 2726 (2002)
5. S. Laksari, A. Chahed, N. Abbouni, O. Benhelal, B. Abbar, First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of CuGaS_2 and AgGaS_2 . *Comput. Mater. Sci.* **38**, 223–230 (2006)
6. I.-H. Choi, S.-D. Han, S.-H. Eom, W.-H. Lee, H.C. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* **29**, 377 (1996)
7. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K an augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties*, Karlheinz Schwarz, Techn (University at Wien, Austria, 2001)
8. M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, Optical functions and electronic structure of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , and CuGaS_2 . *Phys. Rev. B* **63**, 075203 (2001)
9. O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, vol 3 (University of Marburg, Marburg 2004)

10. W.B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*, vol. 2 (Pergamon Press, Oxford, 1967)
11. A. Ghosh, R. Thangavel, Rajagopalan M, (2014) Electronic and optical modeling of solar cell compound CuXY_2 ($X = \text{In, Ga, Al}$; $Y = \text{S, Se, Te}$): first-principles study via Tran-Blaha-modified Becke-Johnson exchange potential approach. *J. Mater. Sci.* **50**, 1710–1717 (2015)
12. K.M.A. Hussain, J. Podder, D.K. Saha, M. Ichimura, Structural, electrical and optical characterization of CuInS_2 thin films deposited by spray pyrolysis. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **50**, 117–122 (2012)
13. S. Chen, X.G. Gong, S.-H. Wei, Band-structure anomalies of the chalcopyrite semiconductors CuGaX_2 versus AgGaX_2 ($X = \text{S and Se}$) and their alloys. *Phys. Rev. B* **75**, 205209 (2007)
14. L. Zihan, F. Xiaofang, M. Qiang Ma, X. Gaoa, X. Su, CuInS_2 quantum dots@silica near-infrared fluorescent nanoprobe for cell imaging. *New J. Chem.* **38**, 90–96 (2014)