



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Energétique et Energies Renouvelables

Par :

M^{elle} BENMANSOUR Dounia Saleha

Sur le thème :

**Etude sur les matériaux Bi_2S_3 et CZTS contribuant à
l'obtention de meilleurs rendements photovoltaïques**

Soutenu publiquement le **28 juin 2021** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr N. BIBI TRIKI	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme S. BENSMACHINE	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr T. BAGHDADLI	MCA	Université de Tlemcen	Examineur

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

Remerciements

Ce manuscrit a été réalisé au sein du département de physique de la faculté des sciences à l'université de Tlemcen et l'unité de recherche des matériaux et des énergies renouvelables « URMER ».

Mes remerciements s'adressent tout d'abord aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à ma soutenance et qui ont accepté d'évaluer ce travail de recherche

Merci à M^r **Nasr-eddin BIBI TRIKI**, Professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à remercier M^r **Tewfik BAGHDADLI**, Maître Conférence classe A à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Par la même occasion, je tiens à exprimer ma profonde gratitude, et ma profonde reconnaissance à mon encadrante M^{me} **Souhila BENSMANE**. Ce fut un énorme plaisir pour moi d'évoluer à ses côtés durant ces derniers mois. Ce travail n'aurait pas été possible sans son soutien, sa disponibilité, sa qualité d'encadrement et sa grande rigueur scientifique telle sont les qualités qui ont mené à l'aboutissement de ce mémoire.

Le choix de ce sujet de mémoire m'a permis de rencontrer des personnes possédant de grandes qualités scientifiques et humaines

Je tiens à remercier M^{me} **Hayet MERZOUK** enseignante et doctorante sous la direction de M^{me} S. BENSMANE à l'Université de Tlemcen, pour son soutien, ces précieux et judicieux conseils durant toute la période de la réalisation de ce travail, et surtout pour sa joie de vivre et sa bonne ambiance.

Je tiens notamment à exprimer toute ma reconnaissance à M^{elle} **Leila GHALMI** doctorante à l'Université de Tlemcen sous la direction de M^{me} S. BENSMANE, de m'avoir initié au logiciel SCAPS-1D également pour l'aide constante et la bienveillance qu'elle m'a apportée.

Je tiens à remercier également M^r **Azzedine BELKACEM** doctorant à l'Université de Tlemcen, sous la direction de M^{me} S. BENSMANE.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr **Arselan BOUDGHEN STAMBOULI** enseignant chercheur et membre à notre unité de recherches URMER de m'avoir installé, guidé et orienté dans l'utilisation du logiciel OriginPro9.0. Un outil indispensable pour réaliser les graphes des résultats de la simulation de ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mes ami(e)s particulièrement à ma chère amie **AYA**, pour son aide précieuse et sa bonne humeur.

Enfin Je remercie l'ensemble de mes enseignants de l'université Abou Bakr Belkaid pour leurs savoir et leurs qualités d'enseignement.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents

A tous ceux qui me sont chers :

Mes frères ainsi que ma belle sœur

A ma meilleure amie HABRI Ayatou Rahmane

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des acronymes et des abréviations.	
Introduction générale	11

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

1. Introduction	16
2. Histoire de l'effet photovoltaïque	16
3. La cellule photovoltaïque.....	16
3.1 Définition	16
3.2 Structure physique d'une cellule photovoltaïque	16
3.2.1 Couche semi conductrice type p (collecteur)	17
3.2.2 Couche semi conductrice type n (émetteur)	17
3.2.3 Doigts de contact et contacte métallique de la face arrière	17
3.2.4 Couche anti-réflexion	17
3.3 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	18
4. Caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques	18
4.1 Courant de court-circuit I_{cc}	18
4.2 Tension à circuit ouvert V_{co} (V_{oc} : open circuit).....	19
4.3 Rendement de conversion η	19
4.4 Facteur de forme FF.....	20
5. Les différentes technologies photovoltaïques.....	20
5.1 La première génération (filière du silicium).....	20
5.1.1 Silicium monocristallin.....	20
5.1.2 Silicium polycristallin	21
5.2 La deuxième génération (filière des couches minces)	21
5.2.1 Le silicium amorphe.....	21
5.2.2 Le tellure de Cadmium CdTe.....	22
5.2.3 Le Diséléniure de Cuivre Indium CIS/ le Diséléniure de Cuivre et de Gallium CGS/ le Diselenuire de Cuivre et d'Indium et de Gallium CIGS.....	23
5.3 La troisième génération	23
5.3.1 La filière des cellules organiques.....	23
5.3.2 La filière des Tandems	24
5.3.3 Filière des Pérovskites	24
6. Avantages et inconvénients du PV	26
7. Conclusion	26

Références bibliographiques

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

1	Introduction	30
2	Le composé Bi_2S_3	30
2.1	Etat de l'art.....	30
2.2	Propriétés du Bi_2S_3	31
2.2.1	Structure cristalline.....	31
2.2.2	Propriétés physiques.....	31
2.2.3	Propriétés électroniques	32
2.2.4	Propriétés optiques	32
2.2.5	Propriétés électriques.....	32
2.3	Applications du Bi_2S_3	33
3	Le composé CZTS.....	33
3.1	Etat de l'art.....	33
3.2	Propriétés du CZTS	33
3.2.1	Structure cristalline.....	33
3.2.2	Propriétés physiques	34
3.2.3	Propriétés électroniques.....	35
3.2.4	Propriétés optiques	36
3.2.5	Propriétés électriques.....	38
3.3	Applications du CZTS	38
4	Le sulfure de cadmium CdS.....	38
4.1	Propriétés du CdS.....	38
4.1.1	Propriétés structurales	38
4.1.2	Propriétés physiques et chimiques	39
4.1.3	Propriétés optiques	39
4.1.4	Propriétés électriques.....	39
4.2	Applications de CdS	40
5	Le composé ZnO	40
5.1	Propriétés du composé.....	40
5.1.1	Propriétés structurales	40
5.1.2	Propriétés optiques	41
5.1.3	Propriétés électriques.....	42
5.2	Applications du ZnO	42
6	Structure d'une cellule solaire	42
7	Conclusion	45

Références bibliographiques

Chapitre 3 : Elaboration des composés en couches minces Bi_2S_3 et CZTS

1. Introduction	52
2. Définition d'une couche mince	52
3. Applications des couches minces.....	53
4. Les techniques de déposition des couches minces.....	54
4.1. Dépôt physique	54
4.1.1. Dépôt en milieu vide poussée	54
4.1.2. Dépôt en milieu plasma	56
4.1.3. Pulvérisation cathodique	56
4.2. Dépôt chimique.....	57
4.2.1. Dépôt en milieu gazeux.....	57
4.2.2. Dépôt en milieu liquide.....	58
5. Les étapes de formation de la couche mince	60
5.1. La nucléation	60
5.2. La coalescence	61
5.3. La croissance	62
6. Conclusion	62
Références bibliographiques	

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

1. Introduction	67
2. Présentation du logiciel SCAPS	67
3. Présentation des cellules étudiées.....	68
4. Paramètres d'entrée utilisés dans la simulation.....	69
5. Résultats et discussion.....	70
5.1 Effet de l'épaisseur sur les caractéristiques électriques de la cellule	70
5.2 Effet du dopage sur les caractéristiques électriques de la cellule.....	74
5.3. Effet de la température sur les caractéristiques électriques de la cellule	77
6. Conclusion.....	80
Références bibliographiques	
Conclusion générale.....	82

Liste des figures :

Chapitre 1 : Généralités sur le système photovoltaïque

- Figure 1.1:** Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque
Figure 1.2: Les différentes couches d'une cellule solaire
Figure 1.3: Caractéristique I-V d'une cellule
Figure 1.4: Panneau constitué de cellules monocristallines
Figure 1.5: Plaque de silicium poly cristallin
Figure 1.6: Structure d'une cellule photovoltaïque à base de silicium amorphe
Figure 1.7: Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe
Figure 1.8: Cellule en CIS
Figure 1.9: Cellule en CIGS
Figure 1.10: Structure générale d'une cellule photovoltaïque organique
Figure 1.11: Plaque Tandems
Figure 1.12: Structure d'un cristal de pérovskite générique ABX₃

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi₂S₃ et CZTS

- Figure 2.1:** Classification périodique des éléments constituant le sulfure de bismuth
Figure 2.2: Structure cristalline de Bi₂S₃, en jaune les atomes de soufre et en gris ceux de bismuth dans la maille
Figure 2.3: La structure de bande du matériau Bi₂S₃
Figure 2.4: Classification périodique des éléments constituant le CZTS
Figure 2.5: Structure cristallines de Cu₂ZnSnS₄ : (a) Kesterite (b) Stannite
Figure 2.6: La densité d'états partiels, et total du CZSnS par GGA.
Figure 2.7: Structure de bande du composé CZTS obtenue par (LDA-mbj)
Figure 2.8: Coefficient d'absorption du CZTS en fonction de $h\nu$
Figure 2.9: Bande interdite (E_g) d'une couche mince de CZTS, **a**: A l'état de dépôt / **b** : Après recuit
Figure 2.10: Maille de Zinc blende et Wurtzite
Figure 2.11: Structure cristalline de ZnO en phase à gauche : Zinc blende, à droite wurtzite. d'après Ozgur et al
Figure 2.12: La structure standard des cellules solaires PVS en couches minces

Chapitre 3 : Elaboration des composés en couches minces Bi_2S_3 et CZTS

- Figure 3.1:** applications des couches minces
Figure 3.2: méthodes de dépôts des couches minces
Figure 3.3: Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide
Figure 3.4: Schéma de principe de l'ablation laser
Figure 3.5: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique
Figure 3.6: Différentes étapes d'un dépôt CVD
Figure 3.7: Principe du Spin- coating
Figure 3.8: Principe du Dip – coating
Figure 3.9: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse
Figure 3.10: Schéma de la nucléation des couches minces
a : L'arrivée des atomes sur un substrat / b : La morphologie du substrat
Figure 3.11: Schéma qui représente la coalescence
Figure 3.12: La croissance des couches minces.
a: Etape avant croissance / b: Après la croissance

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

- Figure 4.1:** Fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.
Figure 4.2: structure de La cellule à base de Bi_2S_3
Figure 4.3: structure de La cellule à base de CZTS
Figure 4.4: Caractéristique $J(V)$ de la cellule solaire en Bi_2S_3
Figure 4.5: Caractéristique $J(V)$ de la cellule solaire en CZTS
Figure 4.6: Effet de l'épaisseur de la couche Bi_2S_3 sur les paramètres de performance de la cellule
Figure 4.7: Effet de l'épaisseur de la couche CZTS sur les paramètres de performance de la cellule
Figure 4.8: Effet de la densité des porteurs (dopage) de la couche Bi_2S_3 sur les paramètres de performance de la cellule.
Figure 4.9: Effet de la densité des porteurs (dopage) de la couche CZTS sur les paramètres de performance de la cellule
Figure 4.10: Effet de la température de fonctionnement sur les paramètres de performance de la cellule à base de Bi_2S_3 .
Figure 4.11: Effet de la température de fonctionnement sur les paramètres de performance de la cellule à base de CZTS.

Liste des tableaux :

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

Tableau 1.1: Performances des différentes technologies des cellules photovoltaïques

Tableau 2.1: Tableau représentatif des propriétés physique de Bi_2S_3

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

Tableau 2.2: Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S

Tableau 2.3: Caractéristiques structurales du CdS blende wurtzite

Tableau 2.4: Propriétés physiques et chimiques de sulfure de cadmium

Tableau 2.5: Paramètres du sulfure de cadmium (CdS) à 300K

Tableau 2.6: Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO

Tableau 2.7: Quelques propriétés électriques de ZnO

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

Tableau 4.1: Les paramètres physiques d'entrée pour les matériaux des couches minces Bi_2S_3 , CdS, ZnO et CZTS

Tableau 4.2: Les performances photovoltaïques des deux cellules avant l'optimisation des paramètres

Tableau 4.3: Effet de l'épaisseur de la couche Bi_2S_3 sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire

Tableau 4.4: Effet de l'épaisseur de la couche CZTS sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire

Tableau 4.5: Les performances de la cellule pour les valeurs optimales de l'épaisseur de chaque couche.

Tableau 4.6: Effet du dopage de la couche Bi_2S_3 sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire

Tableau 4.7: Effet du dopage de la couche CZTS sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire

Tableau 4.8: Les performances obtenues pour des valeurs optimales du dopage

Tableau 4.9: Effet de la température de fonctionnement sur les paramètres de performance de la cellule Bi_2S_3

Tableau 4.10: Effet de la température de fonctionnement sur les paramètres de performance de la cellule CZTS

Tableau 4.11: Les performances obtenues pour des valeurs optimales de la température

Liste des acronymes et des abréviations :

I_{cc} : Courant de court-circuit
 V_{co} : Tension à circuit ouvert
 V_{oc} : Open circuit
 q : Charge de l'électron
 k : Constante de Boltzmann
 T : Température effective de la cellule
 I_0 : Courant de saturation
 η : Rendement de conversion
 P_{max} : Puissance maximale
 P_{inc} : Puissance incidente
 V_{max} : La tension correspondante à la puissance maximale fournie.
 I_{max} : Le courant correspond à la puissance maximale fournie.
 E_g : Energie de gap
 σ : Conductivité
 μ : Mobilité des porteurs
 $h\nu$: Coefficient d'absorption optique
 ρ : La résistivité électrique
 n : Concentration des porteurs
BV : La bande de valence
BC : La bande de conduction
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur
Sputtering : Pulvérisation cathodique
PVD : Dépôt physique en phase vapeur
DC : Tension continue
RF : Radio fréquence
Sol gel : Solution –gélification
SCAPS : Solar Cell Capacitance Simulator
V : Voltage
 f : La fréquence
 N_c : Densité des états effective dans la BC
 N_v : Densité des états effective dans la BV
 μ_m : Mobilité d'électron
 μ_p : Mobilité des trous
 N_a : Densité du donneur
 N_d : Densité du donneur d'accepteurs
 Bi_2S_3 : Sulfure de bismuth
PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Introduction générale

Durant ses dernières années, L'accroissement démographique ainsi que la surconsommation des énergies ont entraîné un épuisement des sources d'énergies fossiles et des conséquences dramatiques sur l'environnement telles que la pollution et le réchauffement climatique.

Cette demande excessive a poussé les pays à forte consommation à innover et à se pencher vers des sources d'énergies renouvelables et plus durables.

L'énergie photovoltaïque est une énergie prometteuse et inépuisable, elle a l'avantage de capter les rayons solaires et de les convertir en électricité grâce à des panneaux photovoltaïques à base de semi-conducteur.

Actuellement, de nombreux matériaux solaires ont été utilisés dans la conversion photovoltaïque en raison de leurs propriétés optiques, électroniques, électrique et leurs applications potentielles dans les dispositifs à titre exemple les dispositifs photovoltaïques, optoélectroniques, les capteurs et les cellules solaires [1].

Plusieurs filières se sont développées : la première génération s'est basée sur les cellules à base de silicium, les rendements maximums en laboratoire sont de 20% pour les cellules à base de silicium polycristallin et 25% pour les cellules à base de silicium monocristallin [2].

La seconde génération développe des cellules en couches minces, au pouvoir d'absorption important, qui nécessite moins de matériau (quelques μm d'épaisseur) que les cellules au silicium (environ 0,2mm d'épaisseur), et offrent de nombreux autres avantages : elles peuvent être déposées sur des substrats souples (ce qui multiplie le nombre d'applications possibles) par des procédés simples, rapides en peu d'étapes.[2]

Le CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) est un semi-conducteur composé de fait de cuivre, zinc, étain, et de soufre qui sont des éléments non toxiques et abondants dans la croûte terrestre, il est un candidat prometteur avec un bon rendement [3]

Par ailleurs, le composite formé par les matériaux Bi_2S_3 manque encore d'attention ce qui fait son originalité

L'objectif de ce présent mémoire est de faire une étude par simulation de l'effet des paramètres (épaisseur, dopage et la température) sur les caractéristiques électriques, la densité de courant de court-circuit \mathbf{J}_{sc} , la tension de circuit ouvert \mathbf{V}_{co} , le Facteur de forme \mathbf{FF} et le rendement de conversion $\boldsymbol{\eta}$, en vue d'obtenir un rendement optimal, en utilisant le logiciel SCAPS-1D [4]

Notre mémoire est repartie en quatre chapitres

- Dans le premier chapitre, nous ferons appel aux notions générales sur l'énergie photovoltaïque et ses différentes filières photovoltaïques.
- Le second chapitre, nous définirons la structure de la cellule étudiée ainsi qu'une étude bibliographique sur les différents composés qui la constitue à savoir le (Bi_2S_3 , CZTS, CdS, le ZnO) ainsi que leurs propriétés physiques, électriques et optiques.
- Le chapitre trois, nous nous intéresserons aux méthodes d'élaboration des couches minces ainsi que le processus de dépôt.

- Dans le dernier chapitre, nous présenterons les résultats de la simulation pour nos deux cellules, et par la même occasion nous commenterons l'influence des paramètres physiques et électriques tels que l'épaisseur, le dopage et la température sur les performances des deux structures

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

Références :

- [1] Zeyneb AMARA « Elaboration et caractérisations structurale, optique et magnétique des matériaux en couches minces Bi_2S_3 , MnS et leurs composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{MnS})_{(1-x)}$ », Thèse de Doctorat Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès 17/12/2020
- [2] Oubouchou Amina « Etude et simulation d'une cellule solaire à base de couches minces CZTS », mémoire de Master, Université Saad Dahlab de Blida ,2019
- [3] LAGHOUAG Ahlam et BENCHEIKH Halima « Etude et simulation d'une cellule solaire à base des éléments chalcogènes », mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - Msila 2019.
- [4] Ben Abderrazak Ghania « Etude par simulation numérique de la cellule solaire à base de CZTS par SCAPS » mémoire de Master, Université Med Khider Biskra 2014

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

Chapitre1 : **Généralités sur le système photovoltaïque**

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

1. Introduction.....	16
2. Histoire de l'effet photovoltaïque.....	16
3. La cellule photovoltaïque.....	16
3.1 Définition	16
3.2 Structure physique d'une cellule photovoltaïque	16
3.2.1 Couche semi conductrice type p (collecteur).....	17
3.2.2 Couche semi conductrice type n (émetteur).....	17
3.2.3 Doigts de contact et contacte métallique de la face arrière.....	17
3.2.4 Couche anti-réflexion	17
3.3 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	18
4. Caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques	18
4.1 Courant de court-circuit I_{cc}	18
4.2 Tension à circuit ouvert V_{co} (V_{oc} : open circuit)	19
4.3 Rendement de conversion η	19
4.4 Facteur de forme FF	19
5. Les différentes technologies photovoltaïques	20
5.1 La première génération (filère du silicium)	20
5.1.1 Silicium monocristallin.....	20
5.1.2 Silicium polycristallin.....	21
5.2 La deuxième génération (filère des couches minces).....	21
5.2.1 Le silicium amorphe	21
5.2.2 Le tellure de Cadmium CdTe.....	22
5.2.3 Le Diséléniure de Cuivre Indium CIS/ le Diséléniure de Cuivre et de Gallium CGS/ le Diselenuire de Cuivre et d'Indium et de Gallium CIGS	23
5.3 La troisième génération	23
5.3.1 La filière des cellules organiques	23
5.3.2 La filière des Tandems	24
5.3.3 Filière des Pérovskites	24
6. Avantages et inconvénients du PV	26
7. Conclusion	26
Références bibliographiques	

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

1. Introduction :

La population ne cesse de croître et la production d'énergies devient une préoccupation majeure pour l'homme. De nombreuses voies de recherches se sont dirigées vers des énergies propres et renouvelables, parmi ses énergies. L'énergie photovoltaïque, elle est l'une des sources d'énergies les plus prometteuses et une alternative à d'autres sources d'énergies conventionnelles, cette dernière a l'avantage de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique et d'utiliser tout le spectre Lumineux.

Dans ce chapitre nous donnerons un état d'art sur phénomène photovoltaïque, le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, sa structure, ses caractéristiques ainsi que les différentes filières photovoltaïques.

2. Histoire de l'effet photovoltaïque :

C'est le physicien français F. Becquerel qui observât le phénomène (photocourant) en 1938 avec une électrode en platine et l'autre en cuivre oxydé immergées dans une solution conductrice acide, mais cela prendra près d'un siècle pour avoir des résultats significatifs grâce à l'interprétation théorique d'Einstein.

En 1941, les applications pratiques se concrétisent réellement par la mise au point de la première jonction p-n dans le silicium puis l'obtention d'une cellule à bon rendement (par les chercheurs de la Bell Téléphone Laboratoires en 1955) ainsi que les fameux transistors.

3. La cellule photovoltaïque :

3.1 Définition :

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique [1]. Cette méthode de conversion est basée sur le principe de l'effet Photovoltaïque.

3.2 Structure physique d'une cellule photovoltaïque :

La cellule photovoltaïque est réalisée à partir d'une jonction p-n d'un matériau semi-conducteur (silicium) dopé en volume avec un élément, tel que le Bore qui le rend positif (Zone p) et contre dopé dans une zone superficielle avec du Phosphore qui le rend négatif (zone n). Le champ électrique qui règne à la jonction de ces deux zones dopées différemment sépare les charges électriques photo-générées par la lumière solaire (paires électron-trou) et assure leur évacuation du cristal (les électrons par la cathode et les trous par l'anode), sous une tension de l'ordre de 0,5 Volts et un courant continu de l'ordre de 30 mA pour chaque cm^2 de capteur, sous un ensoleillement maximum de 1 kW/m^2 [2].

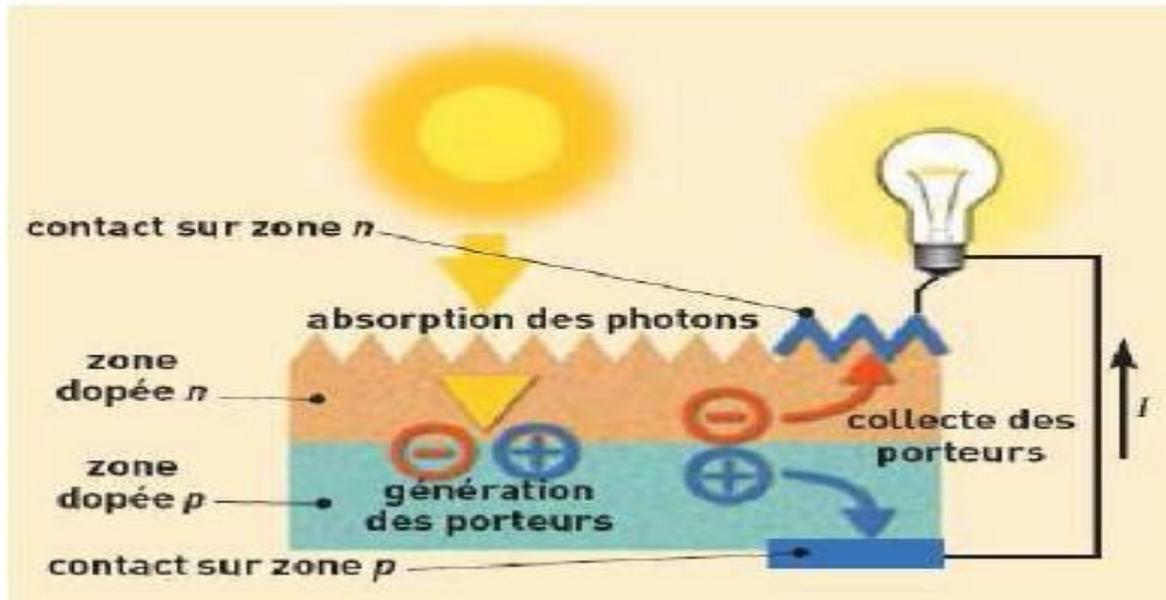


Figure1.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [3].

3.2.1 Couche semi conductrice type p (collecteur) :

Le matériau semi-conducteur compte des atomes externes possédant une quantité inférieure d'électrons libres. On obtient ainsi un surplus positif de charges (trous d'électrons) dans le matériau semi-conducteur, ces couches sont nommées des couches semi-conductrices à conduction de type p (base), leur but est de piéger les porteurs minoritaires.

3.2.2 Couche semi conductrice type n (émetteur) :

Le matériau semi-conducteur comporte des atomes externes possédant une quantité importante d'électrons libres, on obtient donc un excès négatif de porteurs de charges (électrons) dans le matériau semi-conducteur. Ces couches nous les appelons : des couches semi-conductrices à conduction de type n (émetteur).

3.2.3 Doigts de contact et contacte métallique de la face arrière :

Avec le contact métallique arrière, les doigts de contact sont connectés avec les barres. Ils vont recueillir le courant généré et l'envoyer à la barre.

3.2.4 Couche anti-réflexion :

La couche anti-réflexion (CAIR) sert à protéger la cellule PV et à minimiser au maximum les réflexions à la surface de la cellule. Une panoplie de (CAIR) sont utilisées en photovoltaïque : TiO_2 , SiO_2 , ZnS , MgF_2 , SiNx ,etc. [3].

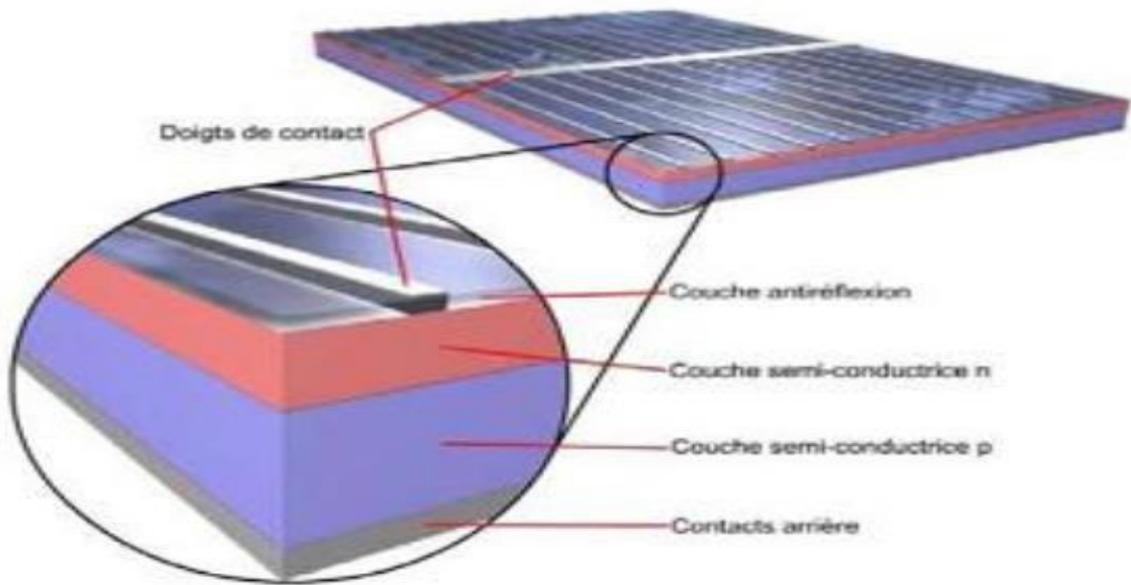


Figure 1.2 : Les différentes couches d'une cellule solaire [3].

3.3 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Lorsque le soleil frappe une cellule photovoltaïque, les photons de la lumière transmettent leurs énergies aux électrons qui sont arrachés des atomes dans lesquelles ils laissent des trous. Les électrons et les trous formés vont avoir tendance à se recombiner, mais lorsque le phénomène a lieu dans ou au voisinage de la jonction p-n, le champ électrique va au contraire contribuer à séparer les charges positives et négatives, les électrons sont repoussés vers la couche n et les trous vers la couche p.

Les électrons cherchant à se recombiner avec les trous sont alors obligés de passer par un circuit extérieur pour rejoindre les trous, créant ainsi un courant électrique continu qu'on appelle le photo-courant. Les électrons sont délivrés sous la tension créée dans la jonction p-n que l'on appelle la photo tension. Le produit des deux correspond à la puissance électrique délivrée par la cellule qui convertit directement une partie de l'énergie lumineuse en énergie électrique [4].

4. Caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques :

Les paramètres qui caractérisent les cellules photovoltaïques sont : I_{cc} , V_{co} , FF , η

4.1 Courant de court-circuit I_{cc} :

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule (en prenant $V=0$ dans le schéma équivalent). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la cellule éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

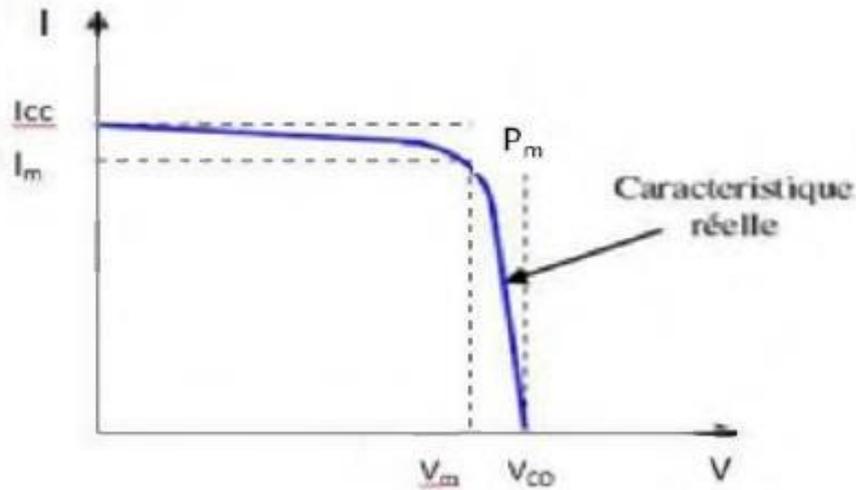


Figure 1.3 : Caractéristique I-V d'une cellule [5].

4.2 Tension à circuit ouvert V_{co} (V_{oc} : open circuit) :

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend de la barrière d'énergie, de la température et varie peu avec l'intensité lumineuse [6].

$$V_{co} = \frac{Kt}{q} \ln \left[\frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right] \dots\dots\dots (1)$$

Avec :

q : Charge de l'électron = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.

k : Constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

T : Température effective de la cellule [Kelvin].

I_0 : courant de saturation.

4.3 Rendement de conversion η :

Le rendement η des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente [4].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{P_{inc}} \dots\dots\dots (2)$$

4.4 Facteur de forme FF :

Le facteur de forme est un paramètre essentiel qui détermine la qualité d'une cellule, il est défini comme étant le rapport entre la puissance optimale P_m et la puissance maximale que peut avoir la cellule, il est défini par la relation suivante :

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \times I_{cc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{cc}} \dots\dots (3)$$

5. Les différentes technologies photovoltaïques :

Une grande variété de cellules photovoltaïques existe et peut être partagée en trois grandes familles selon les technologies utilisées. La première génération existe depuis plusieurs dizaines d'années, elle offre de loin le meilleur rendement pour un rapport qualité/prix assez satisfaisant. La deuxième génération, récemment apparue regroupe les technologies dites « couches minces », leur rendement est encore inférieur à celui des cellules cristallines mais tend à s'améliorer pour un coût inférieur. La dernière et troisième génération est celle de la technologie évolutive, elle regroupe les cellules organiques, Tandems et Pérovskites, elle est en cours de développement et vise de hauts rendements avec des coûts de productions de plus en plus bas [4].

5.1 La première génération (filère du silicium) :

Les modules photovoltaïques à base de silicium ont envahi le marché depuis des années avec plus de 90% des ventes, ses cellules se divisent en deux catégories, celles à base de silicium monocristallin et celles à partir de silicium polycristallin.

5.1.1 Silicium monocristallin :

C'est celui qui s'approche le plus du modèle théorique, cette technologie est difficilement obtenue de par son taux de pureté élevé en passant par plusieurs étapes de purification (fusion de zone). Il est caractérisé par sa couleur sombre uniforme et sa forme ronde ou carrée selon le modèle. Son taux de rendement varie entre (16 à 24%), mais pour une telle pureté il faut une grande énergie et une méthode de production laborieuse, délicate et par conséquent couteuse.

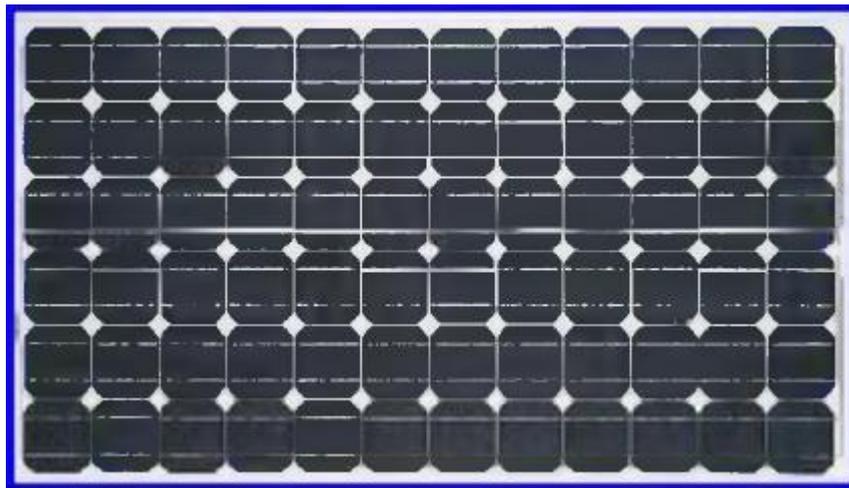


Figure 1.4 : Panneau constitué de cellules monocristallines [5].

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

5.1.2 Silicium polycristallin

Il est réalisé à partir des déchets fondus provenant du tirage monocristaux, par la suite on obtient des lingots qui seront sciés donc leur coût de production est moins élevé, leur rendement varie de 14 à 18% et est influencé par la quantité d'éclairement.



Figure 1.5: Plaque de silicium polycristallin [7].

5.2 La deuxième génération (filière des couches minces) :

Les couches minces ("thin films"), constituent la seconde génération de technologie Photovoltaïque. Dans cette génération, on distingue le silicium amorphe (a-Si), le di sélénium de cuivre indium (CIS), le tellure de cadmium (CdTe). Dans le cas des couches minces, la couche de semi conducteur est directement déposée sur un substrat (par exemple du verre). La production de ce type de cellules est moins coûteuse que la première génération puisqu'elle consomme moins de matériau semi-conducteur et ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation du silicium [3].

5.2.1 Le silicium amorphe :

Le silicium amorphe est obtenu par dépôt en phase vapeur sur des substrats à bas coût tel que le verre, afin de produire une couche très mince. Cette technologie très convoitée est notamment utilisée dans des petits appareils comme les calculatrices solaires ou encore des montres.

L'avantage du silicium amorphe c'est son fort coefficient d'absorbance et son fonctionnement même avec un éclairement faible, en revanche il est fragile et son rendement est faible de l'ordre de 8 à 10%, en effet les performances électriques diminuent au cours du temps.

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

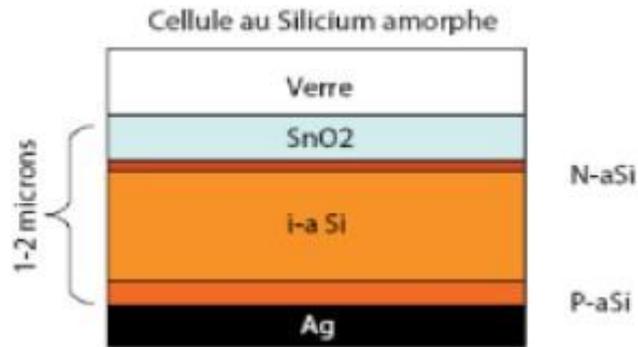


Figure 1.6 : Structure d'une cellule photovoltaïque à base de silicium amorphe [7].

5.2.2 Le tellure de Cadmium CdTe :

La technologie à base de CdTe présente un rendement en dessous du cristallin, de l'ordre de 9 – 17 % (module 13% - record à 18,2%) mais bénéficie d'un faible coût à la production. Sa capacité d'absorption de la lumière et son coefficient thermique avantageux lui permettent d'être en adéquation presque parfaite avec le spectre solaire. Son principal inconvénient est sans nul doute la limitation naturelle de la quantité de tellurure sur terre qui oblige la recherche à réduire au maximum son épaisseur qui avoisine aujourd'hui 3 μm . De plus, le cadmium est toxique, il faut tout de même préciser que celui-ci est dangereux seulement lors de la fabrication et qu'un module PV ne contient que très peu de cadmium : un module CdTe de 60W (~12 kg) contient environ 2g de Cd [5].

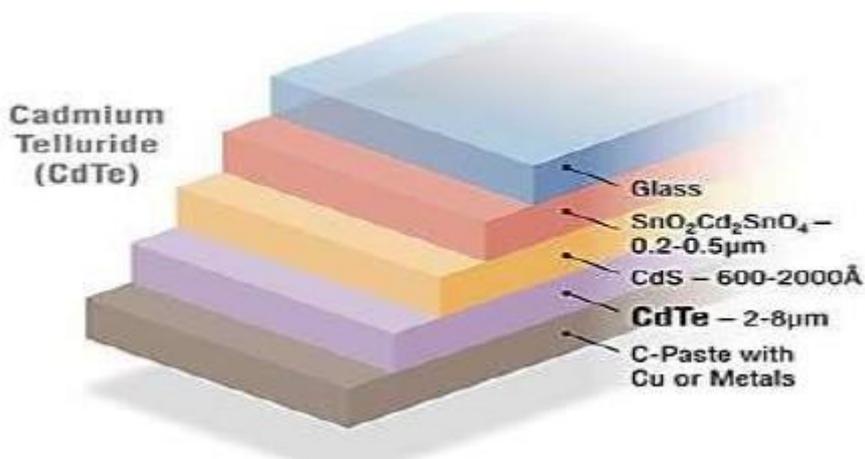


Figure 1.7 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe [7].

5.2.3 Le Diséléniure de Cuivre Indium CIS/ le Diséléniure de Cuivre et de Gallium CGS/ le Diselenuire de Cuivre et d'Indium et de Gallium CIGS :

Cette filière présente un fort potentiel de développement dans le futur (jusqu'à 20% de rendement en laboratoire). Cependant, les matériaux nécessaires à la fabrication de ce type de cellules ne sont pas disponibles en grandes quantités [4].



Figure 1.8 : Cellule en CIS [8].

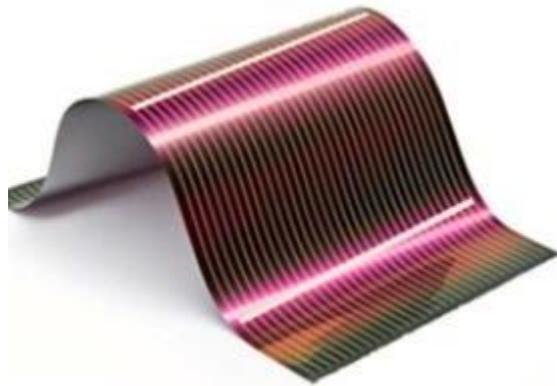


Figure 1.9: Cellule en CIGS [9].

5.3 La troisième génération :

Cette génération vise à minimiser le coût de production et à améliorer le rendement. Plusieurs filières ont été élaborées pour atteindre cet objectif notamment les cellules organiques, les cellules multicouches telle que (Tandems) et les cellules Pérovskites.

5.3.1 La filière des cellules organiques :

C'est une technologie prometteuse qui se focalise sur les colorants et les propriétés physiques, en particulier optiques. La cellule est composée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. Chaque couche de l'empilement doit vérifier certains critères [10], la représentation de cet empilement est schématisée sur la **figure 1.10**.

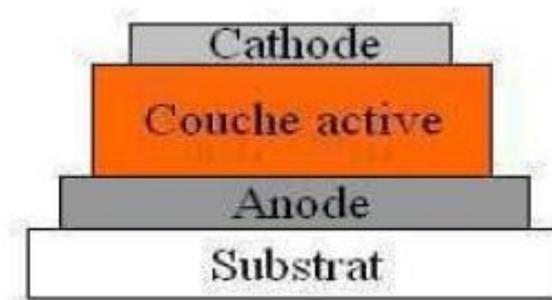


Figure 1.10: Structure générale d'une cellule photovoltaïque organique [10].

Actuellement le rendement d'une cellule organique est de 6%, la seule entrave de cette filière c'est la stabilité de ses performances et sa durée de vie qui se limite à 1000 heures.

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

5.3.2 La filière des Tandems :

La cellule à base de Tandems est composée de plusieurs cellules simples empilées les unes sur les autres en associant deux cellules (couche mince de silicium amorphe sur silicium cristallin par exemple), elle absorbe une grande partie du spectre tout en réduisant les pertes par thermalisation. Le rendement de ce genre de cellules est intéressant (entre 12 % et 18 %), mais sa fabrication complexe coûte chère à produire.



Figure 1.11 : Plaque Tandems [11].

5.3.3 Filière des Pérovskites :

c'est une technologie évolutive et inattendue dans le domaine photovoltaïque, elle comprend un élément chimique ayant une structure de pérovskite, le plus souvent un hybride organique-inorganique de plomb ou un halogénure d'étain dans sa couche active [10].

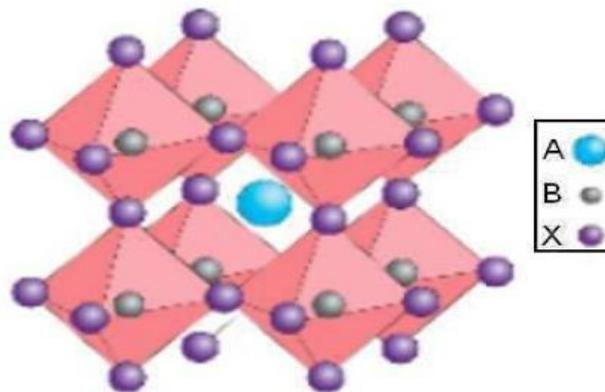


Figure 1.12 : Structure d'un cristal de pérovskite générique ABX₃ [10].

Chapitre 1 : Généralités sur le système photovoltaïque

	Technologies	Rendement	Avantages	Inconvénients
1^{ère} Génération	Silicium Monocristallin	16 à 24%	Un bon rendement	Méthodes laborieuses et coûteuses
	Silicium Polycristallin	14 à 18%	-Un bon rendement -Production moins longue	-Coût et perte de production élevés -Éclaircissement important
2^{ème} Génération	Silicium Amorphe	8 à 10%,	-Éclaircissement faible	-Faible rendement -Fragiles
	Cdte	9 – 17 %	-Faible coût -Excellent rendement -Production rapide et pas chère	-Rareté du tellure -Toxicité du cadmium
	CIS, CGS, CIGS	Jusqu'à 20%	Energie de gap Ajustable, 99% des photons absorbés [4].	Manque de matière première [4].
3^{ème} Génération	Cellules Organiques	6%	-Flexibilité, -Coût de fabrication bas.	-Durée de vie limitée -Faible rendement
	Cellules Tandems	Entre 12 % et 18 %	Bon rendement	Fabrication complexe et chère
	La filière des Pérovskites	25.2%	- Coûts de production bas	-Dégradation par les temps chauds et humides

Tableau 1.1 : Performances des différentes technologies des cellules photovoltaïques.

6. Avantages et inconvénients du PV :

L'énergie photovoltaïque présente des avantages énormes tels que :

- Gratuité de cette ressource et énormité de son potentiel réparti sur le globe terrestre,
- Propreté durant son utilisation, et peu d'entretien,
- Grande fiabilité,
- Grande souplesse de production (variant de milliwatts aux mégawatts),
- Utilisation autonome et décentralisée.

Malgré ces avantages intéressants, il y a aussi des inconvénients à savoir :

- Source diffuse du rayonnement solaire qui nécessite de grandes surfaces,
- Technologie coûteuse,
- Facteur de charge faible,
- Stockage difficile,
- Difficulté à recycler les composants du système,
- Investissement élevé dépendant des décisions politiques.

7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons exposé des généralités sur l'effet photovoltaïque. Nous avons brièvement décrit la structure physique d'une cellule solaire, son principe de fonctionnement ainsi que ses caractéristiques électriques.

Par la suite, nous avons présenté les différentes technologies photovoltaïques, à savoir les trois générations. Enfin nous avons cité les avantages et inconvénients du système photovoltaïque.

Chapitre1 : Généralités sur le système photovoltaïque

Références :

- [1] MOSTEFA KARA Selma « Etudes et simulation de cellules photovoltaïques couches minces à base de CIS et CIGS » mémoire de Master, Université Abou-Bakr Blekaid Tlemcen Juin 2012.
- [2] <http://www.eere.energy.gov/solar/photovoltaique.html>
- [3] D. Dossier : « Comment Fonctionne Une Cellule Solaire Photovoltaïque » disponible sur le site : www.lios.at .
- [4] HAIYOUANE Assia « Modélisation du transfert radiatif dans les strates supérieures d'un module photovoltaïque Halouane Assia » mémoire de Master, Université M'hamed Bougara Boumerdes 2017
- [5] BELAIDI Sarah « Etude et optimisation d'une installation photovoltaïque autonome » mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2016.
- [6] Mr BOUSSAID Mohamed « Modélisation des phénomènes de vieillissement des modules Photovoltaïques » 2012.
- [7] ARRAS-Aida « Caractérisation des cellules photovoltaïques à base de hétérojonction de silicium à Si-Si » mémoire de Master, Université Abou-Bakr Blekaid Tlemcen 25 /06/2018.
- [8] https://cdn.futurasciences.com/buildsv6/images/mediumoriginal/3/4/d/34d4da4dbe_36343_12436-cigs-souple-dantor-wikimediacommon.jpg
- [9] <http://www.dsnsolar.com/uploads/201917468/cigs-solar-cell47374157972.jpg>
- [10] EL JOUAD Zouhair « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques », Thèse de Doctorat, Université Angers le 18 / 10/ 2016.
- [11] https://www.rtflash.fr/sites/default/files/un_nouveau_type_de_cellule_tandem_pour_accroitre_le_rendement_des_panneaux_solaires.jpg.
- [12] MEKEMECH Abdelkader, « Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n, Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes », Thèse de Doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.

Chapitre 2 :

Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et
CZTS

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

1	Introduction.....	31
2	Le composé Bi_2S_3	31
2.1	Etat de l'art.....	31
2.2	Propriétés du Bi_2S_3	31
2.2.1	Structure cristalline	31
2.2.2	Propriétés physiques.....	32
2.2.3	Propriétés électroniques	32
2.2.4	Propriétés optiques	33
2.2.5	Propriétés électriques	33
2.3	Applications du Bi_2S_3	34
3	Le composé CZTS.....	33
3.1	Etat de l'art.....	34
3.2	Propriétés du CZTS.....	34
3.2.1	Structure cristalline	34
3.2.2	Propriétés physiques.....	35
3.2.3	Propriétés électroniques.....	36
3.2.4	Propriétés optiques	37
3.2.5	Propriétés électriques	39
3.3	Applications du CZTS.....	39
4	Le sulfure de cadmium CdS.....	39
4.1	Propriétés du CdS.....	39
4.1.1	Propriétés structurales	39
4.1.2	Propriétés physiques et chimiques	40
4.1.3	Propriétés optiques	41
4.1.4	Propriétés électriques	41
4.2	Applications de CdS.....	41
5	Le composé ZnO.....	42
5.1	Propriétés du composé.....	42
5.1.1	Propriétés structurales	42
5.1.2	Propriétés optiques	43
5.1.3	Propriétés électriques	43

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

5.2	Applications du ZnO	44
6	Structure d'une cellule solaire.....	44
7	Conclusion	46
Références bibliographiques		

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

1 Introduction :

De nombreux efforts de recherche ont été réalisés sur un grand nombre de matériaux ces dernières décennies, afin de réaliser des cellules photovoltaïques avec un bon rendement de conversion et à faible coût [1].

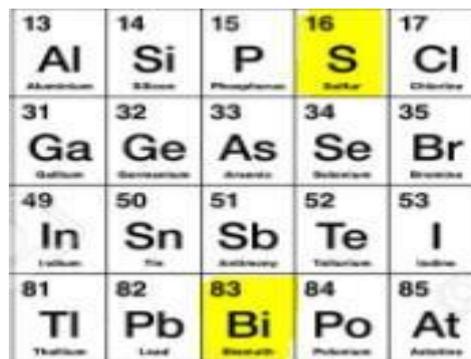
Les composés Sulfure de Bismuth Bi_2S_3 et le CZTS ont attiré la curiosité des chercheurs de par leurs larges applications et leurs propriétés importantes.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'ensemble des propriétés (physiques, cristallines, optiques, électroniques et électriques) pour les cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS puis nous découvrirons les structures des cellules composées de ses deux matériaux et le rôle de chaque couche qui constitue ces cellules.

2 Le composé Bi_2S_3 :

2.1 Etat de l'art :

Le Bismuth est un élément rare qui se situe à la 5^{ème} colonne et 6^{ème} ligne du tableau périodique des éléments. Il appartient à la famille des métaux pauvres. Les gisements de minerais bismuthés se trouvent principalement aux Bolivie, Pérou et dans l'ouest des États-Unis. Le composé Bi_2S_3 se présente naturellement sous la forme de bismuthinite et possède une couleur striée gris-plomb [2].



13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Sulfur	17 Cl Chlore
31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome
49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode
81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine

Figure 2.1 : Classification périodique des éléments constituant le sulfure de bismuth [3]

2.2 Propriétés du Bi_2S_3 :

2.2.1 Structure cristalline :

Le Trisulfure de Bismuth Bi_2S_3 a une structure cristalline orthorhombique avec quatre molécules par unité de cellule, chaque molécule possède deux atomes de bismuth et trois atomes de sulfure. La figure 2.2, illustre la structure de la maille élémentaire du Bi_2S_3 . Les

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

atomes de Bismuth et de Soufre se lient entre eux par des liaisons covalentes (Bi-S) formant des chaînes parallèles à l'axe (001) ainsi que les liaisons (S-S) [4].

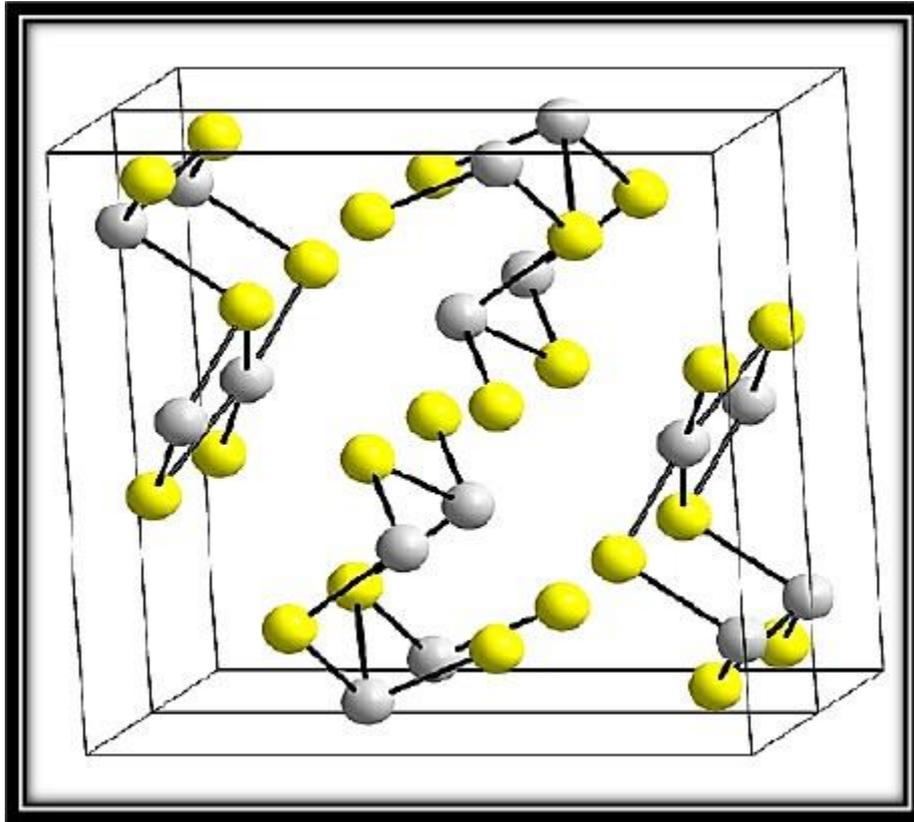


Figure 2.2 : Structure cristalline de Bi_2S_3 , en jaune les atomes de Soufre et en gris ceux de Bismuth dans la maille [4].

2.2.2 Propriétés physiques :

Le tableau suivant affiche les propriétés physiques du composé Bi_2S_3

Couleur	gris de plomb à blanc d'argent
Masse molaire	514,1558 g/mol
Densité	6,78 kg.m^{-3}
Température de fusion	685 °C
Solubilité	dans l'acide nitrique chaud

Tableau 2.1: Tableau représentatif des propriétés physiques de Bi_2S_3 [4].

2.2.3 Propriétés électroniques :

La structure électronique du Bi_2S_3 massif est composée de deux bandes altérées par une bande interdite de largeur E_g .

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

H. Koc et al., ont évalué la structure électronique par l'approximation LDA (Local Density Approach), la structure de bande électronique a été calculé le long des lignes spéciales reliant les points de haute symétrie S ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), Y ($0, \frac{1}{2}, 0$), Γ ($0,0,0$), X ($\frac{1}{2}, 0,0$), S ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), R ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) pour Bi_2S_3 dans l'espace-k. Dans la **figure 2.3**, nous observons que le sommet de la bande de valence est positionné près du point X entre Γ et le point X de la zone de Brillouin (BZ) et le bas de la bande de conduction est situé au point Γ de cette zone [4].

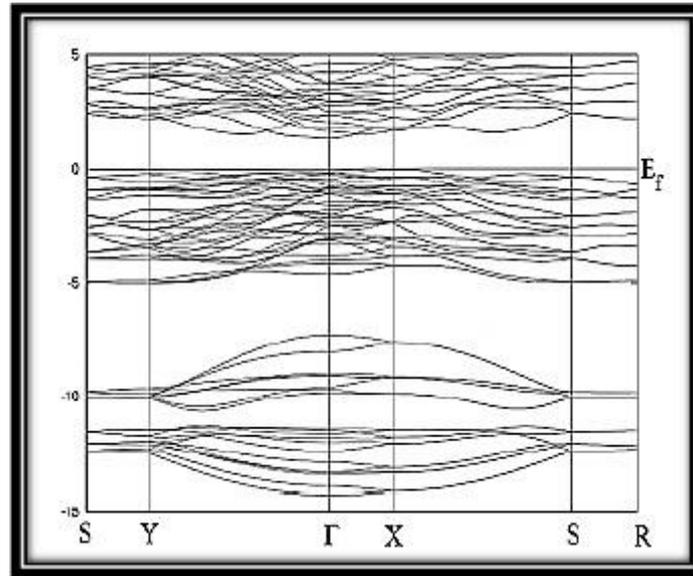


Figure 2.3 : La structure de bande du matériau Bi_2S_3 [4].

2.2.4 Propriétés optiques :

Le phénomène de la photo génération des paires électrons-trous est obtenu par l'absorption d'un photon d'énergie mis en jeu des niveaux d'énergies où la différence est supérieure ou égale au gap E_g . Le Sulfure de Bismuth paraît un matériau adapté, car son gap d'énergie est égal à 1,3 eV [4].

Néanmoins, d'après l'étude réalisée par plusieurs auteurs, le Bi_2S_3 dispose d'une bande interdite optique comprise entre 1,3 et 1,7 eV [5.6]. Ces différentes valeurs de bande interdite pourraient être expliquées par l'effet de la taille des cristallites sur la bande optique dans des films minces polycristallins des semi-conducteurs [4].

2.2.5 Propriétés électriques :

Les travaux de N. Benramdane et al [7] ont prouvé que les mesures électriques obtenues par la méthode des quatre pointes ont convergé vers une conductivité de $\sigma = 1.08 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et une mobilité μ égale à $19.7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Plusieurs auteurs [8,9] ont constaté que l'augmentation de la conductivité du Bi_2S_3 peut être due à la diminution de la bande interdite et la structure des grains du matériau ainsi à l'augmentation de la concentration des porteurs libres ou l'augmentation de leur mobilité [4].

2.3 Applications du Bi₂S₃ :

Pour les nombreux avantages que possède le Sulfure de Bismuth Bi₂S₃ en raison de ses propriétés optiques, électriques et électroniques singulières. Il peut être employé dans différents domaines comme les dispositifs thermoélectriques, le photovoltaïque, la détection de biomolécules, les photo capteurs [4].

3 Le composé CZTS :

3.1 Etat de l'art :

Le cuivre, le zinc, l'étain et le soufre sont des éléments métalliques qui constituent le chalcogénure CZTS. Ils ont l'avantage d'être abondants dans la nature, moins toxique et à faible coûts, ce qui permet à ce composé de rejoindre pleinement la catégorie des technologies durables.

		13 Al	14 Si	15 P	16 S
29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te

Figure 2.4 : Classification périodique des éléments constituant le CZTS [10].

3.2 Propriétés du CZTS :

3.2.1 Structure cristalline :

Le composé CZTS est un composé quaternaire. I₂-II-IV-VI₄ de formule chimique Cu₂ZnSnS₄, ce dernier se cristallise dans la structure Kesterite, ou la structure stannite comme il est illustré dans la **figure 2.5** et dans les deux cas c'est une maille quadratique centrée. La Kesterite est considérée comme étant la maille la plus stable, (ces paramètres de maille sont : a=0.54nm et c=1.09nm). Elle est souvent décrite comme une structure qui dérive de la structure chalcopyrite dans laquelle les ions In³⁺ ont été remplacés par les ions Zn²⁺ et Sn⁴⁺. Quand a la structure stannite, elle se distingue de la Kesterite seulement par le positionnement de Cu⁺ et Zn²⁺ [11].

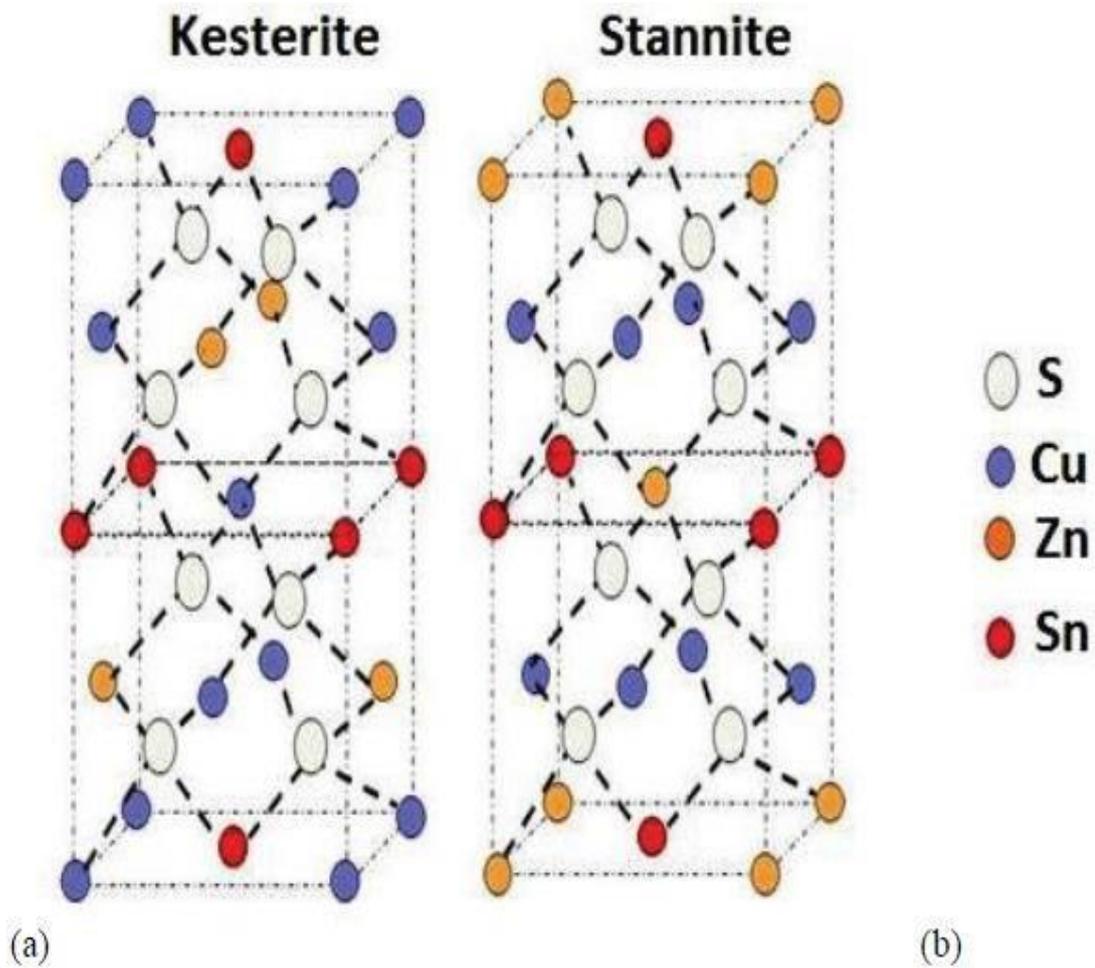


Figure 2.5: Structure cristallines de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: (a) Kesterite (b) Stannite [11].

3.2.2 Propriétés physiques :

Le tableau suivant nous expose quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S, appliqués dans la synthèse de matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [12].

Paramètres	Cu	Zn	Sn	S
Masse atomique (g/mole)	63.546	65.409	118.71	32.07
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10}4s^1$	[Ar] $4s^23d^{10}$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^2$	[Ne] $3s^23p^4$
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1083.4	419.5	231.9	115.2

Tableau 2.2 : Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S [12]

3.2.3 Propriétés électroniques :

✚ Les densités d'états (DOS) :

La densité d'état décrit la distribution des états électronique du système en fonction de l'énergie. C'est une des propriétés importantes qui nous informe sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle est reliée à la structure de bandes, il est souligné l'existence d'une région de valence importante de Fermi et une région de conduction au-dessus de ce niveau, la première région varie de :

$[-15\text{eV} ; 0\text{eV}]$, cette région est dominée par l'orbitale $\mathbf{d}(\mathbf{yz}+\mathbf{xz})$ de (\mathbf{Zn}) et \mathbf{dz}_2 de (\mathbf{Cu}), par contre une faible contribution de \mathbf{S} et \mathbf{Si} de l'orbitale \mathbf{p} dans la dernière structure de région $[0\text{eV} ; 15\text{eV}]$ [13].

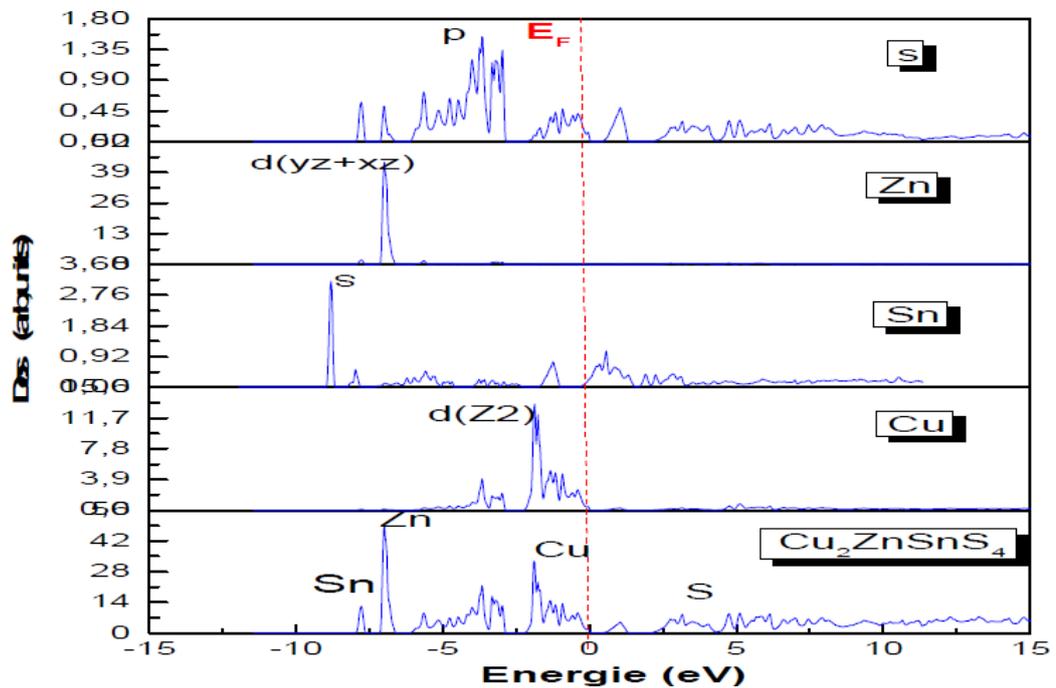


Figure 2.6: La densité d'états partiels, et total du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par GGA [13].

✚ Les structures de bandes :

Le semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ possède une bande interdite directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur figure) [13]. Par conséquent le CZTS possède un gap direct estimé à 1.3eV [11]. L'absorption et l'émission de la lumière se fait avec conservation du vecteur d'onde sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons. Sur la **figure 2.7**, les bandes de valence affichent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci résulte du fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés [13].

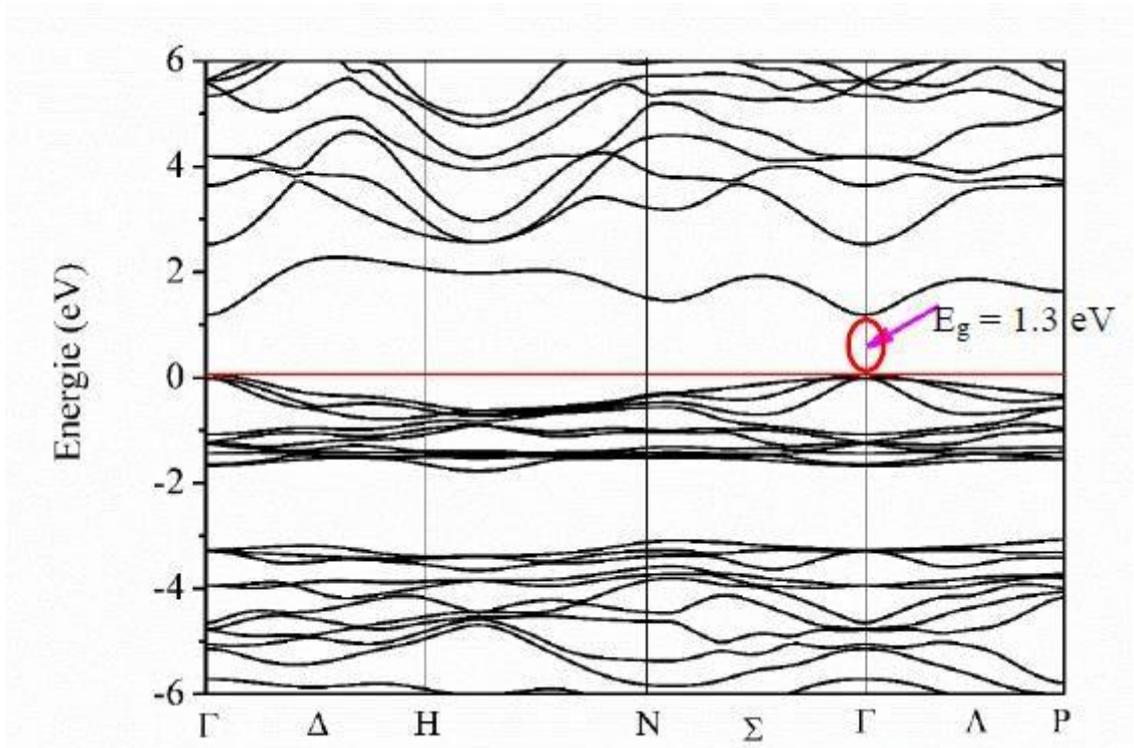


Figure 2. 7 : Structure de bande du composé CZTS obtenue par (LDA-mbj) [11].

3.2.4 Propriétés optiques :

En théorie le spectre d'absorption apporte toutes les informations sur la structure de bande du composé. L'allure du spectre d'absorption est une caractéristique optique d'un matériau. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique (α). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmission et de réflexion, l'électrorélectance et la photoluminescence. L'ensemble de ces techniques ont montré que les transitions entre les bandes d'énergies peuvent être décrites par la relation suivante :

$$(\alpha hu) = A (hu - E_g)^n \dots \dots \dots (1)$$

Où α est le coefficient d'absorption, hu est l'énergie du rayonnement incident, A est une constante et $n = 1/2, 3/2$ ou 2 selon la nature de transition optique : transition directe permise, transition directe interdite et transition indirecte permise respectivement [13].

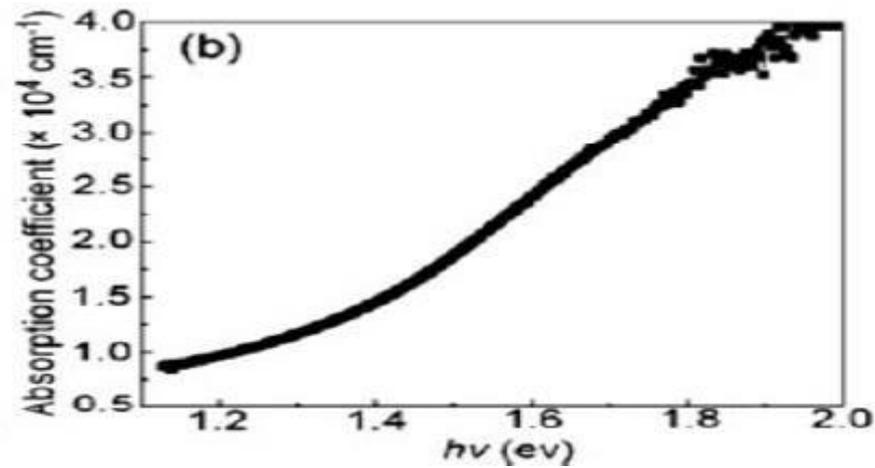


Figure 2.8 : Coefficient d'absorption du CZTS en fonction de $h\nu$ [14].

Sur la **figure 2.8**, les films du CZTS disposent d'un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} dans la gamme des photons d'énergies au-dessus de 1.2 eV [14].

- Pour le gap optique, il est déterminé par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ et de son intersection avec l'axe des énergies de photons.

Dans la **figure 2.9**, nous avons rapporté la variation du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie incidente ($h\nu$) du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour les deux cas : **a** : A l'état de dépôt et **b** : Après recuit.

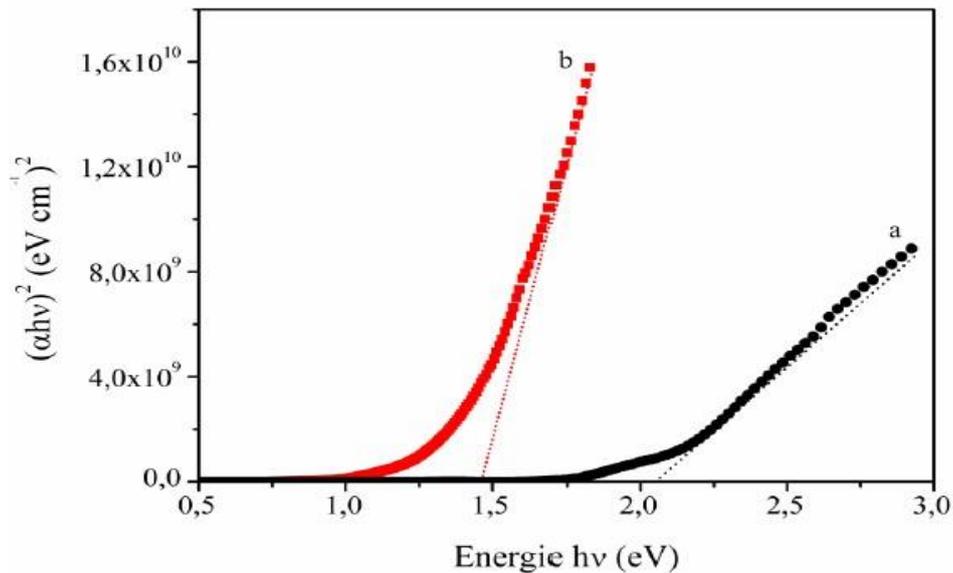


Figure 2.9: Bande interdite (E_g) d'une couche mince de CZTS
a : A l'état de dépôt **b** : Après recuit [12].

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

Y. Shimamune, Y. B. Kishore et al, ont obtenus des gaps de 1.4 eV et 1.45 eV pour les couches de CZTS préparées par Co- évaporation et par Spray [12]. Ces valeurs sont proches de la valeur théorique qui est de 1.5 eV [15].

3.2.5 Propriétés électriques :

Les caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs découlent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité...) [11].

La particularité du semi-conducteur CZTS c'est qu'il est naturellement dopé p, son dopage résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau.

Ces défauts sont en majorité des substitutions de cations où les atomes de cuivre prennent la place des atomes de zinc [11].

Les valeurs rapportées telles que la résistivité des couches minces à base de CZTS varient de 10^{-3} à $10^1 \Omega^1 \text{ cm}^1$, la concentration des porteurs de charge varie entre 10^{16} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} et Les résultats de mesure de l'effet de hall ont affiché une variation de la mobilité dans les couches de CZTS de 0.1 à $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, alors que la plupart des valeurs éditées étaient dans la gamme de 1 à $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [16].

3.3 Applications du CZTS :

Actuellement le rendement pour une cellule à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ atteint les 12.6 % [16], ce qui fait de lui un candidat prometteur pour les applications photovoltaïques d'une part pour ses éléments (zinc et étain) répondus dans la nature et à faible coûts et d'autre part grâce à ses propriétés intéressantes à savoir une bande interdite directe de 1.5 eV et un coefficient d'absorption plus élevé ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [16].

4 Le sulfure de cadmium CdS :

4.1 Propriétés du CdS :

4.1.1 Propriétés structurales :

Le CdS existe en deux structures cristallines différentes : cubique (zinc blende) et hexagonale (wurtzite) représentées sur la **figure2.10** :

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi₂S₃ et CZTS

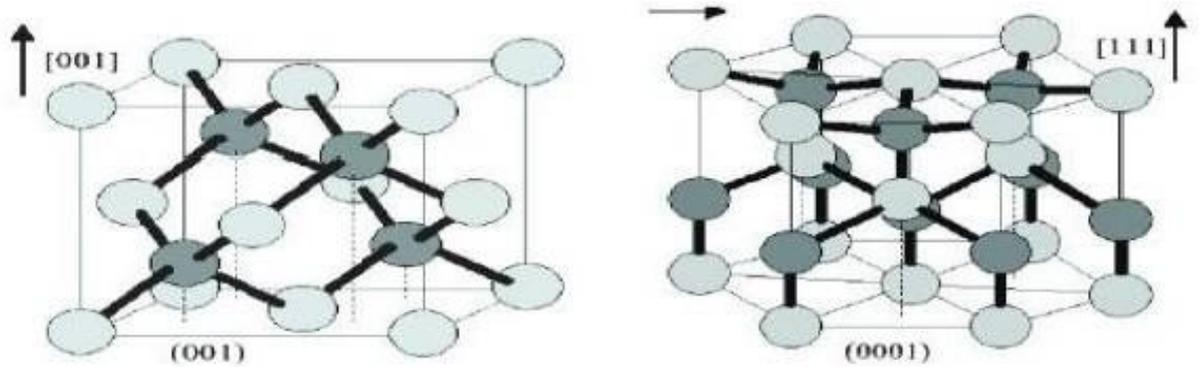


Figure 2.10: Maille de Zinc blende et Wurtzite [17].

Motif formulaire	CdS Zinc blende	CdS wurtzite
Paramètres de maille	Cubique a= 5,811 Å Z= 4 ρ= 4,89g. cm ⁻³	hexagonale a = 5,811 Å Z= 4 ρ= 4,89 g cm ⁻³
Positions atomiques	Cd ²⁺ (0,0,0) S ²⁻ (¼, ¼, ¼)	Cd ²⁺ (0,0,0) (2/3,1/3,1/2) S ²⁻ (0,0,5/8) (2/3,1/3,1/8)

Tableau 2.3: Caractéristiques structurales du CdS Zinc blende et wurtzite [17]

4.1.2 Propriétés physiques et chimiques :

Le tableau suivant affiche les différentes propriétés physiques ainsi que chimiques du composé CdS

Famille chimique	Solide inorganique
Etat physique	Solide cristallisé
Masse moléculaire	144.46 g/mol
Point de sublimation	Sous atmosphère d'azote 980°C
Point de fusion	1750°C
Solubilité dans l'eau	Nulle
Stabilité	Composé stable

Tableau 2.3: Propriétés physiques et chimiques de sulfure de cadmium [17].

4.1.3 Propriétés optiques :

Les films CdS ont une transparence optique très élevée (en général entre 60 et 90%) dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm. Le CdS en couche mince est un matériau à gap optique direct, sa valeur varie entre 2,33 et 2,56 eV, en fonction de l'épaisseur. Ceci est due à l'influence de divers facteurs tels que la taille des grains, les paramètres structuraux, la concentration des porteurs, la présence des impuretés, le décalage de la stoechiométrie du film et la diminution de la contrainte du réseau. L'indice de réfraction de couche mince CdS est égale à 2,5 [17].

4.1.4 Propriétés électriques :

De nombreux chercheurs ont étudié les propriétés électriques des films minces de CdS, à titre d'exemple :

A. Kariper et al, ont examiné les propriétés électriques des films minces de CdS, en fonction du pH de la solution, et ont mesuré la résistivité électrique ρ , la mobilité des porteurs μ et la concentration des porteurs n des films de CdS en utilisant les mesures de l'effet Hall à la température ambiante, en utilisant un contact ohmique Ag et un champ magnétique de l'ordre de 0.54 Tesla. Ils ont constaté que les films de CdS sont de type n et que la résistivité électrique augmente de $4.375 \cdot 10^5$ à $8.931 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ avec l'augmentation du pH. Cependant, la mobilité qui diminue de $1.636 \cdot 10^2$ à $7.5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ avec l'augmentation du pH et la concentration des porteurs est de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} [18]. Le tableau suivant affiche quelques paramètres du CdS.

Paramètre	Symbole	Valeur
Bande interdite	E_g	2,42 eV
Mobilité des électrons	μ_n	$250 \text{ cm}^2 / \text{V s}$
Mobilité des trous	μ_p	$15 \text{ cm}^2 / \text{V s}$
Masse effective des électrons	m_n^*	$0,2 m_e$
Masse effective des trous	m_p^*	$0,7 m_e$
Permittivité relative	ϵ_r	8,9
Temps de vie des porteurs	$\tau_n = \tau_p$	$1 \mu\text{s}$

Tableau 2.5: Paramètres du sulfure de cadmium (CdS) à 300 K [19].

4.2 Applications de CdS :

Grace à sa bonne transmittance et son gap optique évalué à 2.43 eV, Le sulfure de cadmium (CdS) est un matériau prometteur utilisé en couches minces dans divers dispositifs.

Tels que les pigments fluorescents (couleur de projection TVs, les matériaux d'écran laser), colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux (décorations). Il est également utilisé dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique (diodes lumineuses, diodes lumineuses multicouches, détecteurs optiques et les filtres optiques [19]).

5 Le composé ZnO :

5.1 Propriétés du composé :

5.1.1 Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc est un composé chimique d'oxygène et de zinc qui appartient au groupe II-VI qui se cristallisent soit dans la structure cubique blende de zinc ou l'hexagonale wurtzite, où chaque anion est entouré de quatre cations au niveau des coins d'un tétraèdre, et vice versa [20].

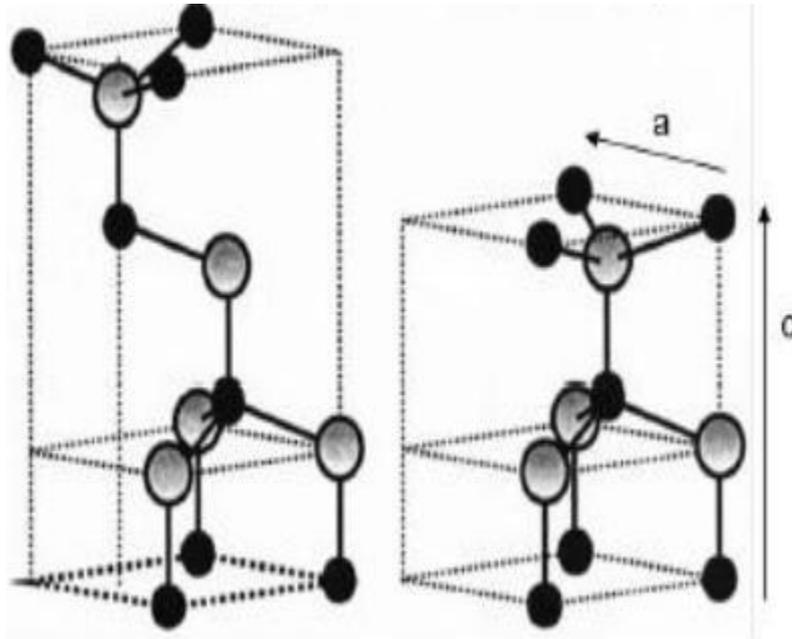


Figure 2.11 : Structure cristalline de ZnO en phase à gauche : Zinc blende, à droite Wurtzite d'après Ozgur et al [21].

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a=4.28
Coordination (z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P6 ₃ mc	Fm3m
Condition d'apparition	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

Tableau 2.6 : Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [20].

5.1.2 Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent disposant d'un indice de réfraction égale à 2, une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolet [20]. La bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.20eV et 3.30eV [22].

5.1.3 Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc a une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) [23], les mobilités de ses électrons dans des couches minces de ZnO sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/Vs [24]. Quant aux valeurs de la résistivité électrique du composé en couche mince se situent dans une large gamme de 10⁻⁴ – 10¹² Ω cm, cette résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité [25].

Nature de la bande interdite	Direct
Largeur de la bande interdite à 300K	3.4 ±0.02 (eV)
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	0.28m ₀
Masse effective des trous	0.6m ₀
Densité d'états dans BC	3.71 10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité d'états dans BV	1.16 10 ¹⁹ cm ⁻³
Résistivité maximale	10 ⁶ Ωcm
Résistivité minimale	10 ⁻¹ Ω cm

Tableau 2.7: Quelques propriétés électriques de ZnO [24]

5.2 Applications du ZnO :

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans plusieurs domaines. Parmi ses domaines, nous citerons les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les vitrages intelligents et couches de revêtement anti UV ainsi que les capteurs chimiques et détecteurs mécaniques [23].

6 Structure d'une cellule solaire :

Pour effectuer une simulation, il est nécessaire de bien définir la structure à simuler. Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices [16]. dans notre cas nous disposons de deux cellules solaires à base de Bi_2S_3 et de CZTS.

Le substrat :

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches [16], le plus utilisé est en verre sodé, mais aussi des substrats flexibles ou métalliques (type Upolex) sont utilisés, son épaisseur varie de 1 à 3 mm [26].

Contact arrière :

Le matériau de contact arrière est un métal sur le fond de l'absorbeur, dont le rôle est de collecter les transporteurs de l'absorbeur et les livrer à la charge externe [27]. Pour le moment, le molybdène Mo avec une épaisseur de $1\mu\text{m}$ reste le meilleur matériau de contact arrière pour les raisons suivantes :

- Il former un contact ohmique avec la couche CIGS
- Résistant aux températures ambiantes [27].

Une couche absorbante :

C'est la couche responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges [16]. Elle est souvent composée d'un semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de 1 à $2\mu\text{m}$ et doit être caractérisée par :

- Un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible,
- Une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1.1 à 1.7 eV,
- Une conductivité de l'ordre de $1\text{ à }10^{-2}\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [26].

La couche tampon (buffer layer) :

La couche tampon est une couche fine de 10 à 50nm [26] située entre la couche absorbante et la couche fenêtre [16], elle doit être caractérisé par :

- Un gap d'une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV permettant une transition souple entre la bande interdite de la couche absorbante et celle de la couche d'oxyde transparent conducteur,
- Une conductivité de type n de l'ordre de $10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ plus faible que celle de la couche absorbante pour former la jonction avec la couche absorbante,
- Une morphologie très homogène afin d'éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains [16].

La couche fenêtre :

C'est une couche transparente et conductrice, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière. Elle est composée de deux couches, la première couche intrinsèque de ZnO est très résistive et moins épaisse (50 à 100nm), elle réduit les courants de court-circuit entre les deux électrodes de la cellule, la deuxième couche d'oxyde de zinc dopée en aluminium (ZnO : AL) est plus épaisse (100 à 1500 nm) mais moins résistive, elle récupère les électrodes photo-générer [16].

Le contact avant final :

Il est monté en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est constituée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium. Le Ni sert de couche d'accroche et permet d'éviter l'oxydation de l'Al liée à la présence sous-jacente du TCO. Quant aux grilles, elles sont déposées en général par évaporation en utilisant un masque de dépôt [28].

La couche anti-reflet :

C'est une couche d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm, généralement en MgF_2 [29], le fonctionnement des couches antireflets, repose sur l'adaptation de l'indice de réfraction. En déposant un matériau d'indice de réfraction compris entre celui de l'air et celui de la couche fenêtre avec une épaisseur fixée [30,31,32], et ainsi réduire fortement les pertes optiques au niveau de la surface avant de la cellule [33].

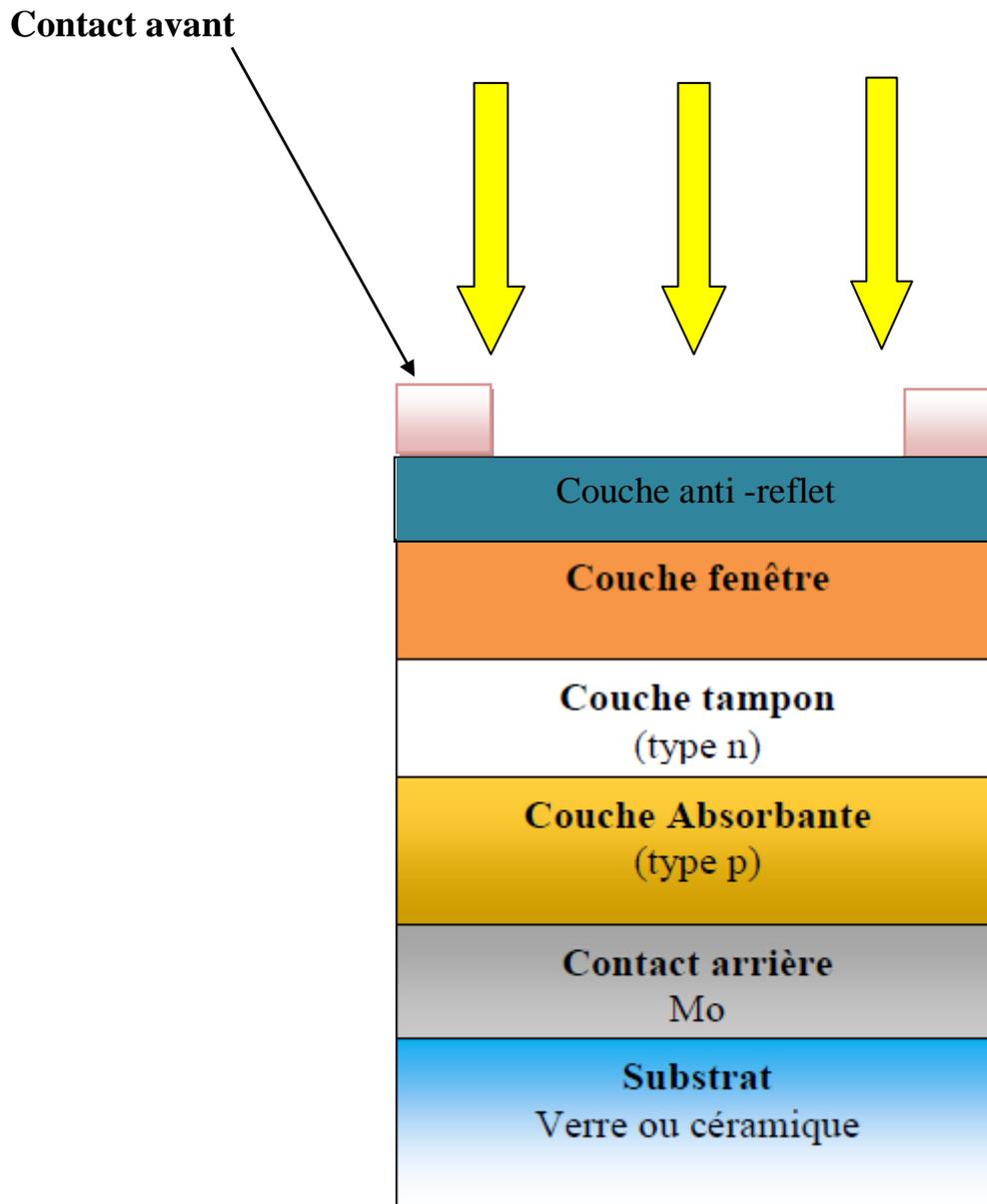


Figure 2.12: La structure standard des cellules solaires PV en couches minces [16].

7 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes propriétés nécessaires pour la réalisation de couches minces à base Sulfure de Bismuth Bi_2S_3 et CZTS. Notamment les propriétés cristallines, physiques, optiques, électriques et électroniques, par la suite nous avons présenté leurs domaines d'applications.

Références :

- [1] MOSTEFA KARA Selma « Etudes et simulation de cellules photovoltaïques à couches minces à base de CIS et CIGS », mémoire de Master, Université Abou-Bakr Blekaid Tlemcen Juin 2012.
- [2] R. Caracas and X. Gonze, Physics and Chemistry of Minerals, vol. 32, no.4 (2005).
- [3]<https://previews.123rf.com/images/peterhermesfurian/peterhermesfurian2003/peterhermesfurian200300016/141634033-periodic-table-of-elements-black-and-white-periodic-table-tabular-display-of-the-118-known-chemical-.jpg>.
- [4] Zeyneb AMARA « Elaboration et caractérisations structurale, optique et magnétique des matériaux en couches minces Bi₂S₃, MnS et leurs composites (Bi₂S₃)_(x)(MnS)_(1-x) », Thèse de Doctorat Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès 17/12/2020
- [5] S.H. Pawar, P.N. Bhosale, M.D. Uplane, S.P. Tamhankar, Thin Solid Films 110 (1983).
- [6] S. Biswas, A. Mondal, D. Mukherjee, P. Pramanik, J. Electrochem. Soc. 133 (1986).
- [7] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalifa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, Materials Sciences & Engineering B. 64 (1999).
- [8] H. Mizoguchi, H. Hosono, N. Ueda and K. Kawazoe, J. Appl. Phys. 78, (1995).
- [9] N.S. Shinde, M.C. Rath, H.D. Dhaigude, C.D. Lokhande, V.J. Fulari, Optics Communications 282 (2009).
- [10]https://actualitte.com/uploads/images/jpg_202018-01-09_20a_CC_80_2015_08_42-b7b341ed-d5b8-4a55-9729-346adc5f98fb.jpg
- [11] GUITOUNI Samira « Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques », thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri–Constantine1 le 12/01/2017.
- [12] CHAOUICHE Mouna « Synthèse et étude des matériaux semi-conducteurs quaternaires à large bande interdite : Cu₂ZnSnS₄ », mémoire de Master, université Badji Mokhtar Annaba 2018
- [13] ABDALLAH Zohra et BOUBEKEUR Fatima « Etude des kesterites (CZTS), pour des applications photovoltaïques », Mémoire de Master, Université d'Adrar le 31Mai 2016.
- [14] OUBOUCHOU Amina « étude et simulation d'une cellule solaire à base de couches minces CZTS », mémoire de Master, Université saad Dahlab de Blida 2019.
- [15] ALPHOUSSEYNI Sagna « Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVST), d'absorbeurs Cu₂ZnSnS₄ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût », thèse de Doctorat, Université de Perpignan, Université Cheikh Anta Diop (Dakar) 4Mar2017.
- [16] LAGHOUAG Ahlam et BENCHEIKH Halim « Etude et simulation d'une cellule solaire à base des éléments chalcogènes » mémoire de Master, Université Mohamed- Boudiaf - Msila en 2019.

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

- [17] Zerig Alkhadhir , Benamor Rakbia « Etude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces, mémoire de Master, Université Hamma Lakhdhar d'El Oued 01/06/2015.
- [18] HANANE Houadsi « Elaboration et caractérisation optique des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) » mémoire de Master, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi 04/06/2014.
- [19] HARIECH Sana « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)», mémoire de Master, Université de Mentouri-Constantine le 18 / 03 / 2009.
- [20] HAMDI-CHERIF Khaled « Croissance de nanofibres ZnO dopé-n par la technique d'électrofilage», mémoire de Master, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf Le 27 Janvier 2016 .
- [21] ELKAIEM Abdellah « Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique», Mémoire de Master, Université des Frères Mentouri Constantine le 27/ 05 / 2015.
- [22] TOUATI TLIBA Meriem « Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé: élaboration et application » Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla 03/07/2019 .
- [23] BROURI Tayeb « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université de Paris le 31 mai 2011. .
- [24] Mme Toubane Mahdia épouse Siah « Etude des Propriétés Physiques des Couches Minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) Elaboré par La Méthode Sol-Gel, Mémoire, Université M'hamed Bougara – Boumerdes 2017.
- [25] ALIOUNE Aidara Diouf « Études des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle D'ISING des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques », mémoire de Master, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, le 6 Juillet 2017
- [26] BOUDJERAD Fatiha épouse MEGHNINE « Amélioration du Rendement Énergétique de Cellules Photovoltaïques en Couches Minces à base de CZTS», mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, le 03 juillet 2013.
- [27] MOSTEFA KARA Selma « Etudes et simulation de cellules photovoltaïques a couches minces a base de CIS et CIGS », Mémoire de Master, Université Abou-Bakr Belkaid Tlemcen 2012.
- [28] BEN ALI Mourad Rahmouni Seddik « simulation et optimisation d une cellule solaire à base de Cu (In,Ga)Se2 », mémoire de Master, Université Ahmed Draïa Adrar le 03/30/2018.
- [29] Arnaud Gerthoffer, « Propriétés mécaniques des cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats en verre ultra-fin - TEL - Thèse de Doctorat.
- [30] P. JACKSON, R. WÜRZ, U. RAU, J. MATTHEIS, M. KURTH, T. SCHLÖTZER, G. BILGER et J. H. WERNE, « High quality baseline for high efficiency, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells », Progress in Photovoltaics : Research and Applications, vol. 15, no. 6, p. 507–519, 2007. »

Chapitre 2 : Propriétés et domaines d'applications des composés Bi_2S_3 et CZTS

[31] M. Madani, « réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces ». mémoire de Magisters, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen, 2006.

[32] L. Remmache, « Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti réfléchissants ». mémoire de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2011.

[33] Mr SAHOUANE Nordine « Elaboration-Modelisation-et-Characterisation-des-Cellules-Solaires-de-type-IIIeme-Generation-dotees-de-Couches-Antireflets-a-Indice-Graduel», mémoire de Master , université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen le 16/04/2016

Chapitre 3 :

Elaboration des composés en couches minces Bi_2S_3 et CZTS

Chapitre 3 : Elaboration des composés en couches minces Bi₂S₃ et CZTS

1. Introduction.....	52
2. Définition d'une couche mince	52
3. Applications des couches minces.....	53
4. Les techniques de déposition des couches minces	54
4.1. Dépôt physique	54
4.1.1. Dépôt en milieu vide poussée	54
4.1.2. Dépôt en milieu plasma	56
4.1.3. Pulvérisation cathodique	56
4.2. Dépôt chimique.....	57
4.2.1. Dépôt en milieu gazeux	57
4.2.2. Dépôt en milieu liquide.....	58
5. Les étapes de formation de la couche mince	60
5.1. La nucléation.....	60
5.2. La coalescence	61
5.3. La croissance.....	62
6. Conclusion	63
Références bibliographiques	

Chapitre 3 :

Elaboration des composés en couches minces Bi₂S₃ et CZTS

1. Introduction :

La réalisation de couches minces performantes nécessite l'expansion de méthodes de dépôts efficaces et simples pour leurs applications. Le choix de ces procédés s'effectue suivant des critères notamment la nature du matériau à présenter, l'épaisseur de la couche souhaitée et le coût de la réalisation.

Ce chapitre décrit les méthodes d'élaboration des composites en couches minces à base de Bi₂S₃ et CZTS.

En premier lieu nous présenterons la couche mince et ses différentes applications puis nous ferons un rappel théorique sur les différentes techniques de déposition des couches minces par processus physique et chimique. Enfin nous évoquerons les étapes de formation des films minces.

2. Définition d'une couche mince :

Une couche mince d'un matériau se définit comme étant un élément du matériau dont L'une des dimensions, qu'on nomme l'épaisseur a été fortement réduite au nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi dimensionnalité) apporte une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La grande différence entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est associée au fait que dans l'état massif on se désintéresse globalement du rôle des limites dans les propriétés, alors que dans une couche mince ce sont les effets liés aux surfaces limites qui sont dominant, plus l'épaisseur sera limitée et plus l'effet de bi dimensionnalité sera important et à l'inverse, lorsque l'épaisseur d'une couche mince excédera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra faible et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

3. Applications des couches minces :



Figure 3.1 : Applications des couches minces [1].

4. Les techniques de déposition des couches minces :

Méthodes de dépôt des couches minces

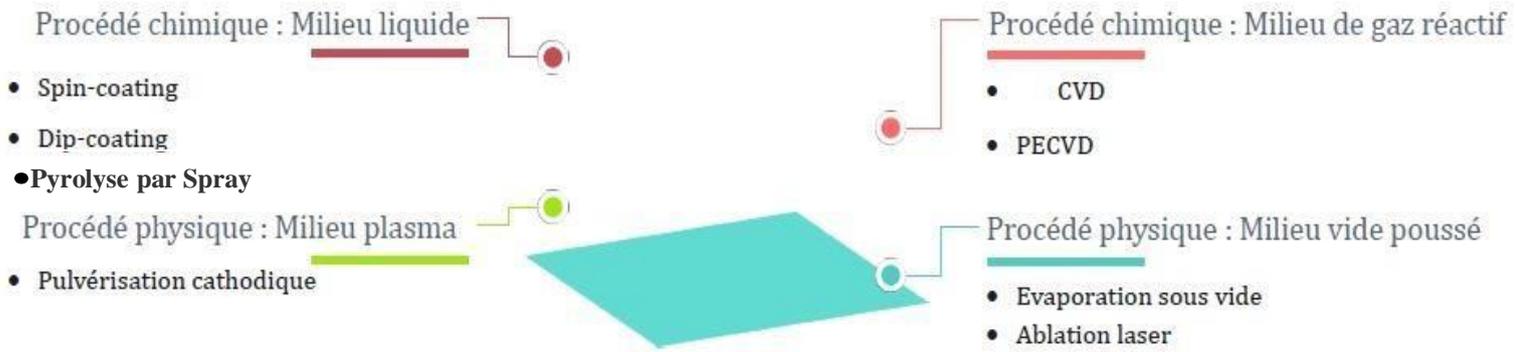


Figure 3.2: Méthodes de dépôts des couches minces [1]

4.1. Dépôt physique :

Les procédés de dépôts physiques regroupent différentes techniques, l'évaporation sous vide, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. [2]

4.1.1. Dépôt en milieu vide poussée :

- **Evaporation sous vide :**

L'évaporation sous vide tient à évaporer le matériau à déposer en chauffant ce dernier par différents procédés : le four à résistance ou à effet de Joule, ou par induction, ou par bombardement électronique. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, la pression du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) ou d'un atome se déplaçant dans l'espace. Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée dans des filtres optiques par exemple) [3], en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs...) [4]. La figure ci-dessous représente le schéma descriptif de cette méthode.

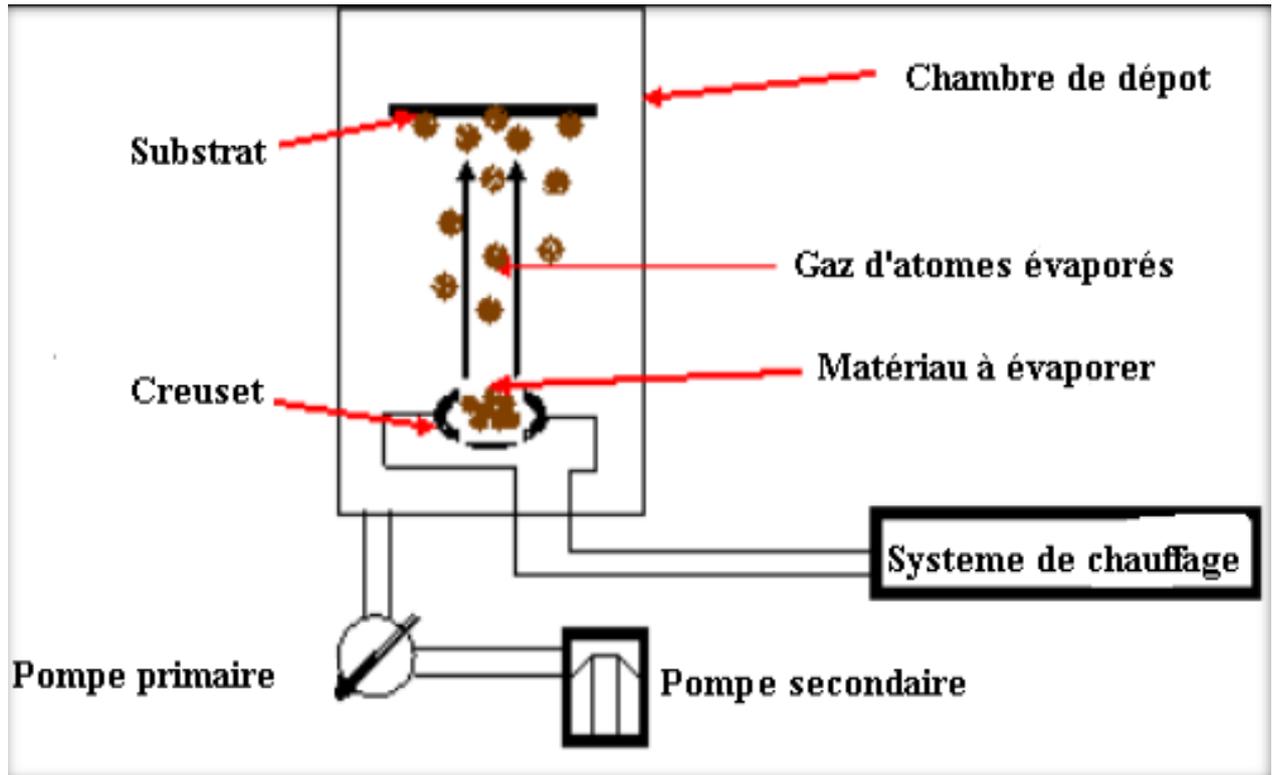


Figure 3.3 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide [5].

- Ablation laser :

L'ablation laser est une technique assez simple qui consiste à utiliser un faisceau laser à grande puissance, orienté vers une cible massive (le matériau cible à déposer). Dans certains cas d'interaction, des particules sont projetées de la cible et recueillies sur le substrat. Nombreux paramètres influent sur la qualité du dépôt par cette technique comme l'énergie du laser, la nature et la pression du gaz résiduel dans l'enceinte, la température du substrat...). C'est pour cela, il est essentiel de vérifier le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [6][7]. La figure 3.4 représente un schéma sur le principe de l'ablation laser.

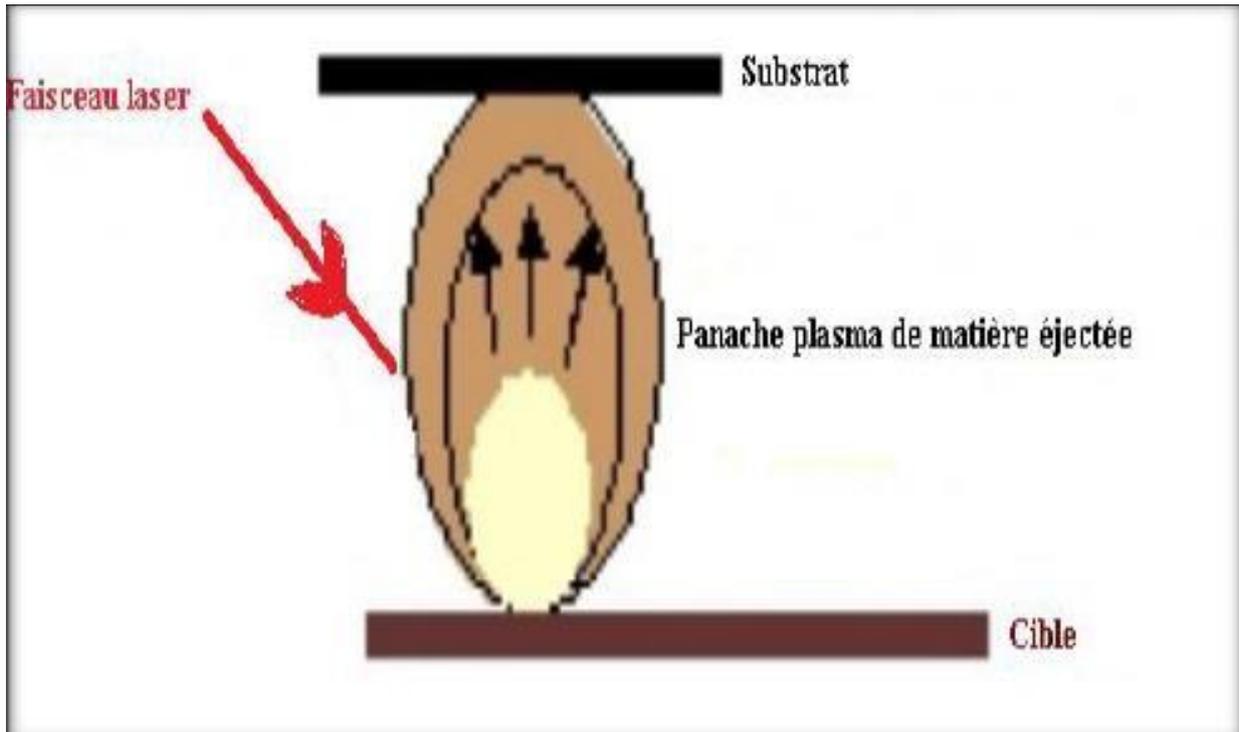


Figure 3.4 : Schéma du principe de l'ablation laser [5].

4.1.2. Dépôt en milieu plasma :

La technique de pulvérisation cathodique est très convoitée en milieu industriel, notamment dans le domaine de l'élaboration des métaux. L'intérêt de cette méthode est de former des couches minces avec une excellente homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être grandes, affichant un aspect rugueux et une grande vitesse de dépôt, La **figure 3.5** illustre l'installation adoptée pour la pulvérisation cathodique, elle comprend quatre éléments importants :

- Une enceinte équipée pour la pulvérisation (chambre de dépôt),
- Un système de pompage (primaire et secondaire) qui permet d'accéder à des pressions très basses et d'entretenir une pression dynamique stable pendant la période de dépôt,
- Un générateur à forte tension continue TC ou radio fréquence RF,
- Un système d'injection de gaz [8].

4.1.3. Pulvérisation cathodique :

Des atomes superficiels sont éjectés d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et la projection de ces atomes éjectés sur un substrat de façon uniforme, dans une chambre à vide où la cible et le substrat sont placés. La source de bombardement est souvent le mélange de l'argon avec un autre gaz réactif introduit dans la chambre à vide. La tension appliquée varie de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui provoque l'ionisation de l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma [7].

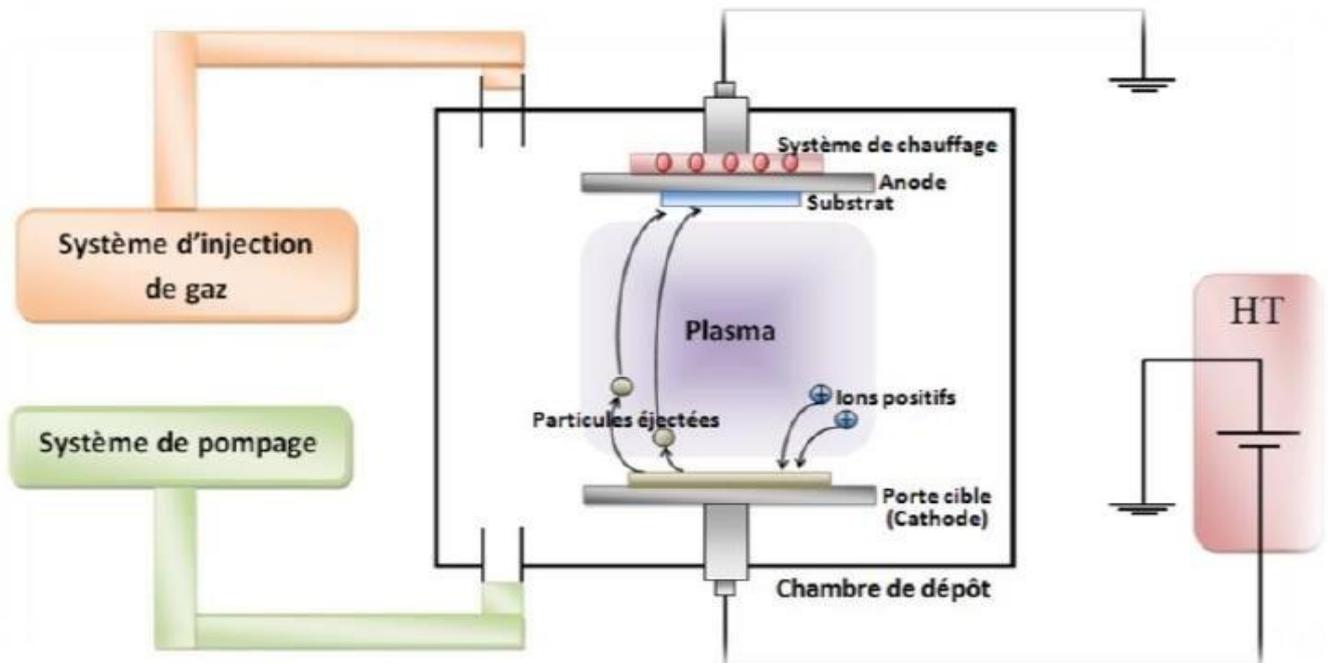


Figure 3.5 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [9].

4.2. Dépôt chimique :

4.2.1. Dépôt en milieu gazeux

- **Dépôt en milieu vide poussée (CVD) :**

Le dépôt par voie chimique (CVD) se fait généralement sur un substrat chauffé à des températures modérées. Ce processus est suivi par une ou des réactions chimiques. La déposition chimique en phase vapeur peut se résumer dans les étapes suivantes :

- Transport des réactifs vers le substrat,
- Adsorption des espèces réactives sur la surface du substrat,
- Réaction en phase adsorbée et croissance de la couche,
- Désorption des produits gazeux,
- Diffusion en phase gazeuse des réactants.

Ce procédé permet d'obtenir des films cristallisés sans avoir recours à un recuit avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs possédant en plus une excellente adhérence. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [10].

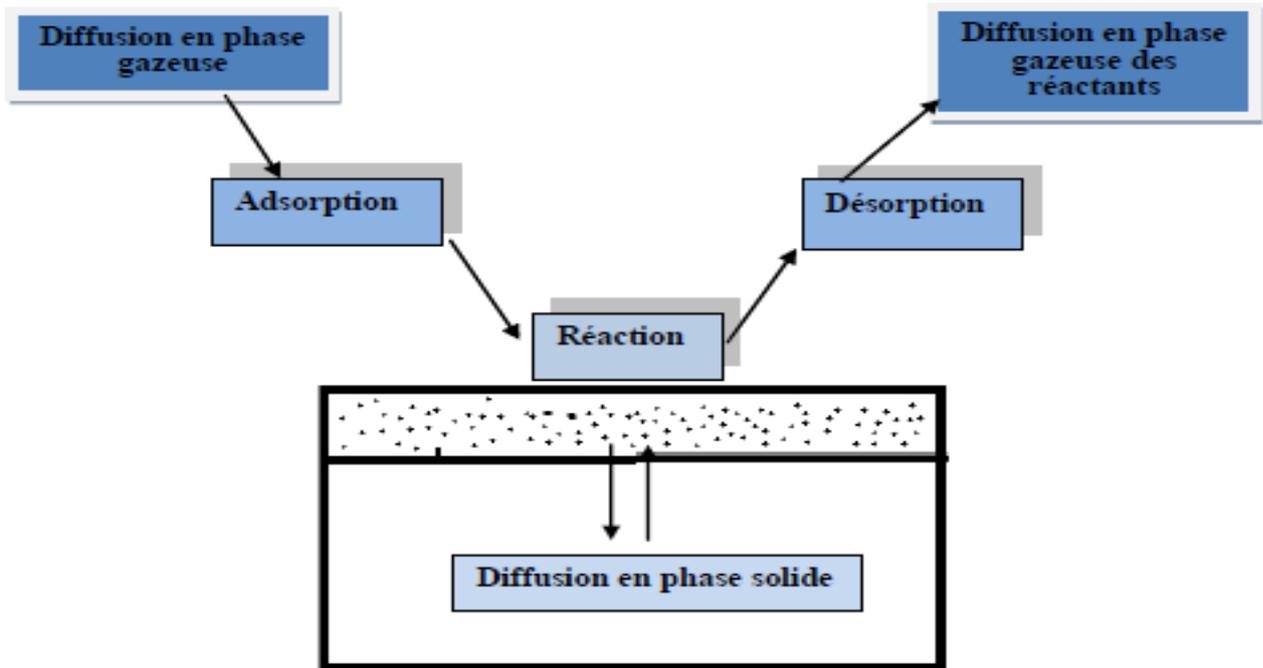


Figure 3.6 : Différentes étapes d'un dépôt CVD [10].

- **PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) :**

Cette méthode s'appelle aussi CVD plasma, ça consiste à installer des couches minces sur un substrat à partir d'un état (vapeur), à ce stade il y'a déroulement de réactions chimiques après la formation d'un plasma.

4.2.2. Dépôt en milieu liquide :

- **La méthode Sol gel :**

Le procédé sol gel (solution –gélification) très utilisé chez les chimistes pour réaliser des matériaux polymères. Cette méthode a l'avantage d'être simple à réaliser et ne nécessite pas d'équipement lourd et spécifique mais l'inconvénient majeur du sol-gel reste l'épaisseur du dépôt qui est faible de l'ordre de 50 nm. La technique Sol gel a deux voies différentes :

- **Le spin-coating :**

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la couche déposée liés au dispositif de centrifugation comme la vitesse de rotation, le temps de rotation, la température du séchage ainsi que le nombre de cycle, ou bien liés au composé déposé tels que le volume, la viscosité et la concentration. Cette méthode présente l'avantage d'être simple et rapide, en contrepartie, la perte de la quantité de solution reste importante.

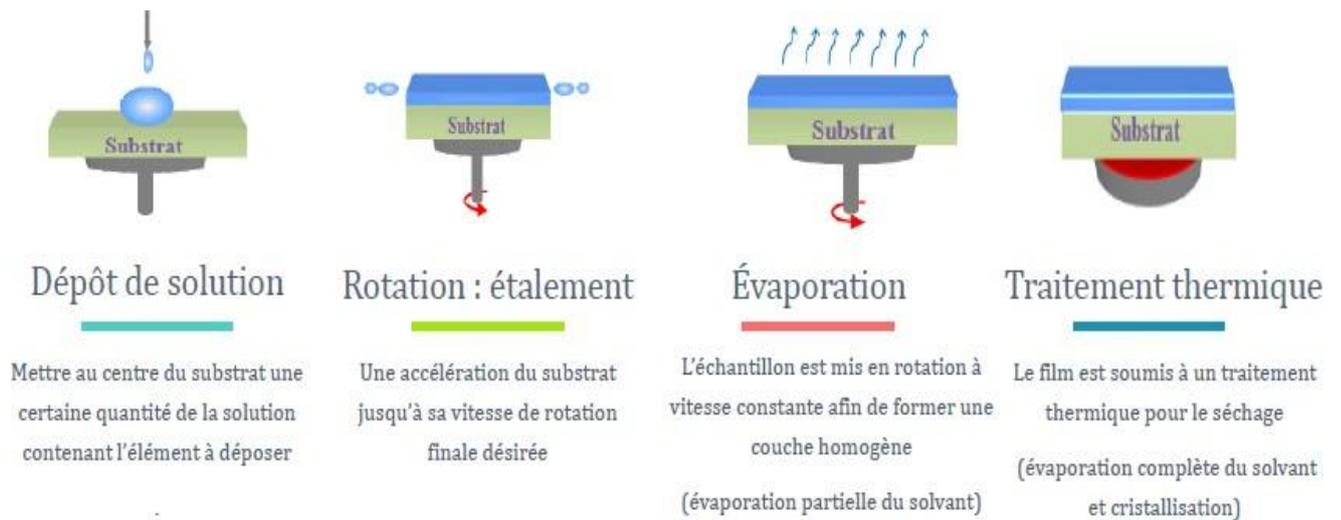


Figure 3.7 : Principe du Spin- coating [1].

Le Dip- coating :

Cette technique est influencée par des paramètres liés au dispositif tels que la vitesse de retrait, temps d'immersion, température, temps de séchage et la géométrie du réservoir mais aussi aux composant comme le volume, viscosité, concentration et la nature du solvant. Ce procédé est réalisé à basse température et les pertes de solution sont réduites malgré cela ça nécessite un volume important de la solution. Elle est réalisable suivant le procédé suivant la **figure 3.8**

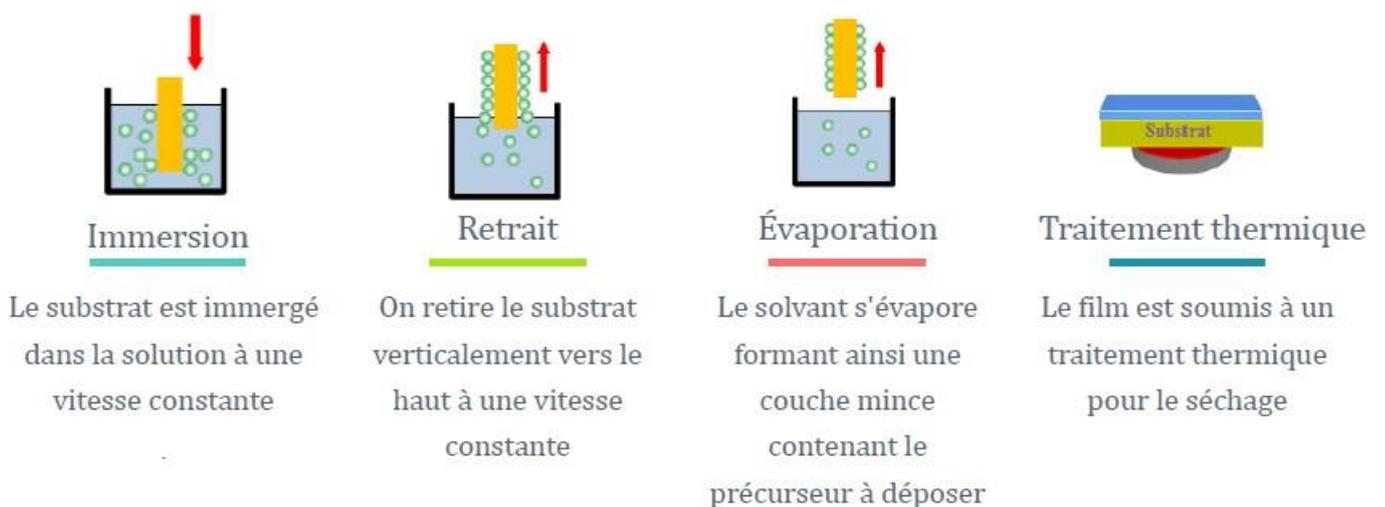


Figure 3.8 : Principe du Dip – coating [1].

- **La méthode Pyrolyse par Spray :**

La pyrolyse par spray est une méthode de dépôt utilisée pour réaliser des films poreux et denses, les revêtements en céramique et les poudres. Son succès revient à sa simplicité et sa rentabilité (particulièrement les coûts d'équipement).

Dans cette technique **figure 3.9**, une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. La technique pyrolyse par spray n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité [11].

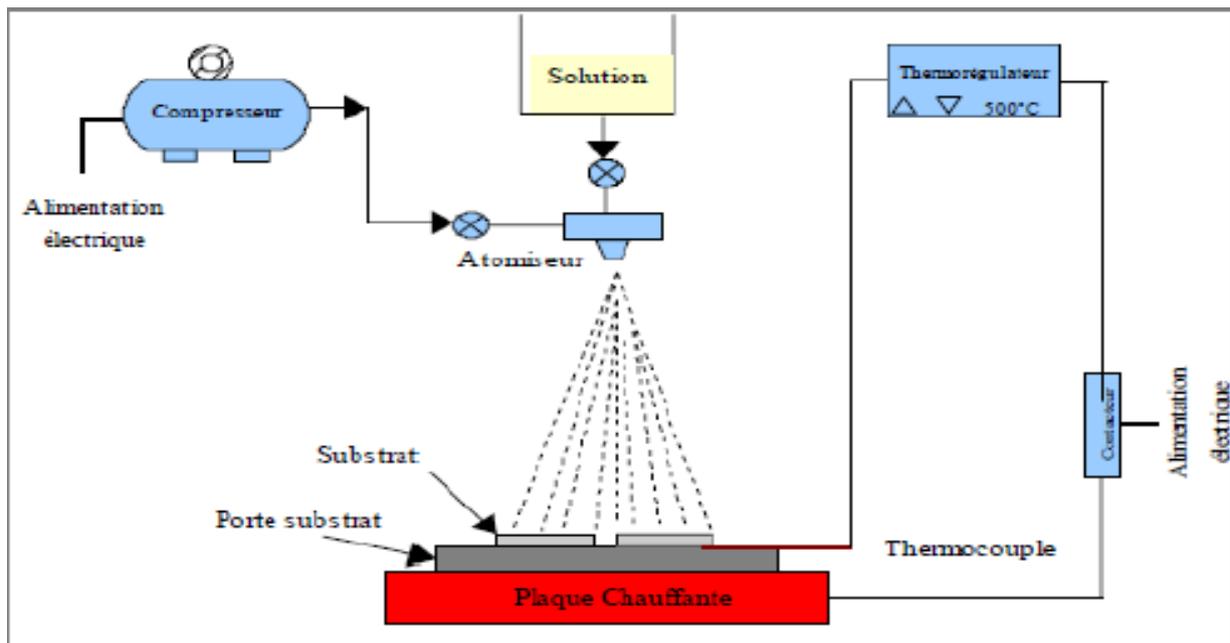


Figure 3.9: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par Pyrolyse par Spray [9].

5. Les étapes de formation de la couche mince :

La formation de la couche mince sur le substrat se fait en trois parties :

5.1. La nucléation :

Lorsque les atomes d'un précurseur atteignent le substrat, ils peuvent s'y adsorber mais ils ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat. Ces espèces se diffusent et interagissent pour former des amas. Ensuite, ces derniers se réunissent entre eux et s'agglomèrent les uns aux autres en recouvrant la surface du substrat jusqu'à la saturation. [10], l'étape de la nucléation est représentée sur la **figure 3.10**

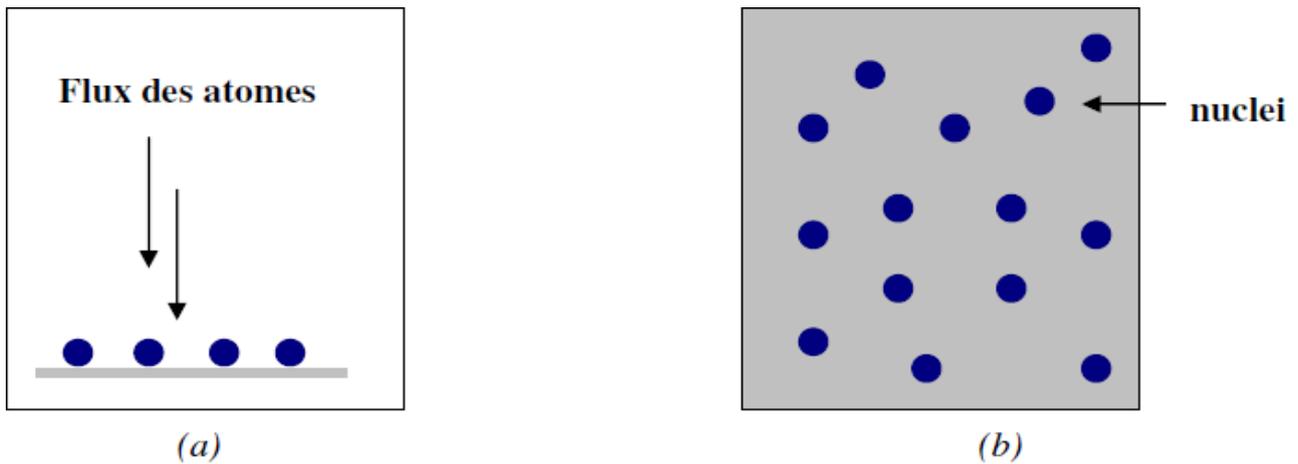


Figure 3.10: Schéma de la nucléation des couches minces

a : L'arrivée des atomes sur un substrat.

b : La morphologie du substrat [12].

5.2. La coalescence

Les noyaux croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces noyaux aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La **figure 3.11** représente la phase de la coalescence [12].

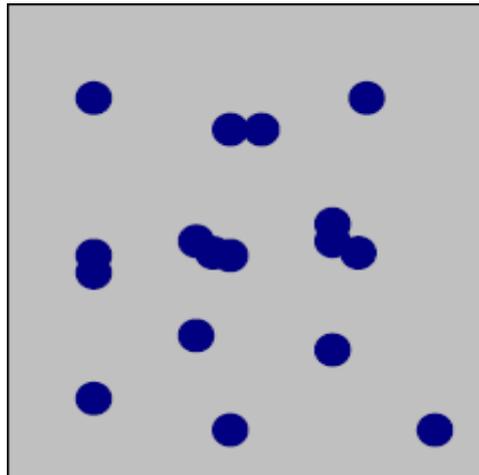
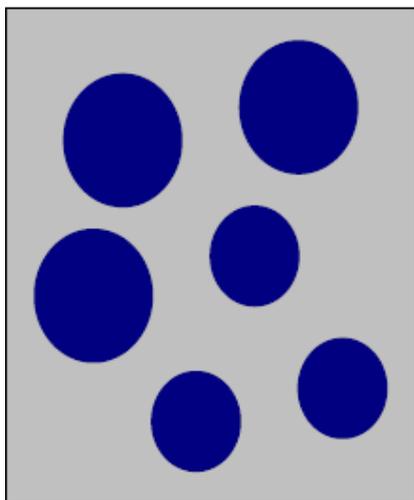


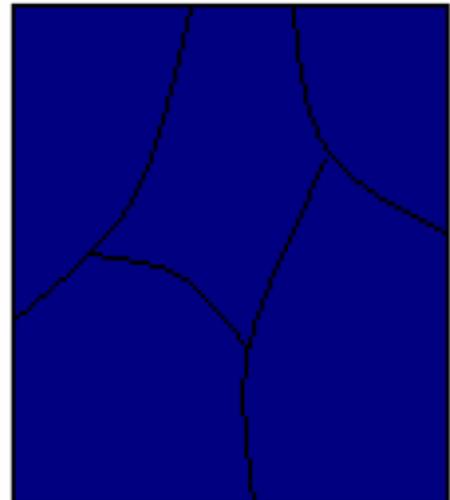
Figure 3.11: Schéma qui représente la coalescence [12].

5.3. La croissance :

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de croissance dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [12].



(a)



(b)

Figure 3.12 : La croissance des couches minces.

a : Etape avant croissance.

b : Après la croissance [12].

6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons défini en premier temps la couche mince et évoqué ses diverses applications. Dans un second temps, nous avons présenté les différentes méthodes d'élaboration des composés Bi₂S₃ et CZTS en couches minces. Enfin, nous avons présenté les principales étapes de formation de la couche mince.

Références :

- [1] CHOUIREF Lotfi « techniques d'élaborations de couches minces : principes et applications », mémoire de Master, Université de Gabès Soutenu Le 25/12/2018.
- [2] L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), Les traitements de surface sous vide, La Revue de Métallurgie- CIT Avril 2001.
- [3] S. Ismat Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [4] A. Mennad, Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 713 – 719 (2015).
- [5] Hassiba Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Mémoire de Master, Université de Mentouri Canstantine 18 / 03 / 2009
- [6] Alfredo M. Morales and Charles M. Lieber, Science. Vol.279. (1998).
- [7] R. Eason, 'Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials', John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2007.
- [8] Alexandre Morilhat, « Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif », 2011.
- [9] Houyem Slimi « Élaboration et caractérisation de couches minces c.pdf 26 Nov. 2019 ».
- [10] AMARA Zeyneb « Elaboration et caractérisations structurale, optique et magnétique des matériaux en couches minces Bi₂S₃, MnS et leurs composites (Bi₂S₃)_(x)(MnS)_(1-x) », Thèse de doctorat , Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès le 17/12/2020 .
- [11] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado, "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon", Journal of Crystal Growth, **247**, 497-504, 2003.
- [12] DARANFAD Ouarda « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique » Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine

Chapitre 04 :

Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-
1D

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

1. Introduction	67
2. Présentation du logiciel SCAPS	67
3. Présentation des cellules étudiées.....	68
4. Paramètres d'entrée utilisés dans la simulation.....	69
5. Résultats et discussion.....	70
5.1 Effet de l'épaisseur sur les caractéristiques électriques de la cellule.....	70
5.2 Effet du dopage sur les caractéristiques électriques de la cellule.....	74
5.3. Effet de la température sur les caractéristiques électriques de la cellule	77
6. Conclusion	80
Références bibliographiques	

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

1. Introduction :

Les coûts élevés de l'expérimentation (techniques d'élaboration et de caractérisation), ont poussé les chercheurs vers la simulation [1].

La simulation numérique est un outil efficace pour analyser, prédire et comprendre les phénomènes physiques des dispositifs à semi-conducteurs afin d'optimiser et améliorer les performances des composants d'une cellule photovoltaïque [2]. Parmi les logiciels populaires, notre choix s'est penché vers le SCAPS [1].

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence des paramètres (épaisseur, dopage, température) sur les caractéristiques électriques telles que le circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant de court-circuit J_{sc} , mais aussi sur le facteur de forme FF et le rendement de conversion η [1]. Pour cela nous disposons de deux cellules solaires à simuler, avec comme couche absorbante le Sulfure de Bismuth Bi_2S_3 et le CZTS, par la suite nous évaluerons le rendement électrique optimale de chacune des cellules afin de déterminer le matériau idéal pour les applications photovoltaïque.

2. Présentation du logiciel SCAPS :

Le SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) est un logiciel créé et développé par le professeur Stephen Fonash et ses associés à l'Université d'État de Pennsylvanie, il est disponible gratuitement pour les recherches dans le domaine du photovoltaïque (PV) (Instituts et établissements de recherche). Il fonctionne sur PC sous les systèmes d'exploitation Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7, Windows 8 et occupe à peu près 50 MB d'espace sur le disque [3]

Le programme comprend plusieurs panneaux (ou fenêtres). Le panneau principal est « le panneau d'action ». Il autorise de mettre le problème, permet de choisir les calculs exigés, exécuter les calculs, naviguer aux autres panneaux, sauvegarder et mettre en graphe les résultats et quitter le programme [2]

La fenêtre principale du logiciel SCAPS 3201 est présentée sur la **figure 4.1** ci-dessous :

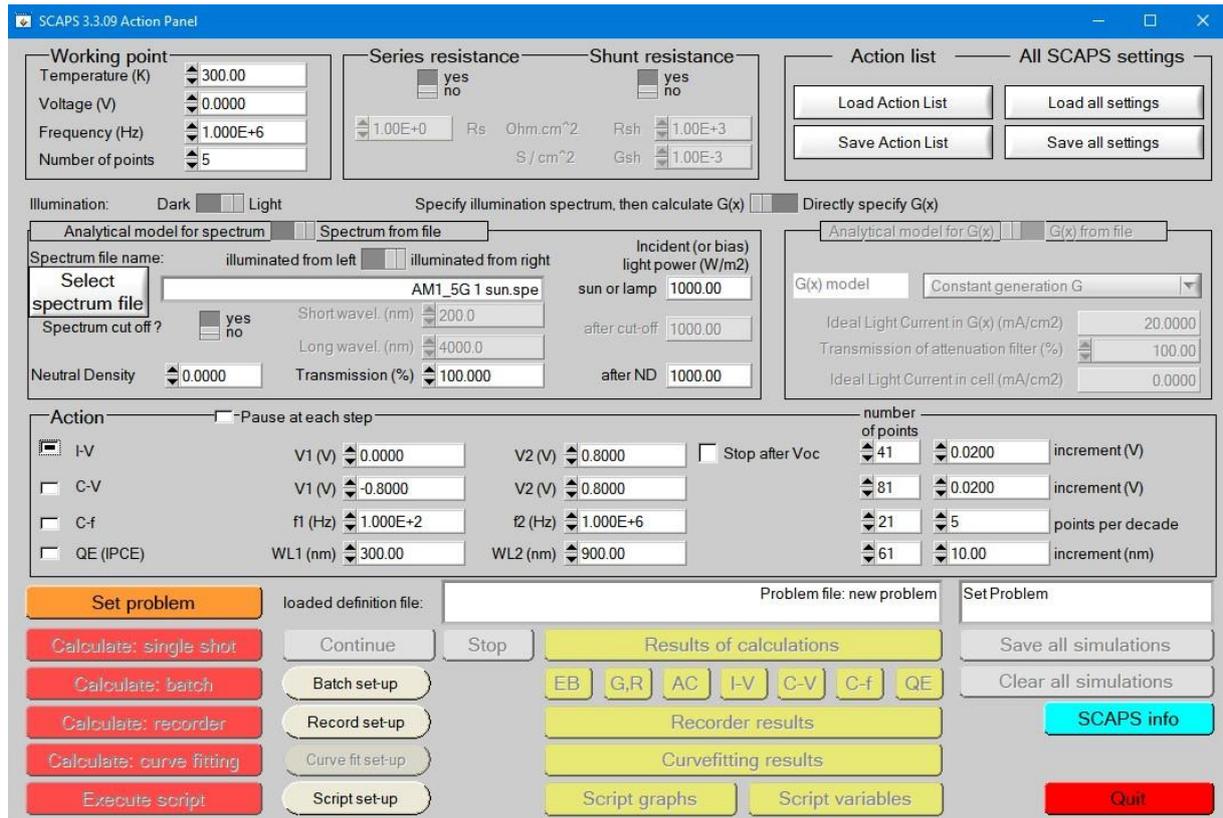


Figure 4.1 : Fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.

3. Présentation des cellules étudiées :

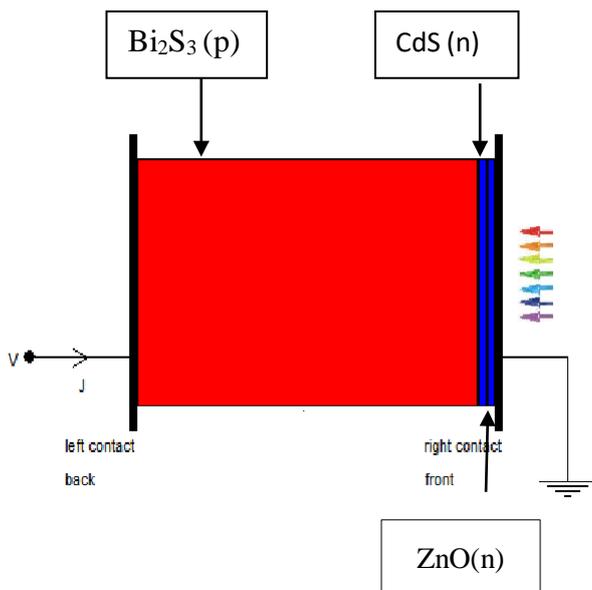


Figure 4.2 : structure de La cellule à base de Bi_2S_3

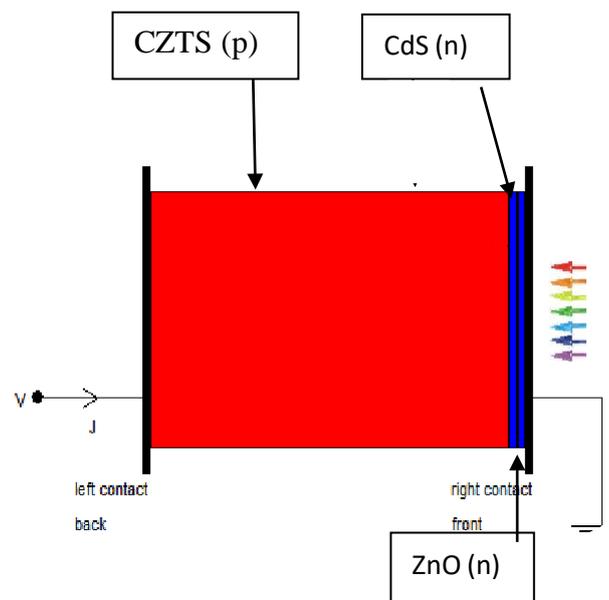


Figure 4.3 : structure de La cellule à base de CZTS

4. Paramètres d'entrée utilisés dans la simulation :

Les paramètres des différentes couches utilisées dans la simulation sont regroupés dans le **tableau 4.1** :

	Absorbeur 1 (p- Bi_2S_3)	Absorbeur 2 (p-CZTS)	Couche tampon (n -CdS)	Couche fenêtre (n -ZnO)
Epaisseur (μm)	2	1.2	0.05	0.05
Bande de gap (eV)	1.2	1.50	2.4	3.3
Densité des porteurs (cm^{-3})	3×10^{13}	2×10^{14}	10^{18}	10^{18}
Mobilité du trou ($\text{Cm}^2 / \text{V. s}$)	1100	20	25	25
Mobilité d'électrons ($\text{Cm}^2 / \text{V. s}$)	200	100	100	100
Constante diélectrique (Cm^{-3})	13	10	10	9
N_c (cm^{-3})	1.5×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
N_v (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Affinité électrique(eV)	4.5	4.5	4.2	4.45

Tableau 4.1 : Les paramètres physiques d'entrée pour les matériaux des couches minces Bi_2S_3 , CdS, ZnO et CZTS.[4][5] [1]

1. Caractéristiques électriques de la cellule solaire :

La caractéristique J(V) obtenue pour chaque cellule est représentée dans **figure4.4** et **4.5**

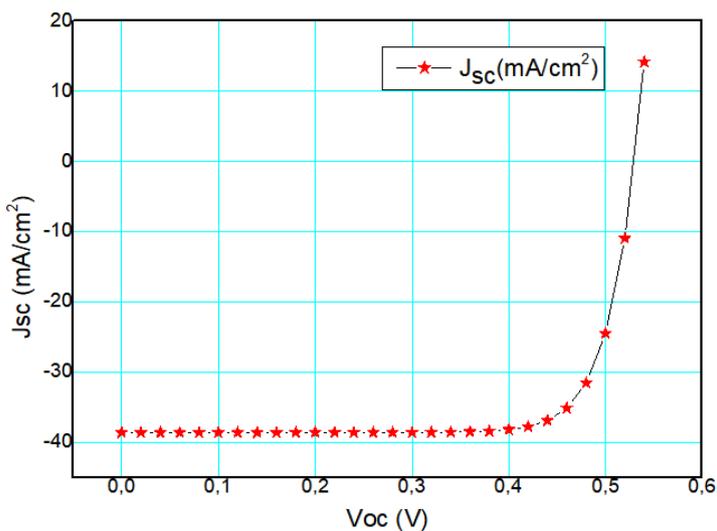


Figure 4.4 : Caractéristique J(V) de la cellule solaire en Bi_2S_3

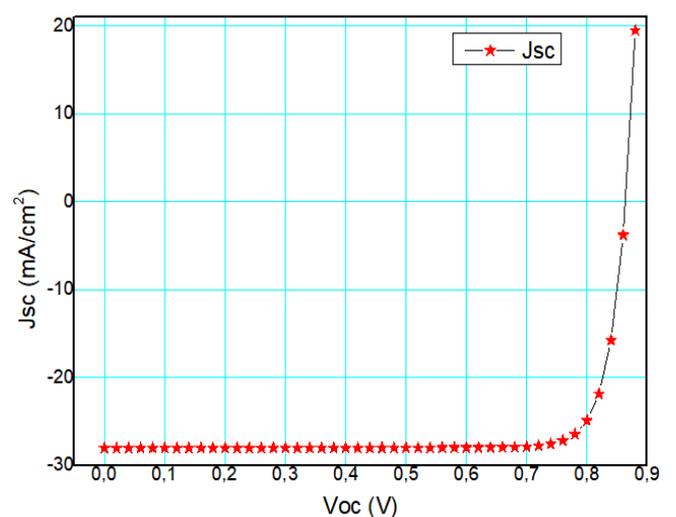


Figure 4.5 : Caractéristique J(V) de la cellule solaire en CZTS

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

Les résultats de la simulation obtenus avant l'optimisation sont représentés sur le **tableau 4.2**, pour la tension à circuit ouvert, le courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement.

	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Cellule à base de Bi_2S_3	0.5299	38.614850	79.59	16.28
Cellule à base de CZTS	0.8641	28.030277	85.46	20.70

Tableau 4.2 : Les performances photovoltaïques des deux cellules avant l'optimisation des paramètres.

5. Résultats et discussion :

5.1 Effet de l'épaisseur sur les caractéristiques électriques de la cellule :

Afin de connaître l'effet de l'épaisseur des couches absorbantes Bi_2S_3 et CZTS sur les paramètres photovoltaïques de la cellule, nous avons fixé le dopage à 3.10^{13}cm^{-3} et 2.10^{14}cm^{-3} respectivement, puis nous allons procéder à une variation de l'épaisseur de Bi_2S_3 de 2 à $4\mu\text{m}$ avec un pas de 0.5 et de 1.2 jusqu'à 2.2 avec un pas de 0.2 pour la couche CZTS, tout en maintenant constant l'épaisseur des autres couches (ZnO, CdS).

Les résultats de simulation sur l'optimisation de l'épaisseur de chaque couche étudiée sont résumés dans les deux tableaux suivants :

Épaisseur (μm)	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rendement (%)
2	0.5299	38.614850	79.59	16.28
2.5	0.5384	38.657329	79.18	16.48
3	0.5463	38.672394	79.01	16.69
3.5	0.5534	38.677468	79.04	16.92
4	0.5596	38.679045	79.17	17.13

Tableau 4.3 : Effet de l'épaisseur de la couche Bi_2S_3 sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

Epaisseur (μm)	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	Rendement (%)
1.2	0.8641	28.030277	85.46	20.70
1.4	0.8701	28.209087	85.40	20.96
1.6	0.8757	28.328357	85.41	21.19
1.8	0.8806	28.411498	85.47	21.38
2	0.8843	28.471405	85.60	21.55
2.2	0.8875	28.514540	85.71	21.69

Tableau 4.4 : Effet de l'épaisseur de la couche CZTS sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire.

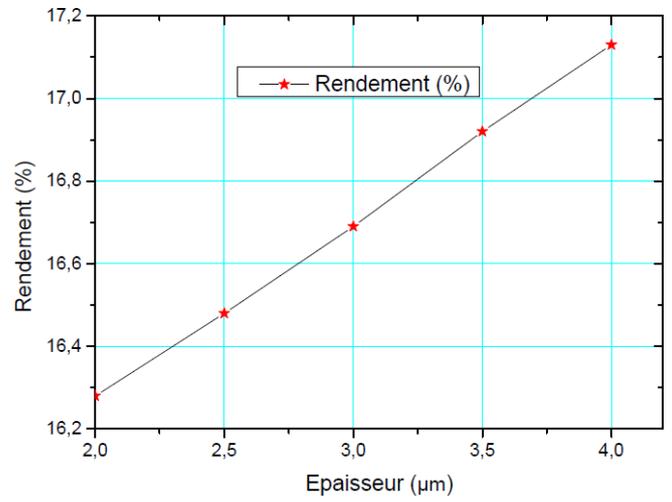
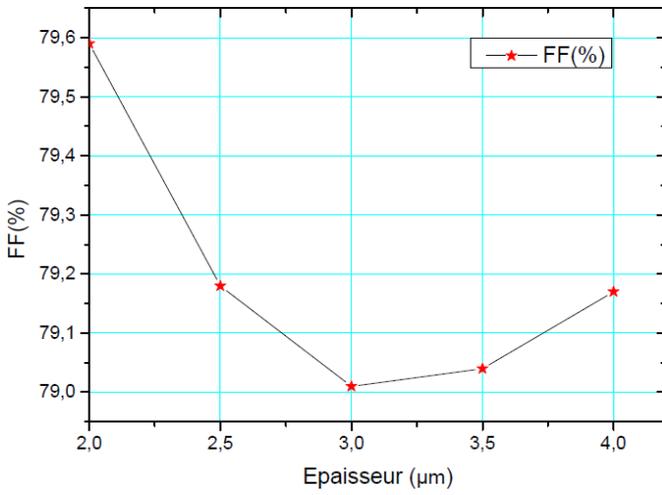
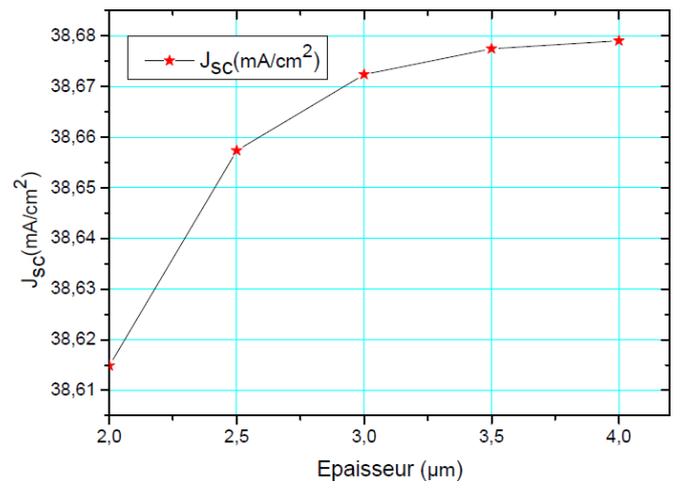
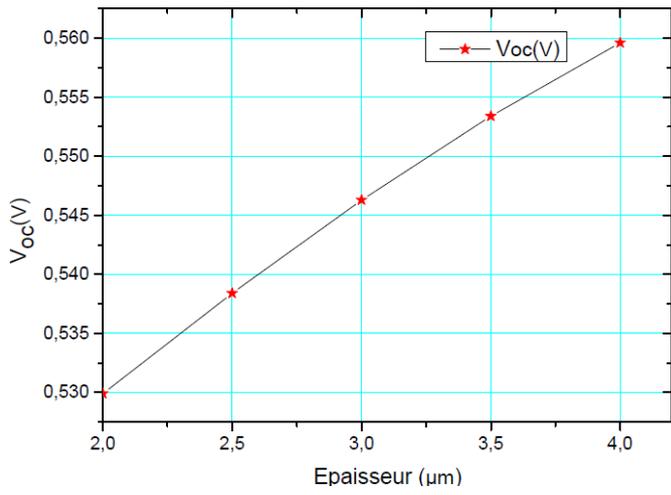


Figure 4.6: Effet de l'épaisseur de la couche Bi_2S_3 sur les paramètres de performance de la cellule

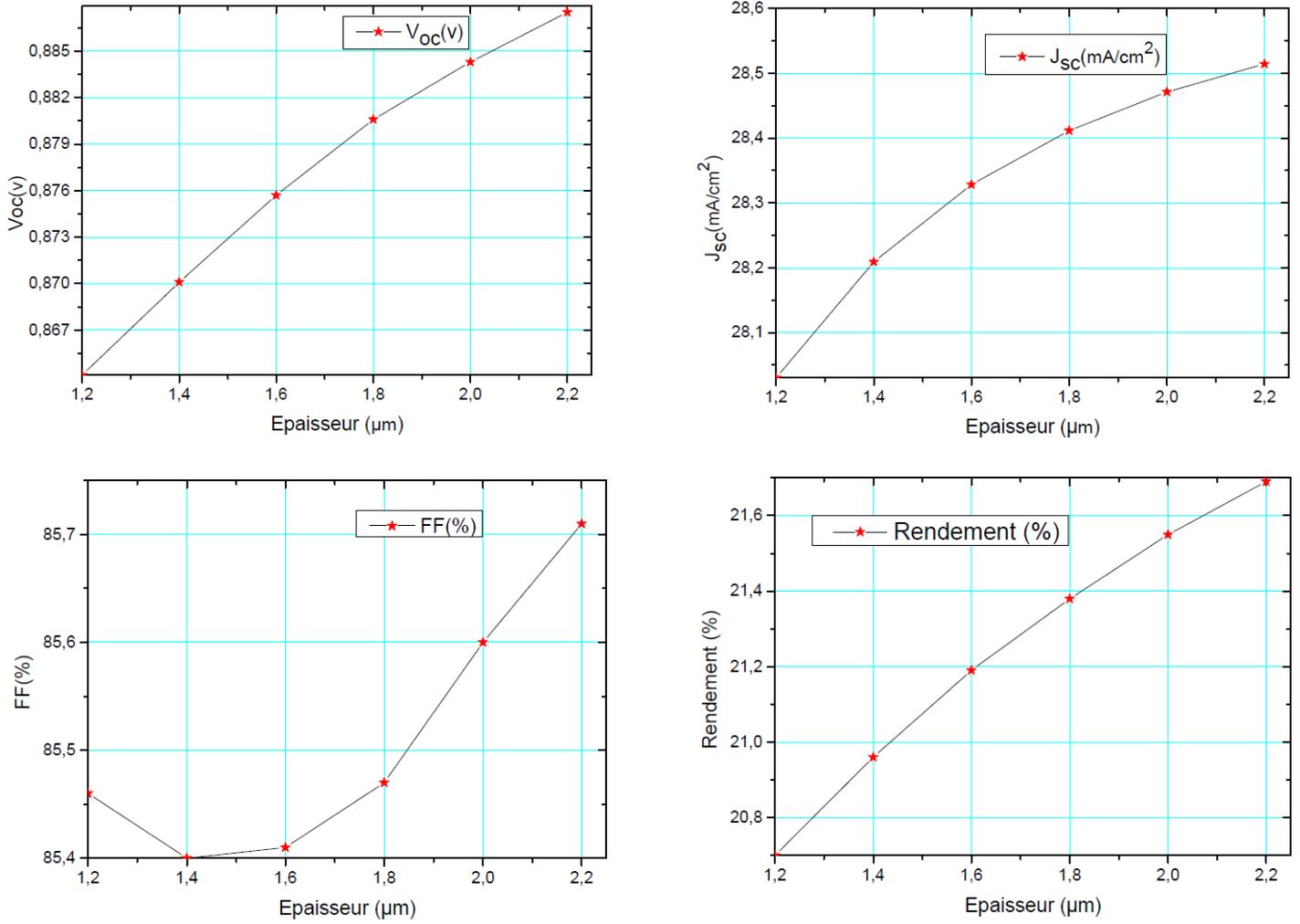


Figure 4.7: Effet de l'épaisseur de la couche CZTS sur les paramètres de performance de la cellule

D'après les résultats obtenus dans les tableaux et les figures, Nous remarquons que la densité de courant de court-circuit J_{sc} ainsi que la tension en circuit ouvert V_{oc} croissent de façon substantielle avec l'augmentation de l'épaisseur des deux couches absorbantes Bi_2S_3 et CZTS avec des valeurs de $38.679045 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 0.5596V et $28.514540 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 0.8875V respectivement.

Les figures montrent aussi une élévation remarquable du facteur de forme FF de 79.17% et du rendement η de 17.13% avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante Bi_2S_3 . De même pour la couche CZTS où nous avons pu obtenir un FF de 85.71% et un η de 21.69% .

Ceci pourrait être dû au fait que plus de photons avec de grandes longueurs d'onde sont absorbés 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. Les résultats de simulation sur l'optimisation de l'épaisseur de chaque couche étudiée sont résumés dans le tableau suivant [7].

Epaisseur optimale (μm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
Bi ₂ S ₃ =4	0.5596	38.679045	79.17	17.13
CZTS=2.2	0.8875	28.514540	85.71	21.69

Tableau 4.5 : Les performances de la cellule pour les valeurs optimales de l'épaisseur de chaque couche.

5.2 Effet du dopage sur les caractéristiques électriques de la cellule :

Le matériau est fortement influencé par les impuretés, les défauts intrinsèques ou extrinsèques. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie. Dans cette partie nous nous intéressons à l'étude de l'effet du dopage des couches Bi₂S₃ et CZTS sur les caractéristiques électriques. Pour cela nous utilisons les valeurs optimales de l'épaisseur de ces couches 4 et 2.2 μm respectivement [6]. Les résultats de l'influence du dopage sont représentés sur les deux tableaux suivants :

Dopage (cm ⁻³)	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rendement (%)
3×10 ¹³	0.5596	38.679045	79.17	17.13
3×10 ¹⁴	0.6212	38.631859	82.51	19.80
3×10 ¹⁵	0.6826	38.504474	83.72	22.00
3×10 ¹⁶	0.7430	38.189847	84.60	24.01

Tableau 4.6 : Effet du dopage de la couche Bi₂S₃ sur les caractéristiques Électriques de la cellule solaire

Dopage (cm ⁻³)	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rendement (%)
2×10 ¹⁴	0.8875	28.514540	85.71	21.69
2×10 ¹⁵	0.9538	28.220253	86.25	23.21
2×10 ¹⁶	1.0153	27.547301	86.69	24.25
2×10 ¹⁷	1.0753	26.797801	87.88	25.32

Tableau 4.7 : Effet du dopage de la couche CZTS sur les caractéristiques Électriques de la cellule solaire

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

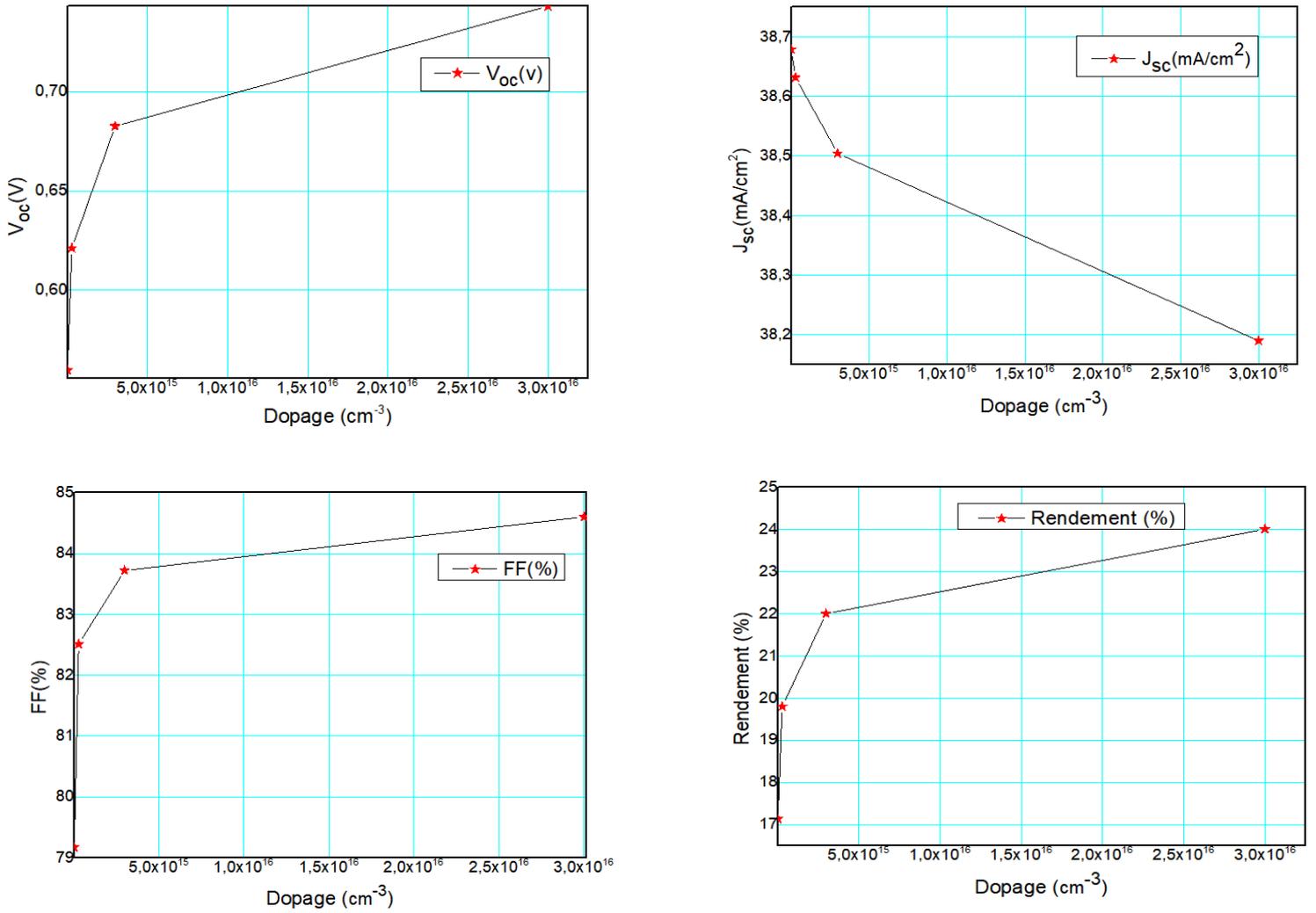


Figure 4.8 : Effet de la densité des porteurs (dopage) de la couche Bi_2S_3 sur les paramètres de performance de la cellule.

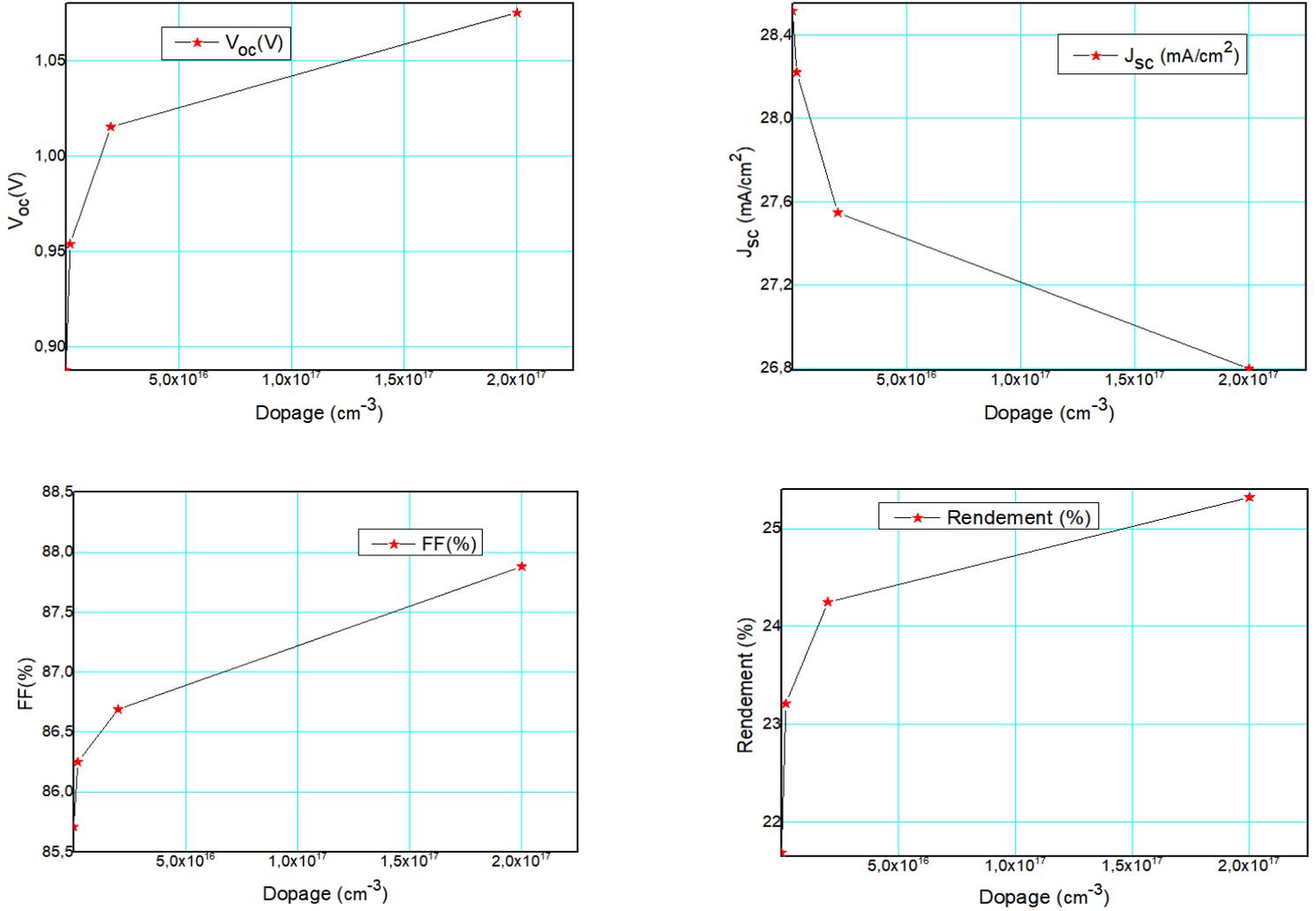


Figure 4.9: Effet de la densité des porteurs (dopage) de la couche CZTS sur les paramètres de performance de la cellule.

La lecture des résultats obtenus permet de déduire l'effet du dopage des couches Bi_2S_3 et CZTS sur les performances photovoltaïques. Nous constatons que pour les deux couches absorbantes la tension V_{co} , le facteur de forme FF ainsi que le rendement η augmentent avec la densité des porteurs N_A , tandis que le courant J_{sc} décroît avec celle-ci. Cela, est probablement dû au fait que le phénomène de recombinaison est accru en augmentant la densité des porteurs. Ceci peut donc réduire la possibilité de collection des électrons libres générés par le rayonnement incident au contact avant et donc contribuer à abaisser la valeur de J_{sc} . Lorsque la concentration des porteurs augmente dans la couche absorbante, le semi-conducteur devient dégénéré et ceci est une raison valable pour limiter les grandes valeurs de N_A . [7] Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Dopage optimale (cm^{-3})	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
$\text{Bi}_2\text{S}_3=3.10^{16}$	0.7430	38.189847	84.60	24.01
$\text{CZTS}=2.10^{17}$	1.0753	26.797801	87.88	25.32

Tableau 4.8: Les performances obtenues pour des valeurs optimales du dopage.

5.3. Effet de la température sur les caractéristiques électriques de la cellule

Puisque la cellule solaire est confrontée à différentes conditions climatiques, il est important et même nécessaire d'étudier la stabilité de la cellule à différentes températures de fonctionnement. L'influence de la température sur les paramètres de performance de la cellule a été étudiée pour des températures allant de 300 à 350 K avec un pas de 10 K.

Les résultats sont affichés dans les **tableaux 4.9, 4.10** et les figures suivantes :

Température(k)	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	Rendement (%)
300	0.7430	38.189847	84.60	24.01
310	0.7249	38.210216	84.02	23.27
320	0.7069	38.234225	83.41	22.55
330	0.6893	38.261525	82.79	21.83
340	0.6720	38.291400	82.14	21.13
350	0.6467	38.193877	81.22	20.06

Tableau 4.9: Effet de la température de fonctionnement sur les paramètres de performance de la cellule Bi_2S_3 .

Température (K)	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	Rendement (%)
300	1.0753	26.797801	87.88	25.32
310	1.0576	26.806818	87.46	24.80
320	1.0397	26.815932	87.04	24.27
330	1.0215	26.824982	86.62	23.74
340	1.0039	26.879731	86.23	23.27
350	0.9864	26.940440	85.82	22.81

Tableau 4.10: Effet de la température de fonctionnement sur les paramètres de performance de la cellule CZTS.

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

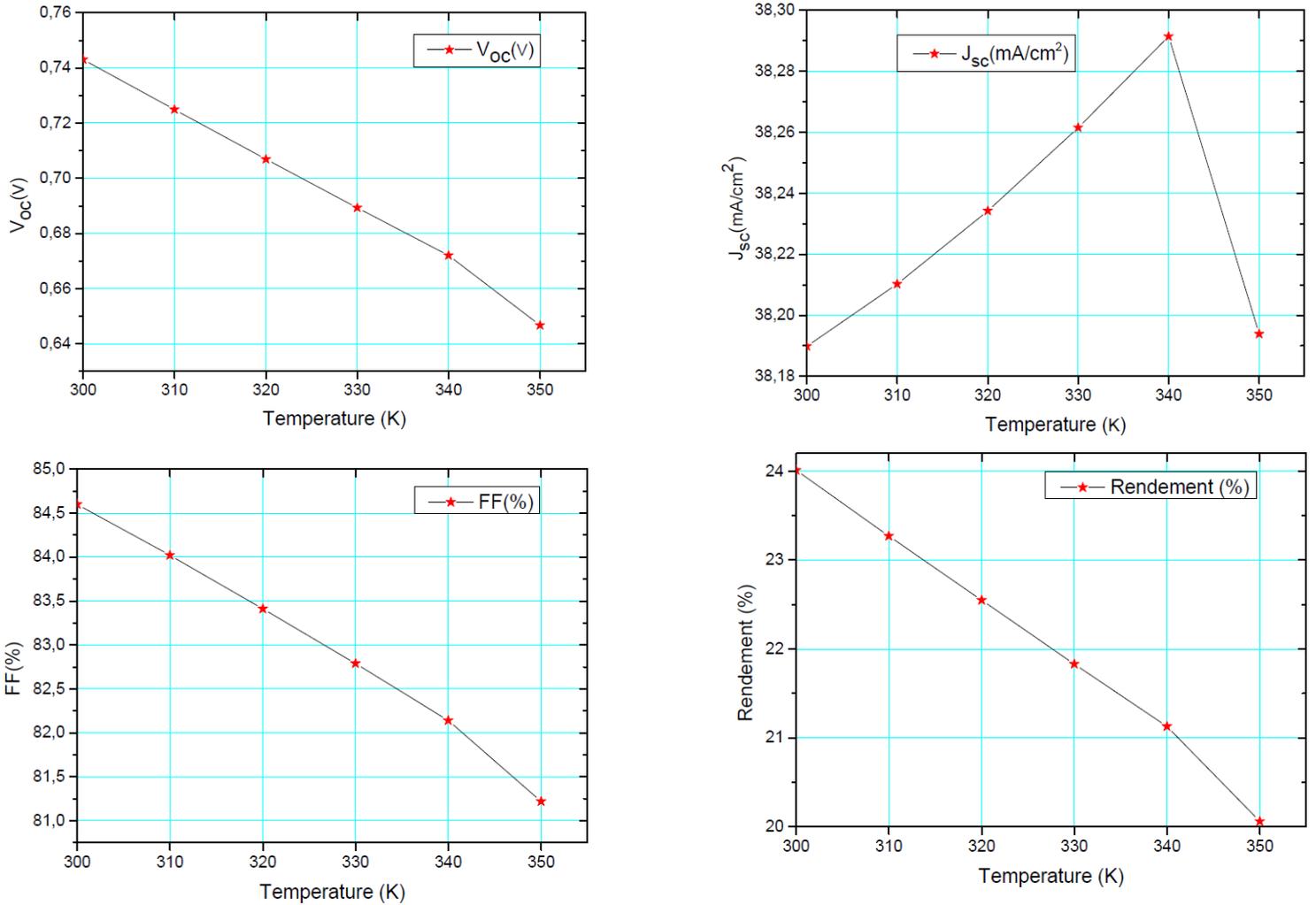


Figure 4.10 : Effet de la température de fonctionnement sur les paramètres de performance de la cellule à base de Bi_2S_3 .

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

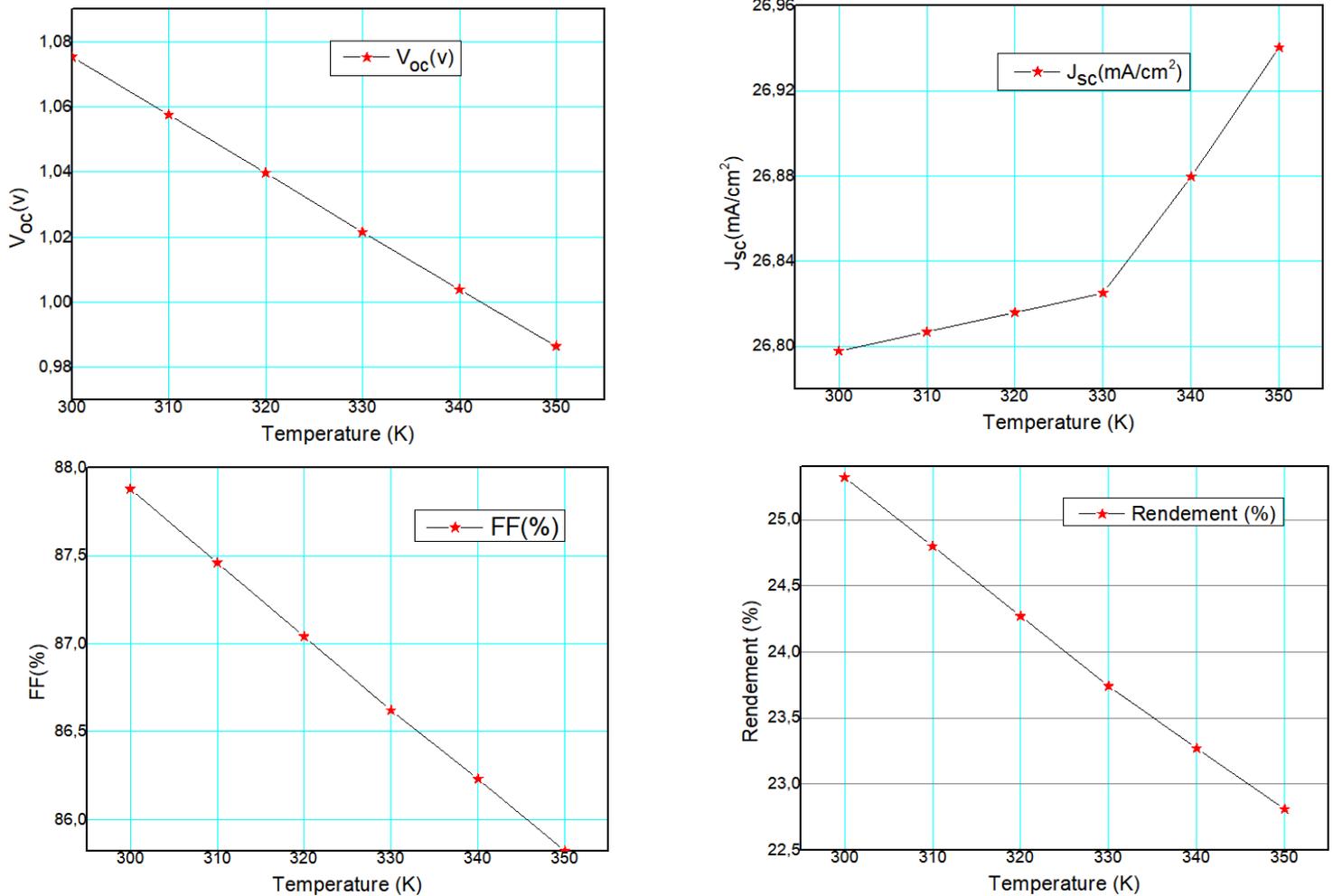


Figure 4.11 : Effet de la température de fonctionnement sur les performances de la cellule à base de CZTS

Comme on peut le voir, les valeurs de V_{oc} , FF et le rendement décroissent fortement avec l'augmentation de la température pour les deux matériaux, alors que J_{sc} monte faiblement avec celle-ci pour les deux couches absorbantes mais pas de la même manière. En effet, pour la couche Bi_2S_3 nous avons pu constater que la densité de court-circuit J_{sc} atteint son seuil de 38.291400 mA/cm² pour une température de 340K, puis décroît au-dessus de celle-ci. Nous pouvons déduire que 340K est la température optimale pour le matériau Bi_2S_3 , contrairement pour le CZTS ou il continue son augmentation pour atteindre sa valeur maximale de 26.940440 mA/cm² pour une température maximale de 350K

Lorsque la température augmente, la bande de gap devient plus étroite ce qui va contribuer à l'accélération du phénomène de recombinaison des paires électrons-trous entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV). Par conséquent, les électrons dans la cellule gagnent plus d'énergie et deviennent plus instables et plus susceptibles à se recombiner avec les trous avant d'accéder la zone de charge d'espace et être collectés. Ceci, contribue à la décroissance les valeurs de tension, de facteur de forme et de rendement de conversion [6]

Chapitre 04 : Simulation des cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS par SCAPS-1D

Température (K)	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
$\text{Bi}_2\text{S}_3=300$	0.7430	38.189847	84.60	24.01
CZTS=300	1.0753	26.797801	87.88	25.32

Tableau 4.11: Les performances obtenues pour des valeurs optimales de la température.

6. Conclusion :

Dans ce dernier chapitre, nous avons simulé les paramètres des cellules solaires à base de Bi_2S_3 , et CZTS. Les résultats de simulation ont clairement établi que les paramètres de la cellule tels que l'épaisseur, la densité de porteurs et même la température de la couche absorbante ont différents effets sur les performances de la cellule. Il ressort de cette simulation que les deux matériaux sont des candidats favorables pour les applications photovoltaïques.

Références :

- [1] LAGHOUAG Ahlam et BENCHEIKH Halima « Etude et simulation d'une cellule solaire à base des éléments chalcogènes », mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – Msila 2019.
- [2] Ben Ali Mourad Rahmouni Seddik « simulation et optimisation d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ », mémoire de Master, Université Ahmed Draïa Adrar le 03/30/2018 .
- [3] CHEHBOUB Wissame « Simulation numérique de la cellule solaire à hétérojonction Ni/a-Si:H(p)/c-Si(n)/Al par SCAPS-1D », mémoire de Master, Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgiques ENSMM-Annaba septembre 2016.
- [4] Mrinmoy Dey, Maitry Dey, T. Biswas, Samina Alam, N. K. Das, M. Matin, N. Amin « Modeling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with Bismuth Sulphide as a potential buffer layer», 5th International Conference on Informatics, Electronics and Vision (ICIEV),2016.
- [5] BOUDJERAD Fatiha, « Amélioration du Rendement Énergétique de Cellules Photovoltaïques en couches Minces à base de CZTS», mémoire de Master, Université de Tlemcen 03 juillet 2013.
- [6] LAGHOUAG Ahlam et BENCHEIKH Halima « Etude et simulation d'une cellule solaire à base des éléments chalcogènes», Mémoire 2019 Université Mohamed Boudiaf - Msila 2019
- [7] J. H. N. Tchognia, B. Hartiti, J.-M. Ndjaka, et A. Ridah, « Performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) : Une analyse par simulations numériques via le simulateur SCAPS » article publié sur Afrique SCIENCE 31 octobre2015.

Conclusion générale

La forte demande en énergie ainsi que la réduction des réserves ont poussé les chercheurs à trouver d'autres énergies alternatives aux combustibles fossiles. Le photovoltaïque s'est démarqué des autres technologies grâce à sa source (soleil) inépuisable et son rendement important.

Dans ce mémoire nous avons pour but de faire une étude par simulation des cellules solaires à base du matériau Sulfure de Bismuth (Bi_2S_3) et du matériau k esterite composé de Sulfure, de cuivre, de Zinc et d'Etain (CZTS) afin de juger l'influence de ces matériaux sur le rendement électrique.

Dans un premier temps, nous avons fait un appel aux notions générales sur la technologie photovoltaïque et ses différentes filières photovoltaïques.

Par la suite, nous avons défini l'architecture de nos deux cellules à étudier avec les deux matériaux (Bi_2S_3 et CZTS) comme couches absorbantes, ainsi qu'une étude bibliographique sur ces derniers.

Les méthodes d'élaborations des couches minces ainsi que le processus de dépôt ont fait l'objet d'une étude détaillée.

Enfin, le dernier chapitre été consacré à la simulation numérique à l'aide du logiciel SCAPS-1D pour l'étude des caractéristiques photovoltaïques des dispositifs (la densité de courant de court-circuit J_{sc} , la tension de circuit-ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF, et le rendement de conversion photovoltaïque η) en vue d'obtenir un rendement de conversion électrique maximal. En prenant une structure qui combine les trois paramètres optimaux ( paisseur, dopage et température) des couches absorbantes (Bi_2S_3 et CZTS), pour une structure typique $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ de même pour la cellule solaire $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$. Nous avons pu obtenir les résultats suivants :

- Pour le Bi_2S_3 : un rendement de conversion optimale de 24.01% pour une épaisseur de $4\mu\text{m}$ et un dopage de $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à 300K
- Pour le CZTS : un rendement de conversion optimale de 25.32% pour une épaisseur de $2.2 \mu\text{m}$ et un dopage de $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à 300K

Il ressort de ces simulations que les deux matériaux sont des candidats prometteurs pour les applications photovoltaïques grâce aux résultats obtenus, Ceci dit, pour une production à grande échelle, il serait judicieux de trouver un compromis entre l'efficacité de la cellule photovoltaïque et son cout en produisant des cellules solaires possédant un absorbeur pas trop large et surtout en contrôlant le dopage dans cette couche.

Résumé :

Dans un contexte marqué par une diminution des réserves d'énergies fossiles, le recours aux énergies renouvelables particulièrement le solaire photovoltaïque est devenue un défi majeur. A ce titre, le développement de nouveaux matériaux semi-conducteurs pour les applications photovoltaïques semble prometteur.

Ce travail a été consacré à une étude de simulation de deux cellules solaires à base de Bi_2S_3 et CZTS.

Nous avons évalué numériquement en utilisant le simulateur SCAPS-1D, le courant de court-circuit J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF et le rendement électrique η pour une structure typique de $\text{ZnO/CdS/ Bi}_2\text{S}_3$ de même pour la structure ZnO/CdS/CZTS , en passant par l'optimisation des paramètres structuraux et physiques tels que l'épaisseur, la densité des porteurs ainsi que la température des deux couches absorbantes Bi_2S_3 et CZTS, nous avons pu obtenir les résultats suivants :

- Pour le Bi_2S_3 : un rendement de conversion optimale de 24.01% pour une épaisseur de $4\mu\text{m}$ et un dopage de $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à 300K
- Pour le CZTS : un rendement de conversion optimale de 25.32% pour une épaisseur de $2.2 \mu\text{m}$ et un dopage de $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à 300K

Mot clés : simulation, SCAPS-1D, cellules photovoltaïques, caractéristiques photovoltaïques

Abstract:

In a context marked by a decrease in fossil energy reserves, the use of renewable energies, in particular solar photovoltaic energy, has become a major issue. In this regard, the development of new semiconductor materials for photovoltaic applications seems promising. This work was devoted to a simulation study of two solar cells based on Bi₂S₃ and CZTS. We have numerically evaluated using the SCAPS-1D simulator the short-circuit current J_{sc}, the open-circuit voltage V_{oc}, the form factor FF and the electrical efficiency η for a typical structure of ZnO / CdS / Bi₂S₃ as well for the ZnO / CdS / CZTS structure, through the optimization of the structural and physical parameters such as the thickness, the density of the carriers as well as the temperature of the two absorbent layers Bi₂S₃ and CZTS, we were able to obtain the following results:

- For Bi₂S₃: an optimum conversion efficiency of 24.01% for a thickness of 4 μ m and a doping of 3.1016 cm⁻³ at 300K.
- For CZTS: an optimum conversion efficiency of 25.32% for a thickness of 2.2 μ m and a doping of 2.1017 cm⁻³ at 300K

Keywords: simulation, SCAPS-1D, photovoltaic cells, photovoltaic characteristics.

ملخص:

في سياق يتسم بانخفاض احتياطات الطاقة الأحفورية، أصبح استخدام الطاقات المتجددة، ولا سيما الخلايا الكهروضوئية الشمسية، تحديًا كبيرًا. وفي هذا الصدد، يبدو تطوير مواد أشباه موصلات جديدة للتطبيقات الكهروضوئية واعدًا.

تم تخصيص هذا العمل لدراسة محاكاة لخليتين شمسيتين على أساس Bi_2S_3 و CZTS

لقد قمنا بالتقييم عدديًا باستخدام محاكي SCAPS-1D لتيار الدائرة القصيرة J_{sc} ، ولفطية الدائرة المفتوحة V_{oc} ، وعامل الشكل FF والكفاءة الكهربائية η لهيكل نموذجي لـ $\text{ZnO} / \text{CdS} / \text{Bi}_2\text{S}_3$ وكذلك لـ $\text{CZTS} / \text{ZnO} / \text{CdS}$ ، من خلال تحسين المعلمات الهيكلية والفيزيائية مثل سمك وكثافة المواد الحاملة وكذلك درجة حرارة الطبقتين الماصتين Bi_2S_3 و CZTS ، تمكنا من الحصول على النتائج التالية:

- بالنسبة لـ Bi_2S_3 : كفاءة تحويل مثالية تبلغ 24.01٪ لسمك 4 ميكرومتر وتنشيط 3.1016 سم^{-3} عند 300 درجة مئوية.
- بالنسبة لـ CZTS : كفاءة تحويل مثالية تبلغ 25.32٪ لسمك 2.2 ميكرومتر وتنشيط 2.1017 سم^{-3} عند 300 درجة مئوية

الكلمات المفتاحية: المحاكاة، SCAPS-1D، الخلايا الكهروضوئية، الخصائص الكهروضوئي