



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Energies Renouvelables*

Par :

***M<sup>me</sup> Leila GHALMI SENHADJI***

Sur le thème

---

## **Modélisation et simulation des couches minces à base de kèsterites CZTS(Se) en structure Tandem pour une application photovoltaïque**

---

Soutenue publiquement le 24/01/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> RAHMOUN Khadidja	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
M <sup>me</sup> BENSMINE Souhila	MCA	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr AISSAT Abdelkader	Professeur	Université de Blida 1	Examineur
Mr BASSOU Ghaouti	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Examineur
Mr CHABANE SARI Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BRAHMI Nabil Badr El-Din	MCA	Université de Tlemcen	Invité

*Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Energies Renouvelables*

Par :

***M<sup>me</sup> Leila GHALMI SENHADJI***

Sur le thème

---

## **Modélisation et simulation des couches minces à base de késterites CZTS(Se) en structure Tandem pour une application photovoltaïque**

---

Soutenue publiquement le 24/01/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> RAHMOUN Khadidja	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
M <sup>me</sup> BENSMINE Souhila	MCA	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr AISSAT Abdelkader	Professeur	Université de Blida 1	Examineur
Mr BASSOU Ghaouti	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Examineur
Mr CHABANE SARI Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BRAHMI Nabil Badr El-Din	MCA	Université de Tlemcen	Invité

*Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

# Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein de l'**Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables (URMER)** de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de Madame **BENSMINE Souhila**, Maître de conférences classe A au Département de Physique de ladite université.

El hamdou li ALLAH le Tout-Puissant, qui m'a donné la santé et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je souhaiterais exprimer ma profonde gratitude à Madame **BENSMINE Souhila** pour son dévouement, son soutien et ses encouragements constants tout au long de mon parcours académique. Elle a été mon pilier tout au long de mon travail de recherche, en tant que mère, coach, amie, encadrante, guide et enseignante. Sa patience, son expertise et son expérience sans faille ont été déterminantes pour ma réussite, et je ne pourrais jamais suffisamment exprimer ma reconnaissance pour tout ce qu'elle a fait pour moi. Elle est un exemple inspirant pour moi, et je suis fier de l'avoir comme mentor.

De même, Madame **MERZOUK Chams El Hayat** mérite toute ma reconnaissance pour sa contribution inestimable à mon parcours académique et personnel. En tant que collègue, mère spirituelle et amie, elle a joué un rôle essentiel dans mon épanouissement et ma réussite. Grâce à sa passion pour la physique et à son dévouement envers ses étudiants, elle a été une source constante d'inspiration et de motivation pour moi. Ses conseils avisés, encouragements sincères et soutien émotionnel ont été d'une grande aide tout au long de mon parcours. En tant que mère, elle a su être à la fois une figure d'autorité bienveillante et une amie compréhensive, me permettant de surmonter les moments difficiles et de grandir en tant que personne. Je suis profondément reconnaissante de sa contribution inestimable à mon développement personnel et académique.

Je suis comblé d'une immense gratitude envers mon professeur, le distingué Monsieur **BRAHMI Nabil Badr El-Din**, Maître de conférences classe A à la Faculté des sciences de l'Université Abu Bekr Belkaid, Tlemcen. Les enseignements qu'il m'a transmis ne se limitent pas à l'acquisition de connaissances académiques, mais ont également façonné ma vision du monde et ont contribué à développer ma personnalité. Sa sagesse et son expertise ont été une bénédiction pour moi et je suis fier de dire qu'il est mon professeur.

Je suis profondément reconnaissante envers Madame **RAHMOUN Khadidja**, professeure au département de physique de l'université Abou Bekr Belkaid et directrice de l'Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables (URMER) à Tlemcen. Je suis touchée par l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance. J'apprécie grandement sa générosité et son expertise.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Monsieur **AISSAT Abdelkader**, Professeur à l'Université Saad Dahleb Blida 1, Faculté de Technologie, Monsieur **BASSOU Ghaoui**, Professeur à l'Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, Faculté des Sciences Exactes et Monsieur **CHABANE SARI Nasr-Eddine**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Faculté des Sciences pour avoir accepté d'examiner mon travail. Je suis reconnaissante pour leur temps, leur expertise et leur engagement envers mon travail. Leurs commentaires et leurs évaluations seront essentiels pour la mise en valeur de mon travail et j'en suis profondément reconnaissante.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Monsieur **EIBAR Mourad**, enseignant chercheur à l'Université de Mohamed Khider Biskra, et **Slimane Chala**, Maître de conférences classe A à l'Université de M'Hamed Bougara Boumerdes, pour l'attention qu'ils ont portée à ma thèse. Leurs encouragements, leur disponibilité constante et leur aide précieuse ont été nécessaires pour l'aboutissement de mon travail.

Je suis également reconnaissant envers tous les professeurs du département de physique qui ont partagé leur savoir-faire et leur expertise avec moi tout au long de mon parcours universitaire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **MERZOUGUI Sidi Mohammed** ingénieur en télécommunications, pour sa précieuse aide et ses conseils avisés la mise en forme de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mes amies, **KOUDJETI Nabila**, **ARRAS Aida**, **HOUARI Amina**, **BELABASS Meryem**, **ABDERRAHIM Asma** et **MOUZOUNA Aicha**, qui ont partagé avec moi d'excellents moments tout au long de ces années de thèse. Leur soutien, leur amitié et leur encouragement ont été d'une grande importance pour moi. J'espère sincèrement que nos chemins continueront à se croiser et que nous pourrons poursuivre ensemble notre parcours professionnel et personnel.

# *Dédicaces*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Allah le Tout-Puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail. Je dédie ce mémoire à des personnes qui ont été une source constante de soutien et d'inspiration pour moi.*

*Je m'adresse à ma très chère mère, dont l'amour, le soutien, les sacrifices et les précieux conseils ont contribué à ma réussite. Je te suis infiniment reconnaissante pour ta présence dans ma vie et je t'aime de tout mon cœur. Je souhaite qu'Allah te protège pendant une longue vie en santé.*

*Je voudrais également remercier mon cher père pour son encouragement et ses sacrifices qui m'ont permis de surmonter tous les obstacles que j'ai rencontrés au cours de mes années d'études. Que Dieu te garde en bonne santé et t'accorde une vie longue et prospère.*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à mon cher mari, dont l'amour, le soutien et l'encouragement constants ont été une source d'inspiration pour moi tout au long de ce travail.*

*Enfin, je dédie ce modeste travail à tous ceux et celles que je garde dans mon cœur :*

*À mes frères Mohammed Habib Allah et Sofiane,*

*À mes sœurs Sarra et Noudjoud,*

*À mes chers petits-neveux Rima et Diaa,*

*À mes deux précieux grands-parents*

*À tous les membres de ma belle-famille.*

*Avec mes sincères remerciements et ma gratitude éternelle,*

*Leila GHALMI SENHADJI*

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>III</b>
<b><i>Dédicaces</i></b> .....	<b>V</b>
<b>Liste des Figures</b> .....	<b>IX</b>
<b>Liste des Tableaux</b> .....	<b>XII</b>
<b>Liste des Symboles</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Liste des Abréviations</b> .....	<b>XV</b>
<b>Introduction Générale</b> .....	Erreur ! Signet non défini.
<b>Références Introduction Générale</b> .....	<b>5</b>
<b>Chapitre I : Physique des cellules solaires</b> .....	<b>6</b>
<b>Introduction Chapitre I</b> .....	<b>7</b>
I.1. Introduction aux milieux matériels .....	7
I.1.1. Conducteurs .....	7
I.1.2. Isolants .....	7
I.1.3. Semi-conducteurs .....	8
I.2. Définition et localisation des niveaux énergétiques de donneurs ( $E_d$ ) et accepteurs ( $E_a$ ), position du niveau à l'intérieur de la bande interdite.....	13
I.2.1. Niveau donneur .....	13
I.2.2. Niveau accepteur .....	14
I.3. Gap direct et gap indirect.....	14
I.4. Niveau de Fermi .....	15
I.5. Les Equations fondamentales dans les semi-conducteurs.....	17
I.5.1. Equation de Poisson .....	17
I.5.2. Equations de continuité .....	18
I.5.3. Equations de transport .....	19
I.6. Rayonnement solaire.....	20
I.7. Génération optique de porteurs en excès par la lumière .....	23
I.8. La recombinaison.....	24
I.8.1. Recombinaison en surface.....	24
I.8.2. Recombinaison bande à bande (radiative) .....	25
I.8.3. Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH).....	25
I.8.4. Recombinaison en volume de type Auger .....	27
I.9. La jonction PN.....	27
I.9.1. Définition des jonctions PN (abrupte et graduelle).....	27

I.10. Hétérojonctions.....	30
I.11. Caractéristiques Electriques d'une cellule solaire .....	31
I.11.1. Caractéristiques (J-V) sous obscurité.....	31
I.11.2. Caractéristique (I-V) sous illumination .....	32
<b>Conclusion Chapitre I .....</b>	<b>37</b>
<b>Références Chapitre I.....</b>	<b>38</b>
<b>Chapitre II : Etude des propriétés des Kesterites CZTS(Se) et leurs applications en technologie solaire .....</b>	<b>41</b>
<b>Introduction Chapitre II .....</b>	<b>42</b>
II.1. Les cellules solaires photovoltaïques.....	42
II.1.1. Bref historique de la technologie photovoltaïque .....	42
II.2. Pourquoi le sulfure de cuivre zinc étain CZTS ?.....	45
II.3. Structure et propriétés du CZT(S-Se) .....	45
II.3.1. Structure cristalline et symétrie des composés Kesterite et Stannite.....	45
II.3.2. Variations structurales de la Kesterite : Formes ordonnées et désordonnées .....	47
II.4. Les cellules solaires à base de CZTS .....	48
II.4.1. Les avantages des cellules solaires CZTS en tant que remplacement potentiel des cellules CIGS et CdTe" .....	48
II.4.2. La technologie des cellules CZTS .....	48
II.4.3. Composition et fabrication des cellules solaires CZTS .....	49
II.5. Les techniques d'élaboration du matériau CZTS .....	49
II.6. Propriétés du CZTS .....	50
II.6.1. Propriétés structurales .....	50
II.6.2. Propriétés cristallographiques .....	52
II.6.3. Propriétés optiques.....	53
II.7. Diagramme de phase de CZTS .....	54
II.8. Défauts et dopage .....	55
II.9. Progression des rendements des cellules solaires à base de CZTS et CZTSe.....	56
II.10. Exploration des configurations de cellules solaires à empilement III-V : Tandem et Cascade.....	57
II.10.1. Les cellules tandem.....	57
II.10.2. Les cellules cascade .....	58
<b>Conclusion Chapitre II.....</b>	<b>59</b>
<b>Références Chapitre II .....</b>	<b>60</b>
<b>Chapitre III Simulation et modélisation d'une cellule solaire Tandem (Multi jonction) à base de CZTS/CZTSe.....</b>	<b>65</b>

<b>Introduction Chapitre III.....</b>	<b>66</b>
III.1. Etat de l'art.....	66
III.2. Configuration des cellules multijonctions.....	69
III.3. Principe de la cellule solaire Tandem.....	71
III.4. Détails sur la structure de la cellule solaire et simulation numérique CZTS/CZTSe..	72
III.5. Modèles physiques.....	74
III.5.1. Défaut gaussien.....	74
III.5.2. Le modèle optique de SCAPS.....	75
III.5.3. Les équations unidimensionnelles des semi-conducteurs.....	75
III.5.4. Spectre transmis par la cellule supérieure.....	76
III.6. Paramètres de simulation.....	77
III.6.1. Niveaux d'énergie de transition de CZTS(Se).....	80
<b>Conclusion Chapitre III.....</b>	<b>83</b>
<b>Références Chapitre III.....</b>	<b>84</b>
<b>Chapitre IV : Résultats et Discussion.....</b>	<b>87</b>
<b>Introduction Chapitre IV.....</b>	<b>88</b>
IV.1. Modélisation de la cellule photovoltaïque basée sur le composé CZTSe et CZTS dans le logiciel SCAPS. ....	88
IV.2. Résultats de la simulation effectuée sur les cellules solaires en CZTSe, CZTS et CZTS/CZTSe.....	90
IV.3. Caractéristique électrique (J-V) de la cellule solaire inférieure et supérieure à base de CZTSe et CZTS.....	91
IV.4. Impact de l'épaisseur la couche absorbante, CZTS ou CZTSe sur les performances photovoltaïques à simple jonction.....	92
IV.5. Modélisation de la cellule solaire Tandem dans CZTS/CZTSe.....	94
IV.6. Spectre filtré.....	96
IV.7. Effet de l'épaisseur de la couche en CZTS (cellule supérieure) sur les paramètres photovoltaïques de la cellule Tandem.....	98
IV.8. Optimisation de l'efficacité de conversion d'une cellule solaire Tandem CZTS/CZTSe ("current matching").....	101
<b>Conclusion Chapitre IV.....</b>	<b>104</b>
<b>Références Chapitre IV.....</b>	<b>105</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>108</b>



## Liste des Figures

### Figures Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Conducteurs.....	8
<b>Figure I.2</b> : Populations des porteurs du semiconducteur intrinsèque et niveau de Fermi. ....	9
<b>Figure I.3</b> : Libération d'un électron par l'atome de phosphore. ....	11
<b>Figure I.4</b> : Semi-conducteur dopé $n$ . ....	12
<b>Figure I.5</b> : Libération d'un trou par l'atome de bore.....	12
<b>Figure I.6</b> : Semi-conducteur type $p$ . ....	13
<b>Figure I.7</b> : a) Niveau donneur. b) Niveau accepteur. ....	14
<b>Figure I.8</b> : Différence entre une bande interdite directe et indirecte d'un semi-conducteur.	15
<b>Figure I.9</b> : Principe de variation de concentration dans un élément de volume décrivant l'équation de continuité. ....	18
<b>Figure I.10</b> : Les spectres solaires AM0, AM1.5G (Global) et AM1.5D (Direct). ....	22
<b>Figure I.11</b> : Schéma des principaux processus de recombinaison dans un semi-conducteur.	24
<b>Figure I.12</b> : Recombinaison radiative. ....	25
<b>Figure I.13</b> : Recombinaison SRH. ....	26
<b>Figure I.14</b> : Schéma descriptif du processus de recombinaison de type Auger. ....	27
<b>Figure I.15</b> : Jonction métallurgique (PN). ....	28
<b>Figure I.16</b> : Evolution de la différence $(N_d - N_a)$ . ....	28
<b>Figure I.17</b> : Diagramme énergétique d'une jonction P-N lors d'une polarisation directe (a) et inverse (b). ....	29
<b>Figure I.18</b> : Diagramme énergétique d'une jonction P-N sous éclairage, en situation de circuit-ouvert. ....	30
<b>Figure I.19</b> : Diagramme schématique montrant deux types différents d'hétérojonction. ....	31
<b>Figure I.20</b> : Le circuit équivalent d'une pile solaire idéale (lignes continues). Des composants non-idéaux sont montrés par les lignes en pointillée. ....	32
<b>Figure I.21</b> : Caractéristique I-V à l'obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque. ....	33
<b>Figure I.22</b> : (a) Effet de la résistance série, (b) Effet de la résistance parallèle. ....	35

**Figures Chapitre II**

**Figure II.1** : Panneaux en Silicium cristallin (à gauche : Silicium monocristallin et à droite Silicium polycristallin). ..... 43

**Figure II.2** : Coupe de la cellule au CIGS..... 44

**Figure II.3** : Représentations des structures stannite (à gauche) et kësterite ordonnée (à droite)..... 46

**Figure II.4** : Représentations des structures kësterite désordonnée (à gauche) et kësterite ordonnée (à droite). ..... 47

**Figure II.5** : Déplacement de groupe dans le tableau périodique : une évolution de CIGS à CZTS..... 48

**Figure II.6** : Composition et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de CZTS. 49

**Figure II.7** : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces..... 50

**Figure II.8** : Analyse des structures cristallines des kësterites et des stannites dans les cellules photovoltaïques à base de CZTS..... 51

**Figure II.9** : Comparaison entre l'empilement des couches dans les structures ..... 52

**Figure II.10** : Spectre de transmittance caractéristique d'une couche mince de CZTS déposée par pulvérisation ultrasonique..... 53

**Figure II.11** : Le diagramme de phase pseudo-ternaire pour former la phase CZTS et d'autres phases secondaires avec leurs structures cristallines. .... 55

**Figure II.12** : Analyse de l'énergie de formation des défauts dans le CZTS en fonction de la composition en Cu et évaluation des énergies de transition de ces défauts dans la bande interdite ..... 56

**Figure II.13** : la courbe de progression des efficacités des cellules solaires et mini-modules à base de CZTS, CZTSe et CZTSSe, montrant l'évolution des rendements au fil des années. . 57

**Figure II.14** : Cellule tandem..... 58

**Figure II.15** : Cellule cascade..... 59

**Figures Chapitre III**

**Figure III.1** : Structure d'une cellule solaire Tandem à deux jonctions. .... 70

**Figure III.2** : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à triple jonctions. .... 70

**Figure III.3** : Principe d'une cellule solaire Tandem. .... 71

**Figure III.4** : La construction de la caractérisation du diagramme J(V) d'une cellule solaire Tandem..... 72

**Figure III.5** : Schéma de la structure et du spectre éclairé de (a) - une cellule solaire à base de CZTS (Se) avec une bande interdite de 1,5 eV, 1,1 eV en condition autonome avec le spectre solaire AM1,5. (b) Configuration Tandem de CZTS/CZTSe. .... 73

**Figure III.6** : Les niveaux d'ionisation des défauts intrinsèques dans les bandes interdites de (a)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) et (b)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe). .... 81

**Figure III.7** : Le rapport  $S/(S+\text{Se})$  gradué par rapport à la position du défaut dans l'interface CZTSe/CdS (presque constant) : ..... 82

**Figures Chapitre IV**

**Figure IV.1** : Structure bidimensionnelle d'une cellule solaire seule à base de CZTSe ou CZTS. .... 90

**Figure IV.2** : Les coefficients d'absorption des différents matériaux utilisés dans le présent travail. .... 91

**Figure IV.3** : Caractéristique  $J(V)$  de la cellule solaire inférieure et supérieure à base de CZTSe et CZTS. .... 92

**Figure IV.4** : Paramètres PV de cellules solaires simples CZTS (a-d) et CZTSe (e-h) avec différentes épaisseurs de couche absorbeur. .... 93

**Figure IV.5** : Les caractéristiques  $J(V)$  de la cellule supérieure (Top) à base de CZTS, de la cellule inférieure (Bottom) à base de CZTSe et de la cellule Tandem CZTS/CZTSe avant d'être alimentées avec le spectre filtré. .... 95

**Figure IV.6** : Spectre filtré par la cellule supérieure avec différentes épaisseurs de couche absorbante (CZTS) de 50 à 500 nm. Les données spectrales de AM1.5 sont également produites pour la comparaison. .... 97

**Figure IV.7** : Puissance spectrale filtrée intégrée transmise par la cellule supérieure avec différentes épaisseurs de couche absorbante (CZTS) de 50 à 500 nm. .... 98

**Figure IV.8** : (a) Variation de la densité de courant des cellules CZTS supérieure et inférieure CZTSe à différentes épaisseurs et (b) tensions en circuit ouvert des cellules solaires CZTS supérieure et inférieure CZTSe en fonction de l'épaisseur de la couche CZTSe. .... 99

**Figure IV.9** : (a) Épaisseur de la cellule supérieure en CZTS en fonction de différentes épaisseurs de la cellule inférieure en CZTSe ; (b) Caractéristiques  $J(V)$  de la cellule supérieure en CZTS, de la cellule inférieure en CZTSe et de la cellule Tandem CZTS/CZTSe sous correspondance de courant et après alimentation avec un spectre filtré. .... 102

## Liste des Tableaux

### Tableau Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> : Alliages de quelques matériaux III-V, II-VI et IV-VI.....	10
--	----

### Tableaux Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> : Positions atomiques dans les structures k�sterite (KS) et stannite (ST).....	46
<b>Tableau II.2</b> : Positions atomiques dans les structures k�sterite (KS) et k�sterite désordonnée (dis-KS).....	47
<b>Tableau II.3</b> : Analyse comparative des constantes de réseau et des lacunes de bande pour différentes structures cristallines.....	54

### Tableaux Chapitre III

<b>Tableau III.1</b> : Paramètres définis pour la simulation des cellules solaires à base de CZTS, CZTSe. A et D désignent les défauts accepteurs et donneurs.....	78
<b>Tableau III.2</b> : Paramètres de simulation des densités d'�tats de défaut et des sections efficaces de capture d'électrons (trous). .....	78
<b>Tableau III.3</b> : Ensemble de données de base pour la concentration de défauts et les niveaux d'énergie des défauts.....	79
<b>Tableau III.4</b> : Données de base pour la couche absorbeur graduée. ....	80

### Tableaux Chapitre IV

<b>Tableau IV.1</b> : Comparaison des paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire CZTS et CZTSe à simple jonction avec d'autres structures simples de la littérature. ....	94
<b>Tableau IV.2</b> : Paramètres photovoltaïques optimisés des cellules solaires supérieure, inférieure et Tandem sous des densités de courant de court-circuit correspondant et après alimentation avec un spectre filtré. ....	103
<b>Tableau IV.3</b> : Comparaison des paramètres PV du présent travail avec d'autres structures en Tandem de la littérature.....	1033

## Liste des Symboles

$N_c$	Densité effective d'états des électrons dans la bande de conduction	$1/\text{cm}^3$
$N_v$	Densité effective d'états des trous dans la bande de valence	$1/\text{cm}^3$
$n_i$	Concentration intrinsèque	$1/\text{cm}^3$
$E_g$	Gap d'énergie interdite d'un matériau	eV
$N_d$	Concentration des atomes donneurs	$\text{cm}^3$
$N_a$	Concentration des atomes accepteurs	$\text{cm}^3$
$K_B$	Constante de Boltzmann	eV K <sup>-1</sup>
$T$	Température absolue	K
$\lambda$	Longueur d'onde	$\mu\text{m}$
$I$	Courant de la cellule	A
$I_0$	Courant de saturation	A
$I_{cc}$	Courant de court-circuit	A
$J_{cc}$	Densité du courant de court-circuit	$\text{mA}/\text{cm}^2$
$J_{ph}$	Photo-courant	$\text{mA}/\text{cm}^2$
$V_{co}$	Tension en circuit ouvert	V
$FF$	Facteur de forme	%
$\eta$	Rendement de conversion	%
$P_{max}$	Puissance maximum	$\text{mW}/\text{cm}^2$
$P_{in}$	Puissance incidente	$\text{mW}/\text{cm}^2$
$\alpha$	Coefficient d'absorption	$1/\text{cm}^3$
$Tr$	Coefficient de transmission	%
$R$	Coefficient de réflexion	%
$a, c$	Paramètres de maille	nm
$c$	Vitesse de la lumière	m/s

---

<b>E</b>	Energie du photon	eV
<b>h</b>	Constante de Planck	eV.s
<b><math>\rho</math></b>	Résistivité	$\Omega$ .cm
<b>R<sub>s</sub></b>	Résistance série	$\Omega$
<b>R<sub>p</sub></b>	Résistance parallèle	$\Omega$
<b>q</b>	Charge élémentaire d'électrons	C
<b><math>\chi_e</math></b>	Affinité électronique	eV
<b><math>\mu_n, \mu_p</math></b>	Mobilité des électrons, trous	cm <sup>2</sup> /Vs
<b>R<sub>n</sub>, R<sub>p</sub></b>	Taux de recombinaison des électrons, trous	cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>S<sub>n</sub>, S<sub>p</sub></b>	Vitesses de recombinaison en surface des électrons, trous	cm/s
<b><math>\sigma_p, \sigma_n</math></b>	Section de capture efficace des électrons, trous	cm <sup>2</sup>
<b>NDG(AG)</b>	Densité des états donneurs (accepteurs) de formes gaussiennes	cm <sup>-3</sup>
<b>E<sub>A(D)</sub></b>	Energie du pic de la gaussienne	eV
<b>W<sub>G</sub></b>	largeur de la distribution	eV
<b>QE</b>	Rendement quantique (Quantum efficiency)	%
<b>EQE</b>	Rendement quantique externe	%
<b>IQE</b>	Rendement quantique interne	%

## Liste des Abréviations

<b>AM</b>	Air Mass
<b>AM0</b>	Spectre solaire hors atmosphère
<b>AM1.5G</b>	Spectre solaire terrestre (globale)
<b>Top-cell</b>	cellule supérieure
<b>Bottom-cell</b>	cellule inférieure
<b>Z.C.E</b>	Zone de charge d'espace
<b>SRH</b>	Recombinaison de type (Shockley-Read Hall)
<b>CBD</b>	Déposition par bain chimique (Chemical Bath deposition)
<b>DSSC</b>	dye sensitized solar cell
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage (SEM: Scanning Electron
Microscopy)	
<b>CZTS</b>	Cuivre (C), Zinc (Zn) , Etain (Sn) ,Sulfure (S)
<b>CZTSe</b>	Cuivre (C), Zinc (Zn) , Etain (Sn) et Sélénium (Se)
<b>CIGS</b>	Séléniure de Cuivre et Indium et de Gallium
<b>TCO</b>	oxyde conducteur transparent
<b>CdS</b>	sulfure de cadmium
<b>ZnO</b>	oxyde de zinc
<b>a-Si</b>	Silicium amorphe
<b>CdTe</b>	Tellure de Cadmium
<b>SCAPS</b>	Simulateur de capacité de la cellule solaire
<b>1-D</b>	
<b>matching current condition</b>	la condition d'égalité des courants
<b>mismatching current</b>	inégalité des courants

# **I**ntroduction\_ **G**énérale\_



## Introduction Générale

**L**es cellules solaires sont des dispositifs électroniques qui convertissent la lumière du soleil en électricité utilisable. Elles sont composées de matériaux semi-conducteurs tel que le silicium et sont généralement fabriquées sous forme de plaquettes minces ou de panneaux solaires. Les cellules solaires sont devenues une source d'énergie populaire et efficace en raison de leur capacité à produire de l'énergie électrique propre et renouvelable à partir de la lumière du soleil. De plus, leur coût de production a considérablement diminué au fil des années, les rendant plus accessibles à un plus grand nombre de personnes [1]. Les cellules solaires sont utilisées dans une variété d'applications allant des petites applications telles que les calculatrices aux grandes installations de production d'énergie solaire pour les maisons et les entreprises. Les cellules solaires jouent également un rôle important dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre en remplaçant les combustibles fossiles utilisés pour produire de l'électricité [2].

Le k esterite est un matériau semi-conducteur à base de quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4(\text{Se}_4)$  (CZTS(Se)) qui est utilisé comme matériau actif dans les cellules solaires à couches minces. Les cellules solaires à base de k esterite ont le potentiel de présenter une efficacité de conversion élevée de la lumière solaire, tout en étant peu coûteuses à produire grâce à leur dépôt de couches minces à basse température. De plus, les éléments qui composent le k esterite sont relativement abondants, ce qui en fait une option prometteuse pour les cellules solaires durables et économiques [3]. Cependant, des défis techniques subsistent, notamment la production de couches minces homogènes et stables, qui doivent être surmontés pour améliorer la performance des cellules solaires à base de k esterite.

Les cellules solaires à base de CZTS et CZTSe à simple jonction sont des technologies de pointe en matière de conversion de l'énergie solaire en électricité. Ces cellules solaires sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs à base de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre ou de sélénium. Les cellules solaires à base de CZTS et CZTSe présentent des avantages potentiels tels que leur abondance de matériaux, leur faible coût de production, leur haute efficacité et leur capacité à être produites par des procédés respectueux de l'environnement. Cependant, les cellules solaires à base de CZTS et CZTSe à simple jonction sont encore en développement et présentent des défis tels que la fabrication de films minces homogènes et la résistance aux interférences de l'environnement [4]. A cet effet, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer leurs performances et fiabilité pour qu'elles puissent être utilisées à grande échelle dans le futur.

Les cellules solaires à base de kèsterite offrent des avantages potentiels tels que leur faible coût de production, leur haute efficacité de conversion et leur utilisation de matériaux abondants. Cependant, leur rendement est encore inférieur à celui des technologies établies telles que les cellules solaires CIGS et CdTe [2]. Les cellules solaires en silicium cristallin sont également couramment utilisées en raison de leur efficacité élevée, mais elles peuvent être coûteuses à produire. Les cellules solaires à pérovskite ont montré une amélioration rapide de leur efficacité et sont devenues une technologie prometteuse pour l'avenir, mais leur stabilité à long terme reste un défi à surmonter.

En somme, chaque type de cellule solaire a ses avantages et ses inconvénients en termes de coût, d'efficacité, de durabilité et de disponibilité de matériaux. Le choix des technologies de cellules solaires dépend souvent des coûts de production, de la performance et des exigences de chaque application spécifique.

Les cellules solaires **Tandem** sont des dispositifs qui combinent deux cellules solaires avec des bandes d'absorption de lumière complémentaires, afin d'augmenter l'efficacité de conversion d'énergie solaire en électricité. Les cellules solaires tandem ont récemment suscité un grand intérêt dans le domaine de la technologie solaire en raison de leur capacité à dépasser les limites de rendement des cellules solaires conventionnelles [5].

Les cellules solaires Tandem basées sur la technologie CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ont été largement étudiées ces dernières années. Le CZTS est un matériau abondant et non toxique qui offre des avantages potentiels pour la production de cellules solaires à faible coût [1]. Les cellules solaires Tandem basées sur le CZTS ont été conçues pour augmenter l'efficacité de conversion d'énergie solaire en utilisant deux cellules solaires CZTS en Tandem avec des bandes d'absorption de lumière complémentaires.

Les performances des cellules solaires Tandem basées sur le CZTS ont été améliorées grâce à des avancées significatives dans la fabrication et la conception des cellules. Les recherches récentes ont montré que les cellules solaires tandem CZTS peuvent atteindre des rendements de conversion d'énergie solaire supérieurs à 14%, ce qui est comparable aux rendements des cellules solaires à base de silicium plus couramment utilisées [3].

En résumé, les cellules solaires Tandem basées sur la technologie CZTS sont une solution prometteuse pour améliorer l'efficacité de conversion d'énergie solaire. Les avancées récentes dans la conception et la fabrication de ces cellules ont conduit à des améliorations significatives des performances, offrant ainsi des perspectives intéressantes pour une production de cellules solaires à faible coût et haute efficacité.

La thèse est organisée de la manière suivante :

### **Chapitre I**

Ce chapitre traite les matériaux semi-conducteurs, les jonctions PN, les caractéristiques électriques et les facteurs qui influent sur les performances des cellules solaires. Il aborde également l'utilisation des différents types de matériaux semi-conducteurs dans les cellules solaires et leur influence sur le rendement final.

### **Chapitre II**

Ce chapitre explore les propriétés physiques du semi-conducteur CZTS et leur impact sur le rendement de conversion photovoltaïque, soulignant l'importance d'une compréhension approfondie de ces matériaux pour optimiser leur utilisation dans la conception des cellules solaires.

### **Chapitre III**

Dans ce chapitre, nous détaillons la structure de la cellule solaire Tandem à base de ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe et les paramètres clés utilisés pour simuler son comportement à l'aide du programme SCAPS-1D. Nous expliquons également comment entrer les données dans le programme SCAPS-1D pour simuler la cellule solaire Tandem et évaluer ses performances.

### **Chapitre IV**

Le chapitre IV présente les résultats obtenus à partir des simulations réalisées dans le chapitre III. Nous commentons et donnons des interprétations physiques des résultats obtenus et discutons des stratégies possibles pour améliorer l'efficacité de conversion des cellules solaires Tandem à base de ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe. Nous évoquons notamment les avantages et les inconvénients de ces stratégies et discutons des limites des simulations effectuées. L'objectif de ce chapitre est de contribuer à l'amélioration des performances des cellules solaires Tandem pour les applications photovoltaïques en proposant des solutions pour améliorer leur efficacité de conversion.

**Références Introduction Générale**

- [1] Chawdhury, M. D. H., Yeow, J. T. W., & Ferdous, N. (2021). Recent progress and challenges in kesterite based thin film solar cells: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110051. doi:10.1016/j.rser.2020.110051
- [2] Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.-B., Duan, H.-S., ... & Yang, Y. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345(6196), 542-546. doi:10.1126/science.1254050
- [3] Mavrokefalos, A., & Petrone, N. (2019). Tandem solar cells: theoretical limits and practical challenges. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 23, 15-23. doi:10.1016/j.coche.2019.02.004
- [4] Liao, C., Jiang, B., Xue, J., Zhang, X., Zhao, Y., Liu, J., & Tang, J. (2019). A review on recent progress of kesterite solar cells: fabrication, modification, and application. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(5), 703-716. doi:10.1016/j.jmst.2018.11.033
- [5] Saliba, M., Correa-Baena, J.-P., Grätzel, M., Hagfeldt, A., & Abate, A. (2018). Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(10), 2554-2569. doi:10.1002/anie.201705023

# Chapitre I

**Physique des cellules solaires**

## Introduction Chapitre I

**D**ans le domaine de la technologie photovoltaïque, un des objectifs majeurs des chercheurs est d'améliorer l'efficacité des cellules solaires, qui sont essentielles pour convertir l'énergie solaire en électricité. Pour atteindre cet objectif, les chercheurs utilisent souvent la technique de multi-jonction, qui implique l'utilisation de plusieurs couches de matériaux semi-conducteurs, chacune responsable d'une partie du spectre solaire. La lumière qui interagit avec ces semi-conducteurs dans les cellules solaires provoque divers phénomènes physiques, tels que la génération et la recombinaison de charges. Pour comprendre comment améliorer l'efficacité des cellules solaires, il est donc important de connaître les notions fondamentales des semi-conducteurs.

### I.1. Introduction aux milieux matériels

On peut classer les matériaux en trois groupes selon leurs propriétés électriques : les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs. Ces trois groupes se différencient par leur capacité à conduire l'électricité. Les conducteurs sont capables de laisser passer le courant électrique, tandis que les isolants ont une très faible conductivité électrique et empêchent le passage du courant. Enfin, les semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire et peuvent être utilisés dans des dispositifs électroniques tels que les diodes et les transistors. (**Figure I.1**).

#### I.1.1. Conducteurs

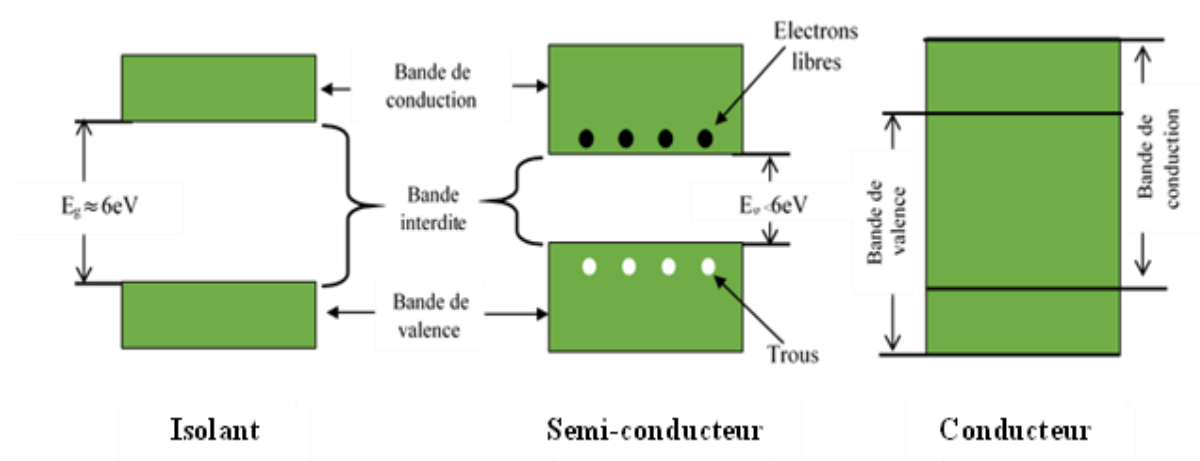
Les matériaux conducteurs tels que les métaux (Fer, Cuivre, Or, Argent et Aluminium) permettent le passage du courant électrique. On trouve parmi eux les métaux. Ces matériaux possèdent des électrons libres dans leur couche périphérique, ce qui leur confère une densité d'environ  $10^{22}$  à  $10^{23}$  électrons/cm<sup>3</sup>. La résistivité de ces conducteurs, c'est-à-dire leur capacité à résister au passage du courant, est très faible à température ambiante, avec une valeur inférieure à  $10^{-5}$  Ω.cm.).

#### I.1.2. Isolants

Les matériaux qui ont une résistivité supérieure à  $10^8$  Ω.cm sont considérés comme des isolants, c'est-à-dire qu'ils ne permettent pas le passage du courant électrique. Parmi ces matériaux, on retrouve le verre, le mica, la silice et le diamant. La conductivité des isolants est très faible  $\sigma = \frac{1}{\rho}$ .

### I.1.3. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se trouvent entre les conducteurs et les isolants en termes de leur capacité à conduire le courant électrique. Leur résistivité varie de  $10^{-3}$  à  $10^{+4} \Omega.cm$ . Cette conductivité est due à la présence d'électrons libres et de trous mobiles, qui agissent comme des porteurs de charge. Un semi-conducteur peut être pur (intrinsèque) ou dopé (extrinsèque) avec des impuretés.



**Figure I.1** : Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Conducteurs. [1]

#### I.1.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques

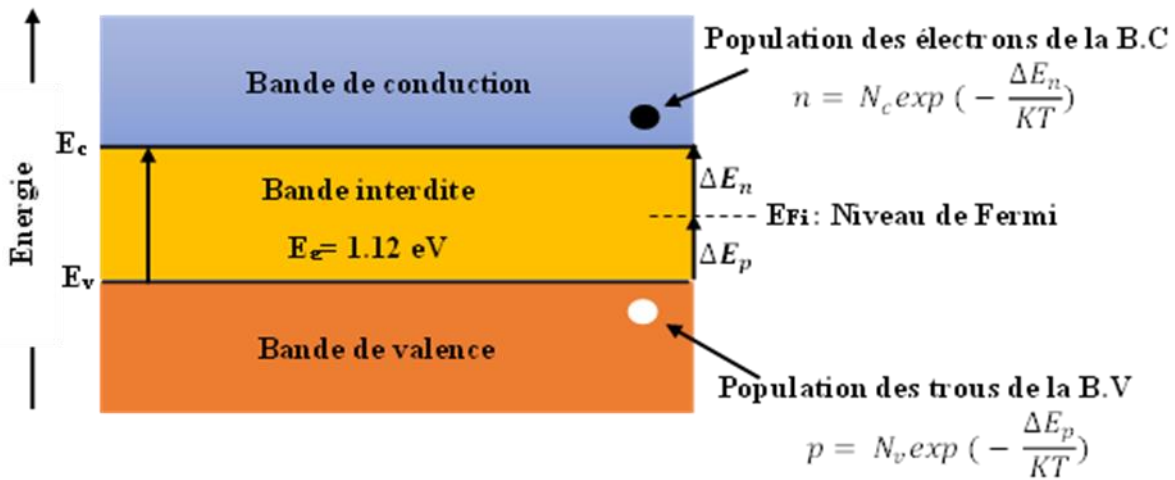
Un semi-conducteur intrinsèque simple est un matériau qui est initialement un isolant à basse température mais qui devient conducteur à mesure que la température augmente. Il est constitué d'un seul élément de la colonne IV de la classification périodique, comme le silicium ou le germanium. À température constante, il y a un équilibre entre l'ionisation thermique et la recombinaison, ce qui entraîne une concentration égale en électrons libres et en trous libres dans le matériau. Cette concentration s'appelle la concentration intrinsèque (**Figure I.2**). La densité totale d'électrons libres (appelée "n") dans la bande de conduction et de trous libres (appelée "p") dans la bande de valence peut être exprimée selon les lois suivantes [2] :

$$n = N_c \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{KT}\right) \quad (I.1)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{KT}\right) \quad (I.2)$$

- $N_c$  et  $N_v$  sont les densités effectives d'états des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence, respectivement. Ces deux quantités varient avec la température suivant une loi en  $T^{3/2}$ .

- $\Delta E_n$  et  $\Delta E_p$  désignent deux différences d'énergie liées au niveau de Fermi qui indique les écarts de population entre les électrons et les trous.



**Figure I.2 :** Populations des porteurs du semiconducteur intrinsèque et niveau de Fermi.

La concentration intrinsèque  $n_i$  en électrons libres et en trous libres par  $cm^3$  dépend de la hauteur de la bande interdite  $E_g$  et de la température  $T$  selon la loi :

$$n = p = n_i = AT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2KT}\right) \quad (I.3)$$

$A$  : constante du matériau

$E_g$  : hauteur de la bande interdite

$K$  : constante de Boltzmann =  $8.6 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot K^{-1}$

$T$  : température absolue en Kelvin

Les semi-conducteurs sont constitués dans cette catégorie d'au moins deux types d'atomes différents. Les semi-conducteurs de la classe (II-VI) sont constitués d'un élément de la colonne II et d'un autre élément de la colonne VI de la classification périodique. Les semi-conducteurs de la classe (III-V) sont composés d'un élément de la colonne III et d'un autre élément de la colonne V de la classification périodique. De même avec les semi-conducteurs de la classe (IV-VI), voir le **Tableau I.1**.



Type	Colonne		Semi-conducteur
Simple	IV		Ge, Si
Composé	Semi-conducteurs de la classe (II-VI)	Binaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
		Ternaire	$Cd_xHg_{1-x}Te$
	Semi-conducteurs de la classe (III-V)	Binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb.
		Ternaire	$Al_xGa_{1-x}As$ , $GaAs_yP_{1-y}$
	Semi-conducteurs de la classe (IV-VI)	Quaternaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
Binaire		PbS, PbSe, PbTe, GeS, GeSe, SnTe, GeTe, SnS	

**Tableau I.1** : Alliages de quelques matériaux III-V, II-VI et IV-VI.[3]

### I.1.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques

Pour augmenter la conductivité des semi-conducteurs et les rendre utilisables, un certain nombre d'impuretés (atomes étrangers) sont introduites dans la structure cristalline. Le processus d'introduction d'impuretés (par diffusion, épitaxie ou implantation ionique) s'appelle dopage, et donne naissance aux semi-conducteurs dopés (ou extrinsèques). L'ordre de grandeur pour le dopage est d'un atome d'impuretés pour  $10^6$  à  $10^9$  atomes de semiconducteurs soit une densité d'impureté de l'ordre de  $10^{19}$  à  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi la conductivité du semiconducteur dopé est déterminée par la nature et la concentration en atomes d'impuretés. Ces atomes d'impuretés sont des éléments chimiques de la troisième colonne (groupe III : B, Bore ; In, Indium) ou de la cinquième colonne (groupe V : P, Phosphore ; As, Arsenic ; Sb, Antimoine).

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc..) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc..).

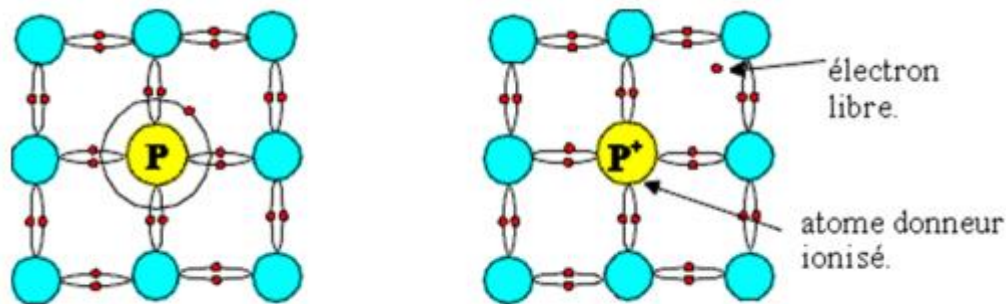
#### I.1.3.2.1. Semi-conducteur dopé n

Les atomes de silicium et de germanium cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à 4 atomes voisins par des liaisons covalentes impliquant 2 électrons pour chaque liaison. Si on introduit un atome ayant 5 électrons de valence (phosphore, arsenic ou antimoine), cet atome prend la place d'un atome du cristal : 4 des électrons de l'impureté participeront aux 4 liaisons avec les 4 atomes voisins du cristal, le 5ème électron restera célibataire (**Figure I.3**). A cet atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur ( $E_g$ ) qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. L'écart entre ce niveau

et la bande de conduction étant faible, un électron d'un niveau donneur peut facilement passer dans la bande de conduction sous l'action de l'agitation thermique [4]. A température ambiante, presque toutes les impuretés sont ionisées et si la concentration en atomes donneurs est  $N_d$ , la densité de porteurs libres du semi-conducteur sera [5] :

$$n = n_0 + N_d \quad (I.4)$$

Où  $n_0$  est la densité d'électrons générés par le processus de rupture de liaisons de covalence qui engendre des paires électrons-trous.



**Figure I.3** : Libération d'un électron par l'atome de phosphore.[6]

A température ambiante, la quasi-totalité des atomes donneurs sont ionisés. Si  $N_d$  est la concentration des atomes donneurs, ceux-ci vont libérer  $n = N_d$  électrons libres.

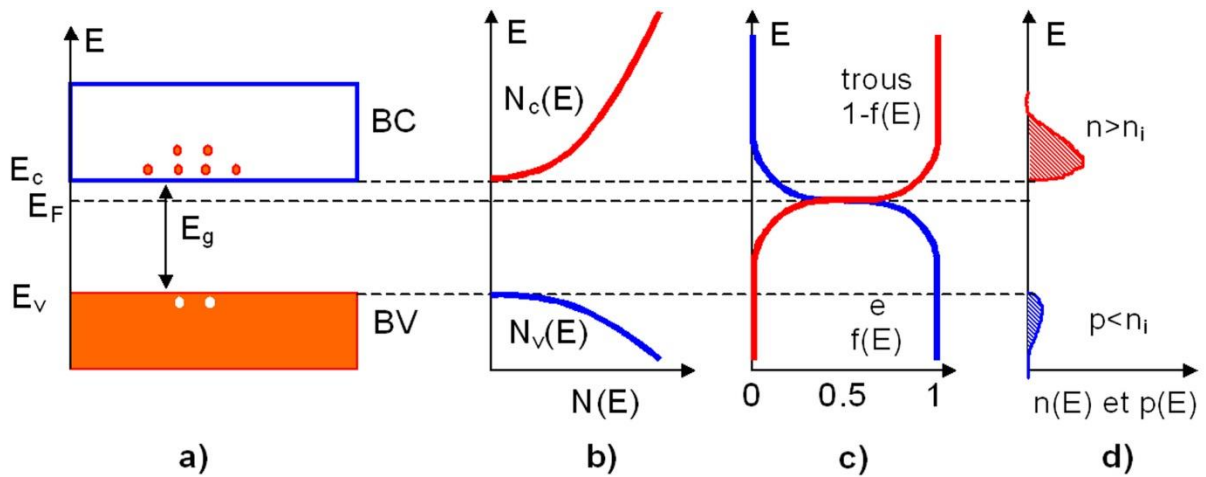
Les concentrations en électrons libres ( $n$ ) et en trous libres ( $p$ ) sont liées par la loi d'action de masse :

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (I.5)$$

Les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous les porteurs minoritaires.

Le niveau indicateur de Fermi  $E_{Fn}$  se déplace donc du milieu de la bande interdite ( $E_{Fi}$ ) vers la bande de conduction de telle manière que :

$$\Delta E_n = KT \cdot \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) = E_{Fn} - E_{Fi} \quad (I.6)$$

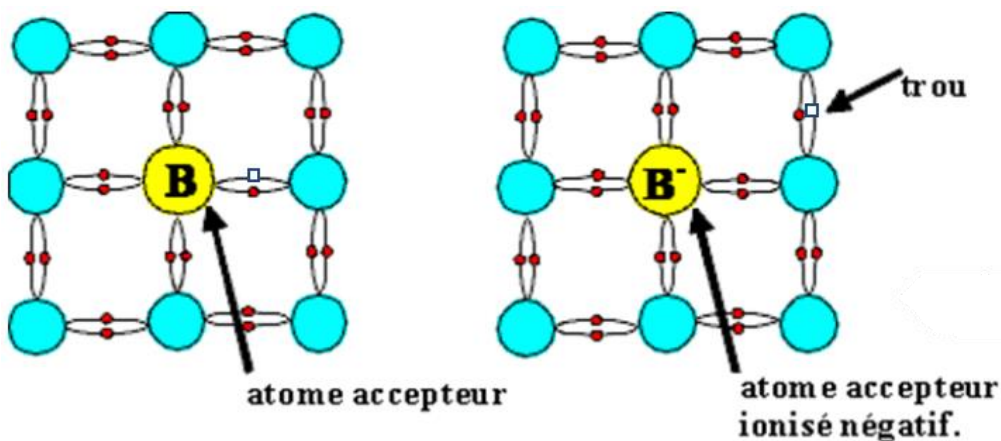


**Figure I.4 :** Semi-conducteur dopé *n*. **a)** Diagramme des bandes d'énergie **b)** Densités d'état énergétique **c)** Distributions de Fermi-Dirac **d)** Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs *n* et *p* correspondent aux surfaces hachurées).[7]

**I.1.3.2.2. Semi-conducteurs type *p***

Si on introduit un atome d'impureté trivalent (bore, aluminium ou gallium), cet atome en se plaçant dans le réseau ne peut saturer que 3 liaisons sur 4. Il manque donc une liaison par atome d'impureté auquel correspond un niveau d'énergie situé juste au-dessus de la bande de valence. Ce niveau est appelé niveau accepteur ( $E_a$ ). Au zéro absolu, ces niveaux accepteurs sont vides ; lorsqu'on augmente la température, ils peuvent être occupés par des électrons provenant de la bande de valence [16].

Des atomes trivalents (3 électrons périphériques) comme le bore, l'aluminium, le gallium et l'indium (colonne III de la classification périodique) conduisent à un semi-conducteur dopé *P*.



**Figure I.5 :** Libération d'un trou par l'atome de bore.

De la même façon que pour le semi-conducteur dopé  $n$ , la concentration en trous du semi-conducteur sera :

$$p = p_0 + N_d \tag{I.7}$$

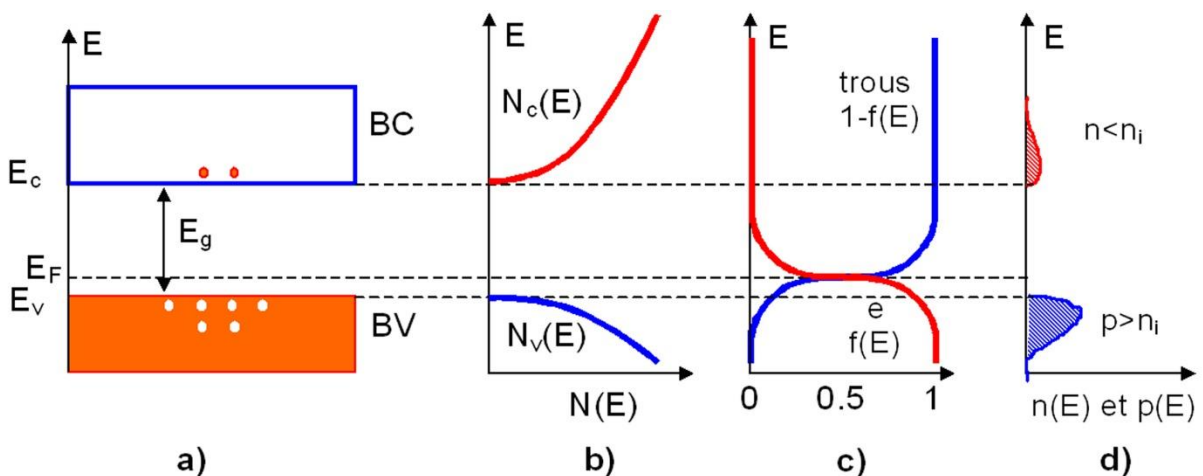
A température ambiante, la quasi-totalité des atomes donneurs sont ionisés. Si  $N_d$  est la concentration des atomes donneurs, ceux-ci vont libérer  $n = N_d$  électrons libres.

Les concentrations en électrons libres ( $n$ ) et en trous libres ( $p$ ) sont liées par la loi d'action de masse :

$$n \cdot p = n_i^2 \tag{I.8}$$

Les trous sont les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires (Figure I.6). Le niveau indicateur de Fermi  $E_{Fp}$  se déplace donc du milieu de la bande interdite ( $E_{Fi}$ ) vers la bande de valence de telle manière que :

$$\Delta E_p = KT \cdot \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) = E_{Fp} - E_{Fi} \tag{I.9}$$



**Figure I.6 :** Semi-conducteur type  $p$ . **a)** Diagramme des bandes d'énergie **b)** Densités d'états énergétique. **c)** Distributions de Fermi-Dirac **d)** Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs  $n$  et  $p$  correspondent aux surfaces hachurées)

## I.2. Définition et localisation des niveaux énergétiques de donneurs ( $E_d$ ) et accepteurs ( $E_a$ ), position du niveau à l'intérieur de la bande interdite

### I.2.1. Niveau donneur

La présence d'impuretés dans le réseau cristallin change d'une manière considérable les propriétés électriques du semi-conducteur. Par exemple l'arsenic forme quatre liaisons avec ses quatre voisins du silicium. L'énergie de liaison du 5ème électron est donné par la relation suivante :

$$E_{lD} = E_c + E_d \quad (I.10)$$

$E_d$  est l'énergie du niveau donneur de l'impureté.

A température ambiante, l'électron occupe un état dans la bande de conduction, c'est à dire l'énergie thermique est suffisante pour exciter l'électron vers la bande de conduction, (**Figure I.7 : a) Niveau donneur. b) Niveau accepteur**).

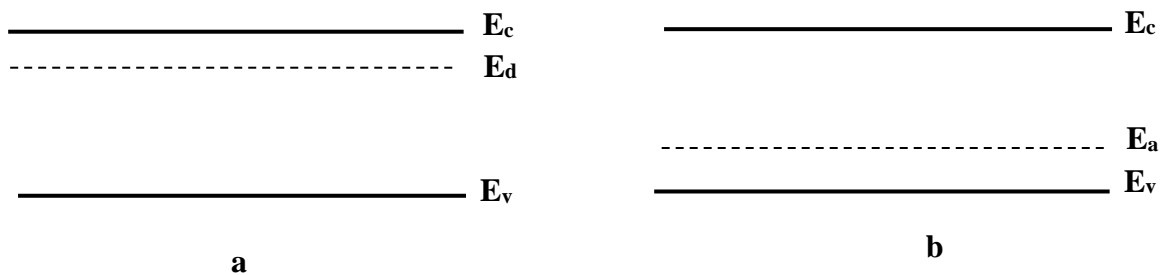
### I.2.2. Niveau accepteur

L'atome de Bore forme trois liaisons avec ses quatre voisins du silicium. L'énergie de liaison du trou est donnée par la relation suivante :

$$E_{lA} = E_a + E_v \quad (I.11)$$

$E_a$  : est l'énergie du niveau accepteur de l'impureté.

L'énergie de liaison du trou correspond à l'énergie de transfert de l'électron de la bande de valence vers l'accepteur (**Figure I.7 : a) Niveau donneur. b) Niveau accepteur**).

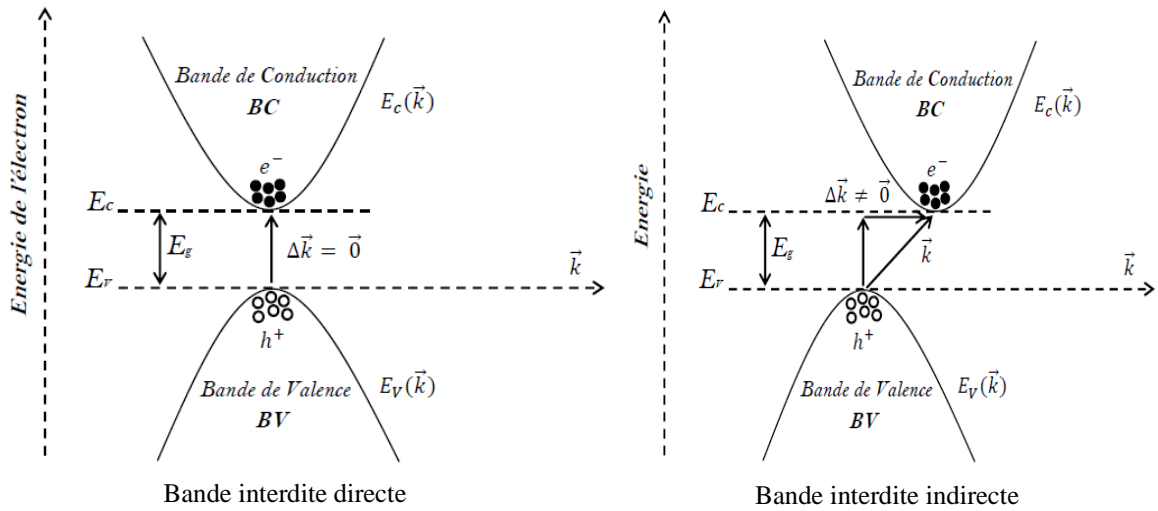


**Figure I.7 : a) Niveau donneur. b) Niveau accepteur.**

### I.3. Gap direct et gap indirect

L'énergie de gap est l'énergie minimale nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe deux types de semi-conducteurs, un semiconducteur à gap direct et un semi-conducteur à gap indirect [8].

La notion de gap peut être illustrée par la relation de dispersion comme illustré dans la Figure I.8.  $E_c$  signifie le bas de la bande de conduction,  $E_v$  est le haut de la bande de valence alors que  $(k)$  est le vecteur d'onde associé à un électron [9].



**Figure I.8 :** Différence entre une bande interdite directe et indirecte d'un semi-conducteur.[10]

Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident dans le même point de l'espace de vecteurs d'onde  $\vec{K}$ , le semi-conducteur a un gap direct.

Cependant, lorsque la bande de valence et la bande de conduction ont un vecteur d'onde  $\vec{K}$  différent, dans ce cas le semi-conducteur a un gap indirect [19].

Dans un semi-conducteur à gap indirect, l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction nécessite un photon avec création d'un phonon.

Généralement, les semi-conducteurs à gap direct sont les matériaux de choix pour la réalisation des dispositifs optoélectroniques. Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect. Par contre, l'Arséniure de Gallium est un semi-conducteur à gap direct [11].

#### I.4. Niveau de Fermi

Le niveau de Fermi est défini comme étant la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie  $E$  par un électron à la température  $T$ . Cette probabilité est exprimée par la fonction de Fermi suivante [12, 13] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{K_B T}\right)} \quad (I.12)$$

Où  $\mu$  représente le potentiel chimique des électrons,  $T$  est la température,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $f(E)$  traduit la probabilité d'occupation du niveau par des électrons.

La densité de porteurs de charges (électrons) dans un semi-conducteur de type n est donnée par la relation suivante :

$$n = N_d - N_a = N_c e^{-\frac{(E_c - E_{Fn})}{k_B T}} \quad (I.13) \quad SC(n)$$

La densité de porteurs de charges (trous) dans un semi-conducteur de type p est donnée par la relation suivante :

$$p = N_a - N_d = N_v e^{\frac{(E_v - E_{Fp})}{k_B T}} \quad (I.14) \quad SC(p)$$

Dans les deux types de semi-conducteurs, il est nécessaire de définir la position du niveau de Fermi par sa distance au niveau de Fermi intrinsèque  $E_{Fi}$ .

Dans un semi-conducteur intrinsèque les densités sont égales.

On a :

$$n = p = n_i = N_c e^{-\frac{(E_c - E_{Fn})}{k_B T}} = N_v e^{-\frac{(E_v - E_{Fi})}{k_B T}} \quad (I.15)$$

Et

$$n = N_c e^{-\frac{(E_c - E_{Fn})}{k_B T}} \quad (I.16) \quad SC(n)$$

$$p = N_v e^{\frac{(E_v - E_{Fp})}{k_B T}} \quad (I.17) \quad SC(p)$$

Alors :

$$\frac{n}{n_i} = e^{-\frac{(E_c - E_{Fn})}{k_B T}} \times e^{\frac{(E_c - E_{Fi})}{k_B T}} \quad (I.18)$$

Où :

$$n = n_i e^{\frac{(E_{Fn} - E_{Fi})}{k_B T}} \quad (I.19)$$

On pose :  $E_{Fn} - E_{Fi} = e\phi_{Fi}$ , la relation s'écrit donc :

$$n = n_i e^{\frac{e\phi_{Fi}}{k_B T}} \quad (I.20)$$

De manière analogue, la densité de trous dans un SC ( $p$ ) s'écrit :

$$p = n_i e^{-\frac{e\phi_{Fi}}{k_B T}} \quad (I.21)$$

Remarques :

- Si :  $e\phi_{F_i} > 0 \rightarrow n > n_i$  et  $p < n_i$  ; Semi- conducteur est de type n
- Si :  $e\phi_{F_i} < 0 \rightarrow p > n_i$  et  $n < n_i$  ; Semi- conducteur est de type p

$e\phi_{F_i}$  se déduit des deux relations précédentes :

$$e\phi_{F_i} = K_B T \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) = -K_B T \ln\left(\frac{p}{n_i}\right) \tag{I.22}$$

A l'équilibre, dans un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi se situe entre la bande de valence et la bande de conduction. Il dépend du dopage du semi-conducteur. Dans un semi-conducteur dopé n, le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction car le matériau a une concentration élevée des électrons. Alors que dans un semi-conducteur dopé p, le niveau de Fermi est proche de la bande de valence, car le matériau a une concentration élevée des trous [14, 15].

### I.5. Les Equations fondamentales dans les semi-conducteurs

Les équations de base décrivant le comportement des porteurs de charges dans les matériaux semi-conducteurs sous l'influence d'un champ électrique et/ou de la lumière sont : l'équation de Poisson, les équations de continuité, et les équations de transport [16].

#### I.5.1. Equation de Poisson

Dans un semiconducteur, l'équation de Poisson, issue des équations de Maxwell, reste bien évidemment valable. Nous nous limiterons au modèle unidimensionnel :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \tag{I.23}$$

Laplacien en  
V/cm<sup>2</sup>
Concentration de  
charges en Cb/cm<sup>3</sup>
Permittivité du semi-  
conducteur en F/cm

Dans cette équation,  $\rho$  est une concentration de charges totales, exprimée en coulomb par centimètre cube. Dans un semiconducteur, dopé par les deux types de dopant, la concentration de charge totale tient compte des porteurs libres et des atomes ou impuretés ionisés :

$$\rho = q(p - n + N_D^+ - N_A^-) \tag{I.24}$$

Dans de nombreux cas, pour aboutir à une solution analytique, il faudra simplifier cette expression en comparant les différentes concentrations.



Remarque : Des charges dues à des pièges peuvent être incorporées dans cette équation. Dans le cas de pièges à électrons, ils sont neutres ou chargés négativement lorsqu'ils sont actifs; les pièges à trous seront quant à eux neutres ou chargés positivement [17].

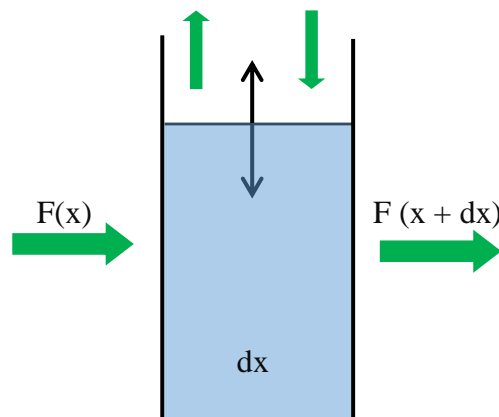
Avec :

- $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{Cb}$  : La charge élémentaire.
- $p, n$  : Densités d'électrons et de trous libres.
- $N_D^+, N_A^-$  : Densités d'atomes donneurs et accepteurs ionisés.

### I.5.2. Equations de continuité

Dans un semiconducteur hors équilibre thermodynamique, nous pouvons déterminer dans un modèle unidimensionnel en un point, le taux de variation de la concentration des porteurs (électrons et trous) en fonction du temps.

Dans l'élément de volume d'épaisseur  $dx$  représenté dans la **Figure I.9**, si le flux entrant  $F(x)$  est supérieur au flux sortant  $F(x + dx)$ , la concentration de porteurs augmente (le niveau monte dans le réservoir si l'apport par le robinet est supérieur au débit de la bande de sortie. De plus, dans cet élément de volume, il est possible de générer des paires de porteurs par des photons, de taux de génération  $G_L$  ou d'en faire disparaître sur place par le taux de recombinaison  $U$  [17].



**Figure I.9** : Principe de variation de concentration dans un élément de volume décrivant l'équation de continuité.

C'est l'équivalent de la pluie et de l'évaporation respectivement, quand nous considérons un réservoir. Ainsi, l'expression générale de la variation de flux d'une espèce donnée est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} + G_L - U \quad (I.25)$$

Variation de concentration
Variation de flux
Génération
Taux de recombinaison

Sachant que pour les électrons,  $J_n = -q F_n$  et que pour les trous,  $J_p = +q F_p$ , on en déduit les équations de continuité pour les électrons et pour les trous en remplaçant  $U$  par son expression en fonction de  $\tau_n$  pour les électrons et  $\tau_p$  pour les trous :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = +\frac{1}{q} \left( \frac{dJ_n}{dx} \right) + G_L - \frac{n - n_{p0}}{\tau_n} \quad (I.26)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \left( \frac{dJ_p}{dx} \right) + G_L - \frac{p - p_{n0}}{\tau_p} \quad (I.27)$$

En remplaçant  $J_n$  et  $J_p$  par leurs expressions, nous obtenons :

- Equation de continuité pour les électrons

$$\frac{\partial n}{\partial t} = +D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu_n \frac{\partial}{\partial x}(n\xi) + G_L - \frac{n - n_{p0}}{\tau_n} \quad (I.28)$$

- Equation de continuité pour les trous

$$\frac{\partial p}{\partial t} = +D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \mu_p \frac{\partial}{\partial x}(p\xi) + G_L - \frac{p - p_{n0}}{\tau_p} \quad (I.29)$$

L'intégration de ces équations différentielles permet de déterminer en tout point et en fonction du temps la concentration des porteurs dans le matériau ou le dispositif étudié. Il est clair que pour avoir des solutions simples et analytiques, il faudra chercher à simplifier au maximum ces expressions par la suppression de termes. La recherche de simplifications constituera la difficulté principale dans la suite, et une analyse sérieuse sera nécessaire avant d'aborder tout calcul. Dans les dispositifs, nous travaillerons essentiellement en régime stationnaire.

### I.5.3. Equations de transport

Les dérivations basées sur la théorie de transport de Boltzmann ont prouvé que la densité des courants dans les équations de continuité peut être définie par le modèle de drift-diffusion. Dans ce modèle, les densités de courants sont exprimées en fonction des quasi-niveaux de Fermi, un pour les électrons et un pour les trous,  $\Phi_n$  et  $\Phi_p$  par les expressions :

$$\vec{J}_n = -qn\mu_n \nabla \phi_n \quad (I.30)$$

$$\vec{J}_p = -qp\mu_p \nabla \phi_p \quad (I.31)$$

Avec :

- $q$  la charge électrique,
- $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités des électrons et des trous.

Les expressions pour les concentrations des électrons et des trous sont [24] :

$$n = n_i \exp \left[ \frac{q(\Psi - \phi_n)}{KT} \right] \quad (I.32)$$

$$p = n_i \exp \left[ \frac{-q(\Psi - \phi_p)}{KT} \right] \quad (I.33)$$

En introduisant ces équations dans les expressions de densité de courant, on obtient [18] :

$$\vec{J}_n = qD_n \nabla n - qn\mu_n \nabla \Psi - n\mu_n KT \nabla \ln(n_i) \quad (I.34)$$

$$\vec{J}_p = qD_p \nabla p - qp\mu_p \nabla \Psi + p\mu_p KT \nabla \ln(n_i) \quad (I.35)$$

Où  $D_n$  et  $D_p$  sont les coefficients de diffusion. Ils sont directement reliés aux mobilités des porteurs par la relation d'Einstein :

$$D_n = \frac{KT}{q} \mu_n \quad (I.36)$$

$$D_p = \frac{KT}{q} \mu_p \quad (I.37)$$

Les densités de courants sont exprimées en deux termes. Le premier correspond à l'entraînement des charges par le champ électrique, le second correspond à la diffusion des porteurs [18].

$$\vec{J}_n = qn\mu_n \vec{E} + qD_n \nabla n \quad (I.38)$$

$$\vec{J}_p = qp\mu_p \vec{E} - qD_p \nabla p \quad (I.39)$$

## I.6. Rayonnement solaire

La distance de la terre au soleil est d'environ 150 millions de kilomètres et la vitesse de la lumière est d'un peu plus de  $3 \times 10^8 m/S$  les rayons du soleil mettent donc environ 8 min à nous parvenir. Le rayonnement reçu par la terre en incidence normale est voisin de  $1400W/m^2$  avant d'aborder la couche atmosphérique [19].

Pour tenir compte de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire incident (Figure I.10), on introduit un coefficient appelé nombre de masse (AM) défini par :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta_z)} = \frac{1}{\sin(\theta_h)} \quad (I.40)$$

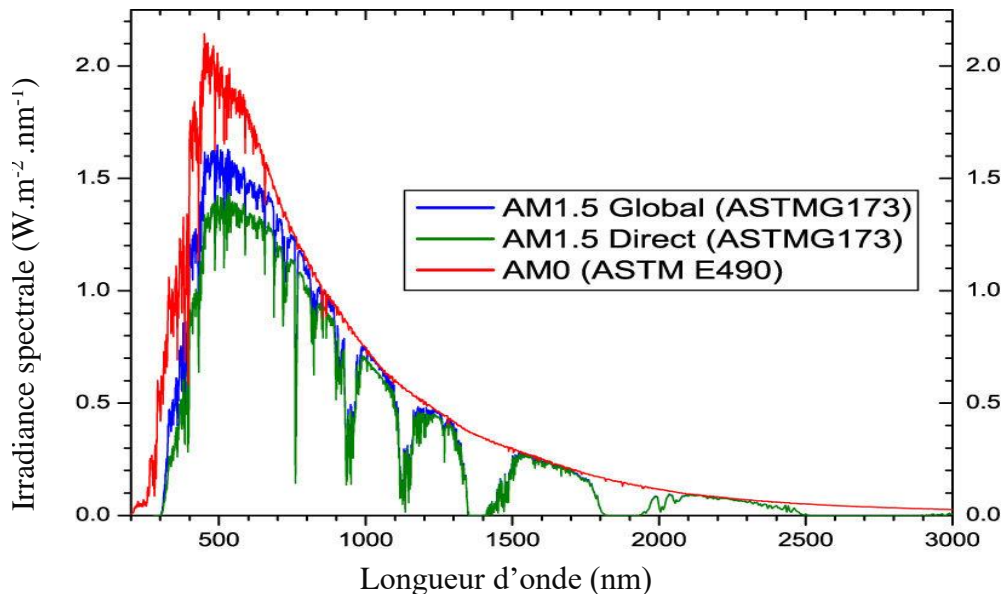
Où  $\theta_z$  et  $\theta_h$  sont les angles d'incidence par rapport au zénith et par rapport à l'horizon, respectivement.

- $\alpha$  l'angle que fait la position du soleil avec la verticale.
- $AM1$  = correspond au soleil au zénith ( $\alpha = 0$ )
- $AM2$  = correspond à l'horizon ( $\alpha = 60^\circ$ )
- $AM1.5$  = correspond ( $\alpha = 48,2^\circ$ )
- $AM0$  est utilisé pour préciser les conditions en dehors de l'atmosphère  $AM$

La Figure I.10 montre le spectre  $AM1.5$  qui correspond à un angle  $\theta_z = 48.2^\circ$ , choisi comme le spectre solaire standard pour les tests des cellules solaires et la mesure des rendements est basé sur ce spectre. Les lettres G et D désignent le faisceau lumineux global et le faisceau lumineux direct, respectivement. Le faisceau global prend en compte les faisceaux lumineux réfléchis par le sol ou diffus par les nuages ou autres particules dans l'air, alors que le faisceau direct est celui qui arrive directement au travers de l'atmosphère.

$AM1.5D$  est utilisé pour les tests des cellules solaires sous concentration.  $AM0$  signifie que la masse d'air est nulle, c'est-à-dire le spectre solaire en dehors de l'atmosphère.

Les conditions standards de caractérisation sont définies par les normes IEC-60904 de International Electrotechnical Commission (IEC) selon une distribution spectrale  $AM1.5G$  global (somme des rayonnements directs et diffus), d'intensité  $100mW/(cm^2)$  et pour une température de cellule de  $25^\circ C$  [19]. Au sol, le rayonnement solaire a au moins deux composantes : une directe et une diffusée (rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle : nuage, sol) formant le rayonnement global. La **Figure I.10** montre l'intensité de la lumière émise par le soleil en fonction de la longueur d'onde, qu'on appelle l'irradiance du spectre solaire.



**Figure I.10** : Les spectres solaires AM0, AM1.5G (Global) et AM1.5D (Direct).[20]

Le phénomène d'absorption qui se produit dépend dans un matériau semi-conducteur d'une cellule photovoltaïque de l'énergie (fréquence) de la lumière (photon) incidente. L'énergie minimale nécessaire au photon incident pour provoquer la transition électronique dépend de la largeur de la bande interdite  $E_g$  du matériau constituant la cellule. Les photons de faibles énergies ( $h\nu < E_g$ ) passent à travers le semi-conducteur, n'apportant alors aucune contribution à la conversion photovoltaïque. Le coefficient d'absorption est négligeable et la radiation lumineuse traverse le matériau avec une atténuation quasiment nulle. Si l'énergie des photons est élevée ( $h\nu \geq E_g$ ), l'absorption augmente. En outre, l'énergie au-dessus de  $E_g$  n'augmente pas l'absorption au-dessus de son seuil. Cet excès est perdu sous forme de chaleur [21]. Dans le cadre de la mécanique quantique, l'énergie des photons correspondant à une radiation donnée est reliée à sa longueur d'onde par la relation [22] :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda} \quad (I.41)$$

Où :

- $\nu$  : fréquence de radiation,
- $\lambda$  : longueur d'onde de la radiation en  $\mu\text{m}$ ,
- $c$  : vitesse de la lumière,
- $E$  : énergie du photon en eV,
- $h$  : constante de Planck  $6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \text{ J s}$ .

L'absorption d'une radiation lumineuse dans un semi-conducteur est décrite par la loi de Lambert-Bouguer [23] :

$$I(x) = I(1 - R) \exp(-\alpha x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (I.42)$$

- $I$  : le flux de photons ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
- $x$  : profondeur d'absorption du faisceau dans le matériau à partir de la surface du semiconducteur.
- $R$  : coefficient de réflexion représente la part de l'énergie lumineuse incidente  $I$  qui est réfléchi à la surface du matériau.
- $\alpha$  : coefficient d'absorption, traduit la probabilité d'absorption d'un photon par unité de longueur. Il change selon le matériau.

Quand les photons incidents ont une énergie suffisante pour provoquer le transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, des paires électron-trou peuvent se créer. Ce phénomène appelé mode d'absorption intrinsèque ou fondamentale, prédomine dans les cellules solaires [22].

### I.7. Génération optique de porteurs en excès par la lumière

La génération des porteurs est un processus pour reconstituer l'équilibre d'un semiconducteur qui a été perturbé [24]. Dans un semi-conducteur homogène, l'intensité de radiation incidente diminue dans le matériau, en vertu d'une loi exponentielle. Le taux d'absorption des photons dans le semi-conducteur en ( $\text{photons.cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) s'exprime par [22] :

$$\beta = - \frac{\partial \Phi(x, \lambda)}{\partial x} = \alpha \Phi(x, \lambda) \quad (I.43)$$

- $\Phi(x)$  : étant le flux de photons à la profondeur  $x$  (en  $\text{photons.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ),
- $\alpha$  : coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$ .

En tenant compte du rendement quantique  $\gamma(\lambda)$ , rapport entre le nombre de paires électron-trou créées et le nombre de photons absorbés, le taux de génération dans le volume (en porteurs libres.  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), à la distance  $x$  de la face éclairée du matériau, s'écrit [22] :

$$g(x, \lambda) = \beta \gamma(\lambda) = \alpha(\lambda) \gamma(\lambda) [1 - R(\lambda)] \Phi(0, \lambda) \exp[-\alpha(\lambda)x] \quad (I.44)$$

- $\Phi(0, \lambda)$  : flux de photons incidents.

Pour la totalité du spectre solaire qui éclaire une cellule photovoltaïque, en admettant que le rendement quantique ( $\lambda$ ) est égal à 1, le taux de génération devient alors [22] :

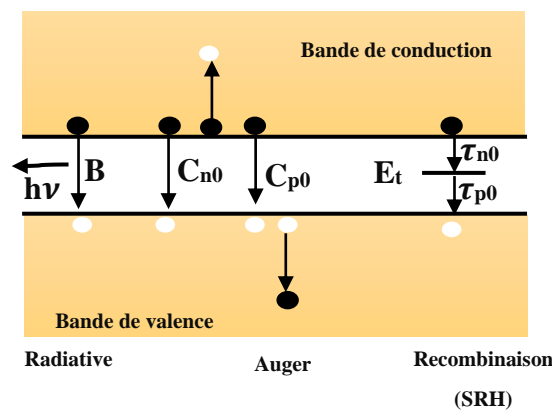
$$G(x) = \int_0^{\infty} \frac{\lambda S(\lambda)}{hc(1 - R(\lambda))\alpha(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)x)} d\lambda \quad (I.45)$$

- $S(\lambda)$  : répartition spectrale du rayonnement solaire incident ( $W \cdot \frac{cm^{-2}}{\mu m}$ ).

## I.8. La recombinaison

La recombinaison est définie comme le mécanisme inverse de la génération. Elle engage une perte d'énergie; les porteurs en excès disparaissent en rétablissant leur équilibre thermodynamique. Un semi-conducteur ayant subi une perturbation reconstitue son équilibre thermodynamique à travers plusieurs mécanismes possibles (**Figure I.11**) :

- Recombinaison superficielle,
- Recombinaison radiative ou " Bande à Bande ",
- Recombinaison indirecte ou assistée (par piège),
- Recombinaison en volume de type Auger.



**Figure I.11** : Schéma des principaux processus de recombinaison dans un semi-conducteur.[25]

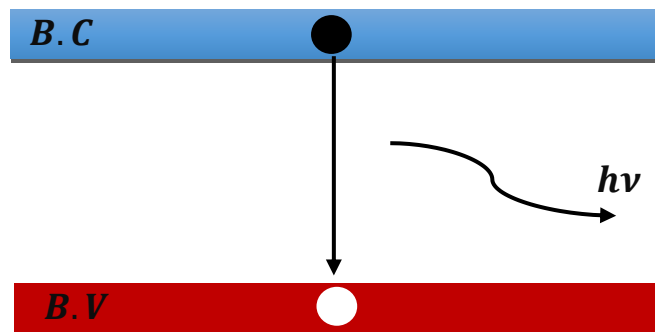
### I.8.1. Recombinaison en surface

Les nombreux défauts qui caractérisent la surface d'un semi-conducteur (polissage pour les cristaux, attaque chimique, revêtement par des couches minces d'autres structures) perturbent sa structure cristalline. Quand on éclaire le matériau, la recombinaison superficielle provoque une concentration des porteurs minoritaires en excès, moins importante en surface que dans le volume. Alors les porteurs photo-générés diffusent vers la surface donnant naissance à un courant de fuite par diffusion [26].

### I.8.2. Recombinaison bande à bande (radiative)

C'est le mécanisme inverse de l'absorption optique : l'énergie de la paire électron-trou est libérée sous forme de photons. Ce type de recombinaison est dominant dans les semiconducteurs purs, dotés d'une structure de bande à transitions directes [27]. Le taux de recombinaisons radiatives,  $R_{rad}$ , dépend de la concentration des électrons  $n$  et des trous  $p$  libres (**Figure I.12**) [11] :

$$R_R = \beta_r(n'p' - n_i^2) \approx \beta_r n'p' \approx \beta_r(n + \Delta n)(p + \Delta p) \quad (I.46)$$



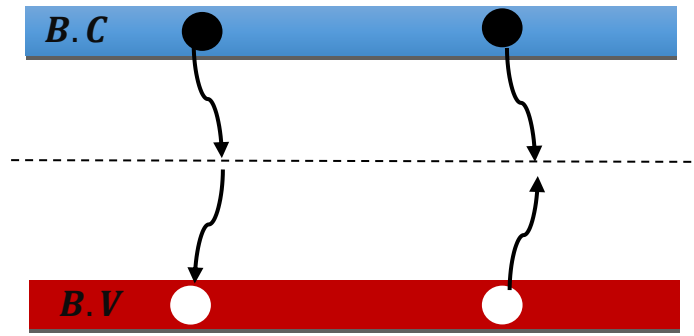
**Figure I.12** : Recombinaison radiative.

### I.8.3. Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH)

Les recombinaisons SRH se produisent lorsque des impuretés et défauts (pièges) présents dans le semiconducteur provoquent l'apparition de niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite. Ces niveaux profonds peuvent interagir avec les deux bandes de conduction et de valence et donnent lieu à la recombinaison indirecte. Par exemple, un électron libre peut être piégé dans un niveau profond où il se recombinera plus facilement avec un trou de la bande de valence.

La présence inévitable des impuretés et imperfections cristallines dans les semiconducteurs cause l'apparition d'états électroniques permis dans le gap. Ces défauts peuvent jouer le rôle de pièges à électrons (ou à trous) qui piègent momentanément les électrons (les trous) avant de les renvoyer vers la bande de conduction (la bande de valence) ce qui influence la conductivité du semi-conducteur (**Figure I.13**) [28].





**Figure I.13** : Recombinaison SRH.

Ce mécanisme est dominant dans les cellules basées sur des matériaux quaternaires et polycristallins. Le taux de recombinaison par ce mécanisme pour un piège d'énergie  $E_p$  vaut [29] :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{SRH,n} \left( p + \frac{n_i \exp(E_i - E_p)}{KT} \right) + \tau_{SRH,p} \left( n + \frac{n_i \exp(E_p - E_i)}{KT} \right)} \quad (I.47)$$

Avec

- $\tau_{SRH,n}, \tau_{SRH,p}$  : durées de vie de chaque type de porteurs
- $E_i$  : niveau de Fermi dans le semiconducteur intrinsèque.

La durée de vie des électrons peut s'exprimer comme suit :

$$\tau_{SRH,n} = \frac{1}{\sigma_n \nu_{th} N_p} \quad (I.48)$$

$$\tau_{SRH,p} = \frac{1}{\sigma_p \nu_{th} N_p} \quad (I.49)$$

Avec

- $\sigma_n$  : section efficace de capture des électrons par le piège considéré,
- $\nu_{th}$  : vitesse thermique des électrons,
- $N_p$  : densité de pièges d'énergie  $E_p$ .

Ainsi, la durée de vie des porteurs sera réduite si la densité de pièges augmente. Il est donc évident qu'un matériau présentant plus de défauts structuraux ou d'impuretés présentera un taux de recombinaisons SRH élevé. Les expressions précédentes étant valables pour un piège avec une énergie donnée, le taux total de recombinaisons SRH vaut :

$$R_{SRH} = \sum \tau_{SRH,i} \quad (I.50)$$

Chaque  $i$  étant un piège avec un niveau d'énergie  $E_{p,i}$  dans la bande interdite.

### I.8.4. Recombinaison en volume de type Auger

On a une recombinaison Auger lorsque l'énergie de l'électron qui retombe dans la bande de valence est transférée sous forme d'énergie cinétique à :

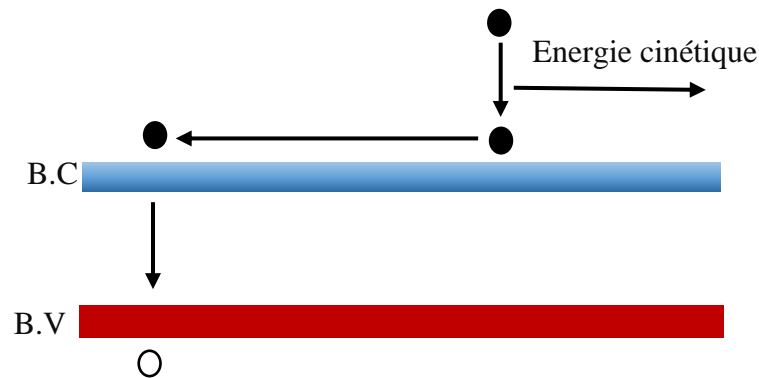
- Un autre électron libre qui sera transféré à un niveau supérieur dans la bande de conduction.

Un trou sur un niveau profond de la bande de valence (**Figure I.14**). Ce mécanisme est prédominant pour les régions fortement dopées. Le taux de recombinaison est donné par la relation [11] :

$$R = (c_n n + c_p p)(pn - n_i^2) \quad (I.51)$$

Où

- $c_n$  et  $c_p$  sont les coefficients d'Auger.



**Figure I.14** : Schéma descriptif du processus de recombinaison de type Auger.

## I.9. La jonction PN

### I.9.1. Définition des jonctions PN (abrupte et graduelle)

Une jonction PN est formée par la juxtaposition d'un semi-conducteur dopé p (appelé anode) et d'un semi-conducteur dopé n (appelé cathode), tous les deux d'un même monocristal semi-conducteur, **Figure I.15**. Lorsque ces deux types de semi-conducteurs sont mis en contact, un régime électrique transitoire s'établit de part et d'autre de la jonction, suivi d'un régime permanent. Une jonction simple forme une diode [10].

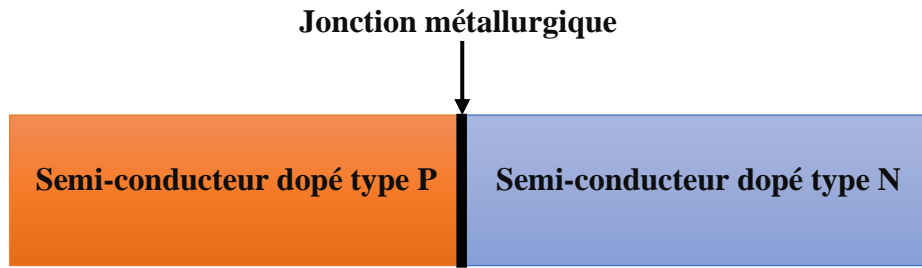


Figure I.15 : Jonction métallurgique (PN).

**I.9.1.1. Jonction PN abrupte**

Dans une jonction abrupte, la concentration en impuretés varie brutalement de la région dopée type P à la région dopée type N. C'est-à-dire, la différence  $N_d - N_a$  passe d'une manière brutale à  $x = 0$  d'une valeur négative dans la région dopée type p à une valeur positive dans la région dopée type n, (Figure I.16 a) [10].

**I.9.1.2. Jonction graduelle**

Dans une jonction graduelle, la concentration en impuretés est une fonction dépendante de x autour de la région de contact. C'est-à-dire, la différence  $(N_d - N_a)$  dépend de x entre  $X_p$  et  $X_n$ , voir Figure I.16 b, cas d'une dépendance linéaire [10].

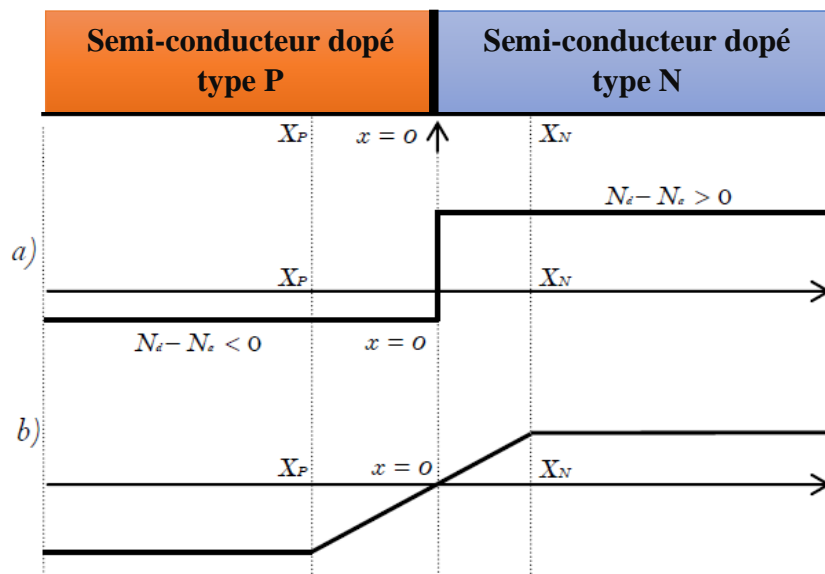


Figure I.16 : Evolution de la différence  $(N_d - N_a)$ . a) abrupte et b) graduelle.

Remarques :

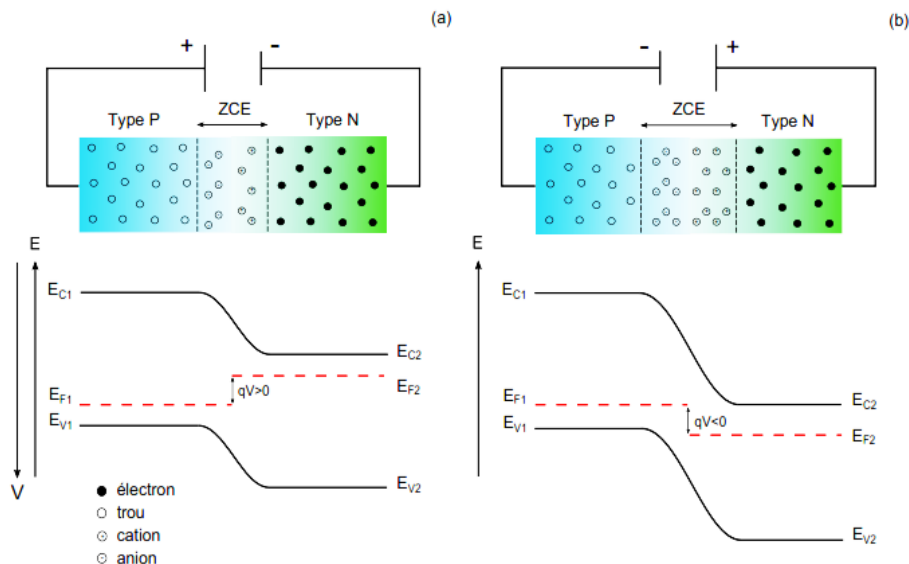
Le contact entre le semi-conducteur de type p et le semi-conducteur de type n doit être réalisé au sens métallurgique du terme, il n'est pas un simple contact physique.

La mise en contact des deux éléments de la jonction entraîne une modification de la structure de bande. Cette mise en contact va entraîner une migration des porteurs majoritaires de chaque semi-conducteur de part et d'autre de la jonction afin d'équilibrer les niveaux de Fermi.

Cette migration va conduire à un appauvrissement en porteur de la zone située à proximité de l'interface des deux semi-conducteurs, laissant ainsi des charges fixes sur des ions, chargés négativement dans la partie p et positivement dans la partie n.

Dans cette zone de déplétion appelée zone de charge d'espace (ZCE), le semi-conducteur type p devient chargé négativement, et le semi-conducteur type n devient chargé positivement. Une différence de potentiel ( $V_{eq}$ ) s'établit alors à l'interface des deux semi-conducteurs, créant ainsi un champ électrique orienté de p vers n. En dehors de la ZCE, les semi-conducteurs restent neutres.

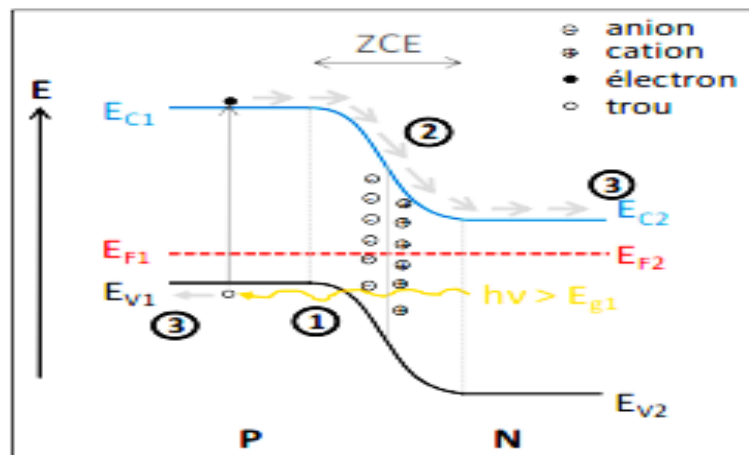
Lorsque la jonction P-N est polarisée, il devient possible de contrôler l'énergie entre les niveaux de Fermi. Une polarisation directe permet de diminuer la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs jusqu'à une valeur à laquelle les électrons dans la bande de conduction transitent du semi-conducteur type n vers le semi-conducteur type p (**Figure I.17 a**). Au contraire, une polarisation en inverse, augmente cette barrière de potentiel et inhibe le passage des électrons (**Figure I.17 b**) [30].



**Figure I.17** : Diagramme énergétique d'une jonction P-N lors d'une polarisation directe (a) et inverse (b).

Lorsqu'un semi-conducteur est illuminé, il va absorber les photons d'énergie supérieure à son gap. Cette absorption conduit à l'excitation d'un électron, qui passe alors de

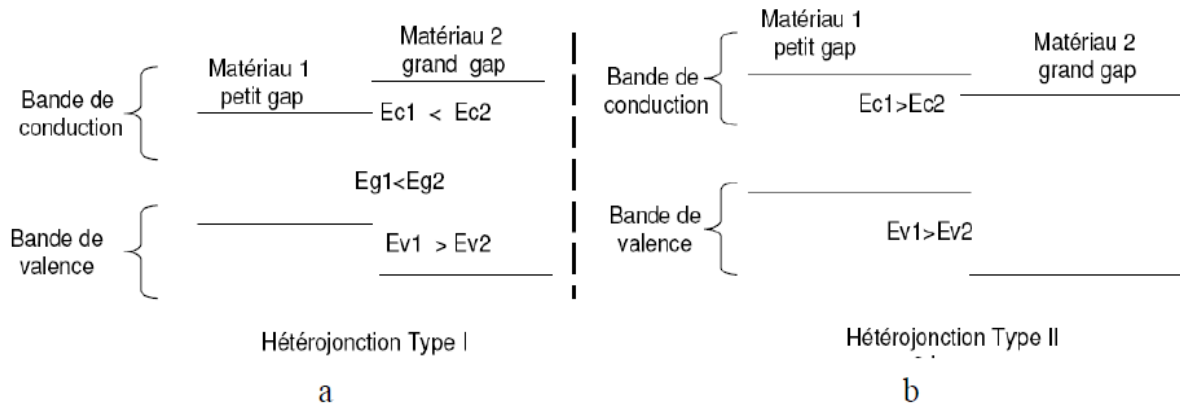
la bande de valence vers la bande de conduction. Dans un semi-conducteur isolé, l'électron va finir par se désexciter et par se recombinier avec le trou de la bande de valence. Dans une jonction P-N, la présence du champ électrique et du gradient de porteur va permettre à une partie des électrons photo-générés de diffuser vers le semi-conducteur type n avant leur recombinaison. Il y a alors apparition d'un photo-courant ( $J$ ) de porteur minoritaire, de signe opposé à celui du courant de diffusion des porteurs majoritaires, lorsque la diode est à l'obscurité. Cette situation est représentée sur la **Figure I.18**, en situation de circuit ouvert [31].



**Figure I.18** : Diagramme énergétique d'une jonction P-N sous éclairage, en situation de circuit-ouvert. 1) Création d'une paire électron-trou ; 2) Séparation des charges par la jonction P-N ; 3) Collecte des porteurs.

## I.10. Hétérojonctions

Les jonctions constituées par la mise en contact de deux régions différemment dopées d'un même semi-conducteur, sont appelées homojonctions. Par contre, les jonctions réalisées par la juxtaposition de deux matériaux différents sont appelées hétérojonctions [32]. La réalisation d'hétérojonction s'effectue par la croissance cristalline d'un matériau sur l'autre et nécessite l'utilisation de semi-conducteurs ayant des propriétés cristallines voisines (la taille des atomes doit être notamment assez proche). Selon les matériaux utilisés pour les semi-conducteurs, on peut distinguer deux types d'hétérojonctions. Le schéma de la **Figure I.19** donne une description schématique des décalages de bandes de conduction et de valence pour deux types d'hétérojonction.



**Figure I.19 :** Diagramme schématisant deux types différents d'hétérojonction.[33]

Pour l'hétérojonction de type I (**Figure I.19 a**), les offsets de bande pour la bande de conduction et de valence agissent comme des barrières de potentiel et gardent les électrons et les trous dans le matériau de plus petite bande interdite. Une énergie est donc nécessaire pour faire déplacer les porteurs du matériau petite bande interdite au matériau grande bande interdite. Les hétérojonctions de type II (**Figure I.19 b**) dites à bande interdite décalée favorisent le déplacement d'un seul type de porteurs.

Selon le type de dopage utilisé pour les semi-conducteurs, deux hétérojonctions se distinguent :

- L'hétérojonction isotype, pour laquelle les deux semi-conducteurs sont de même type de dopage [34], les porteurs qui diffusent dans la zone de charge d'espace sont majoritaires, donc le courant total est celui des porteurs majoritaires [33].
- L'hétérojonction aniso-type pour laquelle les deux semi-conducteurs sont dopés différemment [34], les porteurs qui sont émis thermiquement à l'interface d'un semiconducteur, deviennent dans l'autre des porteurs minoritaires [33].

## I.11. Caractéristiques Electriques d'une cellule solaire

### I.11.1. Caractéristiques (J-V) sous obscurité

A l'obscurité, la caractéristique courant-tension  $J(V)$  d'une jonction P-N est donc celle d'une diode idéale et l'équation qui régit son fonctionnement est l'équation (I.52) [34]:

$$J = J_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) \quad (I.52)$$

Ou par le courant :

$$I = I_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) \quad (I.53)$$

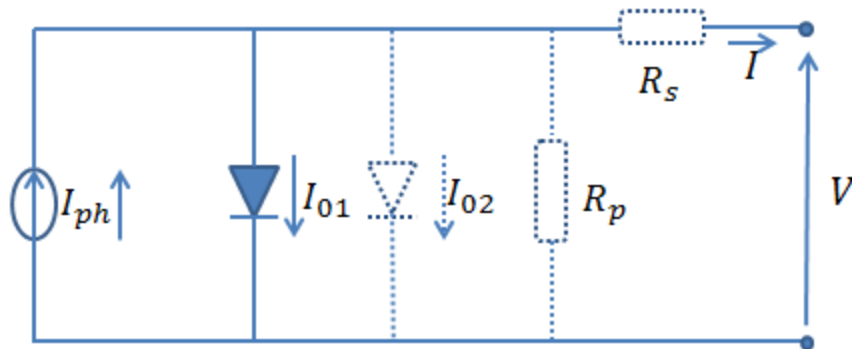
Où

- $J_0$  : densité de courant de saturation,
- $n$  : facteur d'idéalité de la diode,
- $K$  : constante de Boltzmann,
- $T$  : température en degrés Kelvin,
- $q$  : charge de l'électron.

## I.11.2. Caractéristique (I-V) sous illumination

### I.11.2.1. La cellule solaire idéale

Une pile solaire idéale peut être représentée par une source de courant reliée en parallèle avec une diode de rectification, suivant les indications du circuit équivalent de la **Figure I.20**.



**Figure I.20** : Le circuit équivalent d'une pile solaire idéale (lignes continues). Des composants non-idéaux sont montrés par les lignes en pointillée.

La caractéristique (I-V) correspondante est décrite par l'équation de Shockley de pile solaire [35].

$$I = I_{ph} - I_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{K_B T}\right) - 1 \right) \quad (I.54)$$

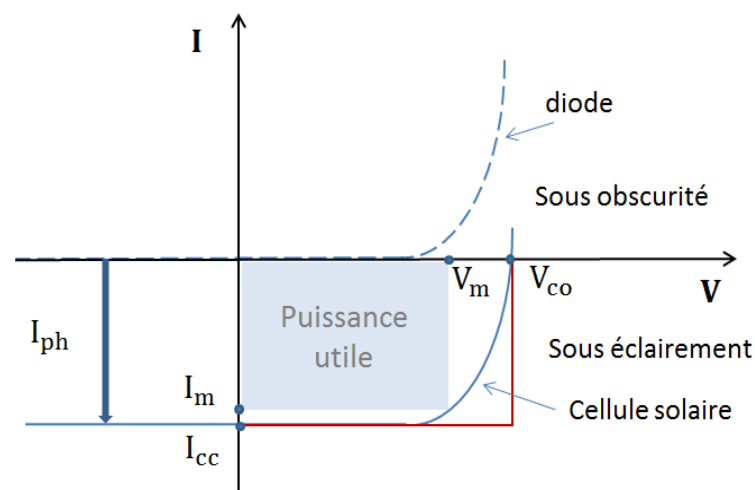
Où :

- $K_B$  : Constante de Boltzmann,
- $T$  : température absolue,
- $q$  ( $>0$ ) : charge d'électron,
- $V$  : tension sur les bornes de la cellule,
- $I_0$  : courant de saturation de diode,
- $I_{ph}$  : courant photo-généré,
- $I_0$  : courant de saturation de diode.

$I_0$  sert de rappel qu'une pile solaire dans l'obscurité est simplement un semi-conducteur redresseur courant, ou diode.

Le courant photo-généré  $I_{ph}$  est étroitement lié au flux de photon incident sur la cellule et sa dépendance à la longueur d'onde de la lumière est fréquemment discutée en termes de rendement quantique ou de réponse spectrale. Le courant photo-généré est habituellement indépendant de la tension appliquée à des exceptions possibles dans le cas d'a-Si : H et de quelques autres matériaux de couches minces.

La caractéristique d'une cellule à l'obscurité est identique à celle d'une diode. Nous avons représenté sur la **Figure I.21** les deux caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire à l'obscurité en pointillés, et sous illumination en trait plein. On remarque que la courbe sous illumination est simplement décalée par rapport à la première d'une valeur  $I_{cc}$ , qui traduit la génération constante du courant par la lumière. Cette valeur est appelée courant de court-circuit, puisque c'est le courant que génère la cellule sous lumière à tension nulle. La valeur  $V_{co}$ , à l'inverse, est la tension de circuit ouvert. Elle représente en fait l'égalité du courant de génération par la lumière et du courant à l'obscurité.



**Figure I.21** : Caractéristique I-V à l'obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque.[23]

La **Figure I.21** montre la caractéristique (I-V). Dans le cas idéal, le courant de court-circuit  $I_{cc}$  est égal au courant photo-généré  $I_{ph}$ , et la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  est donnée par :

$$V_{oc} = \frac{K_B T}{q} \ln \left( 1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad (I.55)$$



La puissance  $P = I.V$  produite par la cellule est maximale quand le produit  $(V.I)$  est maximal. Si  $V_m$  et  $I_m$  sont la tension et le courant pour lesquels on a ce maximum, la puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de côtés  $V_m$  et  $I_m$  qu'on peut inscrire sous la courbe  $I(V)$  (**Figure I.21**). Le facteur de forme est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co}I_{cc}} = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (I.56)$$

Le facteur de forme  $FF$  d'une pile solaire avec la caractéristique idéale sera fourni par l'indice inférieur 0. Il ne peut pas être déterminé analytiquement mais on peut montrer que  $FF_0$  dépend seulement du rapport  $\vartheta_{co} = \frac{V_{co}}{K_B T}$ .  $FF_0$ . On peut le déterminer, à une excellente exactitude, par l'expression approximative [37].

$$FF = \frac{\vartheta_{co} - \ln(\vartheta_{co} + 0.72)}{\vartheta_{co} + 1} \quad (I.57)$$

Le rendement d'une cellule solaire dépend de la fraction du rayonnement absorbée par le matériau semi-conducteur et il est donné par le rapport de la puissance maximale fournie à celle du rayonnement incident.

$$\eta_{max} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \cdot \frac{V_{co} I_{cc}}{P_{in}} \quad (I.58)$$

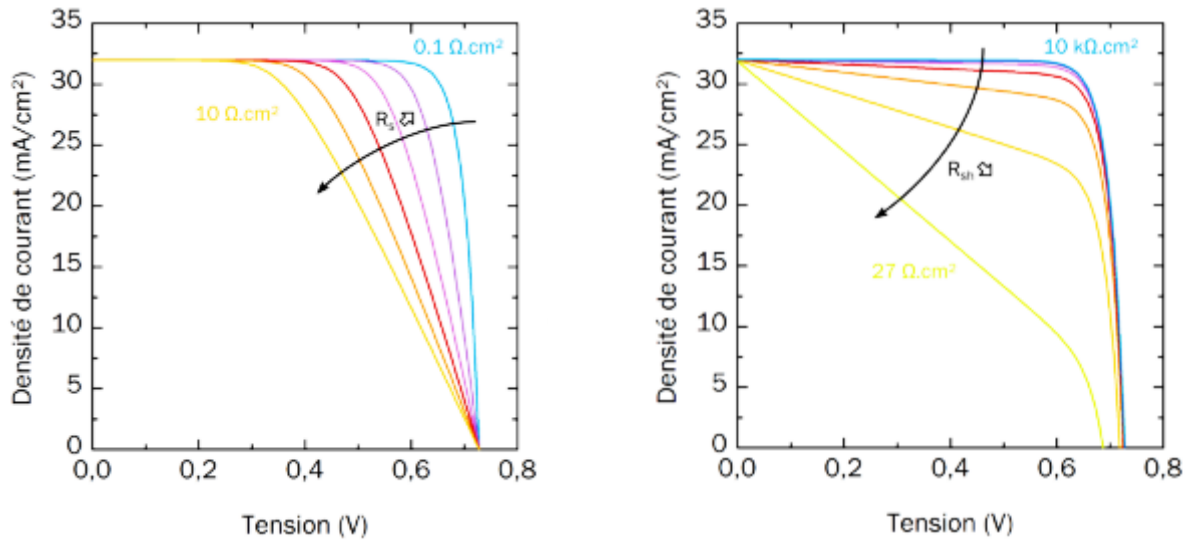
$P_{in}$ : puissance incidente de la lumière égale à la puissance solaire  $P_{solaire} = \frac{100mW}{cm^2}$ . Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert.

### I.11.2.2. La cellule solaire réelle

La caractéristique (I-V) d'une pile solaire réelle diffère habituellement dans une certaine mesure de la caractéristique idéale. Un modèle de deux diodes est souvent utilisé et des résistances série ( $R_s$ ) et parallèles (ou shunt,  $R_p$ ), menant à une caractéristique de la forme [37]:

$$I = I_{ph} - I_{01} \left\{ \exp\left(\frac{V + IR_s}{K_B T}\right) - 1 \right\} - I_{02} \left\{ \exp\left(\frac{V + IR_s}{2K_B T}\right) - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (I.59)$$

Où le courant de lumière produit  $I_{ph}$  peut, parfois, dépendre de la tension. Son schéma équivalent est montré dans le circuit équivalent de la **Figure I.20** par les lignes pointillées. L'effet de la deuxième diode et des résistances série et parallèle, sur la caractéristique (I-V) de la pile solaire, est montré sur les **Figure I.22** respectivement (a) et (b).



**Figure I.22 :** (a) Effet de la résistance série, (b) Effet de la résistance parallèle[35].

Le facteur de forme dépend des différents mécanismes de pertes dans la cellule. En plus des recombinaisons, les pertes sont aussi dues aux phénomènes de résistances parasites.

L'effet de la résistance série sur le facteur de forme peut être pris en compte par l'écriture suivante :

$$FF = FF_0(1 - r_s) \tag{I.60}$$

Où :  $r_s = \frac{R_s I_{cc}}{V_{co}}$ .

Une expression analogue existe également pour la résistance parallèle [35].

**I.11.2.2.1. Rendement quantique et réponse spectrale**

Le rendement quantique d'une pile solaire est défini comme le rapport du nombre d'électrons dans le circuit externe produit par un photon incident d'une longueur d'onde donnée. Ainsi, on peut définir l'efficacité quantique externe et interne (notées par EQE ( $\lambda$ ) et IQE ( $\lambda$ ), respectivement). Ils diffèrent dans le traitement des photons réfléchis de la cellule : tous les photons empêtant sur la surface de cellules sont pris en considération en valeur de l'EQE mais seulement les photons qui ne sont pas réfléchis sont considérés en valeur d'IQE. Si le rendement quantique interne est connu, le courant photo-généré total est donné par [35] :

$$I_{ph} = q \int \phi(\lambda) \{1 - R(\lambda)\} IQE(\lambda) d\lambda \tag{I.61}$$

Où :

- $\phi(\lambda)$  Flux de photon incident sur la cellule à la longueur d'onde  $\lambda$ ,
- $R(\lambda)$  Coefficient de réflexion de la surface supérieure,

- $\lambda$  Longueur d'onde de la lumière absorbée par la pile solaire.

Les valeurs du rendement quantique interne et externe sont par habitude mesurées pour évaluer la performance d'une pile solaire en employant des filtres ou des monochromateurs d'interférence.

La réponse spectrale (notée par  $S_R(\lambda)$ , avec l'unité (A/W)) est définie comme le rapport du photo-courant produit par une pile solaire sous illumination monochromatique d'une longueur d'onde donnée, à la valeur de l'irradiation spectrale à la même longueur d'onde. Depuis le nombre de photons et d'irradiation sont reliés, la réponse spectrale peut être écrite en termes de rendement quantique comme [36] :

$$SR(\lambda) = \frac{\lambda q}{hc} QE(\lambda) = 0.808 \times \lambda \times QE(\lambda) \quad (I.62)$$

La réponse spectrale dans l'équation peut être interne ou externe, selon la valeur utilisée pour le rendement quantique [31].

## **Conclusion Chapitre I**

Dans ce chapitre, nous avons exploré les matériaux semi-conducteurs en général et les propriétés de leurs composés binaires et ternaires. Nous avons également clarifié les différents types de polarisation d'une jonction PN. Ensuite, nous avons examiné les caractéristiques électriques clés d'une cellule solaire et les facteurs qui peuvent affecter ces caractéristiques. En particulier, nous avons étudié les effets de la température, de l'épaisseur de la cellule et de l'intensité de l'éclairement sur les performances de la cellule solaire. Enfin, nous avons également discuté de la manière dont les différents types de matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés dans les cellules solaires et comment le choix du matériau peut influencer le rendement final de la cellule. En somme, ce chapitre a fourni une vue d'ensemble solide des concepts fondamentaux et des facteurs clés qui influent sur le fonctionnement des cellules solaires.

**Références Chapitre I**

- [1] Dr. A.H. Souici, "Cours Physique des Semi-conducteurs," Université de Béjaia, Algérie .2013.2014.
- [2] A. Chovet et P. Masson, "Physique des semi-conducteurs," École Polytechnique de l'Université de Marseille, 2005.
- [3] A. Allaoui, "Simulation des caractéristiques électriques des cellules solaires en GaAs," mémoire de Magister, Université de Becher, 2008.
- [4] N. Benhmed Benabdllah, "Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe," mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen,2014.
- [5] "AD\_semi-conducteur.pdf."[https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/ad\\_semi-conducteur.pdf](https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/ad_semi-conducteur.pdf)
- [6] "cours semi-conducteur." Consulté le 18 décembre 2021. Disponible en ligne sur <http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours>.
- [7] B. Garcia Jr., "Indium Gallium Nitride Multijunction Solar Cell Simulation Using Silvaco Atlas," mémoire de Master, Juin, 2007.
- [8] K. Djriouat, "Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions : GaInP/GaAs," mémoire de Magister. (2011).
- [9] A. Chovet, "Cours de Physique des Semi-conducteurs," p. 92. <https://users.polytech.unice.fr/~pmasson/Enseignement/Cours%20de%20physique%20des%20SC%20-%20SLIDES%20-%20BAC+3.pdf>.
- [10] BENABDALLAH, B. Nadia, Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe". 2006. Thèse de doctorat. These magister, Université Abou bekr belkaid-Telemcen.
- [11] Y. Marouf, "Modélisation des cellules solaires en InGaN en utilisant Atlas Silvaco," mémoire de Magister, Juin 2013.
- [12] S.M. Sze et Kwok K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices," J. Wiley and Sons, 2007.
- [13] R. F. Pierret, "Semiconductor Device Fundamentals," Addison-Wesley Publishing, Reading, Massachusetts, 199.
- [14] Lavery, J. B. Quantum tunneling model of a pn junction in Silvaco (Doctoral dissertation, Monterey, California. Naval Postgraduate School).2008.
- [15] S. Selberher, "Analysis and Simulation of Semiconductor Devices," Wien, New York: Springer-Verlag, 1984. (s.d.).

- [16] B. Olivier. Physique des solides, des semiconducteurs et dispositifs. Université de Rennes, 2003, vol. 1, p. 78.
- [17] ATLAS, "Atlas User's Manual, device simulation software," Santa Clara, USA: Silvaco, Inc, 2015.
- [18] S.R. Wenham, M.A. Green, M.E. Watt, R. Corkish, "Applied Photovoltaics," Earthscan UK USA, 2007.
- [19] "Standard Solar Spectra | PVEducation," <https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>
- [20] ZIGHED, Lilia et MAHDJOUR, A. Etude de l'influence de nouveaux films antiréfléchissants sur la conversion photovoltaïque. 2007.
- [21] M. Orgeret, "Les piles solaires : le composant et ses applications," Masson, Paris, 1985.
- [22] AMAR, Hicham. Propriétés électriques de cellule solaire à base de diSélénure de Cuivre Indium Galium  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS). 2014. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider Biskra.
- [23] M. Benaïcha, "Etude des matériaux semi-conducteurs III-V : application à la conversion photovoltaïque," Mémoire de Magister, Université de Batna.2007.
- [24] A. Mc. Evoy, T. Markvart et L. Castaner, "Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, Second Edition,"
- [25] MADOUGOU, Saïdou. Étude du potentiel éolien du jet nocturne dans la zone sahélienne à partir des observations de radars profileurs de vent. 2010. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [26] B. Equer, "Energie solaire photovoltaïque," Ellipses Editions Marketing, volume 1, 1993.
- [27] DESRUES, Thibaut. Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière. 2009. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.t.
- [28] J. L. Gray, "Chapitre 3 : La physique de la cellule solaire," dans "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering," John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [29] E. Mourad. Etude par simulation numérique d'une cellule solaire en CIGS à multi-jonction par le logiciel Tcad Silvaco. 2018. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider–Biskra.
- [30] A. Rockett, "The Materials Science of Semiconductors," University of Illinois, Springer Science & Business Media, LLC, 2014.
- [31] I. Bouchama et Melouki Dilmi, "Performance study of InGaP/GaAs/Ge tandem solar cells by simulation," 2016, doi: 10.13140/rg.2.2.16262.73289.

- [32] A. Hamroun, "Transistor bipolaire à hétérojonction (HBT) AlGaN/GaN : Modélisation et simulation des performances," Mémoire de Magister. Université de Tlemcen.2011.
- [33] S. Khlifi, Modélisation d'une Cellule Solaire Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As(n)-GaAs(i)-GaAs(p)",. Mémoire magistère, Universitaire de Béchar. 2003.
- [34] K. Fotis, "Modélisation et simulation d'une cellule solaire CIGS à double jonction à l'aide de Silvaco Atlas," Mémoire de Master, Nav. Postgraduate School.2012.
- [35] Tom Markvart et L. Castafier, "Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation," Première édition, Elsevier Ltd, 2005.

# **C**hapitre **II**

**Etude des propriétés des K esterites  
CZTS(Se) et leurs applications en  
technologie solaire**



## Introduction Chapitre II

Les chercheurs dans le monde entier étudient les caractéristiques des semi-conducteurs chalcopyrites afin de mieux comprendre leur utilisation dans la fabrication des composants optoélectroniques tels que les cellules solaires et les détecteurs photovoltaïques. La technologie de couche mince, en particulier le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), est devenue très connue car elle permet d'obtenir des rendements élevés et des cellules solaires à coût réduit.

Le CZTS présente également l'avantage d'utiliser des matériaux non toxiques et à faibles coûts, ce qui en fait une solution durable pour répondre à la demande croissante en énergie solaire.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés physiques du semi-conducteur CZTS, surtout celles qui influencent sur le rendement de conversion photovoltaïque. Une compréhension approfondie de ces matériaux est cruciale pour maximiser leurs utilisations dans la conception des cellules solaires.

### II.1. Les cellules solaires photovoltaïques

#### II.1.1. Bref historique de la technologie photovoltaïque

Après la découverte de l'effet photovoltaïque (PV) en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel, les chercheurs ont continué à explorer les différents matériaux et techniques pour améliorer les performances des dispositifs PV. Les premières études ont utilisé des solutions de chlorure d'argent dans l'acide et du sélénium fondu en feuille mince, et les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec du  $\text{Cu}_2\text{O}$ , du  $\text{Te}_2\text{S}(\text{Se})$  comme matériaux d'absorption jusqu'à la seconde guerre mondiale [1]. En 1932, Audebert et Stora ont découvert l'effet PV dans le séléniure de cadmium ( $\text{CdSe}$ ) [2]. En 1941, Russel Ohl des laboratoires Bell a découvert les premières cellules solaires à jonction p-n basées sur les semi-conducteurs [3]. Les années 1970 ont vu des développements significatifs, à savoir des cellules PV à base de  $\text{CuIn}_5$  et des cellules PV à hétérojonction  $\text{CuIn}_5/\text{CdS}$  ayant une efficacité de conversion de 12% [4]. En 1985, une efficacité de plus de 20% a été atteinte pour les cellules solaires en silicium à jonction p-n sous une luminosité normale. Le silicium cristallin est toujours le matériau le plus utilisé dans l'industrie PV en raison de sa disponibilité, sa facilité de traitement et sa non-toxicité [5]. Les recherches actuelles incluent l'utilisation de couches minces, la recherche de matériaux alternatifs et l'optimisation de la performance des cellules solaires.

### II.1.1.1. 1<sup>ère</sup> génération : Panneaux en silicium cristallin

Actuellement, les cellules solaires en silicium cristallin sont les plus utilisées et sont classées en deux catégories (**Figure III.1**). Ces cellules solaires de première génération sont les plus développées technologiquement, mais elles présentent également certaines limitations en termes de rendement et de coût de production.



**Figure III.1** : Panneaux en Silicium cristallin (à gauche : Silicium monocristallin et à droite Silicium polycristallin).

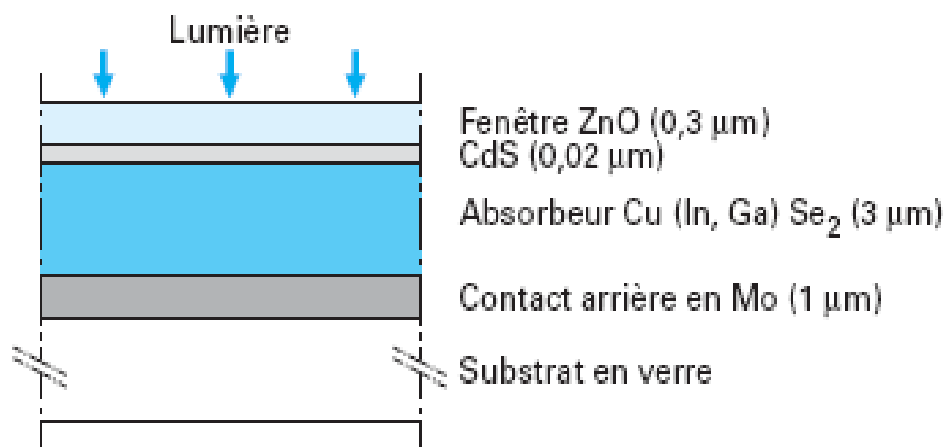
Les panneaux photovoltaïques en silicium monocristallin sont composés de cristaux de silicium de haute pureté. Ils sont obtenus en coupant un lingot de silicium monocristallin en plaquettes d'environ 200 à 500 microns d'épaisseur et en traitant la surface pour minimiser les pertes par réflexion. Ces cellules ont des rendements élevés (de 14 à 17%, et peuvent atteindre 20% pour certains modèles), une longue durée de vie et conservent leurs caractéristiques au fil du temps.

Les panneaux photovoltaïques en silicium polycristallin sont fabriqués à partir de cristaux de silicium de formes et de sens variables. Ils sont obtenus en faisant fondre le silicium et en le coulant dans un moule en forme de parallélépipède. Les plaquettes ainsi obtenues ont une forme carrée avec des stries caractéristiques d'environ 180 à 300 microns d'épaisseur. Leur efficacité est inférieure à celle du silicium monocristallin (entre 11 et 15%) [6].

### II.1.1.2. 2<sup>ème</sup> génération : Panneaux à couches minces

Les cellules solaires à couche mince (**Figure II.2**) sont considérées comme deuxième génération de cellules solaires en raison de leur épaisseur relativement fine comparativement aux cellules en silicium cristallin [7]. Leur avantage réside dans la quantité réduite de matériau nécessaire pour fabriquer une cellule, car seuls quelques microns d'épaisseur de matériau photosensible sont déposés pour absorber la majorité du rayonnement solaire. De plus, des méthodes de production moins coûteuses permettent l'utilisation de substrats souples [8]. Les cellules à couches minces les plus développées utilisent du silicium amorphe, du di séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) et du tellure de cadmium (CdTe) comme matériau de base [9].

Les cellules CIGS (couches minces à base de  $Cu(In,Ga)Se_2$ ) sont considérées comme étant les plus efficaces de la gamme de cellules à couches minces. Leur intérêt réside dans la possibilité de régler le gap en adaptant le rapport atomique  $In/Ga$ , ce qui permet d'optimiser l'absorption du spectre solaire [10]. Le gap peut varier de 1 eV ( $CuInSe_2$  pur) à 1,68 eV ( $CuGaSe_2$  pur) [11].



**Figure II.2** : Coupe de la cellule au CIGS. [12]

### II.1.1.3. 3<sup>ème</sup> génération : Les nouvelles technologies

Les cellules photovoltaïques organiques et les cellules Graetzel sont deux technologies prometteuses dans le domaine de l'énergie renouvelable. Elles ont l'avantage de posséder un coût de fabrication intéressant et une flexibilité accrue par rapport aux dispositifs à base de semi-conducteurs inorganiques traditionnels. Bien que leurs rendements soient actuellement inférieurs à ceux des technologies précédentes, elles ont le potentiel de compléter efficacement ces dernières grâce à certaines caractéristiques, telles que l'indépendance de

l'efficacité par rapport à la température pour les cellules Graetzel ou la transparence potentielle pour ces mêmes cellules. Il convient de noter que ces technologies sont encore en développement et nécessitent des recherches supplémentaires pour améliorer leurs rendements et leur stabilité.

## II.2. Pourquoi le sulfure de cuivre zinc étain CZTS ?

Les cellules solaires en couches minces, comme celles à base de CIGS et de CdTe, ont atteint des taux d'efficacité en laboratoire de 15 à 20%. Cependant, les matériaux utilisés, tels que le cadmium et l'indium, sont soit toxiques, soit rares. La demande croissante en indium, le coût élevé et le risque de pénuries qui en découlent sont préoccupants pour la fiabilité à long terme de ces cellules solaires en couches minces. Pour remédier à cela, les chercheurs étudient des matériaux alternatifs qui sont abondants, non toxiques et peu coûteux. Le CZTS répond à ces critères car il est composé d'éléments largement disponibles et non toxiques [13]. De plus, le CZTS a des propriétés électroniques similaires au CIGS [14 , 15] et une bande interdite de 1,5 eV [16 , 17] pour convertir efficacement l'énergie solaire en électricité. Il a également un coefficient d'absorption élevé dans le spectre électromagnétique visible ce qui signifie qu'il peut absorber efficacement l'énergie solaire [18]. Les cellules solaires à base de CZTS ont connu un progrès significatif ces dernières années [19, 20] avec des efficacités record approchant les 12,6% [21]. Il existe de nombreuses méthodes de synthèse pour le CZTS, ce qui en fait une alternative prometteuse pour les cellules solaires en couches minces. En résumé, le CZTS est un matériau intéressant pour les cellules solaires en raison de sa disponibilité, de son faible coût, de sa non-toxicité, de ses propriétés électroniques similaires au CIGS, de sa bande interdite idéale et de son coefficient d'absorption élevé.

## II.3. Structure et propriétés du CZT(S-Se)

### II.3.1. Structure cristalline et symétrie des composés K esterite et Stannite

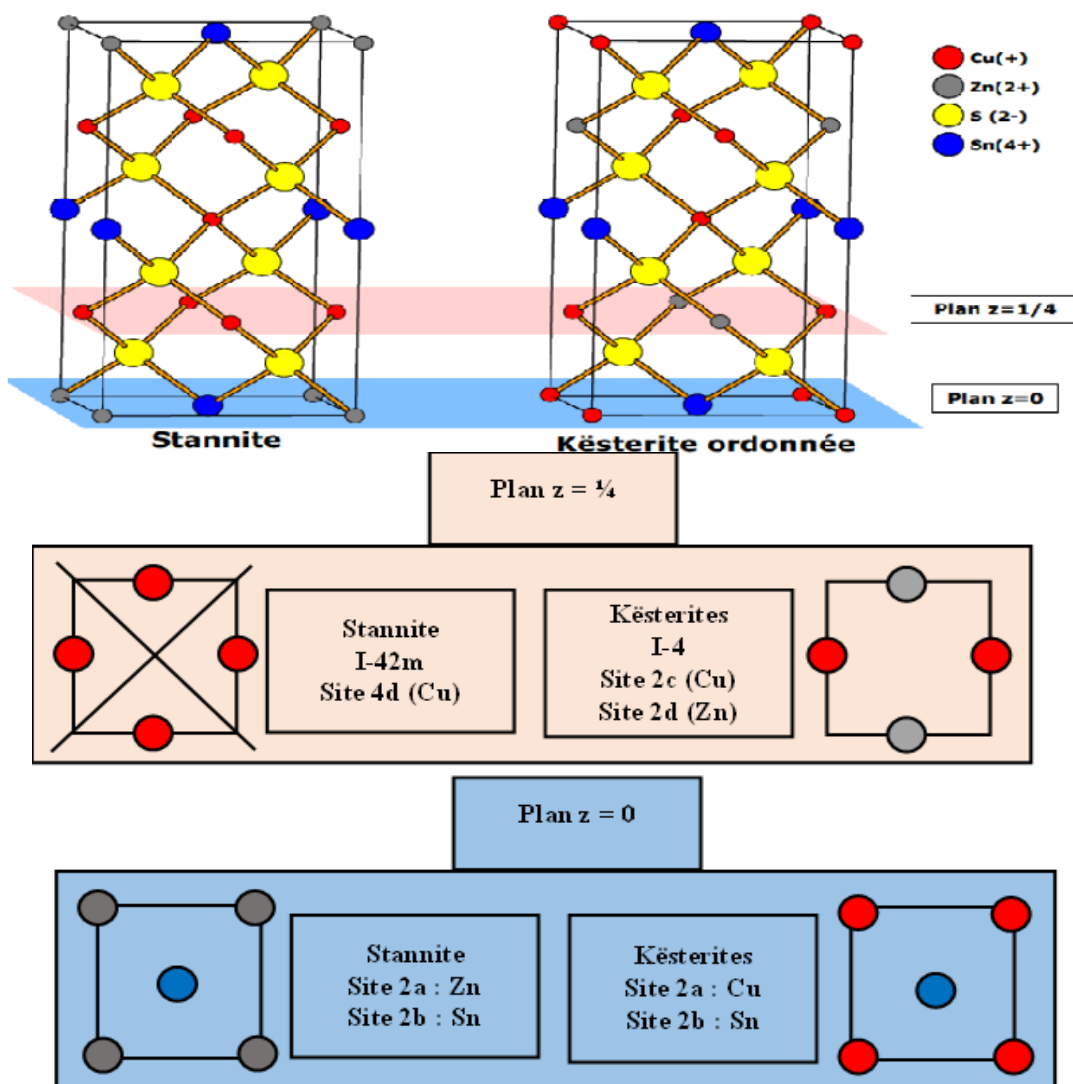
Les structures k esterite et stannite sont deux structures cristallines qui découlent toutes les deux de la structure ZnS sphalérite. Ces deux structures sont basées sur des mailles quadratiques et prennent leur nom de minéraux naturels, respectivement de formules  $Cu_2(Fe_x, Zn_{1-x})SnS_4$  et  $Cu_2FeSnS_4$  (stannite plus riche en fer que k esterite) (**Figure II.3**) [23].

La différence principale entre ces deux structures réside dans l'organisation des cations. Dans la structure k esterite, les cations sont disposés de manière à former des plans perpendiculaires à l'axe c, tandis que dans la structure stannite, ils sont disposés de manière à créer deux éléments de symétrie supplémentaires (deux miroirs diagonaux). Cette organisation plus symétrique de la stannite lui permet d'être décrite dans un groupe d'espace

plus symétrique (I-42m) que la késterite ordonnée [24]. (Voir **Tableau II.1** : Positions atomiques dans les structures késterite (KS) et stannite (ST).)

Site	2a	2b	2c	2d	4d	8g	8i
X	0	1/2	0	1/2	0	X	X
Y	0	1/2	1/2	0	1/2	Y	Y
Z	0	0	1/4	1/4	1/4	Z	Z
<b>KS(I-4)</b>	Cu	Sn	Cu	Zn		S, Se	
<b>ST(I-42m)</b>	Zn Fe	Sn			Cu		S, Se

**Tableau II.1** : Positions atomiques dans les structures késterite (KS) et stannite (ST).



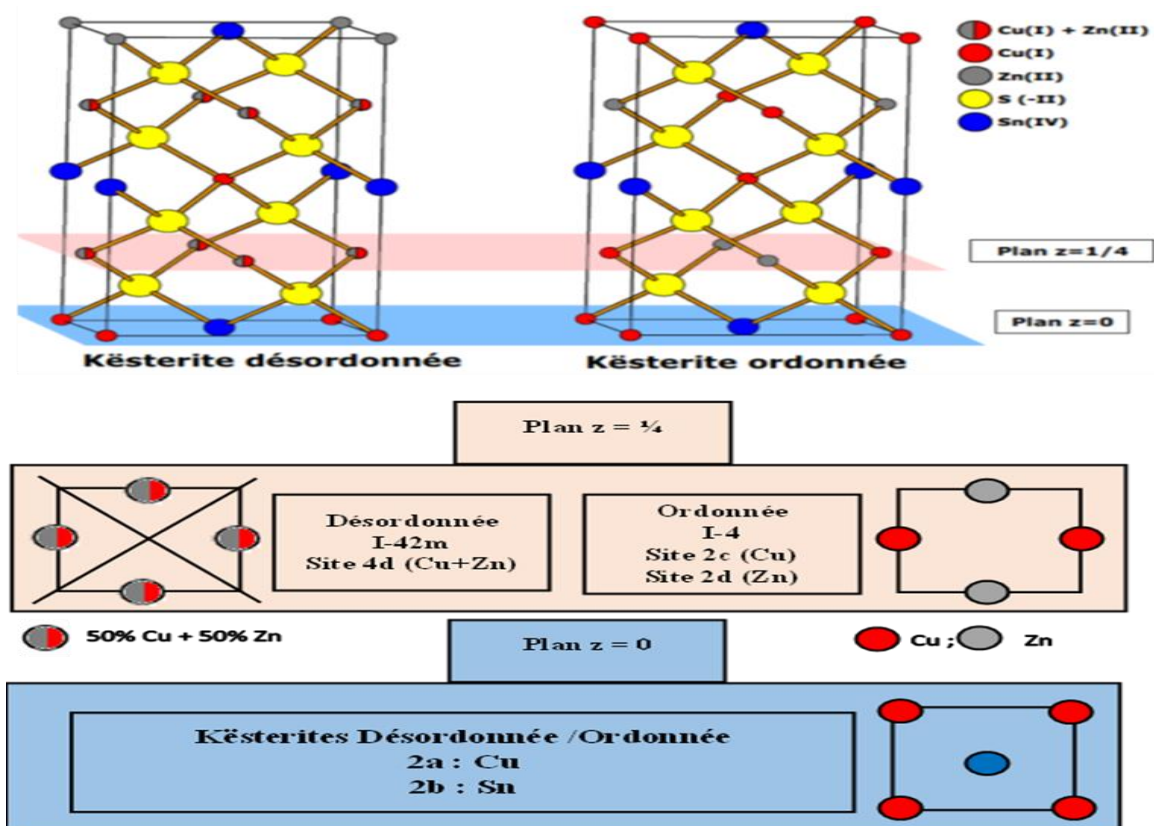
**Figure II.3** : Représentations des structures stannite (à gauche) et késterite ordonnée (à droite).

### II.3.2. Variations structurelles de la Késterite : Formes ordonnées et désordonnées

La Késterite est un minéral qui présente deux variations structurelles différentes en fonction de la disposition des atomes de cuivre et de zinc dans le plan cuivre/zinc ( $z = \frac{1}{4}$ ). L'une de ces formes est appelée structure késterite ordonnée (groupe d'espace I-4), où les atomes de cuivre et de zinc occupent des positions distinctes (2c pour le cuivre et 2d pour le zinc). L'autre forme est connue sous le nom de structure késterite désordonnée, où les atomes dans le plan cuivre/zinc sont répartis de manière aléatoire, ce qui entraîne une position unique (4d) et un groupe d'espace plus symétrique (I-42m) (**Figure II.4**).

Site	2a	2b	2c	2d	4d	8g	8i
X	0	1/2	0	1/2	0	X	X
Y	0	1/2	1/2	0	1/2	Y	Y
Z	0	0	1/4	1/4	1/4	Z	Z
KS(I-4)	Cu	Sn	Cu	Zn		S, Se	
ST(I-42m)	Cu	Sn			Cu, Zn		S, Se

**Tableau II.2 :** Positions atomiques dans les structures késterite (KS) et késterite désordonnée (dis-KS).



**Figure II.4 :** Représentations des structures késterite désordonnée (à gauche) et késterite ordonnée (à droite).

## II.4. Les cellules solaires à base de CZTS

### II.4.1. Les avantages des cellules solaires CZTS en tant que remplacement potentiel des cellules CIGS et CdTe"

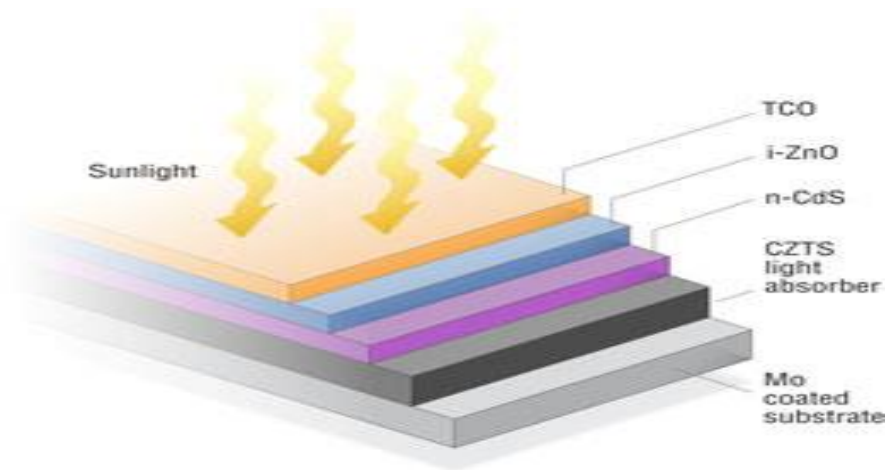
Les cellules solaires à base de Cuivre-Zinc-Etain-Soufre (CZTS) (Figure II.5 : Déplacement de groupe dans le tableau périodique : une évolution de CIGS à CZTS.) sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs car elles présentent des propriétés photovoltaïques exceptionnelles, tel que le gap direct, le coefficient d'absorption élevé et l'énergie de bande optimale de 1.4 à 1.5 eV, qui est très recherchée dans la technologie photovoltaïque. En outre, les CZTS sont des matériaux abondants, non toxiques et peu coûteux, car ils sont constitués d'éléments courants tels que le cuivre, le zinc, l'étain et le soufre, qui sont largement disponibles sur la croûte terrestre. Cela les rend un remplacement potentiel des cellules CIGS et CdTe qui, bien qu'elles soient performantes, sont basées sur des matériaux plus rares et plus coûteux tels que l'indium [25].

11		12		13	14	15	16
				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 II.5 :** Déplacement de groupe dans le tableau périodique : une évolution de CIGS à CZTS.

### II.4.2. La technologie des cellules CZTS

Les cellules solaires CZTS (Cuivre-Zinc-Etain-Soufre-Sélénium) utilisent un matériau semi-conducteur de composition  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (Figure II.6 : Composition et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de CZTS.). Contrairement aux cellules CIGS (Cuivre-Indium-Gallium-Soufre), les cellules CZTS ne nécessitent pas l'utilisation de semi-conducteurs dopés pour former une hétérojonction. Selon une étude de 2009[13], il est possible de produire suffisamment d'énergie pour répondre aux besoins de la population mondiale en n'exploitant qu'une faible fraction (0,1%) des réserves des éléments utilisés dans ces cellules.



**Figure II.6 :** Composition et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de CZTS.

### II.4.3. Composition et fabrication des cellules solaires CZTS

Les cellules CZTS sont similaires à celles CIGS en termes de structure et de fabrication. Les méthodes d'assemblage optimales varient selon le type de cellule utilisé. Les substrats peuvent également être rigides ou souples. La composition d'une cellule CZTS est la suivante : une couche de verre de protection en haut, une couche conductrice transparente d'oxyde de zinc, une couche de sulfure de cadmium ou un composé mixte Zn (S, O, OH), une couche de CZTS, un conducteur inférieur en molybdène et enfin le substrat [26].

### II.5. Les techniques d'élaboration du matériau CZTS

La méthode de co-évaporation est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour élaborer le matériau CZTS. Elle consiste à évaporer simultanément les éléments constitutifs (Cu, Zn, Sn et S) dans un four à vide. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet un mélange homogène des éléments, ce qui conduit à une structure cristalline optimale et une bonne performance électronique. Cependant, cette méthode peut être coûteuse en raison des coûts élevés des éléments et de l'équipement nécessaire pour évaporer les éléments [27].

La méthode de dépôt par pulvérisation cathodique est une alternative économique à la Co-évaporation. Elle consiste à vaporiser les éléments constitutifs sous forme de cibles métalliques et à les déposer sur un substrat en utilisant un champ électrique.

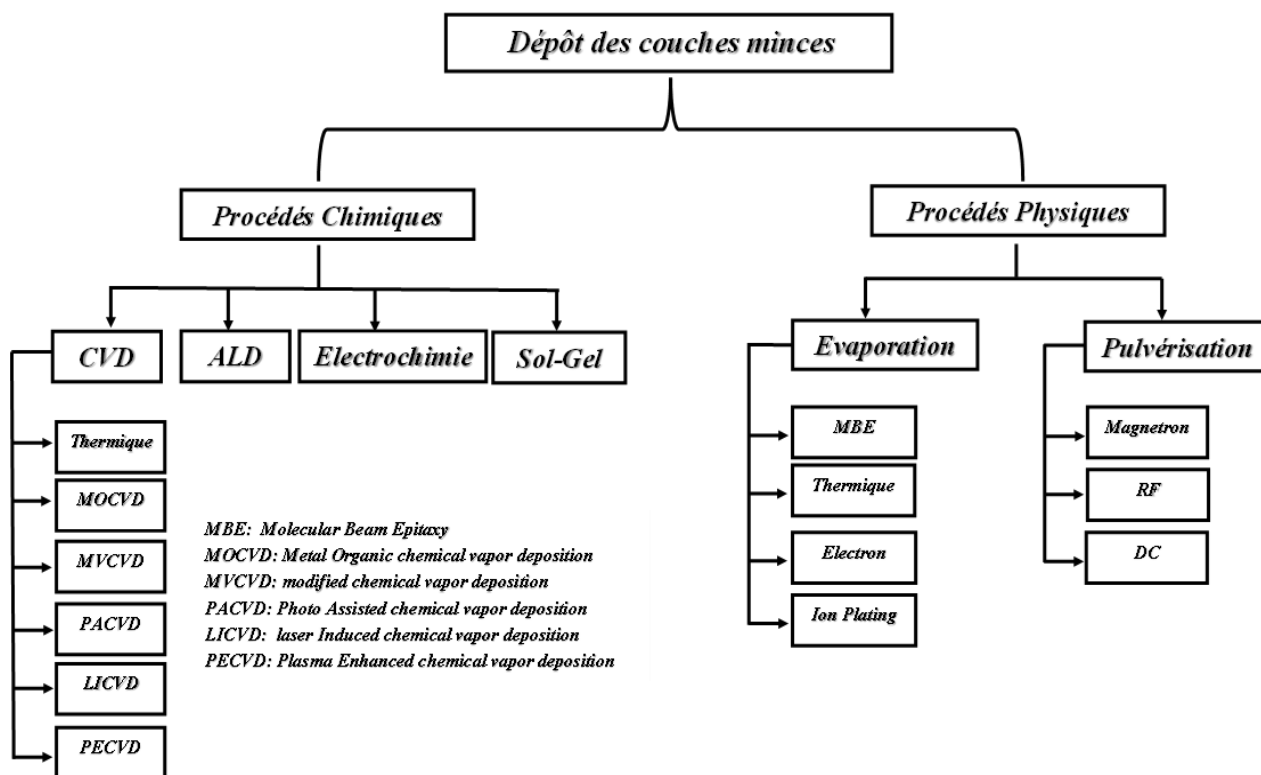
La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) consiste à déposer des éléments constitutifs sous forme de vapeur à partir de précurseurs chimiques sur un substrat.



La méthode de dépôt chimique à partir de solutions (SCC) consiste à dissoudre les éléments constitutifs dans des solutions chimiques et à les déposer sur un substrat par diverses techniques, comme la gravure chimique ou la déposition par immersion.

Ces méthodes sont moins coûteuses que la Co-évaporation, mais elles peuvent entraîner des problèmes d'homogénéité de la composition et de la structure cristalline (**Figure II.7**) [28].

Enfin, il est important de noter que ces techniques sont en constante évolution et de nouvelles techniques ont été développées pour améliorer la performance des matériaux CZTS, comme la technique de modification de surface pour améliorer l'interface entre les couches ou les techniques de croissance par voie humide pour améliorer les propriétés optiques.



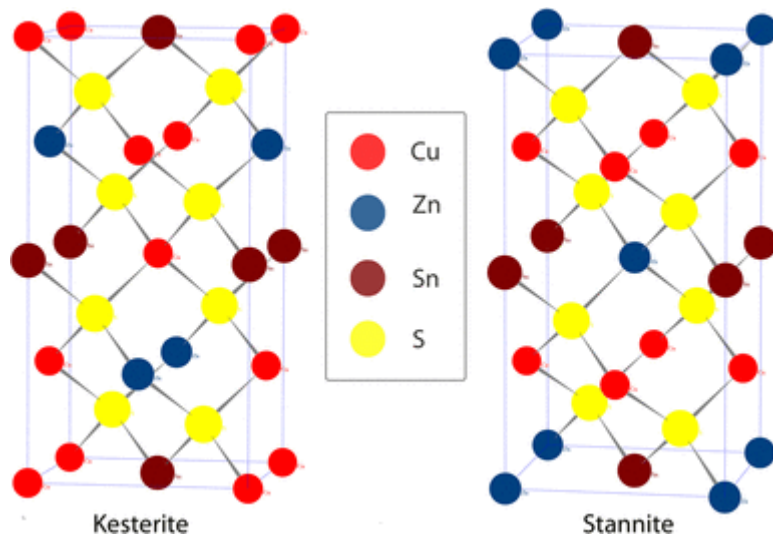
**Figure II.7 :** Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

## II.6. Propriétés du CZTS

### II.6.1. Propriétés structurales

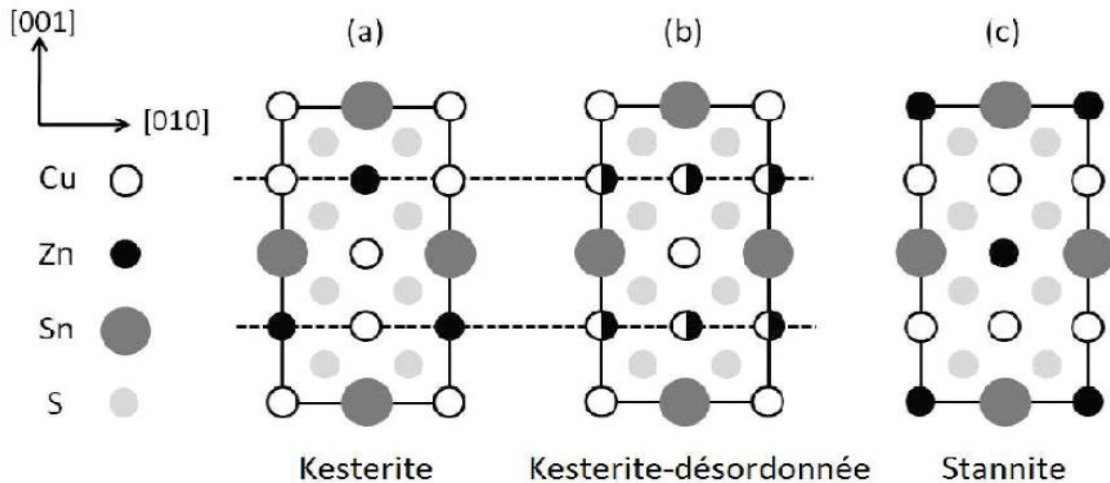
La structure cristalline des composés CZTS (Cu, Zn, Sn, S) est connue sous le nom de késterite. Cette structure est similaire à celle de la chalcopyrite (CIGS) et est liée à des groupes d'espace tels que I4/mcm [30]. Les atomes de Zn, Cu, Sn et S sont disposés de manière cubique compacte, où les cations occupent la moitié des sites tétraédriques. La disposition des couches des cations CuSn, CuZn, CuSn et CuZn qui alternent à  $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{4}$

respectivement permet aux atomes de cuivre d'occuper les positions 2a (0,0,0) et 2d (0,1/2,3/4) et aux atomes de zinc les positions 2c (0,1/2,1/4) [26]. Les atomes d'étain occupent les positions 2b (0, 0,1/2) et les anions s'empilent dans le plan miroir (110) dans les sites 8g (x, y, z). Il est important de noter que dans la réalité, l'arrangement des atomes dans la structure késterite peut varier, ce qui peut affecter les propriétés physiques et électroniques du composé [31].



**Figure II.8** : Analyse des structures cristallines des késterites et des stannites dans les cellules photovoltaïques à base de CZTS. [32]

La structure cristalline de CZTS (Se) a été étudiée par diffraction des neutrons, et les résultats ont révélé qu'il existe un certain désordre dans le sous-réseau des cations [32,33]. Cela a conduit à l'apparition d'une troisième structure appelée "késterite désordonnée" (**Figure II.9**). Cette structure est caractérisée par une répartition aléatoire du cuivre et du zinc (50/50) dans la couche Cu/Zn, ce qui entraîne un plan miroir xxz [34]. Les probabilités d'occupation d'un site du plan Cu/Zn par un atome de cuivre ou de zinc sont égales, ce qui rend la structure késterite désordonnée similaire à la structure stannite avec le même groupe d'espace  $I\bar{4}2m$ . Les différences entre ces deux structures résident principalement dans la division de la position 4d en 2c et 2d, modifiant ainsi le groupe d'espace de  $I\bar{4}2m$  en  $I\bar{4}$  et un léger changement dans les positions des anions (soufre) de xxz dans la structure stannite vers xyz ou x et y sont très proches.



**Figure II.9 :** Comparaison entre l'empilement des couches dans les structures **a)** kësterites, **b)** kësterites désordonnées et **c)** stannites.

Les perturbations dans la répartition des cations, en particulier celles impliquant le cuivre et le zinc, peuvent causer des défauts locaux dans la structure cristalline, tels que des lacunes et des positions inoccupées. Ces défauts peuvent affecter les propriétés électroniques et optiques du matériau, réduire la performance des dispositifs photovoltaïques et limiter leur durée de vie. Il est donc important de comprendre et de gérer ces perturbations pour améliorer les propriétés du matériau et augmenter l'efficacité des dispositifs photovoltaïques.

### II.6.2. Propriétés cristallographiques

Dans les matériaux photovoltaïques traditionnels, on utilise souvent des dopants n et p pour créer une jonction p-n. Cependant, le semi-conducteur CZTS est naturellement dopé p, ce qui cause la formation de défauts intrinsèques qui peuvent se produire pendant la synthèse ou la croissance cristalline. Ces défauts, tels que les défauts interstitiels (CZS, ZCS et SCZ), les lacunes (CuZn, ZnCu, SnZn et ZnSn) et les anti-sites (CuSn, SnCu, CuZn, ZnCu, SnZn et ZnSn), peuvent théoriquement se former simultanément ou séparément, mais avec des probabilités et des énergies de formation différentes. Selon les calculs de Chen et al. [35], les défauts accepteurs ont généralement des énergies de formation plus faibles que les défauts donneurs, ce qui favorise la formation d'anti-sites CuZn [35, 36, 37, 38]. Cela pourrait expliquer pourquoi la couche CZTS dans un dispositif doit être riche en zinc et pauvre en cuivre. Il est donc important de noter que l'on ne vise pas nécessairement un composé CZTS stœchiométrique, une petite déviation de la stœchiométrie peut également entraîner la formation de phases secondaires dont la nature dépend de la composition chimique et de la température.

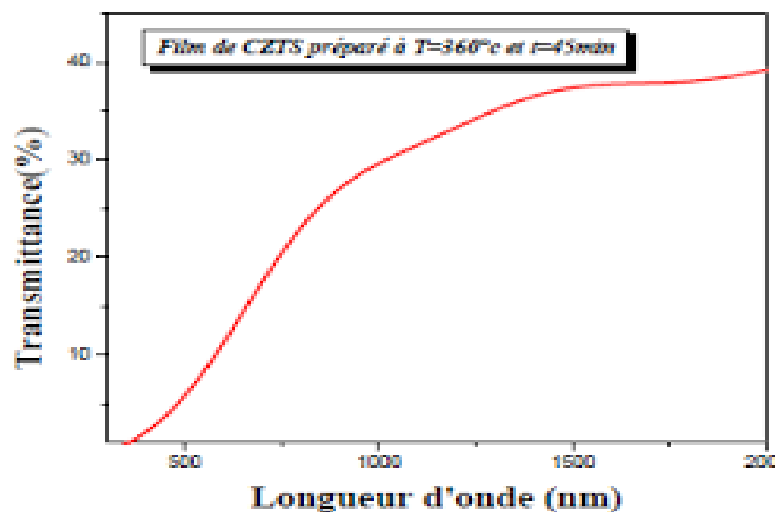
### II.6.3. Propriétés optiques

Le processus d'absorption des semi-conducteurs dépend de l'énergie des photons incident et de la structure de bande du composé. Pour qu'un semi-conducteur pur puisse absorber un photon d'énergie  $h\nu$  et exciter un électron d'énergie  $E_1$  de la bande de valence vers la bande de conduction, il doit y avoir un niveau d'énergie  $E_2$  tel que  $E_2 - E_1 = h\nu$ . Cette énergie minimale du photon nécessaire pour réaliser cette transition est appelée seuil d'absorption optique. Cependant, pour un semi-conducteur, il est possible d'observer des transitions pour des énergies inférieures lorsqu'il y a des états localisés dans la bande interdite. Les électrons qui peuvent participer aux processus d'absorption sont les électrons fortement liés au réseau cristallin (électrons des couches profondes), les électrons de valence, les porteurs de charge libres (électrons ou trous) et les électrons.

La relation mathématique pour décrire les transitions entre les bandes d'énergie dans les matériaux CZTS est donnée par :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (II.1)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption optique,  $h\nu$  est l'énergie du photon incident,  $A$  est une constante,  $E_g$  est l'énergie de gap, et  $n$  est un exposant qui dépend de la nature de la transition optique ( $n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  ou  $2$  pour les transitions directes permises, directes interdites et indirectes permises respectivement) [39].



**Figure II.10** : Spectre de transmittance caractéristique d'une couche mince de CZTS déposée par pulvérisation ultrasonique.

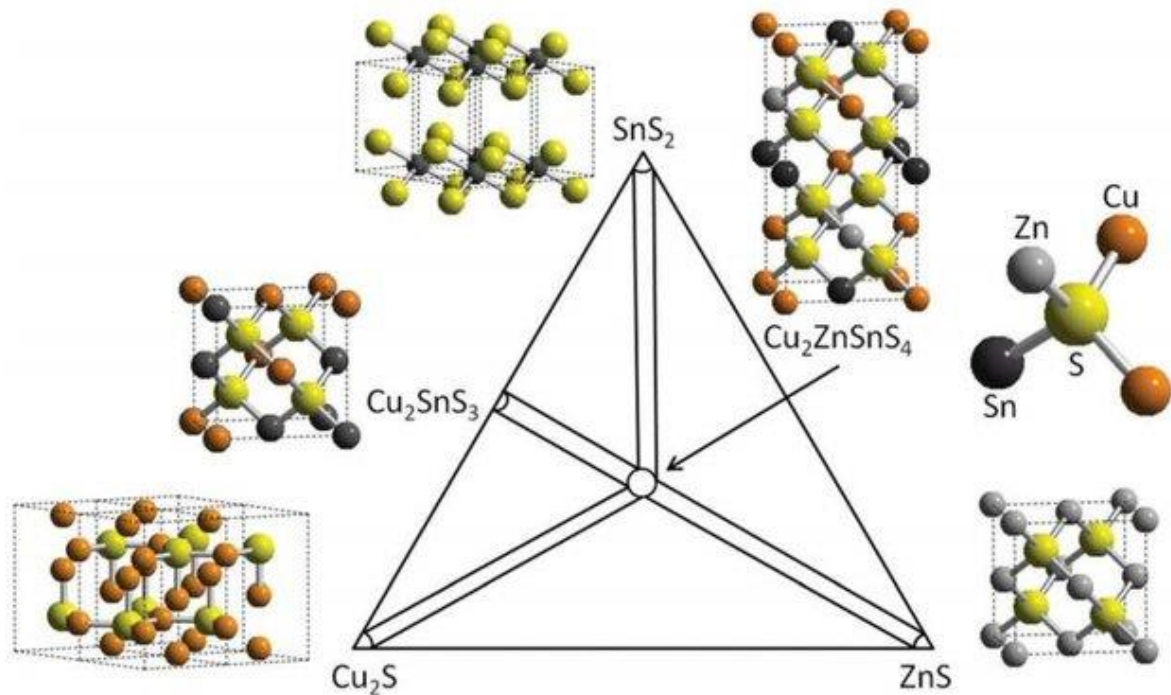
Composé	Eg (eV)
CZTS	1.5
CZTS	1.49
CZTS	1.46-1.51

**Tableau II.3** : Analyse comparative des constantes de réseau et des lacunes de bande pour différentes structures cristallines. [26]

En comparant les différentes méthodes de préparation des couches minces de CZTS, il est possible de déterminer les constantes de réseau et les lacunes de bande pour chaque structure. Ces informations sont cruciales pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux et pour optimiser les conditions de préparation pour obtenir des propriétés optiques idéales. Il est important de noter que ces propriétés peuvent également être affectées par les défauts dans la structure cristalline, tels que les lacunes ou les anti-sites, qui peuvent être introduits lors de la croissance ou de la synthèse. Il est donc importé de comprendre ces défauts et leur impact sur les propriétés optiques pour pouvoir améliorer les propriétés des matériaux.

### II.7. Diagramme de phase de CZTS

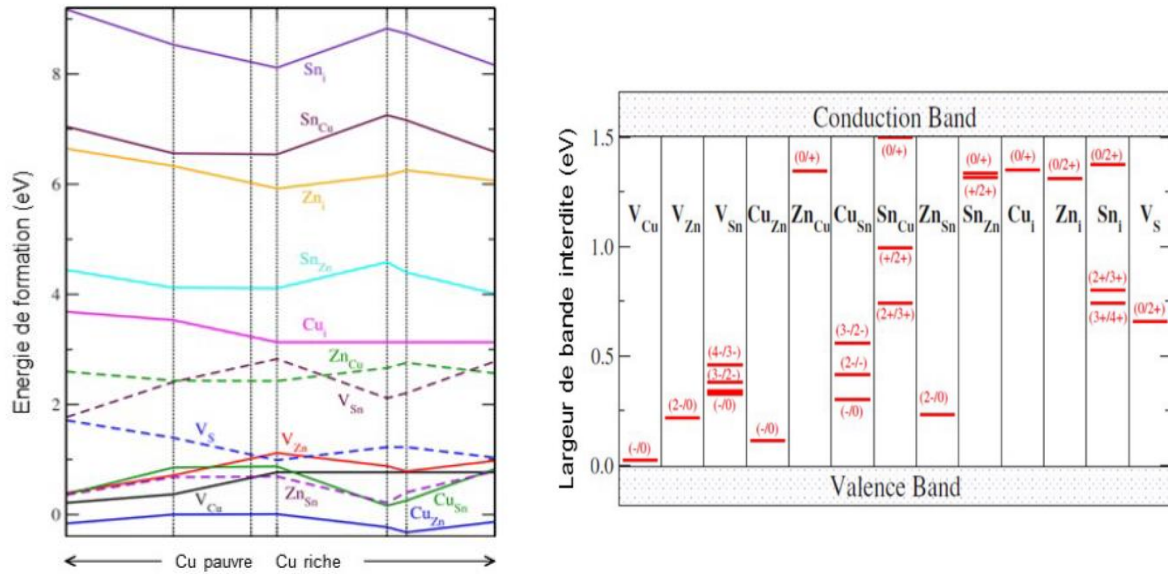
Le CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) peut être produit à partir de précurseurs tels que le ZnS, le  $\text{Cu}_2\text{S}$  et le  $\text{SnS}_2$ , ou à partir d'éléments purs. Lors de la synthèse à partir de précurseurs, les composés binaires ZnS,  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{SnS}_2$  se forment d'abord avant la formation complète de la phase CZTS. Pour comprendre l'évolution de la composition au cours de la synthèse, on utilise un diagramme de phase ternaire  $\text{Cu}_2\text{S}$ -ZnS- $\text{SnS}_2$ . L'analyse de ce diagramme montre que la phase CZTS n'existe que dans un domaine très étroit, ce qui rend difficile l'obtention d'une phase monophasée. La phase CZTS est généralement obtenue en présence de phases secondaires contenant du soufre [40].



**Figure II.11** : Le diagramme de phase pseudo-ternaire pour former la phase CZTS et d'autres phases secondaires avec leurs structures cristallines.[41]

## II.8. Défauts et dopage

Le CZTS(Se) ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ ) est un semi-conducteur qui présente des défauts cristallographiques locaux qui exercent une influence sur ses propriétés électriques. Il est important de comprendre ces défauts, car ils peuvent injecter des charges dans le réseau cristallin, comme il a été démontré dans quelques études [42, 43, 44]. La concentration des défauts dépend de leur énergie de formation, et des calculs théoriques ont montré que le défaut avec l'énergie de formation la plus basse est l'antisite CuZn [42], qui est donc le défaut accepteur présent en plus grande concentration. Cependant, d'autres études ont également montré la formation de complexes défauts neutres qui pourraient être plus nombreux que les défauts isolés. Il est également connu que les cellules photovoltaïques ayant les meilleurs rendements ont des compositions qui s'écartent de la composition stœchiométrique, comme  $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Zn}]+[\text{Sn}]} \approx 0,8$  et  $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]} \approx 1,2$ . Ces compositions sont communément appelées "zinc riche" et "cuivre pauvre" et permettent de réduire la présence de défauts qui nuisent au fonctionnement des dispositifs photovoltaïques, comme il a été démontré dans les études [43, 44, 45, 46].



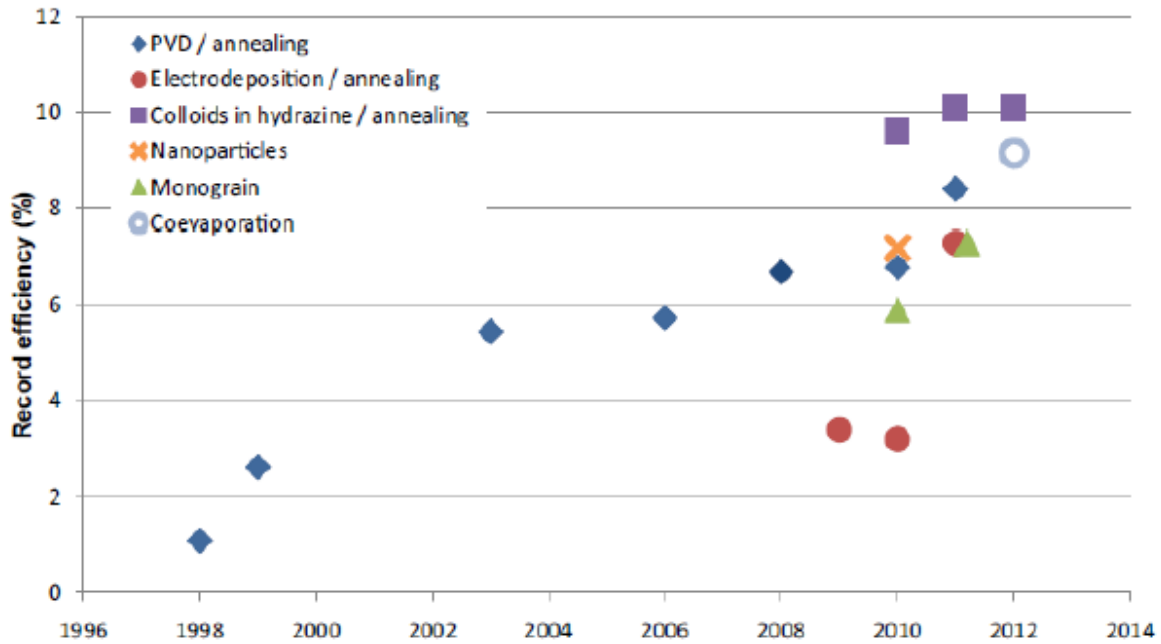
(a) Energies de formation des défauts.

(b) Energies de transition des défauts.

**Figure II.12** : Analyse de l'énergie de formation des défauts dans le CZTS en fonction de la composition en Cu et évaluation des énergies de transition de ces défauts dans la bande interdite [41]

### II.9. Progression des rendements des cellules solaires à base de CZTS et CZTSe

Les cellules solaires multi-jonctions utilisent des couches de matériaux pour capturer différentes longueurs d'onde de la lumière. Ces cellules ont des rendements de conversion d'énergie plus élevés que les cellules solaires traditionnelles car elles peuvent capturer une plus grande proportion de la lumière qui les frappe. Les cellules multi-jonctions sont principalement utilisées pour les applications spatiales en raison de leur coût élevé de production. Les recherches sur les cellules solaires à base de CZTS et CZTSe continuent, avec des avancées récentes dans les procédés de fabrication et des rendements atteignant jusqu'à 12,6%. Pour citer les sources, nous incluons les références [54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 66] qui ont contribué à ces progrès.



**Figure II.13** : la courbe de progression des efficacités des cellules solaires et mini-modules à base de CZTS, CZTSe et CZTSSe, montrant l'évolution des rendements au fil des années.

## II.10. Exploration des configurations de cellules solaires à empilement III-V : Tandem et Cascade

Les cellules solaires multi-jonction III-V sont un type de cellules solaires de troisième génération qui utilisent un empilement de différents composés III-V pour absorber efficacement une large plage du spectre solaire. Cette méthode de capture de photons permet d'atteindre les meilleurs taux de conversion photovoltaïque connus à ce jour, avec des rendements de plus de 40% sous lumière concentrée. Cependant, le processus de fabrication et les matériaux utilisés pour ces cellules sont coûteux, limitant leur utilisation principalement aux applications spatiales. Il existe deux principales configurations pour les cellules solaires à empilement : les cellules tandem et les cellules cascade.

### II.10.1. Les cellules tandem

Les cellules solaires tandem sont reliées électriquement en série, ce qui implique que les matériaux utilisés doivent avoir des paramètres de maille similaires pour éviter les défauts d'interface qui réduisent le rendement de la cellule (**Figure II.14**). Le rendement de ces cellules est donné par la formule :

$$\eta = \sum V_{co} \times \min(J_{cc}) P_i FF \quad (II.2)$$



où  $\eta$  est le rendement de la cellule,  $V_{co}$  est la tension de circuit ouvert de chaque couche,  $\min(J_{cc})$  est le courant de court-circuit le plus faible des couches,  $P_i$  est la puissance incidente et FF est le facteur de forme de la cellule. Cette formule montre comment le rendement de la cellule dépend des caractéristiques des matériaux utilisés dans chaque couche, de la puissance incidente et des pertes de courant dans la cellule.

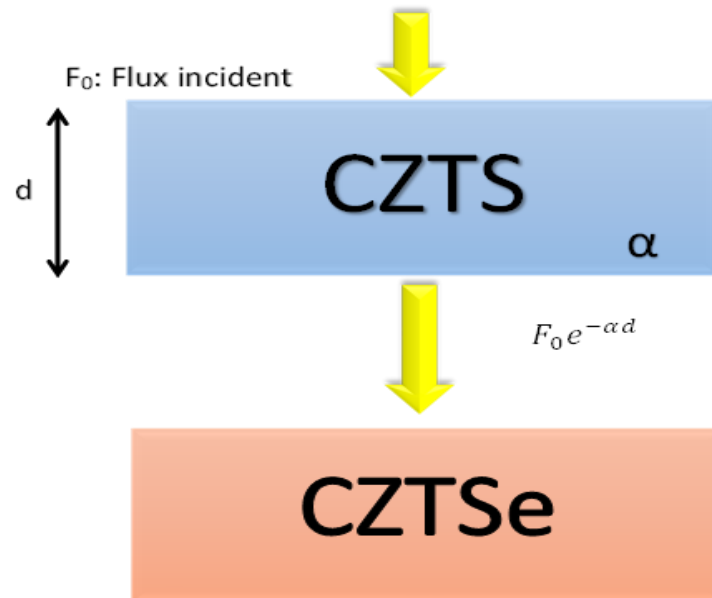


Figure II.14 : Cellule tandem.

### II.10.2. Les cellules cascade

Les cellules solaires cascades, quant à elles, sont fabriquées séparément et reliées par une colle transparente. Les cellules sont isolées électriquement et dotées de contacts électriques. Cette configuration permet d'utiliser des matériaux ayant des paramètres de maille et des courants différents, mais rend le processus de fabrication plus complexe. Le rendement de ces cellules est donné par la formule :

$$\eta = \frac{\sum P_m}{P_i} \quad (II.3)$$

Où  $\eta$  est le rendement de la cellule,  $P_m$  est la puissance maximale produite par chaque cellule, et  $P_i$  est la puissance incidente. Cette formule montre comment le rendement de la cellule dépend de la puissance maximale produite par chaque cellule individuelle et de la puissance incidente.

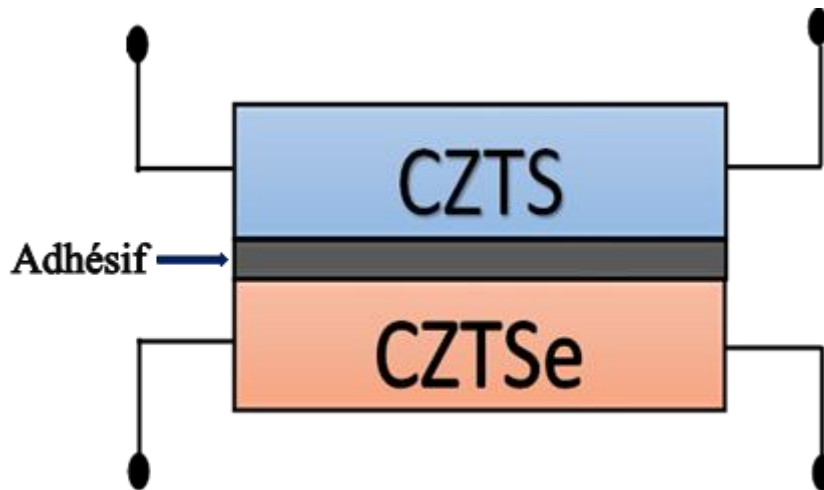


Figure II.15 : Cellule cascade.

## Conclusion Chapitre II

Les cellules solaires à base de CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) sont un sujet de recherche actif en raison de leur potentiel en tant que remplacement des cellules CIGS et CdTe existantes. Les propriétés structurales, électriques et optiques du CZTS ont été étudiées, ainsi que les méthodes de fabrication de ce matériau et les avantages de cette technologie en tant que remplacement potentiel des cellules CIGS et CdTe. Les cellules solaires CZTS ont également été comparées aux configurations de cellules solaires à empilement III-V telles que les tandems et les cascades. Il est également important de noter les défauts et dopages dans les cellules solaires CZTS, ainsi que les progrès réalisés dans les rendements de ces cellules. Bien que des améliorations soient encore nécessaires pour les propriétés et les rendements des cellules solaires CZTS, les perspectives à long terme pour cette technologie sont très prometteuses.

## Références Chapitre II

- [1]. Green, M. A. (2002). Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1-2), 65-70.
- [2]. Cotfas, M. and D. Mihaela. "European Pupils Magazine," (1), 12 (2012)
- [3]. Wagner, S., J. L. Shay, P. Migliorato and H. M. Kasper. "Applied Physics Letters," 25(8), 434 (1974).
- [4]. Shay, J. L., S. Wagner and H. M. Kasper. "Applied Physics Letters," 27(2) (1975).
- [5]. [http://lenergeek.com/2012/04/26/le point sur les différents types de cellules photovoltaïques](http://lenergeek.com/2012/04/26/le-point-sur-les-différents-types-de-cellules-photovoltaïques).
- [6]. S Becker, D. V., Kenrick, D. T., Neuberg, S. L., Blackwell, K. C., & Smith, D. M. (2007). The confounded nature of angry men and happy women. *Journal of personality and social psychology*, 92(2), 179.
- [7]. Osterwald, F. G., et al. "Thin film photovoltaics: An overview." (2014).
- [8]. Poortmans, J., et al. "Thin-film solar cells: Recent developments and future prospects." (2013).
- [9]. Ndiaye, A. and Youm, I. "Journal des Sciences," 1, 38-47 (2001).
- [10]. Höhn, R., et al. "Thin film solar cells: Materials, manufacturing and modules." (2015).
- [11]. Ricaud, A. "Modules et systèmes photovoltaïques," Septembre (2008).
- [12]. Fthenakis, V. "Renewable Sustainable Energy Reviews," 13, 2746-2750 (2009).
- [13]. Mitzi, D. B., et al. "Solar Energy Materials and Solar Cells," 95, 1421-1436 (2011).
- [14]. Wang, K., Gunawan, O., Todorov, T., Shin, B., Chey, S. J., Bojarczuk, N. A., Mitzi, D., Guha, S., *Applied Physics Letters*, 97, (2010) 143508 (3pp) [doi.org/10.1063/1.3499284].
- [15]. Katagiri H., Jimbo K., Maw W. S., Oishi K., Yamazaki M., Araki H. & Takeuchi., *Thin Solid Films*, 517, (2009) 2455–2460
- [16]. Jiang, H., Dai, P., Feng, Z., Fan, W., Zhan, J., *Journal of Materials Chemistry*, 22, (2012) 7502-7506
- [17]. Ito, K., Nakazawa, T., *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, (1988) 2094-2097
- [18]. Chan, C. P., Lam, H., Surya, C., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, (2010) 207-211
- [19]. Nagaoka, A., Yoshino, K., Taniguchi, H., Taniyama, T. & Miyake, H., *Journal of Crystal Growth*, 341, (2012) 38-41

- [20]. Wang, W., Winkler, M., T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T., K., Zhu, Y., Mitzi D. B. *Advanced Energy Materials*, 4, (2014) 1301465(5pp)
- [21]. S. Degrave, M. Burgelman, P. Nollet, Osaka, 2003, pp. 487-490.
- [22]. Lafond, A.; Choubrac, L.; Guillot-Deudon, C.; Deniard, P.; Jobic, S. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 2012, 638, 2571–2577.
- [23]. M.Istiaque Hossain ISTIAQUE HOSSAIN, Univerisiti Brunei Darussalam, Gadong BE 1410, Negara Brunei Darussalam. Vol. 9, No. 6, June 2012, p. 231 – 242.
- [24]. Ben Abderrazak Ghania, Mémoire de fin d'étude : Université Med Khider Biskra 2014
- [25]. Progress in the development of CZTS-based thin-film solar cells" par C.W. Leclercq, R.M. Borges and J.M. Kroon, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 5, pp. 1685-1700, 2014.
- [26]. Recent progress in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin-film solar cells: A review" par D.S. Kim, S.H. Im, S.H. Bae, and J.G. Lee, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 84, pp. 2372-2401, 2018.
- [27]. Hall, S.R., S.A. Kissin, and J.M. Stewart, *Acta Crystallographica Section A*, 1975. 31: p. S67-S67.
- [28]. Bernardini, G. P.; Bonazzi, P.; Corazza, M.; Corsini, F.; Mazzetti, G.; Poggi, L.; Tanelli, G. *Eur J Miner.* 1990, 2, 219–225.
- [29]. P. Prabeesh, I. Packia Selvam & S. N. Potty, Structural properties of CZTS thin films on glass and Mo coated glass substrates: a Rietveld refinement study, *Applied Physics A* volume 124, Article number: 225 (2018) .
- [30]. R. Nitsche, D. F. Sargent, P. Wild, *J. Cryst. Growth* 1967, 1, 52–53.
- [31]. Schorr, S., H.J. Hoebler, and M. Tovar, *European Journal of Mineralogy*, 2007.19(1): p. 65-73.
- [32]. R. Nitsche, D. F. Sargent, P. Wild, *J. Cryst. Growth* 1967, 1, 52–53. (chapitre II).
- [33]. Chen, S. Yang, J.; Gong, X. G. ; Walsh, A. ; Wei, S. In: *Phys. Rev. B* 81 (2010), Nr. 24, S. 245204.
- [34]. S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 96, 021902 (2010).
- [35]. A. Walsh, S. Chen, X.G. Gong, S.H. Wei (CZTS): Theoretical insights.
- [36]. T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada, *Jpn J. Appl. Phys.* 50, 04DP07(2011).
- [37]. Daranféd, O. (2013). Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.
- [38]. Mme. D Ouarda .thèse de doctorat. Université Mentouri de CONSTANTINE 1.2013.
- [39]. S. Schorr, *Thin Solid Films*, 515(15) 5985 (2007).

- [40]. Mukesh Kumar, Ashish Dubey, N. Adhikari, Qiquan Qiao, Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells, *Energy & Environmental Science* 8(11), DOI: 10.1039/C5EE02153G, August 2015
- [41]. S. Chen, J.-H. Yang, X.-G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Physical Review B*, 81(24):245204, 2010.
- [42]. S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Applied Physics Letters*, 96(2):021902, 2010.
- [43]. S. Chen, L.-W. Wang, A. Walsh, X.G. Gong, and S.-H. Wei. Abundance of  $\text{CuZn}^+ \text{SnZn}$  and  $2\text{CuZn}^+ \text{SnZn}$  defect clusters in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(22):223901, 2012.
- [45] D. Han, Y.Y. Sun, J. Bang, Y.Y. Zhang, H.-B. Sun, X.-B. Li, and S.B. Zhang. Deep electron traps and origin of p-type conductivity in the earth-abundant solar-cell material  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Physical Review B*, 87(15):155206, 2013.
- [46] S. Delbos. Kesterite thin films for photovoltaics: a review. *EPJ Photovoltaics*, 3:35004, 2012.
- [47] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Applied Physics Letters*, 96(2):021902, 2010.
- [48] S. Chen, L.-W. Wang, A. Walsh, X.G. Gong, and S.-H. Wei. Abundance of  $\text{CuZn}^+ \text{SnZn}$  and  $2\text{CuZn}^+ \text{SnZn}$  defect clusters in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(22):223901, 2012.
- [49] D. Han, Y.Y. Sun, J. Bang, Y.Y. Zhang, H.-B. Sun, X.-B. Li, and S.B. Zhang. Deep electron traps and origin of p-type conductivity in the earth-abundant solar-cell material  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Physical Review B*, 87(15):155206, 2013.
- [50] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi, and I. Forbes. New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as an alternative absorber material. *Physica Status Solidi (b)*, 245(9):1772–1778, 2008.
- [51] A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, and S. Jobic. Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(15):2571–2577, 2012.
- [52] K. Biswas, S. Lany, and A. Zunger. The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Applied Physics Letters*, 96(20):201902, 2010.
- [53] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and A.F. Da Cunha. Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by Raman scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(28):7600–7606, 2011.
- [54] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota. Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49(1):407–414, 1997.

- [55] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro. Enhanced conversion efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique. *Applied Physics Express*, 1(4):041201, 2008.
- [56] G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, P.J. Dale, J.J. Scragg, and L.M. Peter.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17(5):315–319, 2009.
- [57] G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K.B. Messaoud, S. Sahayaraj, C. Köble, M. Meuris, and J. Poortmans. Characterization of defects in 9.7% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -CdS-ZnO solar cells. *Applied Physics Letters*, 103(16):163904, 2013.
- [58] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D.B. Mitzi. Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1):34–38, 2013.
- [59] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D.B. Mitzi. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7), 2014.
- [60] S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffiere, H. ElAnzeery, O. Touayar, C. Köble, J. Bekaert, M. Meuris, and J. Poortmans. Physical and electrical characterization of high-performance  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 582:224–228, 2015.
- [61] T. Kato, N. Sakai, and H. Sugimoto. Efficiency improvement of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  submodule with graded bandgap and reduced backside ZnS segregation. In 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), pages 0844–0846. IEEE, 2014.
- [62] H. Sugimoto, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and T. Katou. Over 8% efficiency  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  submodules with ultra-thin absorber. In Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38<sup>th</sup> IEEE, pages 002997–003000. IEEE, 2012.
- [63] C.M. Fella, Y.E. Romanyuk, and A.N. Tiwari. Technological status of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:276–277, 2013.
- [64] NREL. Efficiency Chart. Nrel, 2015.
- [65] L. Grenet. Matériaux critiques dans les cellules solaires en couches minces. Technical report, 2016.
- [66] D. Aaron R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D.B. Mitzi. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$  solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1):6–11, 2012.
- [67] H. Katagiri, K. Jimbo, W.-S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi. Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 517(7):2455–2460, 2009.
- [68] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D.B. Mitzi. Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1):34–38, 2013.

[69] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W-C. Hsu, A. Goodrich, and R. Noufi. Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:154–159, 2012.

[70] D. Aaron R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D.B. Mitzi. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$  solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1):6–11, 2012.

# Chapitre III

**Simulation et modélisation d'une  
cellule solaire Tandem (Multi  
jonction) à base de CZTS/CZTSe**



## Introduction Chapitre III

La technologie des cellules solaires Tandem est prometteuse pour augmenter leur efficacité de conversion en combinant deux ou plusieurs matériaux différents avec des bandes interdites complémentaires. Les cellules solaires Tandem à base de CZTS/CZTSe sont une variante de cette technologie qui utilise deux variantes du matériau CZTS/Se pour former une seule cellule solaire.

L'idée derrière les cellules solaires Tandem à base de CZTS/CZTSe est d'utiliser deux matériaux différents, chacun avec une bande interdite différente, pour absorber efficacement une plus grande plage de longueurs d'onde de la lumière solaire et ainsi augmenter l'efficacité de conversion globale de la cellule solaire.

Dans les cellules solaires tandem à base de CZTS/CZTSe, les deux couches sont empilées en série avec une couche de jonction intermédiaire pour faciliter le transfert de charge entre les deux couches. Les deux couches peuvent avoir une composition légèrement différente pour optimiser leurs propriétés optiques et électroniques pour une meilleure performance de la cellule solaire.

Les recherches sur les cellules solaires Tandem à base de CZTS/CZTSe sont toujours en cours, mais des résultats prometteurs ont été déjà obtenus. Des rendements de conversion de plus de 10% ont été rapportés pour certaines cellules solaires Tandem à base de CZTS/CZTSe, dépassant les rendements de conversion actuellement obtenus pour les cellules solaires à base de CZTS/Se simples. Cependant, des défis subsistent dans la fabrication de ces cellules solaires tandem, notamment en termes de stabilité à long terme, de fiabilité et de coût.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la simulation d'une cellule solaire Tandem à base de CZTS/CZTSe à l'aide du programme SCAPS-1D. Tout d'abord, nous expliquons le concept des cellules solaires Tandem et leur fonctionnement. Nous détaillons ensuite la structure de la cellule solaire Tandem que nous simulons, ainsi que les paramètres clés utilisés dans la simulation numérique.

### III.1. Etat de l'art

Les cellules solaires à film mince photovoltaïque (PV) ont attiré une grande attention depuis plusieurs décennies de recherche en raison de leur capacité à produire l'électricité à faible coût et avec une haute efficacité [1]. Les deux principales raisons de choisir un matériau en tant que couche absorbeur, en fonction du mécanisme de la cellule solaire sont : (1) la capacité d'absorption des faits saillants pour exciter les électrons vers des états d'énergie

supérieurs et (2) la capacité à déplacer ces électrons excités de la cellule solaire vers un circuit externe. De plus, en tant que point important, le choix de matériaux non toxiques, respectueux de l'environnement et stables à l'air joue un rôle crucial dans la fabrication de cellules solaires à film mince [2]. Les cellules solaires à film mince ont des applications PV à grande échelle en raison de leur faible coût de fabrication. Plusieurs matériaux semi-conducteurs, tels que l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain d'indium (ITO), l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de zinc (ZnS), le sulfure de cadmium (CdS), le tellure de cadmium polycristallin (CdTe), le di-séléniure de cuivre indium gallium (CIGS), le sulfure d'étain de zinc de cuivre (CZTS), le séléniure de zinc étain de cuivre (CZTSe) et le sulfure sélénium zinc étain de cuivre (CZTSSe) ont été largement utilisés dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les photodiodes et les cellules solaires [3, 4]. La cellule solaire à base de Si la plus largement utilisée présente une efficacité de conversion élevée (jusqu'à 24,5 % à l'Université de New South Wales). Cependant, elle souffre d'un faible débit et d'un coût élevé, ce qui l'empêche d'affecter le marché mondial de l'énergie [5, 6]. Par ailleurs, le CIGS et CdTe offrent des rendements élevés (environ 23,35 % et 21 % respectivement), ce qui a attiré l'attention des chercheurs au cours des dernières années [7]. Les technologies PV à films minces, qui comprennent le CdTe et le CIGS, reposent sur des éléments toxiques tels que le cadmium (Cd) et les terres rares tels que le tellure (Te), l'indium (In) et le gallium (Ga), ce qui limite leur production [8, 9]. Les semiconducteurs CZTS, CZTSe et CZTSSe, en tant que matériaux absorbeurs alternatifs, ont attiré l'attention avec de meilleurs avantages par rapport au CdTe et au CIGS [10, 11]. Ils ont des structures cristallines différentes, la stannite et la k esterite, où cette dernière montre plus de stabilité que la première [6]. De plus, les K esterites sont utilisées en tant que couche absorbeur de type p dans les cellules solaires [12] avec des coefficients d'absorption élevés dépassant les  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [13]. Un avantage important du CZTS est qu'il est composé de matériaux abondants sur terre qui sont non toxiques [6]. Le CZTS, le CZTSe et le CZTSSe peuvent être fabriqués à l'aide de différents procédés tels que la pulvérisation cathodique, l'évaporation, la pyrolyse en spray, l'électrodéposition, la technique sol-gel, etc. [9, 14]. Récemment, de nombreuses études ont été réalisées pour améliorer l'efficacité de la cellule solaire basée sur la couche absorbeur CZTS [15]. L'efficacité de la meilleure cellule k esterite rapportée à ce jour est de 12,6 % pour un absorbeur de sulfos l niure (CZTSSe) avec une seule couche tampon double de CdS et de 12,7 % avec une couche tampon de n-type double de CdS/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, respectivement [16, 17]. En ce qui concerne le séléniure pur dans le CZTSe et le sulfure pur dans le CZTS, l'efficacité maximale est d'environ 11,6 % et 11,01 %, respectivement [18]. En utilisant un simulateur de capacité de

cellule solaire SCAPS, une étude comparative des cellules solaires à films minces a été réalisée, dans laquelle le ZnO est utilisé comme couche fenêtre, le CdS comme couche tampon et le CZTS ou le CZTSe comme couches absorbeurs [1]. La limitation de l'absorption de la lumière par la bande interdite de la couche absorbeur  $E_g$  est l'un des principaux problèmes avec les cellules solaires à jonction simple, c'est-à-dire que les photons ayant des énergies inférieures à  $E_g$  ne sont pas absorbés, tandis que l'excès d'énergie des photons ayant des énergies supérieures à  $E_g$  est perdu en tant que pertes de thermalisation. Dans les deux cas, les photons ne contribuent pas à la sortie utile du dispositif [19]. Les cellules solaires à jonction multiple et Tandem sont des solutions efficaces à ce problème [20]. La bande interdite CZTS peut être modifiée de 1,0 eV (CZTSe pur) à 1,5 eV (CZTS pur) en modifiant le rapport de sélénium et de sulfure  $S/(S + Se)$  [10, 11, 21]. Le CZTSSe est donc un candidat privilégié pour une application dans les cellules solaires à jonction multiple. Étant donné que les cellules solaires à jonction multiple ont des couches avec différentes énergies de bande interdite qui exploitent différentes régions d'énergie du spectre solaire, une augmentation de l'efficacité est attendue [22]. Une étude théorique des cellules solaires Tandem CZTSSe a été rapportée avec une efficacité maximale de 21,7 % [23]. De plus, une structure de cellule Tandem CZTGS/CZTS a été développée et une efficacité de 17,51 % a été trouvée, ce qui représente une amélioration par rapport à la structure de cellule unique CZTS [24]. En 2017, une structure Tandem CZTS/CZTSe a été proposée où l'ITO est considéré comme une jonction tunnel entre les deux sous-cellules [20]. Pour étudier la conception de la structure Tandem, les deux cellules supérieure et inférieure ont été étudiées numériquement à plusieurs reprises, puis les principes du circuit en série ont été utilisés pour les paramètres des deux cellules. L'efficacité de leur conception a été atteinte à 19,87 % [20]. En outre, une étude de recherche sur une autre structure Tandem CZTS/CZTSe a été réalisée et une efficacité de 21,7 % a été obtenue pour le courant correspondant à une épaisseur de 211,33 nm de la cellule supérieure CZTS en conjonction avec une cellule inférieure de 2000 nm [23]. Dans cette étude, nous envisageons une structure Tandem utilisant des matériaux absorbants à base de CZTS/CZTSe.

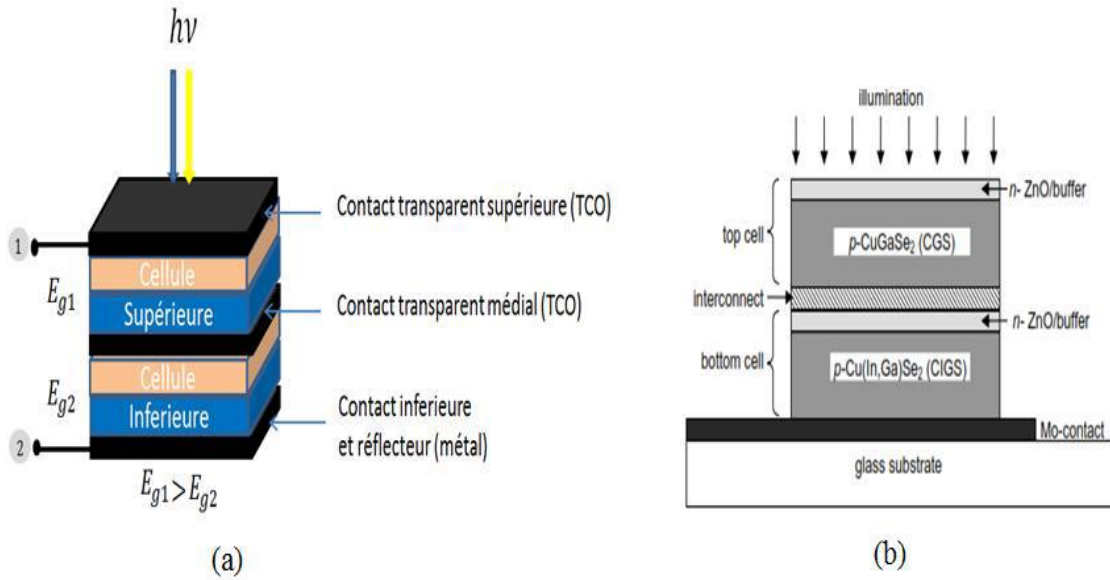
Le programme de simulation de cellules solaires électriques SCAPS-1D a été utilisé pour simuler les performances des dispositifs [25, 26]. Les paramètres des matériaux requis pour les études de simulation sont suggérés de manière rationnelle, cités ou empruntés de la littérature pour une meilleure compréhension des performances dans des situations réalistes. Dans un premier temps, nous présentons les résultats de modélisation et de simulation de

cellules solaires simples à base de CZTS et CZTSe et les comparons aux simulations connexes et précédemment rapportées. Dans un deuxième temps, l'étude sera étendue aux structures de cellules solaires Tandem pour obtenir des rendements de conversion améliorés, où nous montrerons les résultats de simulation de la cellule solaire Tandem CZTS/CZTSe avec CZTS comme absorbeur de cellule supérieure et CZTSe comme absorbeur de cellule inférieure. La condition préalable pour l'optimisation des performances de la cellule solaire Tandem CZTS/CZTSe est la correspondance des courants (même intensité de courant). Elle est obtenue avec une variation de l'épaisseur de la couche d'absorbeur des cellules supérieure et inférieure avec un spectre filtré pour leur permettre d'avoir la même densité de courant  $J_{sc}$ . Le rôle de la correspondance de courant dans l'amélioration des performances de la cellule solaire Tandem CZTS/CZTSe a été simulé et analysé.

### III.2. Configuration des cellules multijonctions

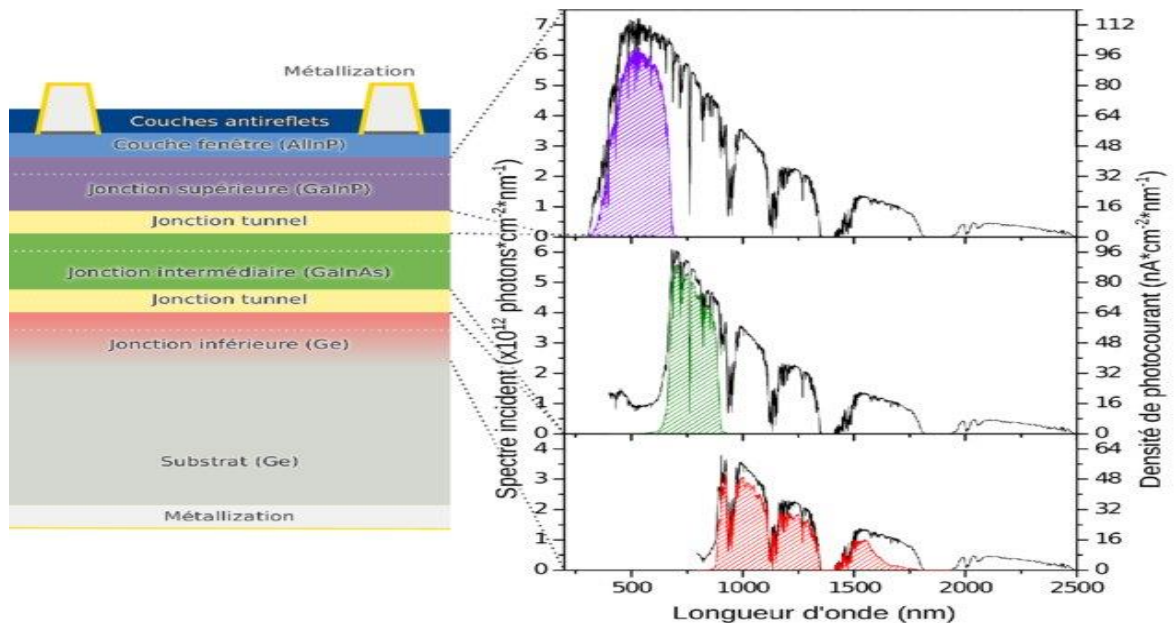
Les cellules multijonctions sont des dispositifs photovoltaïques qui sont constitués de plusieurs couches de semi-conducteurs empilées les unes sur les autres. Ces couches sont conçues pour absorber différents spectres de lumière, ce qui permet aux cellules multijonctions de convertir plus efficacement l'énergie solaire en électricité que les cellules solaires conventionnelles. La configuration des cellules multijonctions dépend du nombre de jonctions et des matériaux utilisés pour chaque couche de semi-conducteur. Les cellules multijonctions les plus courantes ont deux ou trois jonctions, mais certaines peuvent en avoir jusqu'à six.

La configuration la plus simple est **une cellule à deux jonctions**, également appelée cellule Tandem. Cette cellule est constituée d'une couche de semi-conducteur qui absorbe les longueurs d'onde courtes de la lumière solaire (généralement le bleu) empilée sur une couche qui absorbe les longueurs d'onde plus longues (généralement le rouge). Les électrons sont libérés dans chaque couche et collectés à l'aide d'électrodes pour produire un courant électrique. Cette configuration est basée sur l'empilement de cellules (supérieure et inférieure) en série et sur le même trajet optique avec un ordre décroissant des différents gaps (**Figure III.1**) [27].



**Figure III.1 :** Structure d'une cellule solaire Tandem à deux jonctions. **(a)** Schéma de principe [28], **(b)** Exemple sur cellule solaire CGS /CIGS [29].

Les cellules à trois jonctions ont une couche supplémentaire de semi-conducteur pour absorber les longueurs d'onde les plus courtes (généralement le vert). Ces cellules sont plus efficaces que les cellules à deux jonctions car elles peuvent convertir une plus grande partie du spectre solaire en électricité [30].



**Figure III.2 :** Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à triple jonctions. [29]

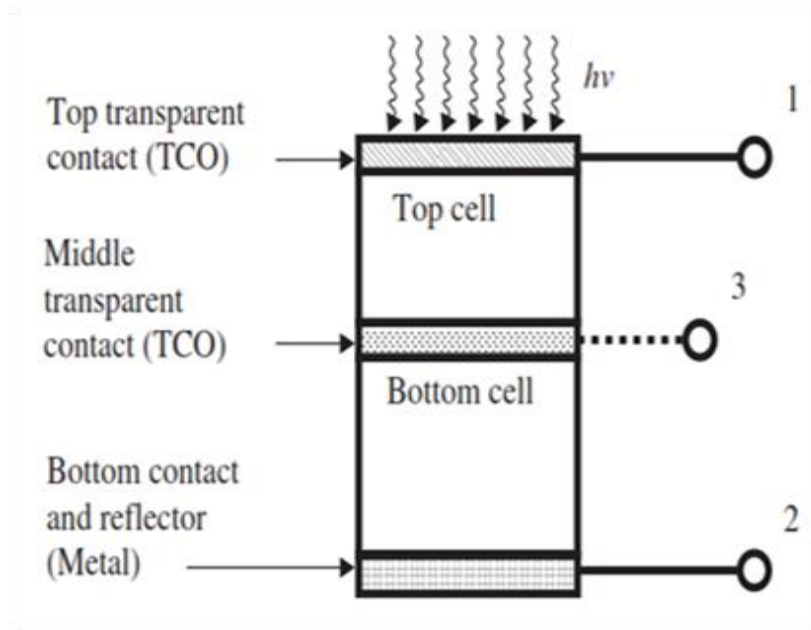
Les cellules multijonctions plus complexes peuvent comporter jusqu'à six jonctions, chacune conçue pour absorber une plage de longueurs d'onde spécifique. Cependant, ces

cellules sont plus coûteuses à fabriquer et nécessitent une technologie plus avancée pour empiler les couches de semi-conducteurs.

En fin de compte, la configuration des cellules multi jonctions dépendra de la conception du système solaire photovoltaïque et des exigences de performances spécifiques.

### III.3. Principe de la cellule solaire Tandem

Le principe de la cellule Tandem est illustré dans la **Figure III.3**. Dans une cellule solaire Tandem, les cellules supérieure et inférieure sont électriquement en série.



**Figure III.3** : Principe d'une cellule solaire Tandem.

On utilise les notations suivantes :

- $J_{sc\ tandem}$ ,  $V_{oc\ tandem}$  : La densité de courant en court-circuit et la tension en circuit ouvert de la cellule solaire Tandem.
- $J_{sc\ top}$ ,  $V_{oc\ top}$  : La densité de courant en court-circuit et la tension en circuit ouvert de la cellule supérieure.
- $J_{sc\ bottom}$ ,  $V_{oc\ bottom}$  : La densité de courant en court-circuit et la tension en circuit ouvert de la cellule inférieure.

S'il y a une différence entre  $J_{sc\ top}$  et  $J_{sc\ bottom}$ , la densité de courant en court-circuit de la cellule solaire Tandem sera donnée par la plus petite valeur des deux densités de courant en court-circuit des cellules supérieure et inférieure [19, 31, 32]

$$J_{sc\ tandem} \approx \text{Min} \{ J_{sc\ top}, J_{sc\ bottom} \} \quad (III.1)$$

La tension en circuit ouvert de la cellule solaire Tandem est égale à la somme des tensions en circuit ouvert des deux cellules supérieure et inférieure [19, 32] :

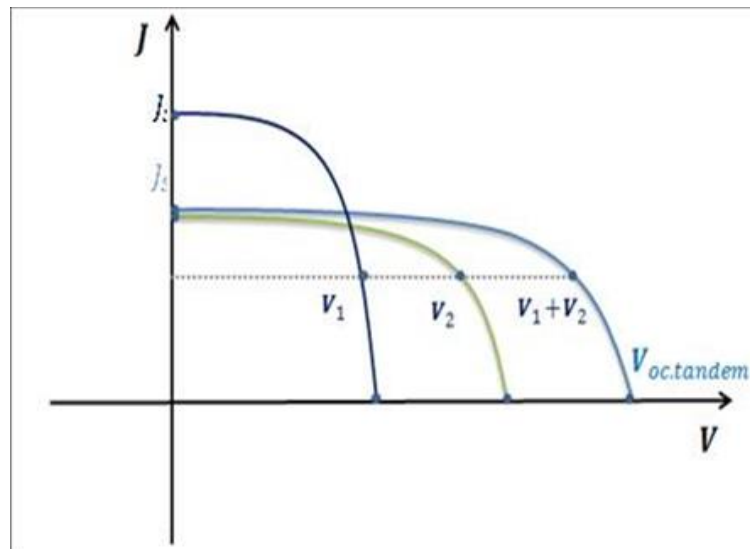
$$V_{oc\ tandem} \approx V_{oc\ top} + V_{oc\ bottom} \quad (III.2)$$

Dans le cas de la condition de courants égaux pour une performance optimale, nous avons :

$$J_{sc\ tandem} = J_{sc\ top} = J_{sc\ bottom} \quad (III.3)$$

Dans le cas de courants inégaux, le facteur de remplissage FF de la cellule solaire Tandem est très souvent plus élevé que le FF des cellules supérieure et inférieure [22].

La construction du diagramme  $J(V)$  de la cellule solaire est illustrée dans la **Figure III.4**.

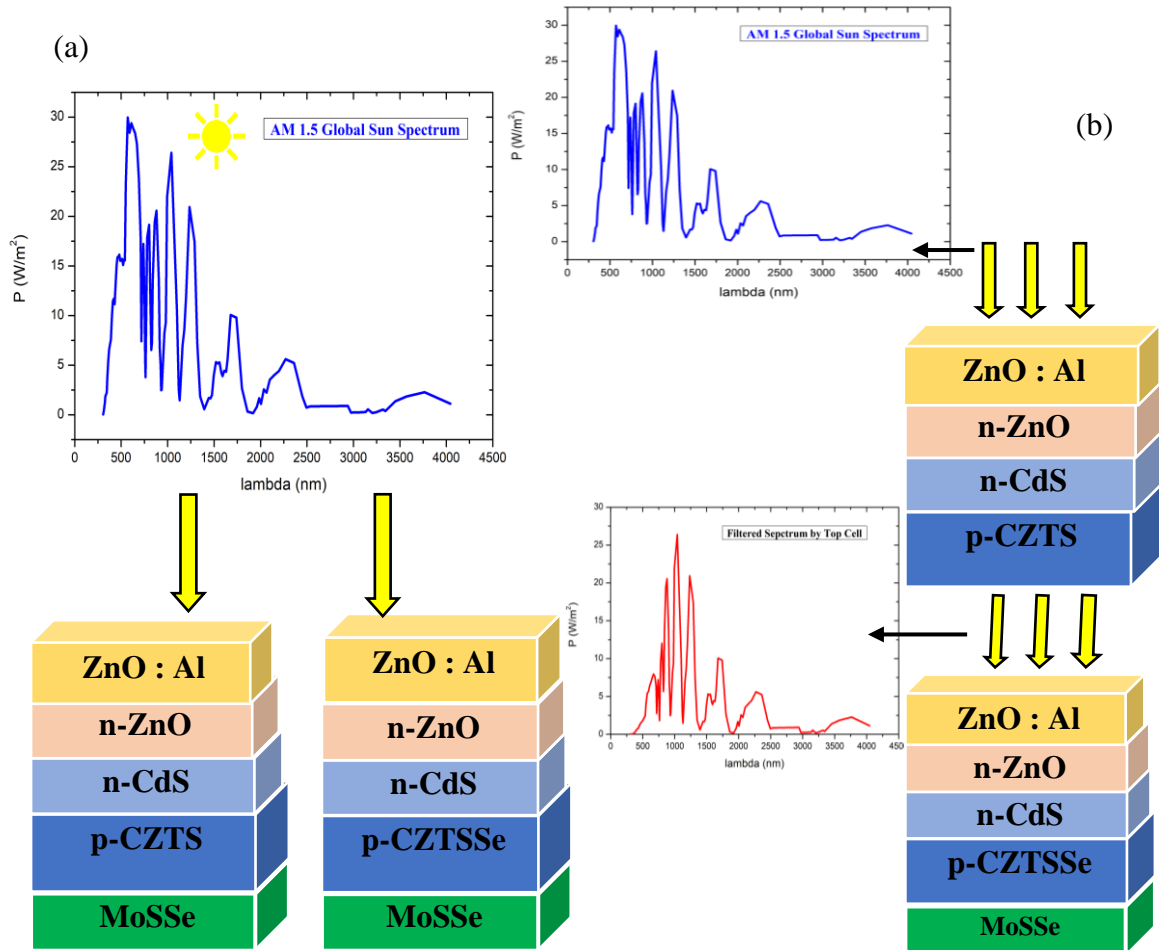


**Figure III.4** : La construction de la caractérisation du diagramme  $J(V)$  d'une cellule solaire Tandem. [26]

#### III.4. Détails sur la structure de la cellule solaire et simulation numérique CZTS/CZTSe

Une cellule solaire à jonction unique est limitée en termes de performance par l'absorption de photons pour la bande interdite respective de la couche absorbeur de la cellule. En empilant des cellules solaires à jonction unique qui contiennent des couches absorbeurs avec des énergies de bande interdite différentes, les performances peuvent être améliorées. Les photons d'énergie plus élevée et plus faible sont absorbés dans la cellule supérieure et inférieure respectivement, ce qui contribue à minimiser les effets de thermalisation [33]. Dans une cellule solaire Tandem CZTS/CZTSe, la figure IV.5 montre la cellule supérieure à une

couche absorbeur de CZTS avec une bande interdite  $E_g = 1,5$  eV, et la cellule inférieure à une couche d'absorbeur de CZTSe avec une bande interdite inférieure à celle de la cellule supérieure  $E_g = 1,1$  eV.



**Figure III.5 :** Schéma de la structure et du spectre éclairé de (a) - une cellule solaire à base de CZTS (Se) avec une bande interdite de 1,5 eV, 1,1 eV en condition autonome avec le spectre solaire AM1,5. (b) Configuration Tandem de CZTS/CZTSe.

Cette conception vise à convertir une large gamme de photons incidents sur la cellule solaire et à générer une puissance de sortie maximale. En détail, cette cellule solaire Tandem se compose d'une cellule solaire à hétérojonction n-CdS/p-CZTS supérieure et d'une cellule solaire à hétérojonction n-CdS/p-CZTSe inférieure, qui sont optiquement et électriquement connectées par une couche d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (Al:ZnO) servant de conducteur transparent. Il a été supposé que le spectre solaire AM1.5 illumine la cellule Tandem, avec une densité de puissance incidente de 1000 W/m<sup>2</sup>. Il est supposé que la radiation solaire est incidente normalement sur la couche Al:ZnO qui représente le contact de



cathode avant, le contact d'anode arrière étant représenté par une couche de sulfure sélénium de molybdène (MoSSe).

### III.5. Modèles physiques

Pour la simulation numérique des cellules solaires, nous avons utilisé le simulateur de dispositifs optoélectroniques SCAPS-1D (un simulateur de capacitance de cellule solaire), développé au Département d'électronique et de systèmes d'information (ELIS) de l'Université de Gand (Belgique) [25]. SCAPS-1D est conçu pour simuler les caractéristiques électriques ainsi que la réponse spectrale des cellules solaires à hétérojonction de films minces [34, 35]. Il résout un ensemble d'équations fondamentales comprenant l'équation de Poisson, les équations de continuité et les équations de transport de charge. L'équation de Poisson relie le potentiel électrostatique et les densités de charge locales. Pendant ce temps, les équations de continuité et de transport décrivent la façon dont les densités d'électrons et de trous évoluent en raison des processus de génération, de recombinaison et de transport [25, 26, 36].

#### III.5.1. Défaut gaussien

Le défaut gaussien, également connu sous le nom d'erreur gaussienne, est une erreur aléatoire qui suit une distribution de probabilité gaussienne ou normale.

La plage de valeurs est donnée par :

$$\left[ E_t - \frac{W_G}{2} E_C ; E_t + \frac{W_G}{2} E_C \right] \quad (III.4)$$

Où

$$E_t(E) = N_{peak} \times \exp \left[ - \left( \frac{E - E_t}{E_C} \right)^2 \right] \quad (III.5)$$

La densité de défauts est donnée par :

$$N_{tot}(N_{peak}) = E_C E_{peak} \quad (III.6)$$

- $E_t$  représente le niveau d'énergie du piège,
- $E_C$  est l'énergie caractéristique,
- $W_G$  est la largeur de la distribution d'énergie gaussienne (par défaut, 6,0 est utilisé),
- $N_{tot}$  est la densité de défauts en  $\text{cm}^{-3}/\text{eV}$ ,
- $N_{peak}$  est la densité d'énergie au pic de la distribution en  $\text{cm}^{-3}/\text{eV}$ ,
- $N_{tot}(N_{peak})$  est la densité intégrée totale de défauts sur toutes les énergies en  $\text{cm}^{-3}$ .

### III.5.2. Le modèle optique de SCAPS

Le modèle optique de SCAPS est donné par :

$$N_{phot}(\lambda, x) = N_{phot0}(\lambda) \cdot T_{front}(\lambda) \cdot \exp(-x \cdot a(\lambda)) \times \left( \frac{1 + R_{back}(\lambda) \cdot \exp(-2(d-x) \cdot a(\lambda))}{1 - R_{back}(\lambda) \cdot R_{int}(\lambda) \exp(-2d \cdot a(\lambda))} \right) \quad (III.7)$$

Où

- $N_{phot}(\lambda, x)$  représente le flux de photons à chaque position de la couche,
- $N_{phot0}(\lambda)$  est le flux de photons incidents,
- $T_{front}(\lambda)$  est la transmission du contact frontal,
- $a(\lambda)$  est le coefficient d'absorption,
- $R_{int}$  est la réflexion interne au contact frontal (la valeur par défaut 0 est utilisée),
- $R_{back}(\lambda)$  est la réflexion au contact arrière (la valeur par défaut 0 est utilisée),
- $d$  est l'épaisseur de la couche,
- $x$  est la position dans la couche,

Ce modèle ne prend en compte que deux réflexions/transmissions de contact et l'absorption dans la couche semi-conductrice. Il n'intègre pas la diffusion, l'interférence et les réflexions intermédiaires.

### III.5.3. Les équations unidimensionnelles des semi-conducteurs

Les équations unidimensionnelles des semi-conducteurs sont données par :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = q(p - n + N_D^+ - N_A^- + p_t - n_t) \quad (III.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = q(p - n + N_D^+ - N_A^- + p_t - n_t) \quad (III.9)$$

$$-\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (III.10)$$

$$-\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (III.11)$$

$$J_n = -\frac{\mu_n n}{q} \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x} \quad (III.12)$$

$$J_p = +\frac{\mu_p p}{q} \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x} \quad (III.13)$$

Où

- $q$  est la charge électronique,

- $\Psi$  est le potentiel électrostatique,
- $p$ ,  $n$ ,  $p_t$  et  $n_t$  sont respectivement le trou libre, l'électron libre, le trou piégé et l'électron piégé.
- $N_D^+$ ,  $N_A^-$  sont respectivement la concentration de dopage du type donneur ionisé et la concentration de dopage du type accepteur ionisé.
- $\epsilon$  est la permittivité
- $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,
- $J_n$  est la densité de courant des électrons,
- $J_p$  est la densité de courant des trous,
- $U_n$  est le taux de recombinaison des électrons,
- $U_p$  est le taux de recombinaison des trous,
- $G$  est le taux de génération,
- $\mu_n$  est la mobilité des électrons,
- $\mu_p$  est la mobilité des trous,
- $E_{Fn}$  est le niveau de quasi-Fermi des électrons,
- $E_{Fp}$  est le niveau de quasi-Fermi des trous.

Ces équations sont utilisées pour étudier les propriétés électroniques des semi-conducteurs et sont résolues numériquement à l'aide de simulateurs de dispositifs optoélectroniques tel que le SCAPS-1D.

#### III.5.4. Spectre transmis par la cellule supérieure

Le spectre transmis par la couche supérieure est décrit par l'équation :

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) \cdot \exp\left(\sum_{i=1}^3 - (a_{material_i}(\lambda) \cdot d_{material_i})\right) \quad (III. 14)$$

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) \cdot (\exp(-a_{ZnO}(\lambda) \cdot d_{ZnO}) \cdot \exp(-a_{CdS}(\lambda) \cdot d_{CdS}) \cdot \exp(-a_{ZnO}(\lambda) \cdot d_{ZnO}) \cdot \exp(-a_{CZTS}(\lambda) \cdot d_{CZTS})) \quad (III. 15)$$

Le spectre incident est représenté par  $S_0(\lambda)$ , qui est généralement le spectre solaire AM1.5G. L'équation comprend les coefficients d'absorption de chaque couche, représentés par  $a$ , et l'épaisseur de chaque couche, représentée par  $d$ . Les couches sont identifiées comme matériau<sub>1</sub>, matériau<sub>2</sub> et matériau<sub>3</sub>, qui dans ce cas sont respectivement ZnO, CdS et CZTS.

Le facteur de forme FF et l'efficacité  $\eta$  d'une cellule solaire peuvent être calculés à partir des grandeurs électriques caractéristiques de la cellule.

Le facteur de forme est donné par la relation

$$FF = \frac{V_{\max} \times I_{\max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (III.16)$$

Où

- $V_{\max}$  est le point de tension maximale de la cellule,
- $I_{\max}$  est le courant correspondant à  $V_{\max}$ ,
- $V_{oc}$  est la tension en circuit ouvert
- $I_{sc}$  est le courant de court-circuit.

L'efficacité de conversion de la cellule solaire peut être calculée à partir de FF,  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  et la puissance optique incidente  $P_{in}$ , en utilisant la relation

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (III.17)$$

Le point optimal de fonctionnement de la cellule se situe entre  $V=0$  et  $V=V_{oc}$ , et correspond à  $V_{\max}$ , qui est relié à  $I_{\max}$ .

### III.6. Paramètres de simulation

Les paramètres de chaque matériau dans la structure de la cellule solaire doivent être saisis dans le simulateur SCAPS-1D à l'aide des tableaux (IV.1-IV.3) [37].

Paramètres et unités	ZnO:Al	ZnO	CdS	CZTSe	CZTS	MoSSe
Épaisseur (nm)	300	50	50	Variable	Variable	350
Affinité électronique (eV)	4.40	4.40	4.20	1.1	1.5	4.140
Bande interdite (eV)	3.30	3.30	2.40	4.2	4.2	1.10
Permittivité diélectrique (relative)	9	9	10	10	10	13.60
Densité effective d'états CB (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>	2.2×10 <sup>18</sup>	2.210×10 <sup>18</sup>	2.20×10 <sup>18</sup>
Densité effective d'états VB (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>19</sup>	10 <sup>19</sup>	10 <sup>19</sup>	1.8×10 <sup>19</sup>	1.8×10 <sup>19</sup>	1.80×10 <sup>19</sup>
Mobilité électronique (cm <sup>2</sup> /Vs)	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> /Vs)	25	25	25	25	25	25
Densité peu profonde et uniforme des donneurs N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>18</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>18</sup>	0	0	0
Densité peu profonde d'accepteurs uniformes N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	0	0	0	3.0×10 <sup>17</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>16</sup>
Constante d'absorption a (1/cm eV <sup>(1/2)</sup> )	SCAPS	SCAPS	SCAPS	Data file	Data file	Data file

**Tableau III.1** : Paramètres définis pour la simulation des cellules solaires à base de CZTS, CZTSe. A et D désignent les défauts accepteurs et donneurs.

Paramètres et unités	ZnO: Al	ZnO	CdS	CZTSe	CZTS	MoSSe
Type de défaut	Single Donor (0/+)		Single Acceptor (-/0)	(A)/(D)		Single Donor (0/+)
Capturer les électrons de la section efficace (cm <sup>2</sup> )	5.0×10 <sup>-13</sup>	5.0×10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-13</sup>	3×10 <sup>-14</sup> / 10 <sup>-15</sup>		10 <sup>-13</sup>
Capturez les trous de section transversale (cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-14</sup> / 9×10 <sup>-16</sup>		10 <sup>-15</sup>
Distribution énergétique	Single	Single	Single	Single	Single	Single
Référence pour le niveau d'énergie de défaut E <sub>t</sub>	Above E <sub>v</sub>	Above E <sub>v</sub>	Above E <sub>v</sub>	Above E <sub>v</sub>	Above E <sub>v</sub>	Above E <sub>v</sub>
Position d'énergie de crête EG <sub>A</sub> , EG <sub>D</sub> (eV)	1.650	1.650	1.20	0.2, 0.7	0.2, 0.85	0.8
Densité des défauts profonds (cm <sup>-3</sup> )	1.8×10 <sup>16</sup>	5.0×10 <sup>14</sup>	6.0×10 <sup>17</sup>	9.80×10 <sup>+15</sup> 8.0×10 <sup>+16</sup>	9.80×10 <sup>+15</sup> 8.0×10 <sup>+16</sup>	4.0×10 <sup>14</sup>

**Tableau III.2** : Paramètres de simulation des densités d'états de défaut et des sections efficaces de capture d'électrons (trous).

Défaut 1 de l'interface CZTSe/CdS	
Type de défaut	Donor
Capturer les électrons de la section efficace (cm <sup>2</sup> )	$1.0 \times 10^{-18}$
Capturez les trous de section transversale (cm <sup>2</sup> )	$1.0 \times 10^{-13}$
Distribution énergétique	Single
Référence pour le niveau d'énergie de défaut Et	Above the highest Ev
Niveau d'énergie par rapport à la référence (eV)	0.7
Densité totale (intégrée sur toutes les énergies) (cm <sup>-2</sup> )	$1.0 \times 10^{10}$

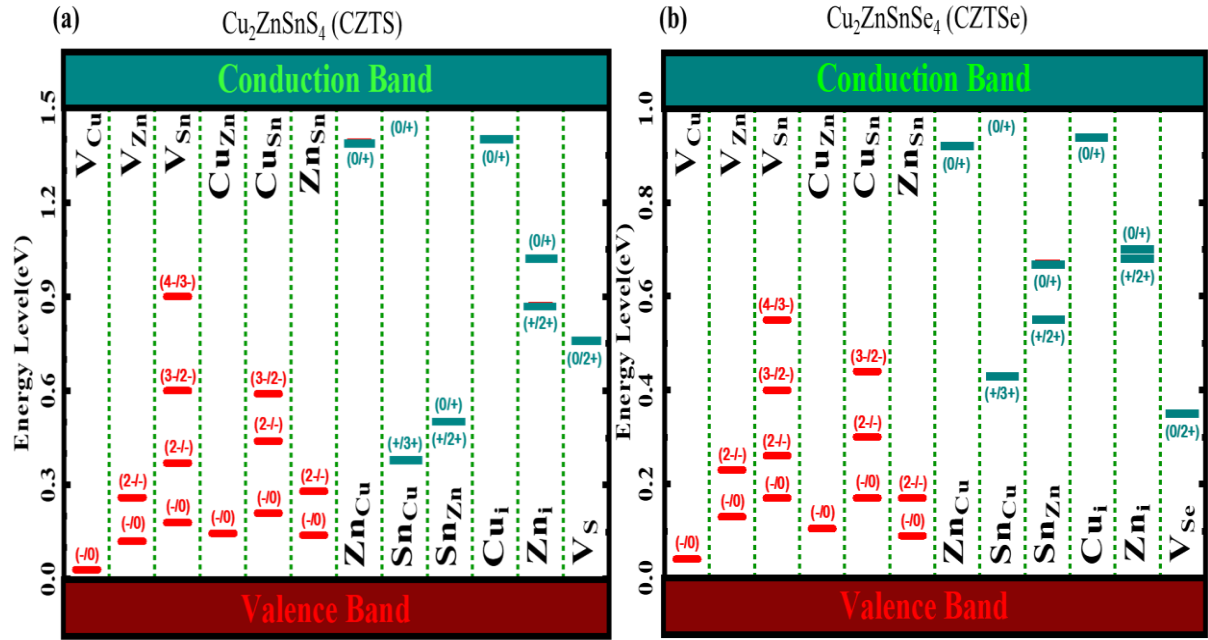
**Tableau III.3** : Ensemble de données de base pour la concentration de défauts et les niveaux d'énergie des défauts.

Paramètres et unités	Experimental Model		Composition Dependence P (y)
Epaisseur (nm)	1.9		-
Composition y à gauche et à droite de la couche	pure CZTSe (y = 0)	pure CZTS (y = 1)	De exp. fichier de la fig.IV.6
Bandgap (eV)	1.070	1.150	Linear
Affinité électronique (eV)	-	-	4.505- 0.35×([S]/([S]+[Se]))
Permittivité diélectrique (relative)	10.0	13.60	Linear
Densité d'états effectives de la bande de conduction (1/cm <sup>3</sup> )	2.2×10 <sup>18</sup>	2.2×10 <sup>18</sup>	Linear
Densité d'états effectives de la bande de valence (1/cm <sup>3</sup> )	1.8×10 <sup>19</sup>	1.8×10 <sup>19</sup>	Linear
Mobilité des électrons (cm <sup>2</sup> /Vs)	100	100	Linear
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> /Vs)	25	25	Linear
Densité uniforme de donneurs peu profonds ND (1/cm <sup>3</sup> )	0	0	-
Densité uniforme d'accepteurs peu profonds NA (y) (1/cm <sup>3</sup> )	9.05×10 <sup>16</sup>	2.0×10 <sup>16</sup>	Linear
Constante d'absorption A (1/cm eV <sup>(1/2)</sup> )	7.10×10 <sup>4</sup>	2.50×10 <sup>4</sup>	-
Constante d'absorption B (eV <sup>(1/2)</sup> /cm)	0	0	-
Type de défaut	(A)/(D)	(A)/(D)	Linear
Section efficace de capture des électrons (cm <sup>2</sup> )	3×10 <sup>-14</sup> /1×10 <sup>-15</sup>	3×10 <sup>-14</sup> /1×10 <sup>-15</sup>	-
Section efficace de capture des trous (cm <sup>2</sup> )	1×10 <sup>-14</sup> /9×10 <sup>-16</sup>	1×10 <sup>-14</sup> /9×10 <sup>-16</sup>	-
Distribution énergétique	Single	Single	-
Référence pour le niveau d'énergie des défauts Et	Above E <sub>v</sub>	Above E <sub>v</sub>	-
Niveau d'énergie par rapport à la référence (eV)	0.2, 0.7	0.2 ,0.85 0.7	-
N <sub>T</sub>	9.8×10 <sup>15</sup> , 8. 0×10 <sup>16</sup>	9.8×10 <sup>15</sup> , 8. 0×10 <sup>16</sup>	-

**Tableau III.4** : Données de base pour la couche absorbeur [38].

### III.6.1. Niveaux d'énergie de transition de CZTS(Se)

La production de porteurs libres par des défauts à faible énergie et leur contribution à la conductivité électrique dépendent de leurs niveaux de transition (ionisation) sont tracés dans la **Figure III.6**.

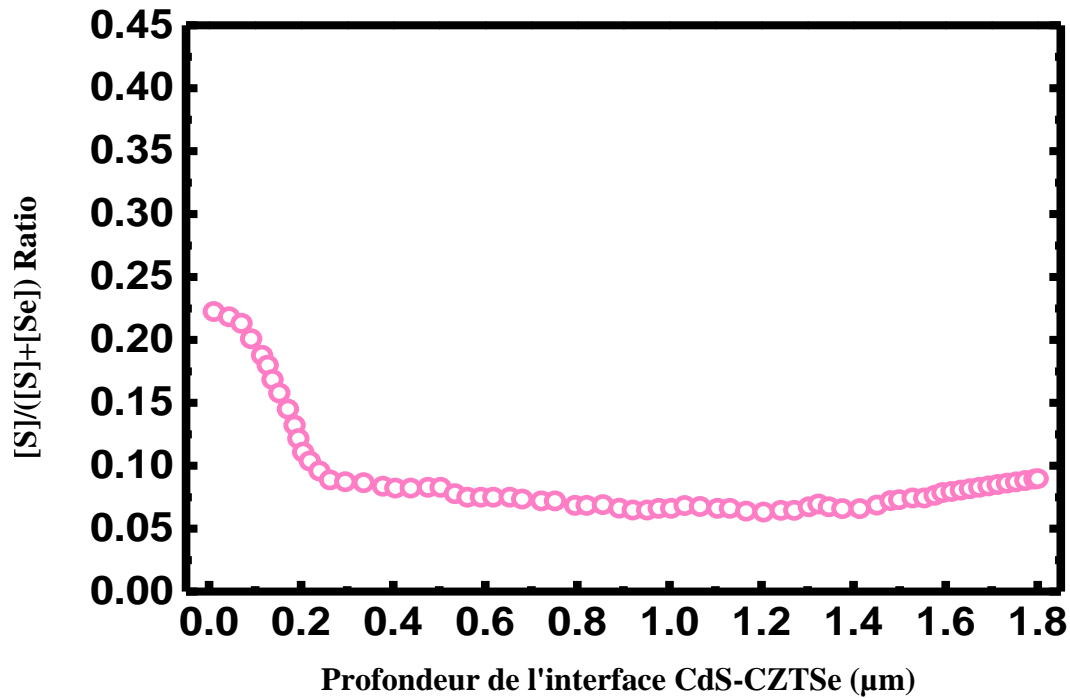


**Figure III.6 :** Les niveaux d'ionisation des défauts intrinsèques dans les bandes interdites de (a)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) et (b)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe). Les barres rouges indiquent les niveaux accepteurs et les barres vertes indiquent les niveaux donneurs, avec les états de charge initiaux et finaux. Les bandes interdites calculées (les méthodes basées sur le calcul de la transformée de Fourier discrète (DFT)) sont corrigées aux valeurs expérimentales de 1,5 eV et 1,0 eV, respectivement [37].

Niveaux d'accepteurs de  $V_{\text{Cu}}$  et  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  : En tant que défaut intrinsèque commun aux chalcopyrites et Késterites à base de Cu, le niveau d'accepteur introduit par  $V_{\text{Cu}}$  est toujours peu profond. Il n'est pas affecté par le remplacement des cations du groupe III (Ga ou In) par les cations du groupe II (Zn) et IV (Sn). L'énergie de transition  $(-/0)$  calculée du  $V_{\text{Cu}}$  (ionisé de neutre à charger -1) dans  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  est similaire à celle de  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$ , et la valeur dans  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  est encore 10 meV plus faible.

Le rapport  $S/(S+\text{Se})$  est défini comme la fraction de sites de sulfure (S) occupés par des atomes de sulfure par rapport au nombre total de sites de soufre et de sélénium (Se) dans l'interface. Une valeur élevée de ce rapport indique une interface riche en soufre, ce qui est souhaitable pour une performance de cellule solaire optimale.





**Figure III.7 :** Le rapport  $S/(S+Se)$  gradué par rapport à la position du défaut dans l'interface CZTSe/CdS (presque constant) : [37]

Le rapport  $S/(S+Se)$  est également corrélé à la position des défauts dans l'interface CZTSe/CdS. Plus précisément, des études ont montré que le rapport  $S/(S+Se)$  reste presque constant lorsque les défauts sont localisés près de la surface du CZTSe, mais diminue fortement à mesure que les défauts s'enfoncent plus profondément dans le CZTSe. Cela signifie que les défauts près de la surface du CZTSe ont peu d'effet sur le rapport  $S/(S+Se)$  et donc sur la qualité de l'interface, tandis que les défauts plus profonds peuvent avoir un impact significatif. Par conséquent, pour améliorer la performance de la cellule solaire, il est important de minimiser la présence de défauts profonds dans l'interface CZTSe/CdS. En résumé, le rapport  $S/(S+Se)$  est une mesure importante de la qualité de l'interface CZTSe/CdS dans les cellules solaires à base de CZTSe, et est corrélé à la position des défauts dans l'interface.

## Conclusion Chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons examiné la configuration des cellules multi jonctions et nous avons présenté en détail le principe de la cellule solaire Tandem. Nous avons également discuté des détails de la structure de la cellule solaire et de la simulation numérique CZTS/CZTSe, ainsi que des modèles physiques, en particulier le modèle optique de SCAPS et le spectre transmis par la cellule supérieure. Nous avons également présenté les paramètres de simulation, en mettant l'accent sur les niveaux d'énergie de transition du CZTS(Se).

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les résultats obtenus lors de la simulation, en discutant des différentes stratégies utilisées pour améliorer l'efficacité de conversion de la cellule solaire. Ce travail vise ainsi à contribuer à l'amélioration des performances des cellules solaires Tandem à base de CZTS/CZTSe pour une utilisation dans les applications photovoltaïques. Nous espérons que ces résultats pourront contribuer à l'avancement de la technologie des cellules solaires et aider à la réalisation d'une source d'énergie renouvelable plus efficace et plus respectueuse de l'environnement.

## Références Chapitre III

- [1] O. K. Simya, A. Mahaboobbatcha, and K. Balachander, *Superlattices Microstruct.* **82**, 248 (2015).
- [2] M. Minbashi, A. Ghobadi, E. Yazdani, A. Ahmadkhan Kordbacheh, and A. Hajjiah, *Sci. Rep.* **10**, 1 (2020).
- [3] S. Chala, R. Boumaraf, A. F. Bouhdjar, M. Bdirina, M. Labed, T. E. Taouririt, M. Elbar, N. Sengouga, F. Yakuphanoglu, S. Rahmane, Y. Naoui, and Y. Benbouzid, *J. Nano- Electron. Phys.* **13**, 1 (2021).
- [4] Taouririt, T. E., Meftah, A., Sengouga, N., Adaika, M., Chala, S., & Meftah, A. (2019). Effects of high-k gate dielectrics on the electrical performance and reliability of an amorphous indium–tin–zinc–oxide thin film transistor (a-ITZO TFT): an analytical survey. *Nanoscale*, 11(48), 23459-23474.
- [5] M. Kaur and H. Singh, *Int. J. Core Eng. Manag.* **3**, 1 (2016).
- [6] F. A. Jhuma, M. Z. Shaily, and M. J. Rashid, *Mater. Renew. Sustain. Energy* **8**, 1 (2019).
- [7] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **29**, 3 (2021)
- [8] A. Bouarissa, A. Gueddim, N. Bouarissa, and H. Maghraoui-Meherezi, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **263**, 114816 (2021).
- [9] M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Bhosale, S. W. Shin, P. S. Patil, J.-H. Kim, and A. V Moholkar, *Mater. Technol.* **28**, 98 (2013).
- [10] C. Zeng, Y. Liang, L. Zeng, L. Zhang, J. Zhou, P. Huang, and R. Hong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **203**, 110167 (2019).
- [11] Saha, U., & Alam, M. K. (2017). Proposition and computational analysis of a kesterite/kesterite tandem solar cell with enhanced efficiency. *RSC advances*, 7(8), 4806-4814.
- [12] S. Tripathi, S. Maurya, B. Kumar, and D. K. Dwivedi, in *2020 International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICE3)* (IEEE, 2020), pp. 588–591.
- [13] S. Chen, A. Walsh, X. G. Gong, and S. H. Wei, *Adv. Mater.* **25**, 1522 (2013).
- [14] D. H. Son, Y. I. Kim, S. H. Kim, D. Nam, H. Cheong, J. K. Kang, K. J. Yang, and D. H. Kim, *J. Mater. Chem. A* **7**, 22986 (2019).
- [15] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A.

- Takeuchi, *Thin Solid Films* **517**, 2455 (2009).
- [16] J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, and D. B. Mitzi, *Adv. Mater.* **26**, 7427 (2014).
- [17] R. B. V Chalapathy, M. G. Gang, C. W. Hong, J. H. Kim, J. S. Jang, J. H. Yun, and J. H. Kim, *Sol. Energy* **159**, 260 (2018).
- [18] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **27**, 565 (2019).
- [19] A. E. Benzetta, M. Abderrezek, and M. E. Djeghlal, *Optik (Stuttg.)* **242**, 167320 (2021).
- [20] S. Amiri and S. Dehghani, *J. Electron. Mater.* **49**, 2164 (2020).
- [21] C. Zeng, Y. Liang, L. Zeng, L. Zhang, J. Zhou, P. Huang, and R. Hong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **203**, 110167 (2019).
- [22] M. Elbar, S. Tobbeche, and A. Merazga, *Sol. Energy* **122**, 104 (2015).
- [23] G. K. Gupta and A. Dixit, *Opt. Mater. (Amst.)* **82**, 11 (2018).
- [24] A. D. Adewoyin, M. A. Olopade, O. O. Oyebola, and M. A. Chendo, *Optik (Stuttg.)* **176**, 132 (2019).
- [25] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, *Thin Solid Films* **361**, 527 (2000).
- [26] M. Burgelman, K. Decock, A. Niemegeers, J. Verschraegen, and S. Degrave, *Univ. Gent, Belgium* (2021).
- [27] J. M. Olson, D. J. Friedman and S. Kurtz, —Chapter 8 : High-efficiency III–V
- [28] A. Shah, —Thin-film silicon solar cells,|| EPFL Pr ess, 2010.
- [29] G. Černivec, M. Burgelman F. Smole, —Investigation of the electronic properties of the recombination heterointerface in CGS/CIGS monolithic tandem solar cell,|| *Proc. NUMOS*, no. March, pp. 297–309, 2007.
- [30] S. Tutashkonko, Élaboration du Ge mésoporeux et étude de ses propriétés physico-chimiques en vue d'applications photovoltaïques, Thesis for: DhD, September 2013, DOI: 10.13140/RG.2.1.3634.384.
- [31] K. Kim, J. S. Yoo, S. K. Ahn, Y. J. Eo, J. S. Cho, J. Gwak, and J. H. Yun, *Sol. Energy* **155**, 167 (2017).
- [32] A. Shah, in *Practical Handbook of Photovoltaics* (EPFL Pr ess, 2012), pp. 209–281.
- [33] T.K. Todorov, D.M. Bishop, Y.S. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **180**, 350 (2018).

- [34] A. D., Olopade, M. A., & Chendo, M. (2017). Enhancement of the conversion efficiency of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell through the optimization of some device parameters. *Optik*, 133, 122-131.
- [35] Abderrezek, Mahfoud, and Mohammed Elamine Djeghlal. "Contribution to improve the performances of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin-film solar cell via a back surface field layer." *Optik* 181 (2019): 220-230.
- [36] A. Srivastava, P. Dua, T.R. Lenka, S.K. Tripathy, *Mater. Today Proc.* 43, 3735 (2020).
- [37] Chen, Shiyu, Aron Walsh, Xin-Gao Gong, and Su-Huai Wei. 2013. "Classification of Lattice Defects in the Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Earth-Abundant Solar Cell Absorbers." *Advanced Materials* 25(11):1522–39.
- [38] M. Minbashi. A.Ghobadi, Yazdani, E., Ahmadkhan Kordbacheh, A., & Hajjiah, A. (2020). Efficiency enhancement of CZTSSe solar cells via screening the absorber layer by examining of different possible defects. *Scientific Reports*, 10(1), 21813.

# **C**hapitre **IV**

## **Résultats et Discussion**

## Introduction Chapitre IV

Le développement de technologies photovoltaïques à haute performance et à coût compétitif est un enjeu majeur dans la transition énergétique. Dans ce contexte, les cellules solaires Tandem à base de couches minces composées de Cuivre, Zinc, Étain et Sulfure ou Sélénium (CZTS/CZTSe) ont suscité un intérêt croissant en raison de leur potentiel pour atteindre des rendements de conversion élevés. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de simulations numériques effectuées sur des cellules solaires en  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTSe}/\text{MoSSe}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{MoSSe}$  et  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTSe}/\text{MoSSe}$ , en utilisant le logiciel de modélisation SCAPS. Nous discutons en détail des caractéristiques électriques  $J(V)$  de la cellule solaire inférieure et supérieure à base de CZTSe et CZTS, ainsi que de l'impact de l'épaisseur de la couche absorbante sur les performances photovoltaïques à simple jonction. Nous présentons également les résultats de la modélisation de la cellule solaire Tandem dans  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTSe}/\text{MoSSe}$ , en étudiant l'effet de l'épaisseur de la couche en CZTS de la cellule supérieure sur les paramètres photovoltaïques de la cellule tandem. Enfin, nous décrivons une stratégie d'optimisation de l'efficacité de conversion de la cellule solaire Tandem  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTSe}/\text{MoSSe}$ , appelée "current matching". Cette approche consiste à ajuster les densités de courant des deux cellules pour maximiser l'efficacité globale de la cellule tandem. Ce travail vise à contribuer à l'amélioration des performances des cellules solaires Tandem à base de  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTSe}/\text{MoSSe}$  pour une utilisation dans les applications photovoltaïques.

### IV.1. Modélisation de la cellule photovoltaïque basée sur le composé CZTSe et CZTS dans le logiciel SCAPS.

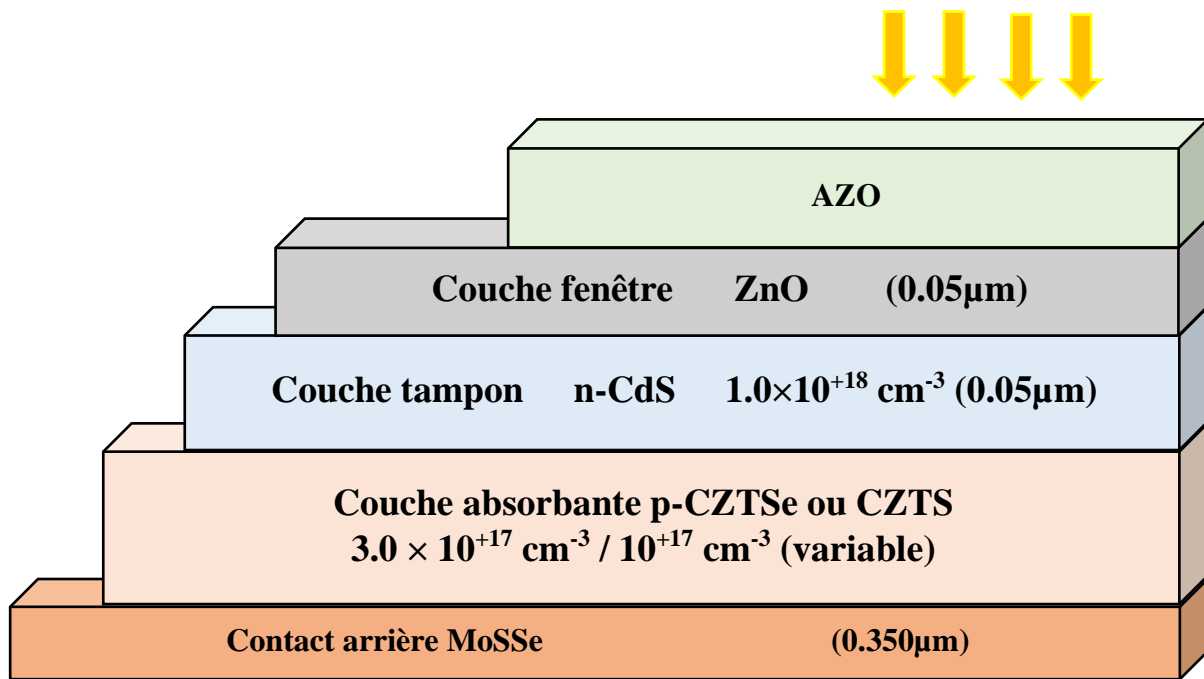
Les structures de cellules solaires à simple jonction sont représentées dans la **Figure III.1(a)** du chapitre IV,  $\text{Al}:\text{ZnO}/\text{ZnO}/\text{n-CdS}/\text{p-couche d'absorbeur}/\text{MoSSe}$ , où la couche absorbeur p est constituée de matériaux CZTS ou CZTSe, n-CdS est une couche tampon à large bande interdite, ZnO est une couche fenêtre et de passivation, Al:ZnO est une couche TCO et MoSSe est une couche de contact arrière. Les propriétés des matériaux sont résumées dans les **Tableau III.1** et **Tableau III.2** du **Chapitre II**, utilisés pour simuler la réponse PV des structures de dispositifs à simple jonction et Tandem proposées.

La cellule solaire en CZTSe que nous allons étudier possède une structure p-n à hétérojonctions, avec la couche tampon en CdS de type (n) et la couche absorbeur en CZTSe de type (p). Les électrodes sont l'anode en (MoSSe) et la cathode en ZnO.

- La première étape consiste à définir le maillage de la structure dans le SCAPS. Le maillage divise la structure en petites cellules pour permettre la résolution numérique des équations fondamentales des semi-conducteurs (équations de continuité et de Poisson pour les électrons et les trous) afin de trouver la distribution des porteurs de charges, du potentiel électrique et du courant. Le maillage doit être le plus fin possible pour obtenir de bons résultats de simulation.
- La deuxième étape consiste à définir les différentes régions de la cellule solaire. Nous avons utilisé des régions rectangulaires et défini le matériau de chacune d'elles. La couche de type n est en CdS et la couche de type p est en CZTSe.
- La troisième étape consiste à définir les électrodes. La cathode en ZnO est située sur la couche en CdS et l'anode en molybdène (MoSSe) est réalisée sur toute la surface inférieure de la couche en CZTSe de la cellule solaire.
- La quatrième étape consiste à définir le type de dopage et sa concentration. La couche en CdS de type n et la couche en CZTSe de type p sont dopées uniformément.

La **Figure IV.1** suivante représente la structure simulée de la cellule solaire en CdS/CZTSe.

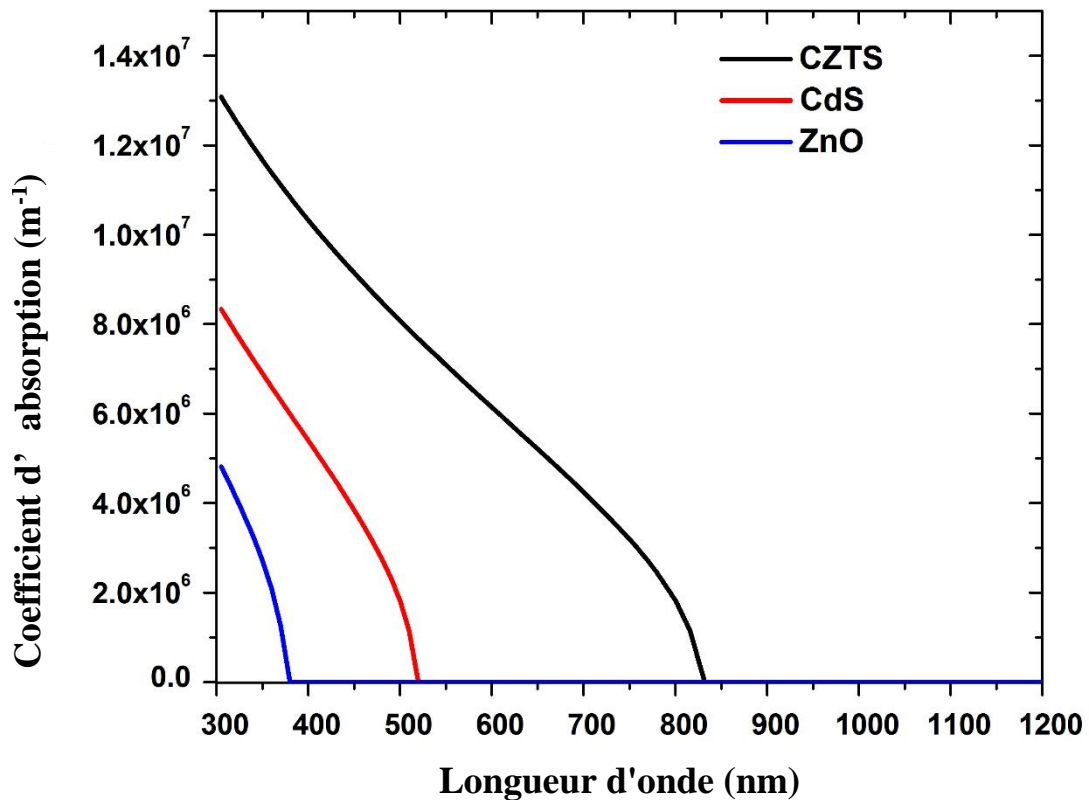




**Figure IV.1** : Structure bidimensionnelle d'une cellule solaire seule à base de CZTSe ou CZTS.

#### IV.2. Résultats de la simulation effectuée sur les cellules solaires en CZTSe, CZTS et CZTS/CZTSe

Dans la section des résultats, une description détaillée de la technique de correspondance de spectre filtré et de courant est discutée. Les paramètres optimisés des propriétés des matériaux utilisés pour simuler la réponse photovoltaïque des cellules solaires simples et en Tandem considérées sont extraits de la littérature [1, 4] et répertoriés dans les **Tableau III.1** et **Tableau III.2** du **Chapitre III**. Les spectres d'absorption optique pour le CZTS et le CZTSe sont extraits de la littérature [5], tandis que les fichiers de spectre d'absorption pour le CdS et le ZnO [6] sont fournis dans SCAPS et représentés dans la **Figure IV.2**.

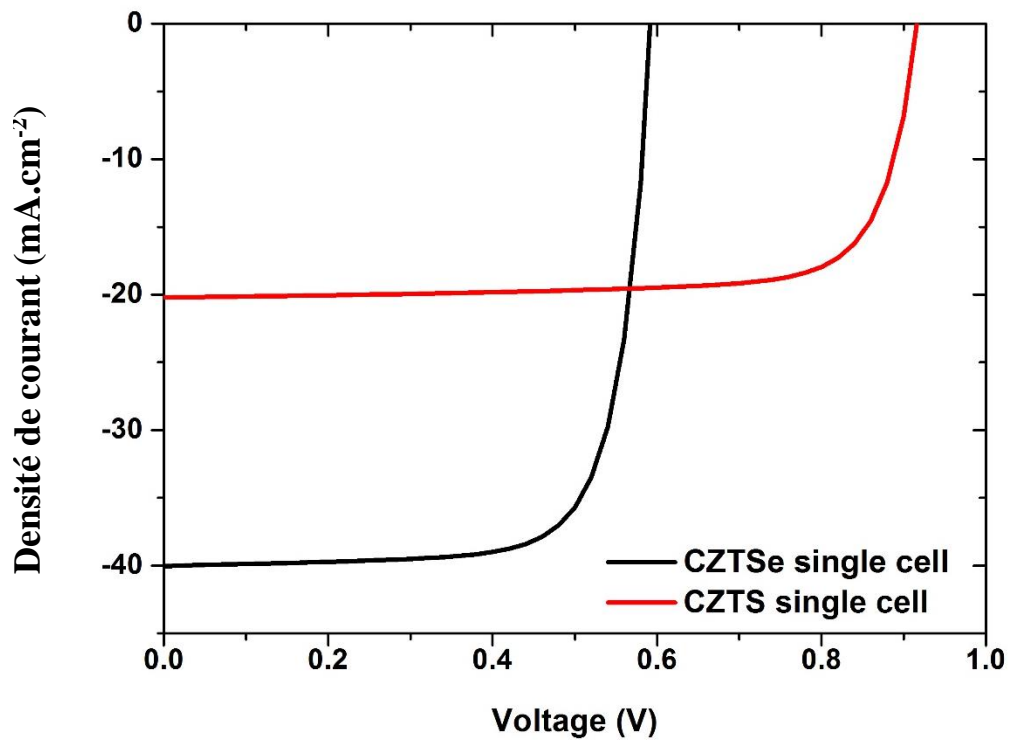


**Figure IV.2** : Les coefficients d'absorption des différents matériaux utilisés dans le présent travail.

Ces données d'absorption sont utilisées pour imiter les propriétés d'absorption pratiques. Les cellules solaires CZTSe sont très intéressantes car leurs paramètres peuvent être modifiés en changeant la composition du matériau absorbeur [2, 7]. La mobilité des électrons  $\mu_n$ , la mobilité des trous  $\mu_p$ , la densité effective d'états de la bande de conduction  $N_c$  et la densité effective d'états de la bande de valence  $N_v$  ont été définies pour chaque couche [8]. Dans notre simulation, nous avons choisi une valeur de 4,2 eV pour l'affinité électronique du matériau CZTSe et la température de fonctionnement a été fixée à 300 K.

### IV.3. Caractéristique électrique (J-V) de la cellule solaire inférieure et supérieure à base de CZTSe et CZTS

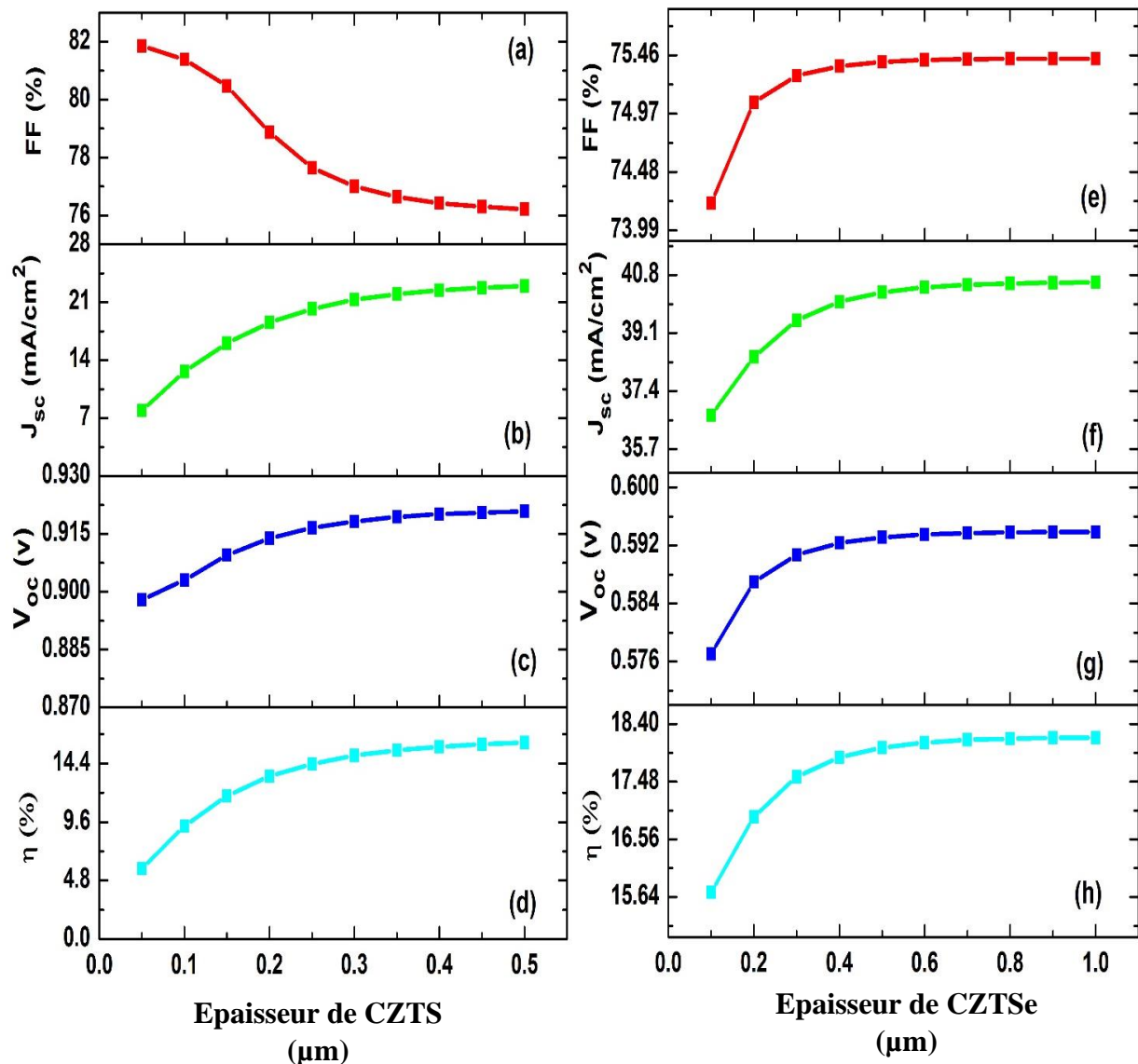
La **Figure IV.3** illustre la caractéristique électrique  $J(V)$  des cellules solaires inférieure et supérieure à base de CZTSe et CZTS, respectivement, sous éclairage par le spectre solaire AM 1.5 d'une densité de puissance de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Cette courbe représente la relation entre la densité de courant  $J$  et la tension  $V$  de la cellule, pour une condition d'éclairage donnée, et permet d'évaluer les performances de ces types de cellules photovoltaïques.



**Figure IV.3** : Caractéristique  $J(V)$  de la cellule solaire inférieure et supérieure à base de CZTSe et CZTS.

#### **IV.4. Impact de l'épaisseur la couche absorbante, CZTS ou CZTSe sur les performances photovoltaïques à simple jonction**

Afin de résumer les performances des deux structures avec différentes épaisseurs, les paramètres PV sont quantifiés et représentés graphiquement dans la **Figure IV.4**. Les valeurs de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et l'efficacité  $\eta$  pour la cellule supérieure sont rapportées dans la figure V.4a-d, tandis que pour la cellule inférieure, les mêmes paramètres sont représentés dans les **Figure IV.4 e-h**.



**Figure IV.4** : Paramètres PV de cellules solaires simples CZTS (a-d) et CZTSe (e-h) avec différentes épaisseurs de couche absorbeur.

Les résultats montrent que le FF de la cellule solaire CZTS diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de CZTS de 0,05 à 0,25  $\mu\text{m}$  et se sature avec une augmentation supplémentaire. Une épaisseur plus importante augmente la résistance série et le taux de recombinaison, ces deux facteurs étant responsables de la diminution du FF [9]. Alors que, le FF de la cellule solaire CZTSe augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de CZTSe de 0,1 à 0,4  $\mu\text{m}$  et se sature avec une augmentation supplémentaire. Le Jsc de la cellule solaire CZTS montre une augmentation significative avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de CZTS de 0,05 à 0,25  $\mu\text{m}$  et se sature avec une augmentation supplémentaire, tandis que pour la cellule solaire CZTSe, le Jsc montre une légère augmentation avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de CZTSe de 0,1 à 0,4  $\mu\text{m}$  et se

sature avec une augmentation supplémentaire. Nous avons constaté que la cellule solaire CZTS présente une  $V_{oc}$  relativement élevée, **Figure IV.4 c**, par rapport à celle de la cellule solaire CZTSe, **Figure IV.4 g**. Bien qu'une légère augmentation de la  $V_{oc}$  pour la cellule solaire CZTS avec l'augmentation de l'épaisseur de CZTS soit remarquée, approchant la  $V_{oc}$  optimale, il n'y a pas d'effet significatif de l'épaisseur des deux absorbeurs de cellules solaires. La  $V_{oc}$  élevée de la cellule solaire CZTS est principalement due à sa plus grande bande interdite par rapport à la cellule solaire CZTSe [10]. En augmentant l'épaisseur de la couche de CZTS de 0,05 à 0,255  $\mu\text{m}$  pour la cellule CZTS et l'épaisseur de la couche de CZTSe de 0,1 à 0,4  $\mu\text{m}$  pour la cellule CZTSe, l'efficacité de conversion des cellules solaires CZTS et CZTSe est passée de 5,8 à 14,37% et de 15,71 à 17,87%, respectivement, montrant la saturation après une épaisseur critique. De toute évidence, l'épaisseur de 0,25  $\mu\text{m}$  et de 0,4  $\mu\text{m}$  est suffisante pour obtenir la réponse PV maximale pour les cellules solaires CZTS et CZTSe, respectivement. Les résultats de simulation des caractéristiques  $J(V)$  pour les cellules solaires uniques CZTS et CZTSe sont représentés dans la **Figure IV.3**, et leurs paramètres PV extraits des courbes  $J(V)$  correspondantes sont donnés dans le **Tableau III.4**. Clairement, nos résultats de simulation sont en bon accord avec les résultats de [6], ainsi les paramètres et le modèle utilisés dans la simulation sont appropriés et validés.

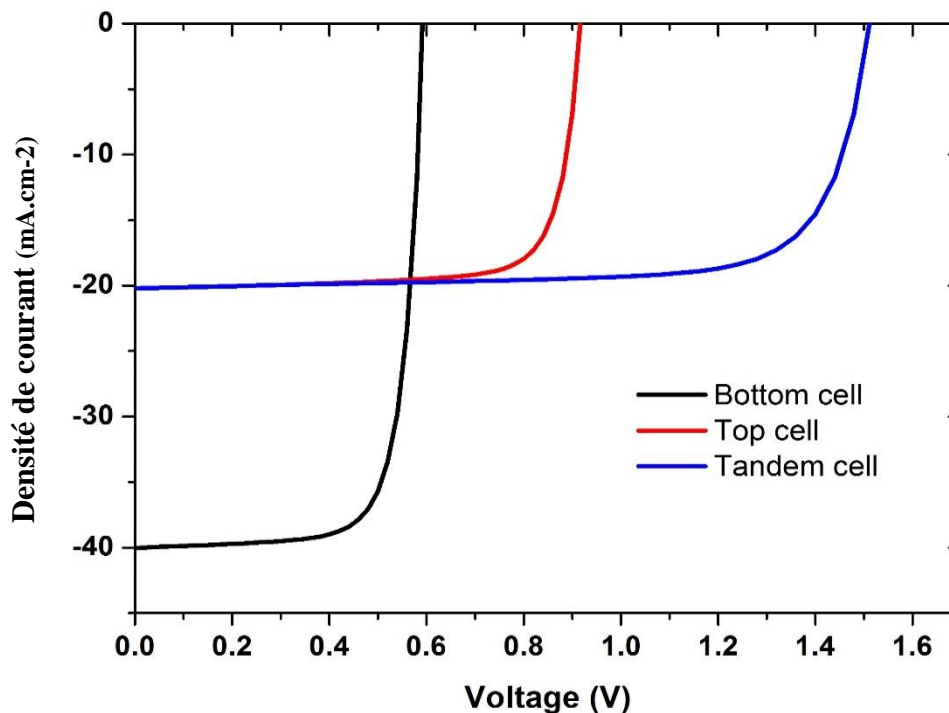
Structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	Réf
Cellule à simple jonction CZTS (255nm)	20.205	0.9165	77.62	14.37	Travail présent
Cellule à simple jonction CZTS (211nm)	20.98	0.852	81.95	14.67	[6]
Cellule à simple jonction CZTSe (400 nm)	40.02	0.5924	75.37	17.87	Travail présent
Cellule à simple jonction CZTSe (2000nm)	41.73	0.496	74.61	15.64	[6]

**Tableau IV.1** : Comparaison des paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire CZTS et CZTSe à simple jonction avec d'autres structures simples de la littérature.

#### IV.5. Modélisation de la cellule solaire Tandem dans CZTS/CZTSe

La structure de la cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe est représentée dans la **Figure III.5 b** et les paramètres de simulation sont indiqués dans les **Tableau III.1** et **Tableau III.2** du **Chapitre III**. Les cellules supérieure CZTS et inférieure CZTSe sont connectées optiquement et électriquement avec une couche d'oxyde conducteur transparent Al:ZnO. Pour modéliser la couche interconnectée transparente de ZnO dans la cellule Tandem, une approche consiste à ajouter une électrode

qui recouvre exactement la couche interconnectée transparente de ZnO et à y attacher une résistance localisée à l'aide de l'instruction dans SCAPS-1D. Ainsi, le courant est forcé à circuler de l'anode à la cathode, empêchant tout courant de circuler à travers l'électrode supplémentaire. Physiquement, cela peut être justifié par le fait que la couche interconnectée agit comme une résistance permettant au courant de circuler sans limitation significative. La valeur de la résistance peut être utilisée pour ajuster la quantité de courant à faire circuler à travers l'électrode supplémentaire, ce qui aide à contrôler la résistance de la couche intermédiaire. La caractéristique électrique  $J(V)$  de la cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe avant optimisation, sous l'éclairage du spectre solaire 1,5 AM avec une densité de puissance de  $100 \text{ mW/cm}^2$  est représentée dans la **Figure IV.5**.



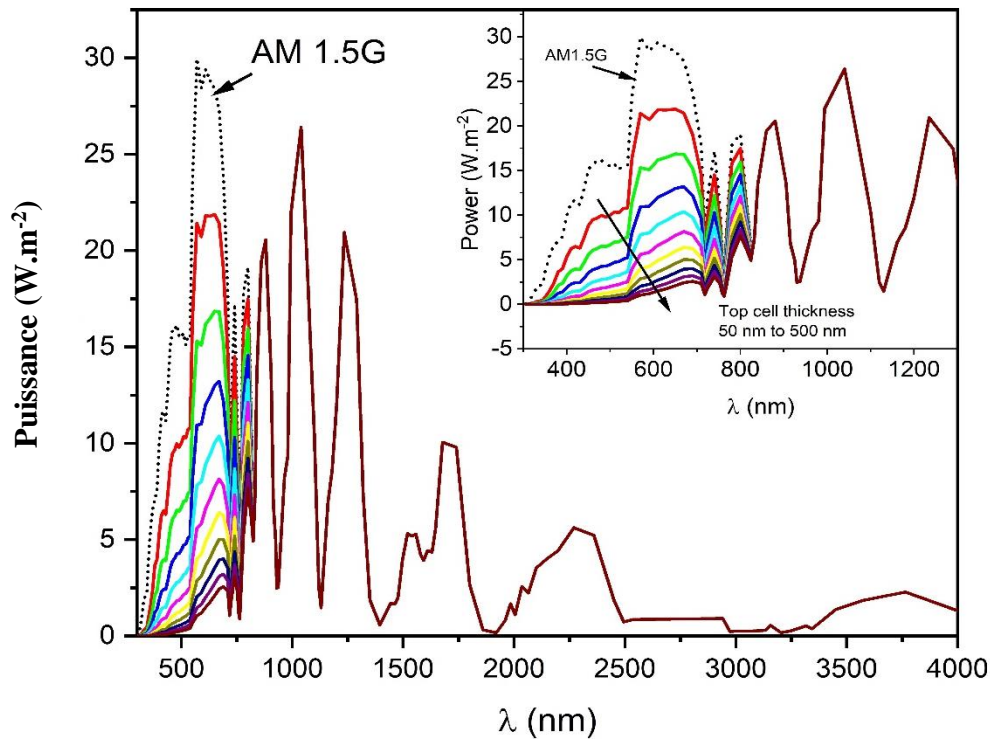
**Figure IV.5** : Les caractéristiques  $J(V)$  de la cellule supérieure (Top) à base de CZTS, de la cellule inférieure (Bottom) à base de CZTSe et de la cellule Tandem CZTS/CZTSe avant d'être alimentées avec le spectre filtré.

Pour obtenir les courbes  $J(V)$  des cellules supérieure et inférieure, les contacts d'anode et de cathode de la cellule supérieure CZTS ont été placés au niveau de la couche interconnectée Al:ZnO et de la couche supérieure Al:ZnO, respectivement, tandis que les contacts d'anode et de cathode de la cellule inférieure CZTSe ont été placés au niveau de la couche arrière MoSSe et de la couche interconnectée Al:ZnO, respectivement. Il est observé à

partir de la **Figure IV.5** que le  $J_{sc}$  de la cellule solaire Tandem est limité par le  $J_{sc}$  inférieur de la cellule supérieure CZTS car les cellules supérieure (Top) et inférieure (Bottom) ne sont pas appariées en courant [11]. La valeur de  $J_{sc}$  Tandem,  $20,205 \text{ mA/cm}^2$ , est approximativement égale à la valeur de  $J_{sc(\text{Top})}$  de la cellule supérieure,  $20,21 \text{ mA/cm}^2$ , tandis que la valeur de  $V_{oc}$  de la cellule Tandem,  $V_{oc} = 1,51 \text{ V}$ , est égale à la somme de la valeur de  $V_{oc(\text{Top})}$  de la cellule supérieure,  $0,92 \text{ V}$ , et de celle de la cellule inférieure,  $V_{oc(\text{Bottom})} = 0,59 \text{ V}$ . À partir de ces résultats, le bon fonctionnement des cellules CZTS et CZTSe connectées en série pour former la cellule solaire en tandem est démontré. De plus, le FF de la cellule Tandem,  $67,36\%$ , est relativement plus faible que celui de la cellule supérieure,  $77,62\%$ , et celui de la cellule inférieure,  $75,37\%$ . Bien qu'il y ait une diminution du FF, l'augmentation du  $V_{oc}$  de la cellule Tandem a conduit à une amélioration de son rendement,  $\eta = 20,68 \%$ , par rapport à celui de la cellule CZTS (Top),  $\eta = 14,37 \%$ , et de la cellule CZTSe (Bottom),  $\eta = 17,87 \%$ .

#### IV.6. Spectre filtré

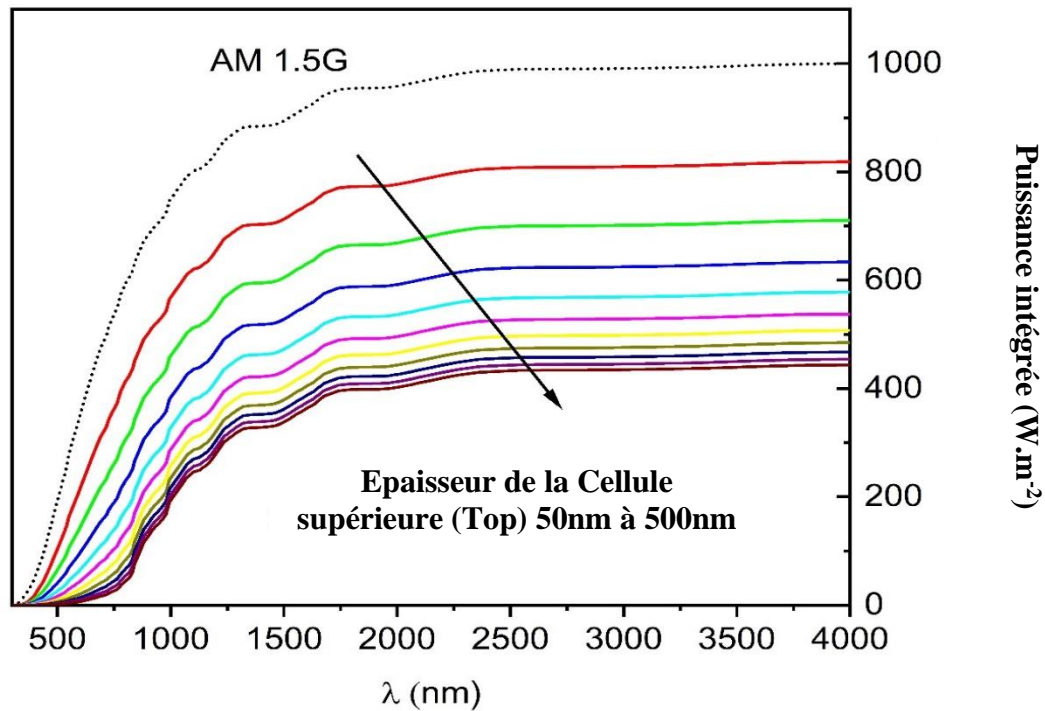
Cette section est consacrée à l'étude approfondie de la cellule solaire Tandem  $\text{ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS//ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe}$  en utilisant les cellules supérieure et inférieure discutées dans les sections précédentes. Le spectre AM1.5, comme indiqué dans la **Figure III.5 a** du **Chapitre III**, est illuminé sur la cellule supérieure et le spectre transmis,  $S(\lambda)$ , par la cellule supérieure est calculé à l'aide du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de toutes les couches utilisées dans la cellule supérieure telles qu'indiquées dans l'équation **III.15** du **Chapitre III**. Alors que la cellule inférieure est exposée aux spectres filtrés calculés à l'aide de la méthode de la matrice de transfert à diverses épaisseurs de la couche absorbeur dans la cellule supérieure [12]. Initialement, la cellule supérieure est simulée en faisant varier l'épaisseur de la couche absorbeur de  $50$  à  $500 \text{ nm}$  (pour obtenir onze spectres filtrés), tout en gardant l'épaisseur des autres couches constante. Le spectre transmis filtré par la cellule supérieure avec différentes épaisseurs de la couche absorbeur est illustré dans la **Figure IV.6**.



**Figure IV.6** : Spectre filtré par la cellule supérieure avec différentes épaisseurs de couche absorbante (CZTS) de 50 à 500 nm. Les données spectrales de AM1.5 sont également produites pour la comparaison.

L'augmentation de l'épaisseur de la cellule supérieure réduit la transmission et la puissance du spectre filtré correspondante pour les longueurs d'onde en dessous de la longueur d'onde de coupure des deux cellules supérieures, comme le montre la **Figure III.5**. Ceci est dû à une absorption plus élevée dans la cellule supérieure avec une augmentation de l'épaisseur, et il convient de noter que l'épaisseur de la couche absorbeur de seulement 50 nm réduit le niveau de puissance du spectre AM1.5 standards de 1000 à 818,59  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  comme le montre la **Figure IV.6**. Il est évident à partir des graphiques que la variation de l'épaisseur de la cellule supérieure pour les deux cellules solaires de 50 à 500 nm réduit le nombre de photons transmis par la cellule supérieure à la cellule inférieure. Par conséquent, cela réduit la puissance transmise intégrée de 818,59 à 443,89  $\text{W}/\text{m}^2$  par la cellule supérieure, comme le montre la **Figure IV.7**. Ainsi, nous avons augmenté les épaisseurs des deux cellules supérieure et inférieure pour correspondre au courant  $J_{sc}$  maximum fourni, qui est limité par la cellule supérieure. Pour atteindre le même  $J_{sc}$ , le spectre de puissance filtré pour onze épaisseurs différentes de la cellule supérieure est utilisé pour concevoir la présence de la cellule supérieure avec différentes épaisseurs de couche absorbeur de 50 à 500 nm, comme indiqué dans la **Figure IV.6**.

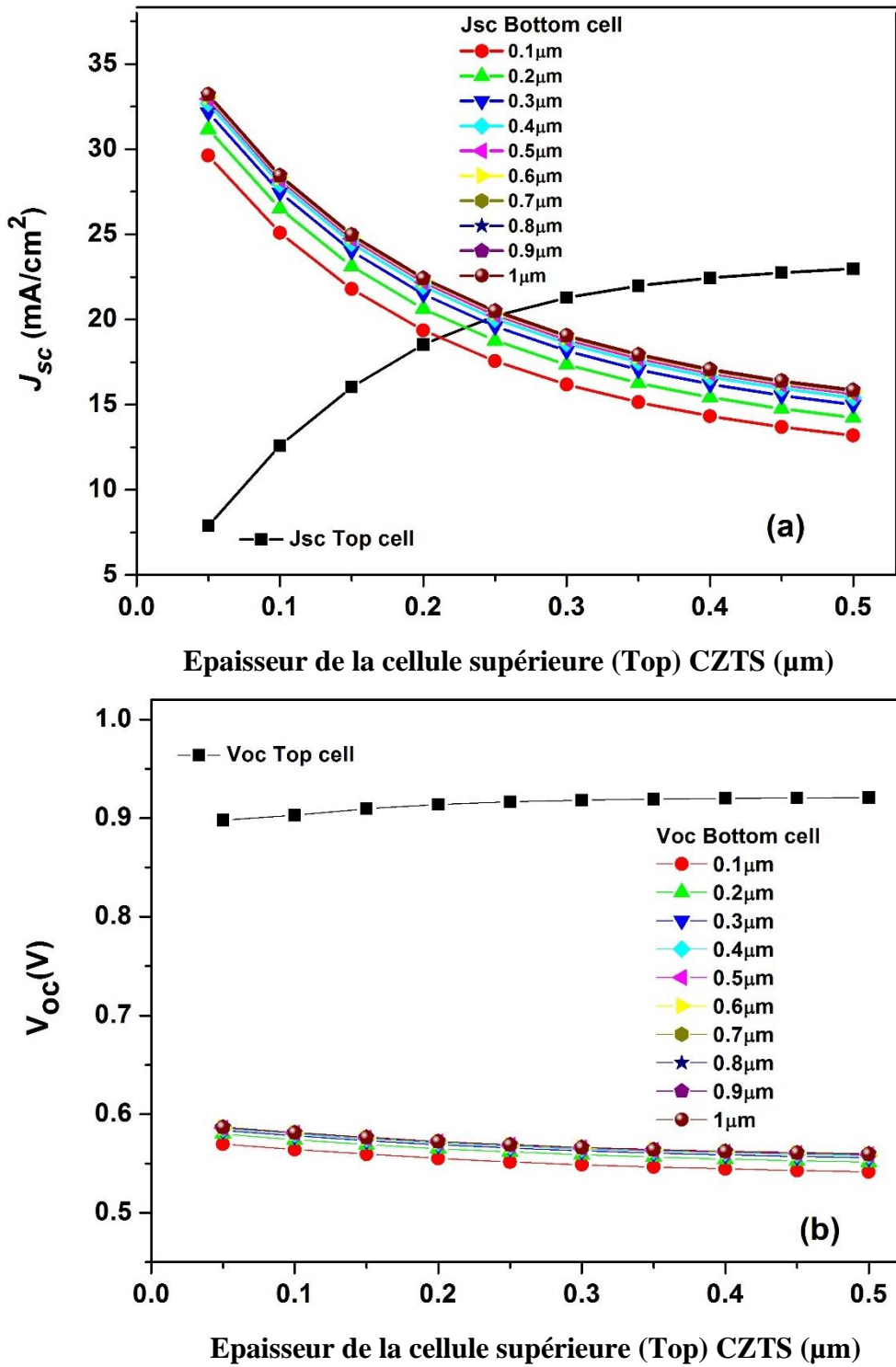




**Figure IV.7 :** Puissance spectrale filtrée intégrée transmise par la cellule supérieure avec différentes épaisseurs de couche absorbante (CZTS) de 50 à 500 nm.

#### IV.7. Effet de l'épaisseur de la couche en CZTS (cellule supérieure) sur les paramètres photovoltaïques de la cellule Tandem

Les fichiers de spectre sont ensuite transmis à la cellule inférieure pour mesurer ses performances. En même temps, une épaisseur allant de 0,05 à 1  $\mu m$  est utilisée pour calculer tous les points d'épaisseur possibles où un courant correspondant est possible. Cet effort a permis de former la courbe de courant correspondant,  $J_{sc}$ , telle qu'illustrée sur la figure V.8a, pour différentes épaisseurs des cellules supérieure et inférieure. On observe onze points d'intersection pour l'épaisseur de la cellule supérieure variant de 50 à 500 nm et l'épaisseur de la cellule inférieure variant de 100 à 1000 nm. Après avoir identifié les épaisseurs correspondantes des cellules supérieure et inférieure pour obtenir un courant correspondant dans la cellule solaire Tandem, les cellules supérieures sont re-simulées avec les épaisseurs correspondantes pour obtenir un autre ensemble de spectres filtrés avec les épaisseurs considérées sous le spectre AM1.5 standards.



**Figure IV.8 :** (a) Variation de la densité de courant des cellules CZTS supérieure et inférieure CZTSe à différentes épaisseurs et (b) tensions en circuit ouvert des cellules solaires CZTS supérieure et inférieure CZTSe en fonction de l'épaisseur de la couche CZTSe.

Le spectre de données AM1.5 est également produit pour la comparaison. Étant donné que le coefficient d'absorption pour les matériaux de cellules solaires n'est pas infini, une cellule solaire d'épaisseur finie ne va pas absorber toute la lumière incidente d'énergie

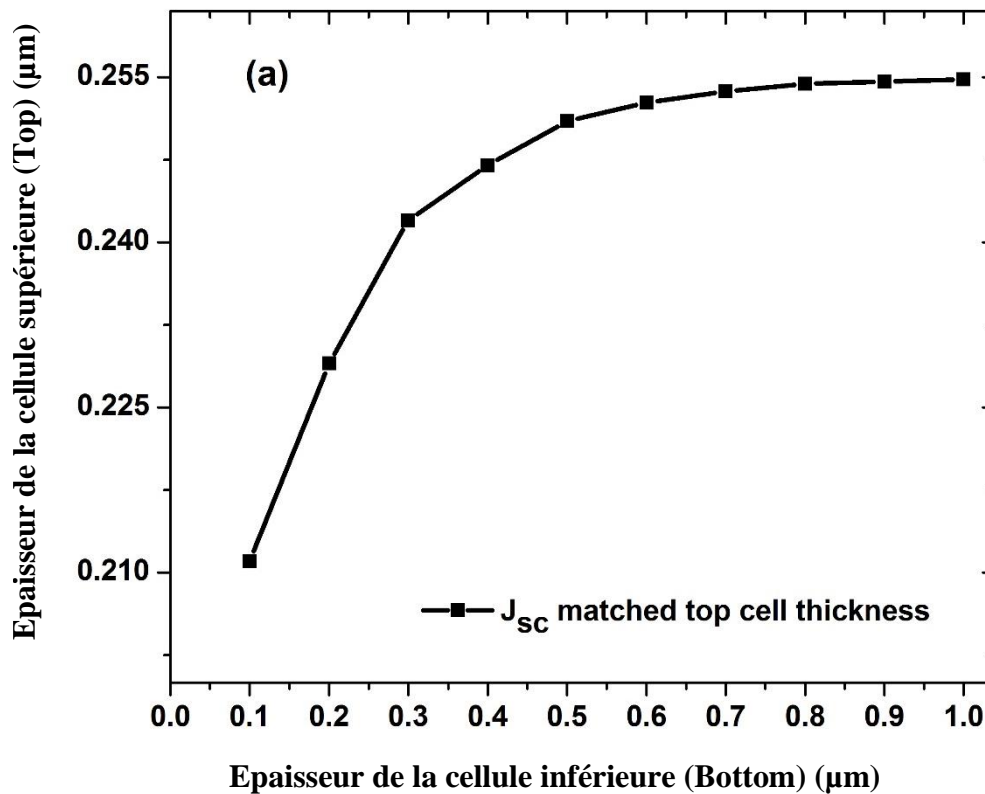
photonique supérieure au gap d'énergie. Une partie de la lumière sera transmise (surtout pour les énergies photoniques proches du gap d'énergie où  $\alpha$  est petit) [13]. Électriquement, la cellule solaire Tandem agit comme deux diodes connectées en série et en raison de cette configuration, un courant égal doit passer à travers chaque cellule [14, 15]. Par conséquent, dans les cellules solaires Tandem, l'épaisseur des cellules supérieure et inférieure est optimisée pour avoir la même valeur de  $J_{sc}$  [14]. Dans la condition de "correspondance de courant", où les cellules supérieure, inférieure et Tandem ont la même valeur de  $J_{sc}$ , correspondant à l'efficacité de conversion maximale de la cellule Tandem [13, 16]. Cela a été fait en utilisant le spectre filtré calculé avec différentes épaisseurs de couche absorbante de la cellule supérieure, comme illustré dans la **Figure IV.6**.

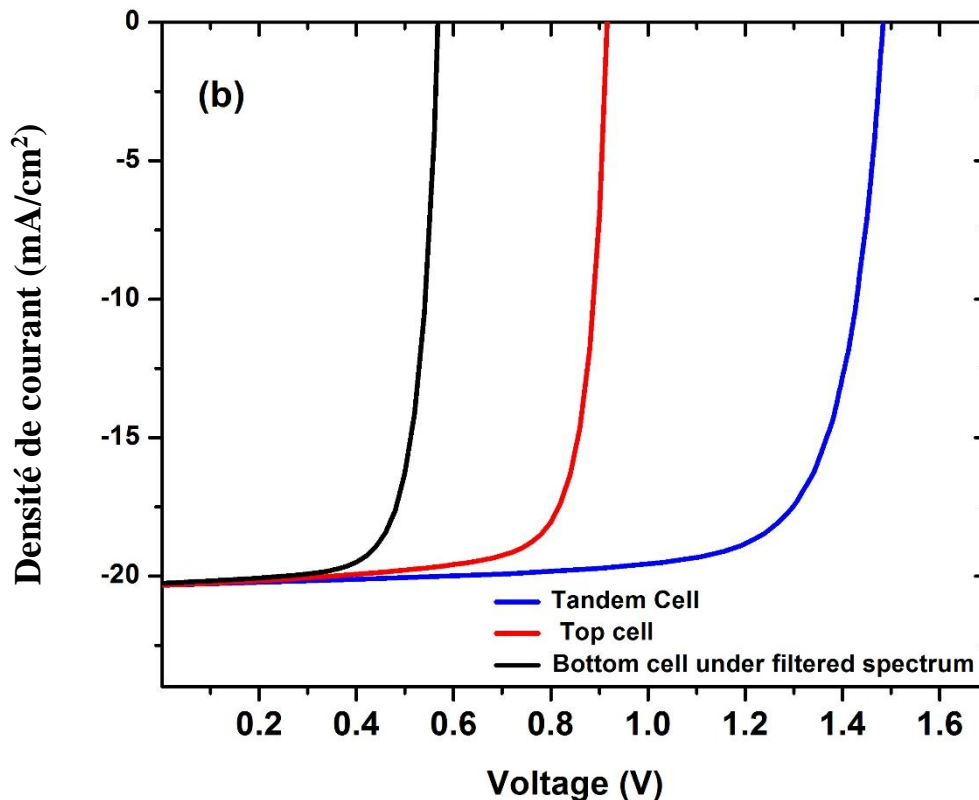
Pour prendre en compte différentes épaisseurs de cellules supérieures, onze spectres filtrés, comme indiqué dans la **Figure IV.8 a**, sont illuminés sur la cellule inférieure, et les paramètres PV de la cellule inférieure sont évalués. En outre, pour chaque spectre filtré, l'épaisseur de la cellule inférieure varie également de 50 à 500 nm en 10 étapes égales. Les valeurs de  $J_{sc}$  de la cellule inférieure sous le spectre filtré sont utilisées pour déterminer la condition de correspondance de courant pour la cellule solaire Tandem, comme indiqué dans la **Figure IV.8 a**. Les conditions de correspondance de courant pour la structure Tandem sont obtenues au point d'intersection des densités de courant des cellules supérieure et inférieure. Le meilleur courant de correspondance obtenu avec une épaisseur de cellule supérieure de 255 nm et une épaisseur de cellule inférieure de 800 nm, qui présente des valeurs de  $J_{sc}$  de 20,33 mA/cm<sup>2</sup> et 20,26 mA/cm<sup>2</sup>, respectivement, comme indiqué dans la **Figure IV.8 a**. Le Voc des cellules solaires supérieure, CZTS, et inférieure, CZTSe, en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure, CZTS, dans une cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al /ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe est montré dans la **Figure IV.8 b**. Le Voc de la cellule supérieure augmente avec l'épaisseur de la couche de CZTS. Cela est principalement dû au fait que la couche absorbante de CZTS plus épaisse absorbera plus de photons de longueur d'onde plus longue, ce qui contribuera à la génération de paires électron-trou [16]. Cependant, le Voc de la cellule inférieure à différentes épaisseurs est presque indépendant de la variation de l'épaisseur de la couche CZTS. Les résultats montrent que la cellule tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al /ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe peut atteindre une efficacité de conversion maximale de 12,98% pour une épaisseur de couche absorbeur optimale de 255 nm pour la cellule supérieure et de 800 nm pour la cellule inférieure. Ces résultats confirment la possibilité d'utiliser un matériau absorbeur de CZTS pour former une cellule solaire Tandem

de hautes performances en combinaison avec CZTSe. Cela peut ouvrir la voie à de futures recherches sur les cellules solaires à base de CZTS pour atteindre une efficacité de conversion plus élevée et une stabilité à long terme.

#### IV.8. Optimisation de l'efficacité de conversion d'une cellule solaire Tandem CZTS/CZTSe ("current matching")

Les valeurs de  $J_{sc}$  correspondantes pour le "current matching" sont résumées dans la **Figure IV.9 a** pour l'épaisseur des absorbeurs des cellules supérieure et inférieure. Nous avons observé que l'épaisseur de la cellule supérieure en CZTS pour la structure Tandem correspondante varie considérablement pour différentes épaisseurs de la cellule inférieure en CZTSe. Cette variation suggère que la condition de correspondance de courant peut être atteinte avec une épaisseur relativement plus faible de la cellule supérieure en CZTS par rapport à celle de la cellule inférieure en CZTSe.





**Figure IV.9 :** (a) Épaisseur de la cellule supérieure en CZTS en fonction de différentes épaisseurs de la cellule inférieure en CZTSe ; (b) Caractéristiques J(V) de la cellule supérieure en CZTS, de la cellule inférieure en CZTSe et de la cellule Tandem CZTS/CZTSe sous correspondance de courant et après alimentation avec un spectre filtré.

Sous les conditions de correspondance de courant pour l'épaisseur optimale de la couche en CZTS de  $0,255 \mu\text{m}$  et de la couche en CZTSe de  $0,8 \mu\text{m}$ , les caractéristiques J(V) des cellules supérieure, inférieure et Tandem sont tracées dans la **Figure IV.9 b**. Les paramètres PV au point de correspondance de courant sont résumés dans le tableau V.2. Le  $J_{sc}$  des cellules supérieure, inférieure et Tandem est égal au  $J_{sc}$  maximum de  $20,33 \text{ mA/cm}^2$ . Le  $V_{oc}$  de la cellule Tandem,  $1,48 \text{ V}$ , est égal à la somme du  $V_{oc}$  de la cellule supérieure,  $0,917 \text{ V}$ , et de la cellule inférieure,  $0,567 \text{ V}$ . L'efficacité de conversion de la cellule solaire tandem, fonctionnant dans des conditions de correspondance de courant et alimentée avec un spectre filtré, est améliorée à  $22,91\%$  par rapport à l'efficacité de conversion de  $20,68\%$  obtenue pour la cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe fonctionnant à  $J_{sc}$  non adapté et avant alimentation avec un spectre filtré. Par rapport aux études de simulation précédentes **Tableau IV.2**, réalisées avec le logiciel SCAPS-1D, notre efficacité de conversion simulée de  $22,91\%$  pour la cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO:Al

/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe est en bon accord avec les résultats de simulation trouvés dans la littérature [6, 10, 17, 18].

Structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
Cellule simple CZTS (0.255 $\mu$ m)	20.33	0.917	77.56	14.46
Cellule simple CZTSe (0.800 $\mu$ m)	40.55	0.594	75.48	18.17
Cellule supérieure CZTS en structure Tandem (0.255 $\mu$ m)	20.33	0.917	77.56	14.46
Cellule inférieure CZTSe (0.800 $\mu$ m) sous spectre filtré par Top (0.255 $\mu$ m)	20.26	0.567	73.65	8.48
Cellule Tandem avec Top (0.255 $\mu$ m) et Bottom (0.800 $\mu$ m)	20.33	1.484	75.94	22.91

**Tableau IV.2 :** Paramètres photovoltaïques optimisés des cellules solaires supérieure, inférieure et Tandem sous des densités de courant de court-circuit correspondant et après alimentation avec un spectre filtré.

Structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	Refs
CZTS/CZTSe (0.2 $\mu$ m/0.85 $\mu$ m)	19.17	1.43	72.60	19.86	[12]
CZTS/CTS (0.7 $\mu$ m/0.8 $\mu$ m)	24.85	1.41	62.04	21.77	[4]
CZTS/CZTSe (0.211 $\mu$ m/2 $\mu$ m)	20.98	1.32	78.20	21.7	[6]
CZTS/CZTSe (0.147 $\mu$ m/3 $\mu$ m)	20.4	1.1	81.30	19.25	[19]
CZTS/CZTSe (0.255 $\mu$ m/0.8 $\mu$ m)	20.33	1.48	75.94	22.91	Travail présent

**Tableau IV.3 :** Comparaison des paramètres PV du présent travail avec d'autres structures en Tandem de la littérature.

## Conclusion Chapitre IV

En se basant sur le simulateur SCAPS-1D, des simulations numériques ont été présentées pour analyser les performances de cellules solaires individuelles de CZTS et de CZTSe, ainsi qu'une cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al /ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe sous le spectre lumineux AM1.5. Les caractéristiques J(V) et les paramètres PV associés ont été déterminés. Tout d'abord, les cellules solaires en CZTSe et de CZTS individuelles optimisées séparément ont été simulées et ont produit des efficacités de conversion d'environ  $\eta=14,37\%$  et  $\eta=17,87\%$ , respectivement, ce qui est en bon accord avec les résultats de simulation. Ensuite, les performances de la cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe a été étudiée avec le CZTS comme cellule supérieure (Top) et le CZTSe comme cellule inférieure (Bottom) . Une amélioration de l'efficacité de conversion de 20,68% a été obtenue pour la structure de la cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al /ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe avec des épaisseurs arbitraires des cellules supérieure et inférieure. Les caractéristiques de limitation de Jsc inférieure et de superposition de Voc de la connexion en série des cellules supérieure et inférieure ont été démontrées. Enfin, la cellule supérieure a été illuminée avec le spectre AM1.5 standards, tandis que la cellule inférieure a été analysée sous le spectre filtré par la cellule supérieure. Pour une opération en tandem réaliste, les conditions d'appariement de courant ont été examinées en faisant varier l'épaisseur de la couche absorbante dans les cellules supérieure et inférieure. La meilleure efficacité de conversion de la cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al /ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe à 22,91 % a été obtenue avec une épaisseur optimale de la couche de CZTS de la cellule supérieure, 0,255  $\mu\text{m}$ , et de la couche de CZTSe de la cellule inférieure, 0,8  $\mu\text{m}$ , où la cellule inférieure a été alimentée avec le spectre filtré par la cellule supérieure. La condition d'appariement de courant, qui doit avoir les mêmes densités de courant en court-circuit de 20,33  $\text{mA}/\text{cm}^2$  pour les cellules supérieure, inférieure et Tandem, doit être satisfaite pour obtenir le maximum d'efficacité. Cette étude montre qu'une conception de cellule solaire Tandem ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al /ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe améliore les performances de ces cellules de CZTS et de CZTSe individuelles en raison de l'absorption de plus de photons solaires.

## Références Chapitre IV

- [1] Tobbeche, S., Kalache, S., Elbar, M., Kateb, M. N., & Serdouk, M. R. (2019). Improvement of the CIGS solar cell performance: structure based on a ZnS buffer layer. *Optical and Quantum Electronics*, 51, 1-13.
- [2] Chen, S., Walsh, A., Gong, X. G., & Wei, S. H. (2013). Classification of lattice defects in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  earth-abundant solar cell absorbers. *Advanced materials*, 25(11), 1522-1539.
- [3] Abderrezek, M., & Djeghlal, M. E. (2019). Contribution to improve the performances of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin-film solar cell via a back surface field layer. *Optik*, 181, 220-230.
- [4] Benzetta, A. E., Abderrezek, M., & Djeghlal, M. E. (2018). Boosting CZTSSe Solar Cell Efficiency by Back Surface Field Layer. *Journal of Nano- & Electronic Physics*, 10(5).
- [5] S. Adachi and K. Ito, *Copp. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. Cells* 149 (2015).
- [6] Gupta, G. K., & Dixit, A. (2018). Theoretical studies of single and tandem  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  (S/Se) 4 junction solar cells for enhanced efficiency. *Optical Materials*, 82, 11-20.
- [7] Chala, S., Sengouga, N., Yakuphanoglu, F., Rahmane, S., Bdirina, M., & Karteri, İ. (2018). Extraction of ZnO thin film parameters for modeling a ZnO/Si solar cell. *Energy*, 164, 871-880.
- [8] Tripathi, S., Maurya, S., Kumar, B., & Dwivedi, D. K. (2020, February). Comparative analysis of CZTS/CZTSe/CZTSSe absorber layer for solar cell applications. In 2020 International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICE3) (pp. 588-591). IEEE.
- [9] Madan, J., Pandey, R., & Sharma, R. (2020). Device simulation of 17.3% efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell. *Solar energy*, 197, 212-221.
- [10] Abderrezek, M., & Djeghlal, M. E. (2021). Numerical study of CZTS/CZTSSe tandem thin film solar cell using SCAPS-1D. *Optik*, 242, 167320.
- [11] Adewoyin, A. D., Olopade, M. A., Oyebola, O. O., & Chendo, M. A. (2019). Development of CZTGS/CZTS tandem thin film solar cell using SCAPS-1D. *Optik*, 176, 132-142.
- [12] Khanna, A., Pandey, R., Madan, J., & Dhingra, A. (2021). Comprehensive device simulation of 16.9% efficient two-terminal PbS–PbS CQD tandem solar cell. *Optical Materials*, 122, 111677.
- [13] Luque, A., & Hegedus, S. (Eds.). (2011). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons.
- [14] Madan, J., Pandey, R., & Sharma, R. (2020). Device simulation of 17.3% efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell. *Solar energy*, 197, 212-221.
- [15] Burdick, J., & Glatfelter, T. (1986). Spectral response and IV measurements of tandem amorphous-silicon alloy solar cells. *Solar Cells*, 18.
- [16] Elbar, M., Tobbeche, S., & Merazga, A. (2015). Effect of top-cell CGS thickness on the performance of CGS/CIGS tandem solar cell. *Solar energy*, 122, 104-11.



- [17] Saha, U., & Alam, M. K. (2017). Proposition and computational analysis of a kesterite/kesterite tandem solar cell with enhanced efficiency. *RSC advances*, 7(8), 4806-4814.
- [18] Amiri, S., & Dehghani, S. (2020). Design and simulation of single-junction and multi-junction thin-film solar cells based on copper tin sulfide. *Journal of Electronic Materials*, 49, 5895-5902.
- [19] Chalapathy, R. B. V., Gang, M. G., Hong, C. W., Kim, J. H., Jang, J. S., Yun, J. H., & Kim, J. H. (2018). Performance of CZTSSe thin film solar cells fabricated using a sulfo-selenization process: Influence of the Cu composition. *Solar Energy*, 159, 260-269.

# **C**onclusion **G**énérale

## **Conclusion Générale**

Dans notre étude, nous avons réalisé des simulations de différentes technologies de cellules solaires, notamment les cellules solaires de deuxième et troisième génération (Chapitre III), ainsi que les cellules solaires Tandem (Chapitres IV et V). Les cellules solaires Tandem présentent des avantages par rapport aux cellules solaires à pérovskite, grâce à leur capacité à capturer une plus grande partie du spectre solaire en combinant plusieurs matériaux semi-conducteurs ayant des bandes d'absorption complémentaires. Cette technique permet d'atteindre des rendements de conversion plus élevés.

Nous avons simulé des cellules solaires en couches minces et à hétérojonction à base de CZTS et CZTSe, ainsi qu'une cellule solaire double jonction Tandem composée d'une cellule supérieure en CZTS et d'une cellule inférieure en CZTSe. Nous avons utilisé le logiciel SCAPS-1D pour simuler les caractéristiques électriques de ces différentes cellules solaires.

Dans le premier chapitre, nous avons étudié en détail les propriétés des semi-conducteurs, y compris les composés binaires et ternaires. Nous avons également examiné les divers types de polarisation d'une jonction PN. Ensuite, nous avons étudié les principales caractéristiques électriques des cellules solaires et les facteurs qui peuvent affecter ces caractéristiques. Nous avons analysé l'impact de la température, de l'épaisseur de la cellule et de l'intensité de l'éclairement sur les performances de la cellule solaire. De plus, nous avons discuté de la façon dont les différents types de matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés dans les cellules solaires et comment le choix du matériau peut influencer sur le rendement final de la cellule. En somme, ce chapitre a fourni une vue détaillée des concepts fondamentaux et des facteurs clés qui influent sur le fonctionnement des cellules solaires.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié les cellules solaires à base de CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) qui sont une technologie émergente avec un grand potentiel pour remplacer les cellules solaires existantes comme CIGS et CdTe. Nous avons examiné en détail les propriétés structurales, électriques et optiques du CZTS, ainsi que les méthodes de fabrication de ce matériau et les avantages qu'il présente en tant que candidat potentiel pour les cellules solaires. Nous avons également comparé les cellules solaires CZTS aux configurations de cellules solaires à empilement III-V telles que les Tandems.

Nous avons également discuté des défauts et des dopages dans les cellules solaires CZTS, ainsi que des progrès réalisés dans les rendements de ces cellules. Bien qu'il reste des défis à

relever pour améliorer les propriétés et les rendements des cellules solaires CZTS, leur potentiel à long terme est très prometteur.

Bien que les cellules solaires en silicium cristallin de première génération sont actuellement utilisées, les cellules solaires de deuxième et troisième génération présentent des avantages tels qu'un coût plus faible et une efficacité plus élevée. Les cellules solaires de deuxième génération utilisent des matériaux à couches minces tels que le CIGS, qui ont une efficacité de conversion plus élevée que les cellules de première génération. Les cellules solaires de troisième génération, comme les cellules pérovskite et Késterites CZTS(Se), ont une efficacité encore plus élevée et sont en cours de développement. Les cellules solaires multi jonctions, ou cellules Tandem, combinent plusieurs cellules solaires de différents matériaux pour améliorer encore d'avantage l'efficacité de conversion.

Dans le deux derniers chapitres III, IV nous avons focalisé notre recherche sur les cellules solaires Tandem qui combinent deux matériaux semi-conducteurs ou plus avec des bandes d'absorption complémentaires, permettant de capturer une plus grande partie du spectre solaire et d'obtenir des rendements de conversion plus élevés. Elles sont également plus matures et ont une plus grande stabilité à long terme que les cellules solaires en pérovskite, qui sont moins chères à produire et plus faciles à fabriquer, mais qui ont encore une stabilité à améliorer à long terme. Par contre les cellules solaires actuelles sont principalement fabriquées à partir de matériaux rares, tels que le silicium cristallin, le tellure de cadmium et le sélénure de cuivre et d'indium, qui sont extrêmement coûteux et difficiles à extraire de la terre. De plus, leur extraction et leur traitement peuvent avoir un impact environnemental important, en polluant les sols, l'eau et l'air.

Des simulations numériques ont été réalisées à l'aide du simulateur SCAPS-1D pour évaluer les performances des cellules solaires CZTS et CZTSe individuelles, ainsi que d'une cellule solaire Tandem CZTS/CZTSe sous le spectre lumineux AM1.5. Les simulations ont produit des caractéristiques J(V) et des paramètres PV pour chaque cellule. Les résultats ont montré une efficacité de conversion d'environ 14,37% pour la cellule solaire CZTSe et 17,87% pour la cellule solaire CZTS optimisées individuellement, en accord avec les résultats de simulation. L'efficacité de conversion de la cellule solaire Tandem ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe a atteint les 20,68% avec des épaisseurs arbitraires des cellules supérieure et inférieure. Les caractéristiques de limitation de Jsc inférieure et de superposition de Voc ont été démontrées pour la connexion en série des cellules supérieure et inférieure. Les conditions d'appariement de courant pour une structure

Tandem ont été étudiées en faisant varier l'épaisseur de la couche absorbante des cellules. Une efficacité de conversion optimale de 22,91% a été obtenue pour une épaisseur de CZTS de 0,255  $\mu\text{m}$  (la cellule supérieure) et une épaisseur de CZTSe de 0,8  $\mu\text{m}$  (la cellule inférieure), avec une condition d'appariement de courant satisfaisante. Cette étude montre que la conception d'une cellule solaire Tandem ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe peut améliorer les performances de ces cellules individuelles grâce à l'absorption de plus de photons solaires.

Les résultats de cette étude fournissent une base solide pour la conception et l'optimisation de cellules solaires Tandem à base de ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe, qui peuvent avoir des avantages significatifs en termes d'efficacité de conversion par rapport aux cellules solaires à simple jonction.

Ces perspectives peuvent inclure :

- Le développement de procédés de fabrication améliorés : Pour réaliser des cellules solaires Tandem efficaces à base de ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe, il est important de développer des procédés de fabrication avancés qui permettent de produire des couches minces de qualité supérieure avec des épaisseurs contrôlées. Cela peut inclure l'optimisation des processus de dépôt de couches minces, le contrôle des impuretés et la régulation de la température du substrat.
- L'intégration de cellules Tandem dans des modules solaires : Une étape clé dans l'exploitation commerciale de cellules solaires Tandem est leur intégration dans des modules solaires. Des recherches supplémentaires seront nécessaires pour développer des processus de fabrication de modules solaires à base de ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe qui permettent d'atteindre des rendements élevés et une stabilité à long terme.
- L'amélioration de la stabilité à long terme : L'une des principales limitations des cellules solaires à base de ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe est leur stabilité à long terme. Des recherches supplémentaires seront nécessaires pour développer des stratégies de stabilisation efficaces qui permettent de maintenir une efficacité de conversion élevée pendant des périodes prolongées.

- L'exploration de nouvelles architectures de cellules solaires Tandem : Les résultats de cette étude ont montré que les cellules solaires Tandem à base de ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTS/ZnO :Al/ZnO/CdS/CZTSe/MoSSe peuvent offrir des avantages significatifs en termes d'efficacité de conversion. Des recherches supplémentaires pourraient être menées pour explorer de nouvelles architectures de cellules solaires en tandem qui pourraient offrir des rendements encore plus élevés.

Notre objectif est de créer des modèles de cellules photovoltaïques pour simuler leur fonctionnement. Nous allons nous intéresser à trois types de cellules :

- Les cellules triple jonctions composées de CZTS, CZTSe et CZTSSe, avec une couche tampon en CdS et une couche d'oxyde conducteur transparent en ZnO.
- Les cellules Tandem et triple composées de CZTS, CZTSe et CZTSSe, avec une couche tampon en ZnS.
- Les cellules Tandem composées d'un mélange de pérovskite et de k esterite.

# **Annexes**

## **Publications**

## Annexe 1

JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS  
Vol. 14 No 6, 06033(10pp) (2022)

ЖУРНАЛ НАНО- ТА ЕЛЕКТРОННОЇ ФІЗИКИ  
Том 14 № 6, 06033(10cc) (2022)

### Simulation Study of CZTS/CZTSe Tandem Solar Cell by Using SCAPS-1D Software

Leila Ghalmi<sup>1,\*</sup>, Souhila Bensmaine<sup>1</sup>, Mourad Elbar<sup>2</sup>, Slimane Chala<sup>2,3,†</sup>, Hayat Merzouk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Materials and Renewable Energy Research Unit, Faculty of Sciences, Abou Bekr Belkaid University, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Metallic and Semiconducting Materials, Mohamed Khider University, 07000 Biskra, Algeria

<sup>3</sup> Institute of Electrical and Electronic Engineering, M'Hamed Bougara University, 35000 Boumerdes, Algeria

(Received 06 October 2022; revised manuscript received 26 December 2022; published online 27 December 2022)

The solar spectrum can be divided by tandem solar cells into several subcells that have different bandgaps which convert, more effectively, the light into electricity than the single cells. In this study, the simulation of the photovoltaic (PV) characteristics of a CZTS/CZTSe tandem solar cell, based on structures of copper zinc tin sulfide (CZTS) as a top cell and copper zinc tin selenide (CZTSe) as a bottom cell, was accomplished by using SCAPS-1D simulator under AM1.5 illumination. Initially, the simulation of single CZTS and CZTSe solar cells was performed to give efficiency of 14.37 % and 17.87 %, respectively, which are in good agreement with the literature results. Before feeding with filtered spectrum, the simulated PV parameters of the CZTS/CZTSe tandem solar cell are the conversion efficiency ( $\eta$ ) of 20.68 % and the short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 20.205 mA/cm<sup>2</sup> of the top and bottom cells with arbitrary normal thicknesses. Furthermore, and in order to reach the matching current, both top and bottom cells have been investigated at different thicknesses for tandem configuration after validation, where the performance of the top and bottom cells is at thicknesses ranged from 0.05-0.5  $\mu$ m and 0.1-1  $\mu$ m, respectively. The performance of the tandem solar cell is determined after filtered spectrum feeding and current matching. The  $J_{sc}$  of CZTS/CZTSe tandem solar cell is 20.33 mA/cm<sup>2</sup> for 0.255  $\mu$ m thick of the top, CZTS, cell and 0.8  $\mu$ m of the bottom, CZTSe, cell. The maximum  $\eta$  of 22.98 % is reached for tandem structure design with open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) enhancing of 1.48 V.

**Keywords:** Simulation, SCAPS-1D, CZTS/CZTSe tandem solar cell, Current matching, Filtered spectrum.

DOI: 10.21272/jnep.14(6).06033

PACS numbers: 78.20.Bh, 73.40.Lq, 84.60.Jt

## 1. INTRODUCTION

Photovoltaic (PV) thin film solar cells have attracted great deal of attention for several decades of research because of their ability to produce low cost and high efficiency with large-area thin-film solar cells [1]. The two main reasons for choosing a material as an absorber layer, based on the mechanism of the solar cell, are (1) the highlight absorption capability to excite electrons to higher states of energy and (2) the ability to move these excited electrons from the solar cell to an external circuit. Besides, as an important point, choosing non-toxic, environmentally friendly, and air-stable materials plays a crucial role in manufacturing thin film solar cells [2].

Thin film solar cells have large-scale PV applications due to their low cost of fabrication. Several semiconductor materials, such as zinc oxide (ZnO), indium tin oxide (ITO), cadmium oxide (CdO), zinc sulfide (ZnS), cadmium sulfide (CdS), polycrystalline cadmium telluride (CdTe), copper indium gallium diselenide CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGS), copper zinc tin sulfide Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), copper zinc tin selenide Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe) and copper zinc tin sulfur selenide Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSSe) have been widely used in many optoelectronic applications such as photodiodes and solar cells [3-11].

The most widely used Si-based solar cell exhibits high conversion efficiency (up to 24.5 % at the University of New South Wales). However, it suffers from low throughput and high cost, therefore, cannot affect the

world's energy market [12, 13]. On the other hand, CIGS and CdTe offer high efficiencies (around 23.35 % and 21 %, respectively), for which they attracted the researchers for the last few years [14]. The PV technologies of thin films which include CdTe and CIGS rely on elements that are toxic, such as cadmium (Cd) and rare earth such as tellurium (Te), indium (In) and gallium (Ga), which makes their production limited [15, 16]. Quaternary semiconductors, CZTS, CZTSe and CZTSSe, as alternative absorber materials, have got attention with better advantages over CdTe and CIGS [17, 18]. They have different crystal structures, stannite and kesterite, where the last one shows more stability than the first one [13]. In addition, kesterites are used as a *p*-type absorber layer in solar cells [19], high absorption coefficients exceed 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> [20]. One important advantage of CZTS is that it consists of earth abundant materials which are non-toxic [13]. CZTS, CZTSe and CZTSSe can be fabricated using different processes such as sputtering, evaporation, spray pyrolysis, electrodeposition, sol-gel technique, etc. [16, 21].

Recently, many studies have been performed to improve the efficiency of the solar cell based on CZTS absorber layer [22]. The best kesterite cell efficiency reported till date is 12.6 % for sulfoselenide (CZTSSe) based absorber with single CdS as a double buffer layer and 12.7 % with double CdS/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as an *n*-type buffer layer, respectively [23-25]. As for pure selenide, CZTSe, and pure sulfide, CZTS, the maximum efficiency is about 11.6 % and 11.01 %, respectively [26]. Using a

\* leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz

† s.chala@univ-boumerdes.dz



solar cell capacitance simulator (SCAPS), a comparative study of thin film solar cells was accomplished, where we used ZnO as a window layer, CdS as a buffer layer and CZTS, CZTSe and CZTSSe as absorber layers [1]. The limitation of light absorption by the absorber layer bandgap ( $E_g$ ) is one of the main problems with single junction solar cells, i.e., photons that have energies less than  $E_g$  are not absorbed, while the excess energy of photons with energies higher than  $E_g$  is wasted as thermalization losses. In both cases, photons do not contribute to the useful output of the device [27]. Multijunction and tandem solar cells are effective solutions to this problem [28]. The CZTSSe bandgap can be changed from 1.0 eV (pure CZTSe) to 1.5 eV (pure CZTS) by altering the ratio of selenium and sulfur S/(S + Se) [17, 18, 29]. CZTSSe is, therefore, a prime candidate for application in multijunction solar cells. Because multijunction solar cells have layers with different bandgap energies which exploit different energy regions of the solar spectrum, an increase in the efficiency is expected [7]. The tandem solar cell structures utilize stacking of different band gap  $p-n$  junction solar cells in a specific configuration, where the short wavelength (high energy) part of the solar spectrum should be absorbed by the top cell; meanwhile, the bottom cell with low bandgap absorbs the rest [7].

A theoretical study of tandem CZTSSe junction solar cells has been reported with maximum efficiency of 21.7 % [8]. Also, a CZTGS/CZTS tandem cell structure has been developed and an efficiency of 17.51 % has been exhibited, which is an improvement compared to that of CZTS single cell structure [30]. In 2017, a CZTS/CZTSe tandem structure was proposed where ITO is considered as a tunnel junction between the two subcells. In order to study the tandem structure design, both top and bottom cells have been studied numerically many times and then the principles of series circuit have been used for both cell parameters. The achieved efficiency of their design was 19.87 % [28]. Furthermore, a research study of other CZTS/CZTSe tandem structure has been done and an efficiency of 21.7 % has been achieved for matched current at 211.33 nm thick CZTS top cell in conjunction with 2000 nm bottom cell [8].

In this work, we have considered a tandem structure using CZTS/CZTSe based absorber materials. The 1D electrical solar cell simulation program SCAPS-1D was used to simulate the device performances [31, 32]. Parameters of materials required for simulation studies are rationally suggested, cited or borrowed from the literature for better performance comprehending under realistic situations. In the first step, we will report the modeling and simulation results of single CZTS and CZTSe solar cells and compare them with related and previously reported simulation. In the second step, the study will be expanded for tandem solar cell structures to achieve improved photoconversion efficiencies, where we will show the simulation results of the tandem CZTS/CZTSe solar cell with CZTS as top cell absorber and CZTSe as bottom cell absorber. The matching current is the prerequisite condition in the tandem structure design for optimization the performance of the CZTS/CZTSe tandem solar cell at maximum efficiency, the same current (current matching) has been achieved with variation in the absorber layer thickness of the top

and bottom cells with filtered spectrum to enable them to have the same current density ( $J_{sc}$ ). The current matching role in the improvement of the performance of the CZTS/CZTSe tandem solar cell was simulated and analyzed.

## 2. PRINCIPLE OF THE TANDEM SOLAR CELL

The principle of the tandem cell is shown in Fig. 1. In a tandem solar cell, top and bottom cells are electrically in series. We use the following notations.

$J_{sc}$  tandem,  $V_{oc}$  tandem: short circuit current density and open circuit voltage of the tandem solar cell.

$J_{sc}$  top,  $V_{oc}$  top: short circuit current density and open circuit voltage of the top cell.

$J_{sc}$  bottom,  $V_{oc}$  bottom: short circuit current density and open circuit voltage of the bottom cell.

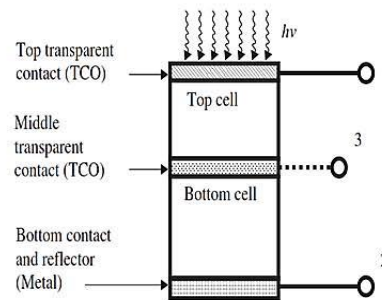


Fig. 1 – The principle of a tandem solar cell

There is a difference between  $J_{sc}$  top and  $J_{sc}$  bottom, the short circuit current density of the tandem solar cell will be given by the smaller value of the two short circuit current densities of the top and bottom cells [27, 33, 34]:

$$J_{sc} \text{ tandem} \approx \text{Min}\{ J_{sc} \text{ top}, J_{sc} \text{ bottom} \}. \quad (1)$$

The open circuit voltage of the tandem solar cell is equal to the sum of the open circuit voltages of the two top and bottom cells [27, 34]:

$$V_{oc} \text{ tandem} \approx V_{oc} \text{ top} + V_{oc} \text{ bottom}. \quad (2)$$

In the case of the condition of equal currents for optimal performance we have:

$$V_{oc} \text{ tandem} = V_{oc} \text{ top} = V_{oc} \text{ bottom}. \quad (3)$$

In the case of equal currents, the fill factor (FF) of the tandem solar cell can be considered between the FF of the top and bottom cells. However, in the case of unequal currents, the FF of the tandem solar cell is very often higher [7].

The construction of the  $J(V)$  diagram of the solar cell is shown in Fig. 2.

## 3. THE SOLAR CELL STRUCTURE DETAILS AND NUMERICAL SIMULATION

Single junction solar cell performance is limited by the photon absorption for the respective band gap of the absorber layer of the cell. By stacking single junction

solar cells which contain absorber layers with different bandgap energies, the performance can be improved. Photons with higher and lower energies are absorbed in the top and bottom cells, respectively, that contributes to the minimization of thermalization effects [35]. In CZTS/CZTSe tandem solar cell, as shown in Fig. 3b, where the top cell has CZTS as an absorber layer with bandgap,  $E_g = 1.5$  eV, and the bottom cell has CZTSe as an absorber layer with bandgap less than that in the top cell,  $E_g = 1.1$  eV.

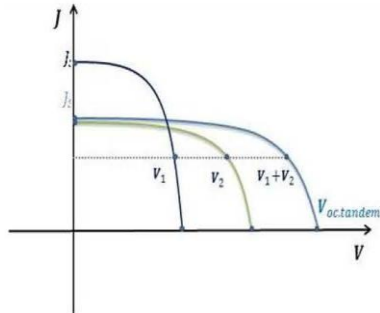


Fig. 2 - The construction of the  $J(V)$  diagram characterization of a tandem solar cell [32]

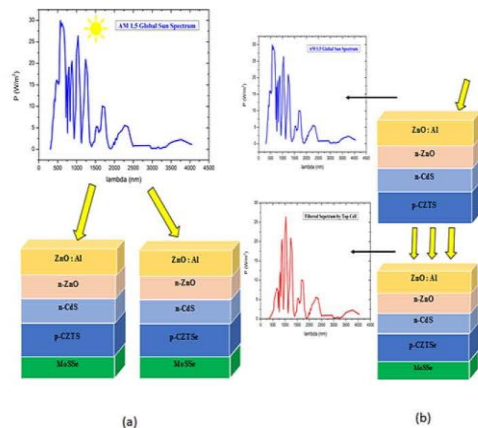


Fig. 3 - Diagram of the structure of the apparatus and illuminated spectrum of (a) CZTSSe based solar cell with 1.1 eV band gap, 1.5 eV in autonomous condition with AM1.5 solar spectrum, (b) tandem configuration of CZTS/CZTSe

This design is intended to convert a wide range of incident photons on the solar cell and generate maximum output power. In details, this tandem solar cell consists of a top  $n$ -CdS/ $p$ -CZTS heterojunction solar cell and a bottom  $n$ -CdS/ $p$ -CZTSe heterojunction solar cell, that are optically and electrically connected through a layer of aluminum doped zinc oxide (Al:ZnO) serving as a transparent conductive oxide (TCO). The tandem cell was considered to be illuminated under an AM1.5 solar

spectrum, where the incident power density is  $1000 \text{ W/m}^2$ . It has been assumed that solar radiation is normally incident on the Al:ZnO layer which represents the front cathode contact, the rear anode contact is represented by a layer of molybdenum sulfide selenide (MoSSe). The doping concentrations and the different thicknesses used in the simulation are summarized in the Tables (1, 2).

For the numerical simulation of solar cells, we used the optoelectrical device simulator SCAPS (a solar cell capacitance simulator)-1D, developed at the Department of Electronics and Information Systems (ELIS) of the University of Ghent (Belgium) [31]. SCAPS is designed to simulate the electrical characteristics as well as the spectral response of thin film heterojunction solar cells [37, 38]. It solves a set of fundamental equations including the Poisson's equation, the continuity equations, and the charge transport equations. Poisson's equation links together the electrostatic potential and the local charge densities. Meanwhile, the continuity and transport equations describe the way that the electron and hole densities evolve as a result of generation, recombination and transport processes [31, 32, 36] and are listed in Table 3.

A detailed description of the filtered spectrum and current matching technique is discussed in the results section. The optimized parameters of material properties used to simulate the PV response of the considered single and tandem solar cells are taken from the literature [4, 20, 38, 39] and listed in Table 1 and Table 2, whereas the optical absorption spectra for CZTS and CZTSe are taken from literature [40] and for CdS and ZnO the absorption spectrum files [8], as provided in SCAPS and shown in Fig. 4. These absorption data are used to mimic the practical absorbing properties.

CZTSSe solar cells are very interesting because their parameters can be modified by changing the composition of the absorber material [20, 41]. The electron mobility ( $\mu_p$ ), hole mobility ( $\mu_n$ ), the effective density of states of the conduction band ( $N_c$ ), and the effective density of states of the valence band ( $N_v$ ) have been defined for each layer [19]. In our simulation, we have chosen a value of 4.2 eV for the electron affinity of the CZTSSe material and the operating temperature was set at 300 K.

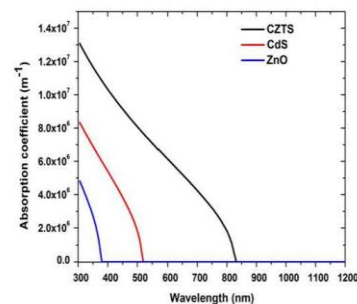


Fig. 4 - The absorption coefficients of different materials used in the present work

**Table 1** – Parameters set for the simulation of the CZTS, CZTSe based solar cells, A and D denote acceptor and donor defects

Layer properties	ZnO: Al	ZnO	CdS	CZTSe	CZTS	MoSSe
Thickness (nm)	300	50	50	variable	variable	350
Electron affinity $\chi_e$ (eV)	4.40	4.40	4.20	1.1	1.5	4.140
Layer band gap $E_g$ (eV)	3.30	3.30	2.40	4.2	4.2	1.10
Relative permittivity $\epsilon_r$ (F·cm <sup>-1</sup> )	9	9	10	10	10	13.60
Conduction band effective density of states $N_c$ (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>	2.2 × 10 <sup>18</sup>	2.210 × 10 <sup>18</sup>	2.20 × 10 <sup>18</sup>
Valence band effective density of states $N_v$ (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>19</sup>	10 <sup>19</sup>	10 <sup>19</sup>	1.8 × 10 <sup>19</sup>	1.8 × 10 <sup>19</sup>	1.80 × 10 <sup>19</sup>
Electron mobility $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
Hole mobility $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	25	25	25	25	25	25
Donor concentration $N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>18</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>18</sup>	0	0	0
Acceptor concentration $N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	0	0	0	3.0 × 10 <sup>17</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>16</sup>
Absorption coefficient (cm <sup>-1</sup> ·eV <sup>(1/2)</sup> )	SCAPS	SCAPS	SCAPS	Data file	Data file	Data file

**Table 2** – Simulation parameters of defect states densities and electron (hole) capture cross-sections

Parameters and units	ZnO: Al	ZnO	CdS	CZTSe	CZTS	MoSSe
Defect type	Single Donor (0/+)	Single Donor (0/+)	Single Acceptor (-/0)	(A)/(D)	(A)/(D)	Single Donor (0/+)
Capture cross section electrons (cm <sup>2</sup> )	5.0 × 10 <sup>-13</sup>	5.0 × 10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-13</sup>	3 × 10 <sup>-14</sup> /10 <sup>-16</sup>	3 × 10 <sup>-14</sup> /10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-13</sup>
Capture cross section holes (cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-14</sup> /9 × 10 <sup>-16</sup>	10 <sup>-14</sup> /9 × 10 <sup>-16</sup>	10 <sup>-15</sup>
Energetic distribution	Single	Single	Single	Single	Single	Single
Reference for defect energy level $E_t$	Above $E_V$	Above $E_V$	Above $E_V$	Above $E_V$	Above $E_V$	Above $E_V$
Peak energy position $E_{GA}$ , $E_{GD}$ (eV)	1.650	1.650	1.20	0.2, 0.7	0.2, 0.85	0.8
Deep defect density (cm <sup>-3</sup> )	1.8 × 10 <sup>16</sup>	5.0 × 10 <sup>14</sup>	6.0 × 10 <sup>17</sup>	9.80 × 10 <sup>15</sup> 8.0 × 10 <sup>16</sup>	9.80 × 10 <sup>15</sup> 8.0 × 10 <sup>16</sup>	4.0 × 10 <sup>14</sup>

**Table 3** – The fundamental equations were used during the SCAPS 1D, simulation transmitted spectrum and computing efficiency [29, 30, 39, 46]

Gaussian Defect	<p>Range,</p> $\left[ E_t - \frac{W_G}{2} E_c; E_t + \frac{W_G}{2} E_c \right]$ $E_t(E) = N_{peak} \times \exp\left[-\left(\frac{E - E_t}{E_c}\right)^2\right]$ $N_{tot}(N_{peak}) = E_c E_{peak}$ <p>where <math>E_t</math> is the energy level of the trap, <math>E_c</math> is the characteristic energy, <math>W_G</math> is the width of the Gaussian energy distribution (default 6.0 is used), <math>N_{peak}</math> is the energy density at the peak of the distribution in cm<sup>-3</sup>/eV, and <math>N_{tot}(N_{peak})</math> is the total integrated defect density on all energies cm<sup>-3</sup>.</p>
Optical model of SCAPS	$N_{phot}(\lambda, x) = N_{photo}(\lambda) \cdot T_{front}(\lambda) \cdot \exp(-x \cdot a(\lambda)) \times \left( \frac{1 + R_{back}(\lambda) \cdot \exp(-2(d-x) \cdot a(\lambda))}{1 - R_{back}(\lambda) \cdot R_{int}(\lambda) \exp(-2d \cdot a(\lambda))} \right)$ $E_t(E) = N_{peak} \times \exp\left[-\left(\frac{E - E_t}{E_c}\right)^2\right]$ $N_{tot}(N_{peak}) = E_c E_{peak}$ <p>where, <math>N_{phot}(\lambda, x)</math> is the photon flux at each position of the layer, <math>N_{photo}(\lambda)</math> is the incident photon flux, <math>T_{front}(\lambda)</math> is the front contact transmission, <math>a(\lambda)</math> is the coefficient of absorption, <math>R_{int}</math> is the internal reflection at the front contact (the default value 0 is used), <math>R_{back}(\lambda)</math> is the reflection at the rear contact (the default value 0 is used), <math>d</math> is the thickness of the layer, <math>x</math> is the position in the shell, and <math>G(x)</math> is the rate of generation of electron-hole pairs. This model only includes two contact reflections / transmissions and absorption in the semiconductor layer. It does not integrate scattering, interference and intermediate reflections.</p>
One-dimensional equations of semi-conductors.	$\frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = q(p - n + N_D^+ - N_A^- + p_t - n_t)$ $\frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = q(p - n + N_D^+ - N_A^- + p_t - n_t)$ $-\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t}$ $-\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t}$

	$J_n = -\frac{\mu_n n \partial E_{Fn}}{q \partial x}$ $J_p = +\frac{\mu_p p \partial E_{Fp}}{q \partial x}$ <p>where <math>q</math> is the electronic charge, <math>\Psi</math> is the electrostatic potential, <math>p</math>, <math>n</math>, <math>p_t</math>, <math>n_t</math> are respectively the free hole, the free electron, the trapped hole and the trapped electron. <math>N_D^+</math>, <math>N_A^-</math> is respectively the doping concentration of ionized donor type and the doping concentration of ionized acceptor type. <math>\epsilon</math> is the permittivity and <math>\epsilon_0</math> is the permittivity of free space, <math>J_n</math> is the current density of electrons, <math>J_p</math> is the current density of holes, <math>U_r</math> is the rate of recombination of electrons, <math>U_p</math> is the rate of recombination of holes, <math>G</math> is the generation rate, <math>\mu_n</math> is the electron mobility, <math>\mu_p</math> is the mobility of the hole, <math>E_{Fn}</math> is the quasi-Fermi level of electrons, and <math>E_{Fp}</math> is the quasi-Fermi hole.</p>
Spectrum transmitted by top cell	$S(\lambda) = S_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\sum_{i=1}^3 (a_{material_i}(\lambda) \cdot d_{material_i})\right)$ $S(\lambda) = S_0(\lambda) \cdot (\exp(-\alpha_{ZnO}(\lambda) \cdot d_{ZnO}) \cdot \exp(-\alpha_{CdS}(\lambda) \cdot d_{CdS}) \cdot \exp(-\alpha_{ZnO}(\lambda) \cdot d_{ZnO}) \cdot \exp(-\alpha_{CZTS}(\lambda) \cdot d_{CZTS}))$ <p>here, <math>S_0(\lambda)</math> is the incident spectrum AM1.5G, <math>a</math> are the absorption coefficient, and <math>d</math> represents the thickness of the respective layer. Losses by interfacial reflection are ignored. In addition, material1, material2 and material3 refer to ZnO, CdS, CZTS, respectively.</p>
FF and efficiency of solar cell	$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}, \eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF \times 100}{P_{in}}$ <p>The optimal point between <math>V = 0</math> and <math>V = V_{oc}</math> is <math>V_{max}</math>, whereas <math>I_{max}</math> relates with <math>V_{max}</math></p>

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 Modeling of CZTSe and CZTS Single Solar Cells

The single junction solar cell structures are shown in Fig. 3a: Al:ZnO/ZnO/ $n$ -CdS/ $p$ -absorber layer/MoSSe, where the  $p$ -absorber layer is whether CZTS or CZTSe materials,  $n$ -CdS is a wide band gap buffer layer, ZnO is a window layer, as well as a passivation layer, Al:ZnO is a TCO layer and MoSSe is a back contact layer. The material properties are summarized in Table 1 and Table 2, used to simulate the PV response for the proposed single and tandem device structures.

### 4.2 Impact of the Absorber Layer, CZTS or CZTSe, Thickness on Single Junction PV Performance

In order to summarize the performance of both devices with different thicknesses, the PV parameters are quantified and plotted in Fig. 5a-h.  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF and the efficiency ( $\eta$ ) for the top cell are reported in Fig. 5a-d, whereas for the bottom cell, the same parameters are depicted in Fig. 5e-h. The results show that FF of the CZTS solar cell decreases with increasing CZTS layer thickness from 0.05 to 0.25  $\mu\text{m}$  and saturates with further increase. Meanwhile, the FF of the CZTSe solar cell increases with increasing CZTSe layer thickness from 0.1 to 0.4  $\mu\text{m}$  and saturates with further increase. Higher thickness increases the series resistance and recombination rate, both these factors are responsible for lowering the FF [42].  $J_{sc}$  of the CZTS solar cell shows a significant increase with increasing the CZTS layer thickness from 0.05 to 0.25  $\mu\text{m}$  and saturates with further increase, while, in the CZTSe solar cell,  $J_{sc}$  shows a small increase with increasing the CZTSe layer thickness from 0.1 to 0.4  $\mu\text{m}$  and saturates with further increase. We found that the CZTS solar cell exhibits relatively large  $V_{oc}$ , Fig. 5c, as compared to that of the CZTSe solar cell Fig. 5g. Although, a slight increase in  $V_{oc}$  for the CZTS solar cell with increasing CZTS thickness is noticed, approaching the optimal  $V_{oc}$ , there is no significant effect of the thickness of both solar cell absorbers. The high  $V_{oc}$  of the CZTS

solar cell is mainly due to its larger bandgap compared to the CZTSSe solar cell [27]. By increasing the CZTS layer thickness from 0.05 to 0.255  $\mu\text{m}$  for the CZTS cell and the CZTSe layer thickness from 0.1 to 0.4  $\mu\text{m}$  for the CZTSe cell, the conversion efficiency of the CZTS and CZTSe solar cells is augmented from 5.8 to 14.37 % and from 15.71 to 17.87 %, respectively, showing the saturation after a critical thickness. Clearly, the thickness of 0.25  $\mu\text{m}$  and 0.4  $\mu\text{m}$  is sufficient to achieve the maximum PV response for CZTS and CZTSe solar cells, respectively.

The simulation results of  $J(V)$  characteristics for single CZTS and CZTSe solar cells are shown in Fig. 6, and their PV parameters extracted from the corresponding  $J(V)$  curves are given in Table 4. Clearly, our results of simulation are in good agreement with the results in [8], thus the parameters and model used in the simulation are suitable and validate.

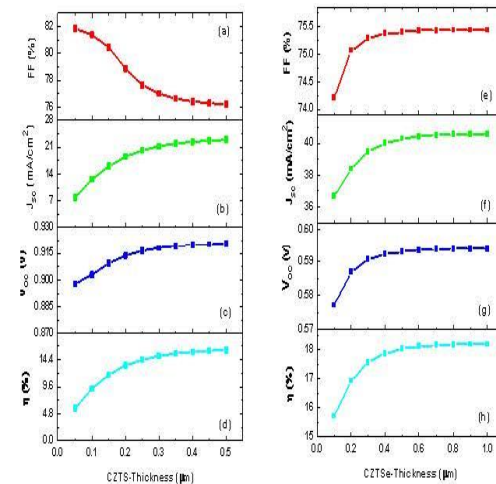


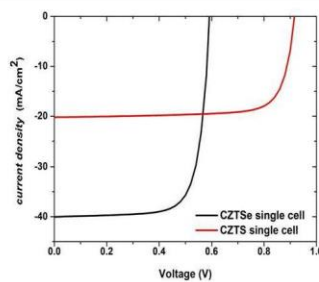
Fig. 5 - PV parameter of single (a-d) CZTS and (e-h) CZTSe solar cells with different absorber layer thicknesses

LEILA GHALMI, SOUHILA BENSMAINE, ET AL.

J. NANO-ELECTRON. PHYS. 14, 06033 (2022)

**Table 4** – Comparison of the photovoltaic parameter of single CZTS and CZTSe solar cell with other single structures from the literature

Structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	Refs
CZTS single cell (255 nm)	20.205	9.165	77.62	14.37	Present work
CZTS single cell (211 nm)	20.98	0.852	81.95	14.67	[8]
CZTSe single cell (400 nm)	40.02	5.924	75.37	17.87	Present work
CZTSe single cell (2000 nm)	20.98	0.852	81.95	14.67	[8]

**Fig. 6** –  $J(V)$  characteristics of single CZTSe and CZTS solar cells

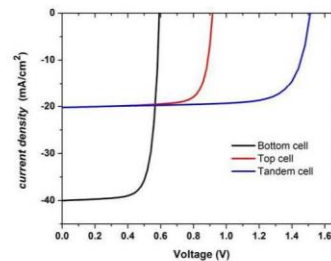
### 4.3 Modeling the Tandem Solar Cell in CZTS/CZTSe

The structure of the CZTS/CZTSe tandem solar cell is shown in Fig. 3b and the simulation parameters are indicated in Table 1 and Table 2. The top CZTS and bottom CZTSe cells are optically and electrically connected with a transparent conductive oxide layer of Al:ZnO. To model the transparent ZnO interconnect layer in the tandem cell, one approach is used and is to add an electrode that exactly covers the transparent ZnO interconnect layer and attach a localized resistance to it using the statement in SCAPS-1D [31]. By doing this, we are forcing the current to flow from the anode to the cathode and preventing any current from flowing through the extra electrode. Physically, this can be justified by the fact that the interconnect layer acts as a resistor allowing current to flow without significant limitation. The resistance value can be used to adjust the amount of current to flow through the additional electrode, which helps control the resistance of the intermediate layer [6, 42].

The electrical characteristic  $J(V)$  of the CZTS/CZTSe tandem solar cell before optimization, under illumination by the 1.5 AM solar spectrum with a power density of 100 mW/cm<sup>2</sup> is shown in Fig. 7.

To obtain the  $J(V)$  curves of the top and bottom cells, the anode and cathode contacts of the top, CZTS, cell were placed at the interconnect Al:ZnO layer and the top Al:ZnO layer, respectively, while the anode and

cathode contacts of the bottom, CZTSe, cell were placed at the back MoSSe layer and the interconnect Al:ZnO layer, respectively. It is observed from Fig. 7 that the  $J_{sc}$  of the tandem solar cell is limited by the lower  $J_{sc}$  of the top, CZTS, cell because the top and bottom cells were current mismatched [30]. The tandem  $J_{sc}$  value of 20.205 mA/cm<sup>2</sup> is approximately equal to the top cell  $J_{sc}$  value of 20.21 mA/cm<sup>2</sup>, while the  $V_{oc}$  value of the tandem cell,  $V_{oc} = 1.51$  V, is equal to the sum of the top cell,  $V_{oc} = 0.92$  V, and that of the bottom cell,  $V_{oc} = 0.59$  V. From these results, the proper functioning of the CZTS and CZTSe cells connected in series forming the tandem solar cell is demonstrated. Moreover, the FF of the tandem cell, 67.36 %, is relatively lower than that of the top cell, 77.62 %, and that of the bottom cell, 75.37 %. Although there is a decrease in the FF, the increase in the  $V_{oc}$  of the tandem cell led to an improvement in its efficiency,  $\eta = 20.68$  %, compared to that of CZTS (top) cell,  $\eta = 14.37$  %, and CZTSe (bottom) cell,  $\eta = 17.87$  %.

**Fig. 7** –  $J(V)$  characteristics of the CZTS top cell, CZTSe bottom cell and CZTS/CZTSe tandem cell before fed with filtered spectrum

### 4.4 Filtered Spectrum and Matching Current the Tandem Solar Cell

This section is dedicated to the comprehensive study of the CZTS/CZTSe tandem solar cell by employing the top and bottom cells discussed in previous sections. The AM1.5 spectrum, as shown in Fig. 3a, is illuminated to the top cell and the transmitted spectrum,  $S(\lambda)$ , by the top cell is calculated with the help of the absorption coefficient and thickness of all the layers used in the top cell as stated in Table 3. Whereas the bottom cell is exposed to the filtered spectra calculated by using the transfer matrix method at various absorber layer thicknesses in the top cell [44]. Initially, the top cell is simulated by varying the absorber layer thickness from 50 to 500 nm (to get eleven filtered spectra), while doing so, the thickness of the rest layers is kept constant. The filtered transmitted spectrum by the top cell with various absorber layer thicknesses is illustrated in Fig. 8.

Increasing the thickness of the top cell reduces the transmission and corresponding filtered spectrum power for the wavelengths below the cutoff wavelength of both top cells, as shown in Fig. 3. This is attributed to higher absorption in the top cell with an increase in thickness, and it is worth noting that the absorber layer thickness of only 50 nm reduces the power level of standard AM1.5

06033-6

spectrum from 1000 to  $818.59 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  as shown in Fig. 8a. It is evident from the plots that by varying the thickness of the top cell for both solar cells from 50 to 500 nm, the number of photons transmitted by the top cell to the bottom cell decreases. Consequently, it decreases the integrated transmitted power from 818.59 to  $443.89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  by the top cell, as shown in Fig. 8b. Hence, we have augmented the thicknesses of both top and bottom cells to match the maximum deliverable  $J_{sc}$ , which is constrained by the limiting cell, i.e., top cell. To achieve the same  $J_{sc}$ , the filtered power spectrum for eleven different thicknesses of the top cell is used to conceive the presence of the top cell with different absorber layer thicknesses from 50 to 500 nm, as shown in Fig. 8a. These spectrum files are fed to the bottom cell to measure its performance. Concurrently, the thickness from 0.05 to  $1 \mu\text{m}$  is used to calculate all the possible thickness value points where matching current is possible. This effort resulted in the formation of the matching current,  $J_{sc}$ , curve, as shown in Fig. 9a, at various thicknesses of the top and bottom cells. Eleven intersecting points are observed for the top cell thickness ranging from 50 to 500 nm and bottom cell thickness ranging from 100 to 1000 nm. After identifying the corresponding top and bottom cell thicknesses to get matched  $J_{sc}$  from the tandem solar cell, the top cells are re-simulated with the current matched thicknesses under standard AM1.5 spectrum, and another set of filtered spectrums are constructed with considered thicknesses.

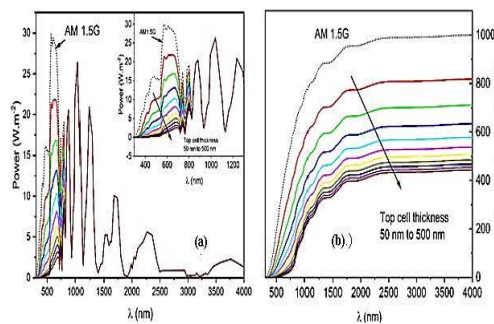


Fig. 8 – (a) Filtered spectrum by the top cell with different absorber layer (CZTS) thickness from 50 to 500 nm. The spectrum data of AM1.5 is also produced for the comparison. (b) Integrated filtered spectrum power transmitted by the top cell with different absorber layer (CZTS) thickness from 50 to 500 nm. The spectrum data of AM1.5 is also produced for the comparison

Because the absorption coefficient  $\alpha(h\nu)$  for solar cell materials is not infinite, a solar cell of finite thickness will not absorb all the incident light of photon energy above the bandgap. Some light will be transmitted (especially at photon energies near the band gap where  $\alpha$  is small) [45]. Electrically, the tandem solar cell acts as two diodes connected in series and due to this configuration, all the time equal current must pass through each cell [42, 46]. Therefore, in tandem solar cells, the thickness of both top and bottom cells is optimized to have the same  $J_{sc}$  value [42]. Under the condition of “current matching”, where the top, bottom and

tandem cells have the same  $J_{sc}$ , corresponding to maximum conversion efficiency of the tandem cell [7, 45].

This has been done using computed filtered spectrum with different absorber layer thicknesses of the top cell, as shown in Fig. 8a. To account for different top cell thickness, eleven filtered spectra, as shown in Fig. 8a, are illuminated on the bottom cell, and PV parameters of the bottom cell are evaluated. Further, for each filtered spectrum, the bottom cell thickness also varies from 50 to 500 nm in 10 equal steps. The  $J_{sc}$  values of the bottom cell under filtered spectrum are used to determine the current matching condition for the tandem solar cell, as shown in Fig. 9a. The current matched conditions for the tandem structure are obtained at the point of intersection of the top and bottom cell current densities. The best obtained matching current with the top cell thickness of 255 nm and bottom cell thickness of 800 nm, which exhibits  $J_{sc}$  values of  $20.33 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$  and  $20.26 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$ , respectively, as shown in Fig. 9a.

The  $V_{oc}$  of the top, CZTS, and bottom, CZTSe, solar cells as a function of the top, CZTS, layer thickness in a CZTS/CZTSe tandem solar cell is shown in Fig. 9b. The  $V_{oc}$  of the top cell increases with CZTS layer thickness. This is mainly because that the thicker CZTS absorber layer will absorb more photons with longer wavelength, which will, in turn, make a contribution to the generation of electron hole pairs [7]. However, the  $V_{oc}$  of the bottom cell at different thickness is nearly independent of the variation of the CZTS layer thickness.

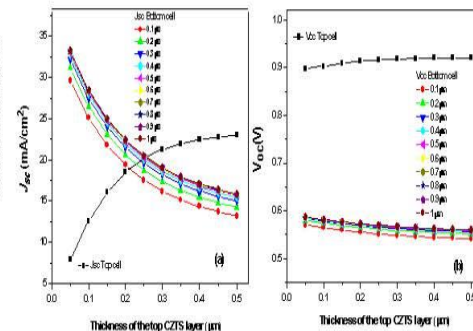


Fig. 9 – (a) Variation of the current density of the CZTS top and CZTSe bottom cells at different thicknesses and (b) open-circuit voltages of the top CZTS and bottom CZTSe solar cells as a function of the top CZTS layer thickness in a CZTS/CZTSe tandem solar cell

The matched  $J_{sc}$  values are summarized in Fig. 10a for absorber thickness of the top and bottom cells. We observed that the thickness of the top, CZTS, cell for matched tandem solar cell structure varies significantly for different bottom, CZTSe, cell thickness. This variation suggests that the current matching condition can be achieved at the relatively lower top, CZTS, cell thickness as compared to that of the bottom, CZTSe, cell thickness.

Under current matching conditions at the optimal CZTS layer thickness of  $0.255 \mu\text{m}$  and CZTSe layer thickness of  $0.8 \mu\text{m}$ , the  $J(V)$  characteristics of the top,

bottom and tandem cells are plotted in Fig. 10b. The PV parameters at the current matching point are summarized in Table 5. The  $J_{sc}$  of the top, bottom and tandem cells are all equal to the maximum  $J_{sc} = 20.33 \text{ mA/cm}^2$ . The  $V_{oc}$  of the tandem cell, 1.48 V, is equal to the sum of the  $V_{oc}$  of the top cell, 0.917 V, and the bottom cell, 0.567 V. The  $\eta$  of the tandem solar cell, working at current matching condition and after fed with filtered spectrum, is improved to 22.91 % compared to the conversion efficiency 20.68 % obtained for the CZTS/CZTSe tandem cell working at mismatched  $J_{sc}$  and before fed with filtered spectrum. Compared to previous simulation studies, Table 6, by SCAPS-1D software, our simulated CZTS/CZTSe tandem solar cell  $\eta$  of 22.91 % is in good agreement with simulation results found in the literature [18, 27, 8, 47].

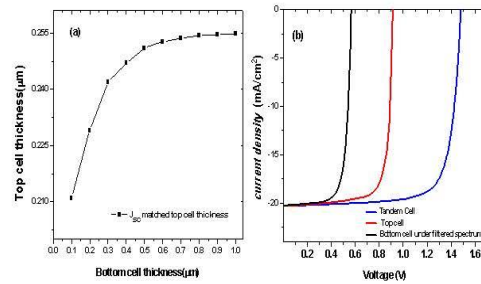


Fig. 10 – (a) Thickness of the top CZTS cell versus different thickness of the bottom CZTSe cell; (b)  $J(V)$  characteristics of the CZTS top-cell, CZTSe bottom-cell and CZTS/CZTSe tandem cell under short-circuit current densities matching and after fed with filtered spectrum

Table 5 – Optimized photovoltaic parameters of top, bottom and tandem solar cells under short-circuit current densities matching and after fed with filtered spectrum

Structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
CZTS single cell (255 nm)	20.33	0.917	77.56	14.46
CZTSe single cell (800 nm)	40.55	0.594	75.48	18.17
CZTS top cell in tandem structure (255 nm)	20.33	0.917	77.56	14.46
CZTSe bottom cell (800 nm) under filtered spectrum by top (255 nm)	20.26	0.567	73.65	8.48
Tandem cell with top (255 nm) and bottom (800 nm)	20.33	1.484	75.94	22.91

Table 6 – Comparison of PV parameters of present work with other tandem structures from the literature

Structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)	Refs
CZTS/CZTSe (0.2 $\mu\text{m}$ /0.85 $\mu\text{m}$ )	19.17	1.43	72.60	19.86	[44]
CZTS/CZTSe (0.7 $\mu\text{m}$ /0.8 $\mu\text{m}$ )	24.85	1.41	62.04	21.77	[39]
CZTS/CZTSe (0.211 $\mu\text{m}$ /2 $\mu\text{m}$ )	20.98	1.32	78.20	21.7	[8]
CZTS/CZTSe (0.147 $\mu\text{m}$ /3 $\mu\text{m}$ )	20.4	1.1	81.30	19.25	[25]
CZTS/CZTSe (0.255 $\mu\text{m}$ /0.8 $\mu\text{m}$ )	20.33	1.48	75.94	22.91	Present work

## 5. CONCLUSIONS

Based on the SCAPS-1D simulator, we presented a numerical simulation to analyze the performance of single CZTS and CZTSe solar cells and a tandem, CZTS/CZTSe, solar cell under the AM1.5 light spectrum. The  $J(V)$  characteristics and associated PV parameters were determined. We first simulated separately optimized single CZTSe and CZTS solar cells and found conversion efficiencies of about  $\eta = 14.37\%$  and  $\eta = 17.87\%$ , respectively, which is in good agreement with simulation results. Then we studied the performance of the CZTS/CZTSe tandem solar cell with CZTS as the top cell and CZTSe as the bottom cell. An enhancement in the conversion efficiency of 20.68 % was

achieved for the CZTS/CZTSe tandem solar cell structure with arbitrary normal thicknesses of the top and bottom cells. Lower  $J_{sc}$  limitation and  $V_{oc}$  superimposition characteristics of the series connection of the top and bottom cells were demonstrated. Finally, the top cell was illuminated with standard AM1.5 spectrum, whereas the bottom cell was analyzed under the filtered spectrum by the top cell. For realistic tandem operation, the current matching conditions were examined by varying the absorber layer thickness in both top and bottom cells. The best  $\eta$  of the CZTS/CZTSe tandem solar cell at 22.91 % was achieved at an optimal thickness of the CZTS layer of the top cell, 0.255  $\mu\text{m}$ , and of the CZTSe layer of the bottom cell, 0.8  $\mu\text{m}$ , where the bottom cell was fed with the filtered spectrum by the top cell. The condition of matching current, where the top, bottom, and tandem cells have the same short-circuit current density of 20.33 mA/cm<sup>2</sup>, which is also the maximum of the tandem cell  $J_{sc}$  at an optimal thickness of the top and bottom cells, must be satisfied for the maximum  $\eta$ . The present study showed that a CZTS/CZTSe tandem solar cell design improved the performance of these single CZTS and CZTSe cells due to the absorption of more solar photons.

## ACKNOWLEDGEMENTS

L. Ghalmi et al. would like to thank the Materials and Renewable Energy Research Unit, University of Tlemcen, and the Algerian General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) for their scientific and academic support.

## REFERENCES

- O.K. Simya, A. Mahaboobbatcha, K. Balachander, *Superlattice Microst.* **82**, 248 (2015).
- M. Minbashi, A. Ghobadi, E. Yazdani, A. Ahmadkhan Kordbacheh, A. Hajjiah, *Sci. Rep.* **10**, 21813 (2020).
- S. Chala, R. Boumaraf, A.F. Bouhdjar, M. Bdirina, M. Labeled, T.E. Taouririt, M. Elbar, N. Sengouga, F. Yakuphanoglu, S. Rahmane, Y. Naoui, Y. Benbouzid, *J. Nano-Electron. Phys.* **13** No 1, 01009 (2021).
- S. Tobbeche, S. Kalache, M. Elbar, M.N. Kateb, M.R. Serdouk, *Opt. Quantum Electron.* **51**, 284 (2019).
- M.N. Kateb, S. Tobbeche, *Opt. Quantum Electron.* **53**, 605 (2021).
- S. Chala, M. Bdirina, M. Elbar, Y. Naoui, Y. Benbouzid, T.E. Taouririt, M. Labeled, R. Boumaraf, A.F. Bouhdjar, N. Sengouga, F. Yakuphanoglu, S. Rahmane, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **23**, 544 (2022).
- M. Elbar, S. Tobbeche, A. Merazga, *Sol. Energy* **122**, 104 (2015).
- G.K. Gupta, A. Dixit, *Opt. Mater.* **82**, 11 (2018).
- Mamta, K.K. Maurya, V.N. Singh, *Coatings* **12**, 405 (2022).
- S. Chala, N. Sengouga, F. Yakuphanoglu, *Vacuum* **120**, 81 (2015).
- T.E. Taouririt, A. Meftah, N. Sengouga, M. Adaika, S. Chala, A. Meftah, *Nanoscale* **11**, 23459 (2019).
- M. Kaur, H. Singh, *Int. J. Core Eng. Manag.* **3**, 1 (2016).
- F.A. Jhuma, M.Z. Shaily, M.J. Rashid, *Mater. Renew. Sustain. Energy* **8**, 6 (2019).
- M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **29**, 657 (2021).
- A. Bouarissa, A. Gueddim, N. Bouarissa, H. Maghraoui-Meherezi, *Mater. Sci. Eng. B* **263**, 114816 (2021).
- M.P. Suryawanshi, G.L. Agawane, S.M. Bhosale, S.W. Shin, P.S. Patil, J.-H. Kim, A.V. Moholkar, *Mater. Technol.* **28**, 98 (2013).
- C. Zeng, Y. Liang, L. Zeng, L. Zhang, J. Zhou, P. Huang, R. Hong, *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **203**, 110167 (2019).
- U. Saha, M.K. Alam, *RSC Adv.* **7**, 4806 (2017).
- S. Tripathi, S. Maurya, B. Kumar, D.K. Dwivedi, *IEEE 2020 International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEE3)*, 588 (2020).
- S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong, S.H. Wei, *Adv. Mater.* **25**, 1522 (2013).
- D.H. Son, Y.I. Kim, S.H. Kim, D. Nam, H. Cheong, J.K. Kang, K.J. Yang, D.H. Kim, *J. Mater. Chem. A* **7**, 22986 (2019).
- H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, *Thin Solid Films* **517**, 2455 (2009).
- J. Kim, H. Hiroi, T.K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y.S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, D.B. Mitzi, *Adv. Mater.* **26**, 7427 (2014).
- W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465 (2014).
- R.B.V. Chalapathy, M.G. Gang, C.W. Hong, J.H. Kim, J.S. Jang, J.H. Yun, J.H. Kim, *Sol. Energy* **159**, 260 (2018).
- M.A. Green, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **27**, 565 (2019).
- A.E. Benzetta, M. Abderrezek, M.E. Djeghlal, *Optik* **242**, 167320 (2021).
- S. Amiri, S. Dehghani, *J. Electron. Mater.* **49**, 2164 (2020).
- C. Zeng, Y. Liang, L. Zeng, L. Zhang, J. Zhou, P. Huang, R. Hong, *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **203**, 110167 (2019).
- A.D. Adewoyin, M.A. Olopade, O.O. Oyebola, M.A. Chendo, *Optik* **176**, 132 (2019).
- M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve, *Thin Solid Films* **361**, 527 (2000).
- M. Burgelman, K. Decock, A. Niemegeers, J. Verschraegen, S. Degraeve, *Univ. Gent, Belgium* (2021).
- K. Kim, J.S. Yoo, S.K. Ahn, Y.J. Eo, J.S. Cho, J. Gwak, J.H. Yun, *Sol. Energy* **155**, 167 (2017).
- A. Shah, *Practical Handbook of Photovoltaics*, 209 (EPFL Press: 2012).
- T.K. Todorov, D.M. Bishop, Y.S. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **180**, 350 (2018).
- A. Srivastava, P. Dua, T.R. Lenka, S.K. Tripathy, *Mater. Today Proc.* **43**, 3735 (2020).
- A.D. Adewoyin, M.A. Olopade, M. Chendo, *Optik* **133**, 122 (2017).
- A.E.H. Benzetta, M. Abderrezek, M.E. Djeghlal, *Optik* **181**, 220 (2019).
- A.E. Benzetta, M. Abderrezek, M.E. Djeghlal, *J. Nano-Electron. Phys.* **10** No 5, 05035 (2018).
- S. Adachi, K. Ito, *Copp. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. C.* **149** (2015).
- S. Chala, N. Sengouga, F. Yakuphanoglu, S. Rahmane, M. Bdirina, I. Karteri, *Energy* **164**, 871 (2018).
- J. Madan, Shivani, R. Pandey, R. Sharma, *Sol. Energy* **197**, 212 (2020).
- M. Elbar, S. Tobbeche, *Energy Procedia* **74**, 1220 (2015).
- A. Khanna, R. Pandey, J. Madan, A. Dhingra, *Opt. Mater.* **122**, 111677 (2021).
- A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (John Wiley & Sons: 2011).
- J. Burdick, T. Glatfelter, *Sol. Cells* **18**, 301 (1986).
- S. Amiri, S. Dehghani, *J. Electron. Mater.* **49**, 5895 (2020).
- B. Bibi, B. Farhadi, A. Liu, *J. Comput. Electron.* **20**, 1769 (2021).



### Моделювання тандемного сонячного елемента CZTS/CZTSe за допомогою програмного забезпечення SCAPS-1D

Leila Ghalmi<sup>1</sup>, Souhila Bensmaïne<sup>1</sup>, Mourad Elbar<sup>2</sup>, Slimane Chala<sup>2,3</sup>, Hayat Merzouk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Materials and Renewable Energy Research Unit, Faculty of Sciences, Abou Bekr Belkaid University, 13000 Tlemcen, Algeria*

<sup>2</sup> *Laboratory of Metallic and Semiconducting Materials, Mohamed Khider University, 07000 Biskra, Algeria*

<sup>3</sup> *Institute of Electrical and Electronic Engineering, M'Hamed Bougara University, 35000 Boumerdes, Algeria*

Сонячний спектр може бути розділений тандемними сонячними елементами на кілька субелементів, які мають різні ширини забороненої зони і ефективніше перетворюють світло в електрику, ніж окремі елементи. У роботі моделювання фотоелектричних (PV) характеристик тандемного сонячного елемента CZTS/CZTSe на основі структур сульфід міді-цинку-олова (CZTS) як верхнього елемента та селеніду міді-цинку-олова (CZTSe) як нижнього елемента було виконано за допомогою симулятора SCAPS-1D при освітленні AM1.5. Спочатку було виконано моделювання окремих сонячних елементів CZTS і CZTSe і отримано ефективність відповідно 14,37 % і 17,87 %, що добре узгоджується з наявними результатами. До подачі відфільтрованого спектру змодельовані PV параметри тандемного сонячного елемента CZTS/CZTSe мають ефективність перетворення ( $\eta$ ) 20,68 % і густину струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) 20,205  $\text{mA}/\text{cm}^2$  для верхнього та нижнього елементів з довільною нормальною товщиною. Крім того, щоб досягти узгодження струму, як верхній, так і нижній елементи були досліджені при різній товщині тандемної конфігурації, коли товщини верхнього та нижнього елементів були відповідно в діапазонах 0,05-0,5  $\mu\text{m}$  і 0,1-1  $\mu\text{m}$ . Продуктивність тандемного сонячного елемента визначалася після подачі відфільтрованого спектру та узгодження струму. Значення  $J_{sc}$  тандемного сонячного елемента CZTS/CZTSe становить 20,33  $\text{mA}/\text{cm}^2$  для товщини 0,255  $\mu\text{m}$  верхнього, CZTS, елемента та товщини 0,8  $\mu\text{m}$  нижнього, CZTSe, елемента. Максимальний  $\eta$ , рівний 22,98 %, досягається для конфігурації тандемної структури з підвищенням напруги холостого ходу ( $V_{oc}$ ) на 1,48 В.

**Ключові слова:** Моделювання, SCAPS-1D, Тандемний сонячний елемент CZTS/CZTSe, Узгодження струму, Відфільтрований спектр.

## Annexe 2

International Journal of Control, Energy and Electrical Engineering (CEEE)  
Vol.10 pp.28-32

## Le $\text{CuInSe}_2$ en couches minces est une structure de base pour une application photovoltaïque.

GHALMI Leila<sup>1</sup>, BENSMINE Souhila<sup>2</sup>

Département de Physique, Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen, Algérie.

<sup>1,2</sup> Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables (URMER), Université de Tlemcen (UABT), BP n°119, Tlemcen, 13000, Algérie.

<sup>1</sup> Ghalmileila2017@gmail.com

<sup>2</sup> s\_bensmaine@yahoo.fr

**Résumé** — Le CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) est l'un des matériaux semi-conducteurs les plus prometteurs pour la production des piles solaires en couches minces, efficaces et moins coûteuse. Des instituts de recherches ont annoncé leurs plans pour les chaînes de production de celles-ci. Mais la technologie CIS requière encore davantage d'attention concernant l'industrialisation et la stabilité à long terme. Dans ce travail nous nous intéressons à l'étude des couches minces du composé ternaire  $\text{CuInSe}_2$ , qui ont révélé récemment beaucoup d'intérêt dans la communauté des sciences des matériaux et leurs utilisations pour la fabrication des cellules photovoltaïques. En effet, dans notre étude nous avons donné les principales caractéristiques des matériaux les plus utilisés en couche minces en guise de comparaison avec le  $\text{CuInSe}_2$ , en suite nous nous sommes intéressés aux types de cellules qui ont été élaboré à base de ce semi-conducteur et les améliorations qui sont apportées à celles-ci en illustrant leurs performances. Par ailleurs, nous avons pris le soin de présenter les méthodes et techniques d'élaboration de ce dernier. Finalement, nous présentons les résultats de simulation d'une cellule typique à base de CIS en utilisant le logiciel de calcul SCAP-1D tout en variant les deux paramètres suivants :

- ❖ La variation de la température de 300°C à 350°C
- ❖ La variation de l'épaisseur de la couche CIS de 0,5µm à 3,0µm

**Mots clés** —  $\text{CuInSe}_2$ , couches minces, SCAPS-1D, Application photovoltaïque.

### I. INTRODUCTION

L'un des principaux obstacles rencontrés pour que le photovoltaïque devienne plus populaire est le coût du watt produit [1]. Il n'est pas encore concurrentiel à celui de l'électricité produite par les méthodes conventionnelles. Durant les dernières décennies, la course des différents groupes de recherches et de sociétés vers la diminution du prix du watt d'électricité produite par le photovoltaïque, conduit au développement de nouveaux semi-conducteurs considérés actuellement comme matériaux promoteurs pour les applications photovoltaïques. Parmi ces candidats, les couches minces de di-séléniure de Cuivre et d'Indium ( $\text{CuInSe}_2$ ). Par rapport au silicium, les cellules solaires à base de ce semi-conducteur présenteraient une efficacité élevée, une excellente stabilité, une résistance aux irradiations et une durée de vie plus longue. Cependant, après plus de trente années de recherches et de développement les cellules à base de CIS viennent tout récemment de passer au stade industriel et commercial, avec

par exemple, la mise au point en 2007 d'une unité de production avoisinant les 100 MW annuelle [2]. La question qui se pose, qu'est ce qui doit être fait pour que la technologie CIS atteigne une grande échelle de production d'électricité photovoltaïque?

### II. LE MATÉRIAU CIS

Le diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite très prometteur, puisque le rendement théorique de l'hétérojonction (n)  $\text{CuInSe}_2$  se situe autour de 25 % [3]. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})(\text{Se}, \text{S})_2$  ont récemment atteint des rendements de 17 % [4]. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_g = 1.02 \text{ eV}$ ) par l'utilisation d'alliages du type  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInS}_2$ .

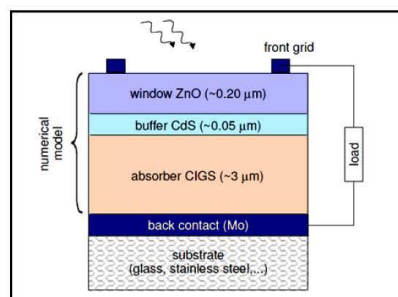


Fig 1 : Schéma d'une coupe transversale d'une hétérojonction CIS/CdS [3].

### III. TYPES DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE CIS

Toutes les cellules sont créées à partir de matériaux semi-conducteurs. La plupart du temps, c'est le silicium (Si) qui est utilisé mais on rencontre aussi le sulfure de cadmium (CdS), le tellure de cadmium (CdTe), des alliages de cuivre indium et sélénium (CIS), ...

**A. Cellule solaire à homojonction:**

Dans le domaine des couches minces de CIS, on constate qu'il y a très peu de travaux de recherches pour la réalisation d'homojonction basées sur ces matériaux. Selon S.Kohiki et al [5], la conductivité des couches minces Cu-In-Se, dont la structure est du type chalcopyrite, change du type n vers le type p par implantation d'ions des éléments de la colonne V (N, P, Sb ou Bi) dans la mesure où ces ions substituent les atomes de Se dans la couche. A titre d'exemple, une diode à homojonction p-n a été fabriquée par implantation ionique d'ions d'azote à 450°C dans une couche CIS (type n), pendant une minute [6]. Un rendement de 0.35 % sous éclairement AM 1.0 (100 mW/cm<sup>2</sup>), sur une surface de 4 mm<sup>2</sup>, a été obtenu sur cette photodiode. On note également les paramètres suivants : V<sub>oc</sub>=0.098 V, J<sub>cc</sub> = 9.11 mA/cm<sup>2</sup> et un facteur de forme FF=39 %.

**B. Cellules solaire à hétérojonctions**

Etant donné que les matériaux en général sélectionnés comme couches minces pour les cellules solaires sont des semi-conducteurs à gap direct et souvent d'un seul type (n ou p), les hétérostructures sont généralement utilisées pour réaliser une barrière de potentiel [7].

**1) La photopile primitive (dite Boeing) :**

Ceux sont les travaux effectués chez Boeing qui ont défini la structure des hétérojonctions à base de CIS (figure 2) [8]. Au cours des premières recherches l'absorbeur CIS de type p étaient formés de deux couches évaporées sur un contact arrière de Molybdène (le Molybdène étant utilisé à cause de sa non réactivité avec le CIS) le rapport Cu/In dans le film de CIS étant le paramètre clé pour les performances de la cellule, la composition de la couche composite finale était un léger excès de Cu par rapport à In près du contact au Mo et l'inverse c.-à-d. un excès d'In par rapport au Cu sur le dessus (donc près de la jonction).

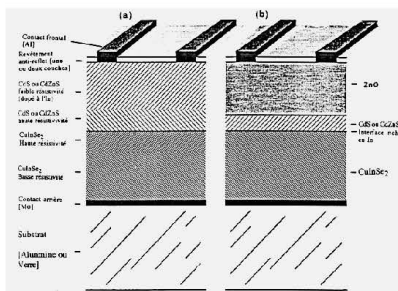


Fig 2 : Coupe transversale d'une cellule type CuInSe<sub>2</sub>/(Cd,Zn)S. a) structure conventionnelles avec des couches actives et fenêtres optique en bicouches. b) fenêtre optique ZnO/CdS [7]

**2) La cellule améliorée :** C'est le groupe Arco Solar (Brevet Choudary et al en 1986) qui eut l'idée de remplacer le CdZnS par deux couches : une couche très fine (50 à 100 Å) de CdS déposée sur le CIS actif par dépôt en bain chimique (CBD : Chemical Bath Déposition), suivie du dépôt par sputtering ou

MOCVD d'une couche conductrice et transparente de ZnO (1.5 µm) dopée en général à l'aluminium.

Ainsi c'est l'utilisation de la fenêtre optique ZnO/CdS mince qui, en améliorant la réponse de la photopile dans le bleu (figure 3) a permis d'augmenter considérablement le rendement [9]. C'est donc cette technologie qui a été adopté par la plupart des équipes travaillant sur les photopiles à base de CIS.

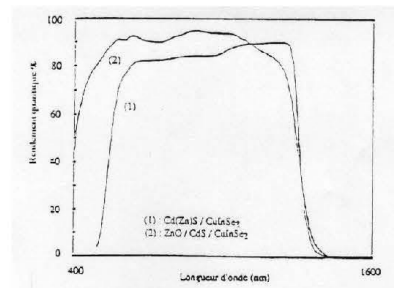


Fig 3 : Comparaison des spectres de rendement quantiques des dispositifs à base de couches minces CuInSe<sub>2</sub> avec :  
1) Une fenêtre optique standard (Zn,Cd)S.  
2) Une fenêtre multicouche ZnO/CdS.

**IV. TECHNIQUES D'ELABORATION DU CIS**

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering" [10]. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (Figure 4). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [11] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolysis, sol-gel, spin coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [12].

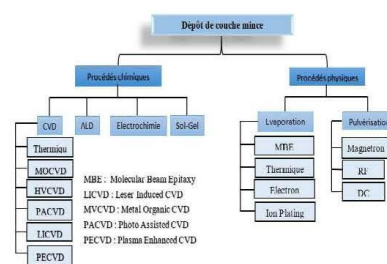


Fig 4 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [13].



V. SIMULATION NUMERIQUE DE LA CELLULE CIS PAR SCAPS-1D.

Nous nous introduisons le concept de simulation numérique des semi-conducteurs, particulièrement l'application sur les cellules solaires du type  $\text{CuInSe}_2$  en utilisant le logiciel de calcul SCAPS-1D, développé spécialement pour la simulation des cellules à base de CIS.

A. La cellule utilisée, ( $\text{ZnO/CdS/CuInSe}_2$ ) :

On se propose de simuler les propriétés essentielles d'une cellule à base de  $\text{CuInSe}_2$  ayant une structure composée d'un oxyde transparent conducteur (OTC) de type n-ZnO, une couche tampon n-CdS et d'une couche absorbante de type p-CuInSe<sub>2</sub> (Figure 5).

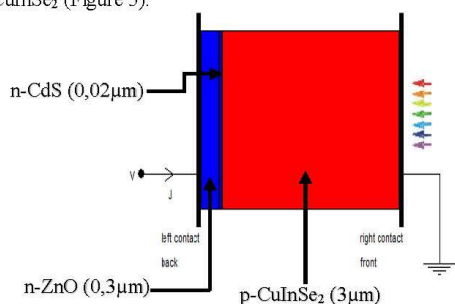


Fig 5 : La cellule ZnO/CdS/  $\text{CuInSe}_2$

B. Les grandeurs technologiques d'une cellule solaire :

La caractéristique  $I=f(V)$  noté aussi « I-V » est une fonction qui décrit le comportement de la photopile, et à partir de laquelle plusieurs paramètres relatifs à la cellule peuvent être calculés.

- 1) *Le courant de court-circuit  $I_{cc}$*  : correspond à l'intensité du courant de court-circuit, c.à.d.  $V=0$
- 2) *La tension à circuit-ouvert  $V_{co}$*  : correspond à la tension en circuit ouvert c.à.d.  $I=0$
- 3) *La puissance maximale  $P_m$*  : C'est la puissance maximale de sortie correspondant au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité du courant soit maximal

$$P_m = V_m \cdot I_m$$

- 4) *Le facteur de forme* : C'est le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et le produit entre  $I_{cc}$  et  $V_{co}$  correspondant à la puissance maximale idéale

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} = \frac{P_m}{V_{co} I_{cc}}$$

- 5) *Le rendement  $\eta$*  : mesure le taux de conversion énergétique

$$\eta = \frac{P_m}{P_{tm}} = \frac{V_{co} I_{cc}}{P_{tm}}$$

- 6) *Le rendement quantique  $QE$*  : C'est le nombre de paires électron-trou photo-générés par le nombre de photons incidents sur la cellule. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde.

Le courant de court-circuit peut être calculé à partir du rendement quantique.

$$I_{cc} = \int_0^{\infty} QE(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) dE$$

VI. SIMULATION, RESULTANTS ET DISCUSSION

Les figures 6.a et 6.b montrent les résultats de la simulation des caractéristiques I-V sur la cellule ZnO/CdS/CIS à l'obscurité et sous éclaircissement respectivement, avec :

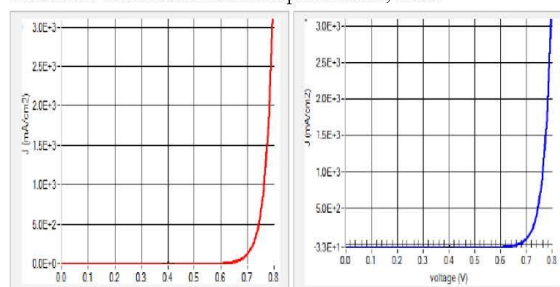


Fig 6.a : Caractéristique I-V à l'obscurité

Fig 6.b : Caractéristique I-V sous éclaircissement.

Une tension à circuit ouvert  $V_{co}=0.6617$  V, un courant de court-circuit  $J_{cc}=32.89$  mA/cm<sup>2</sup>, un facteur de forme  $FF=81.30$  et un rendement de conversion  $\eta=17.69\%$ .

Le rendement quantique de la cellule est donné sur la figure 7 montre un pic entre les valeurs 90 -100 % puis une diminution due aux pertes par recombinaison.

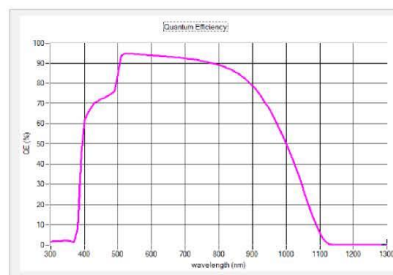


Fig 7 : Rendement quantique QE de la cellule ZnO/CdS/ $\text{CuInSe}_2$ .

A. Influence de la température de fonctionnement sur les paramètres de la cellule :

La température joue un rôle très important sur les performances de la cellule solaire. La valeur qui correspond à un fonctionnement optimal de la cellule est  $T=300$  K. les résultats de la simulation montrent que le paramètre le plus affecté par la variation de la température est la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , son influence sur cette dernière est montrée sur la figure 8.

T (K)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
300	0.6617	32.8906	81.30	17.69
310	0.6415	32.9087	80.83	16.98
320	0.6217	32.9266	79.88	16.35
330	0.6013	32.9446	79.05	15.66
340	0.5813	32.9229	78.28	15.00
350	0.5609	32.9816	77.42	14.32

Les valeurs obtenues pour la tension à circuit ouvert et le courant de court-circuit sont portés sur le tableau 1.

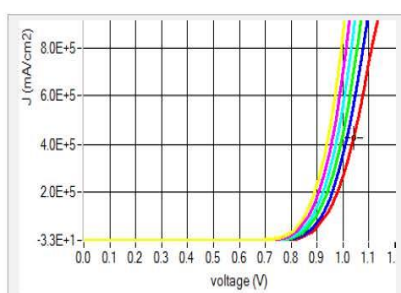


Fig 8 : Les simulations I-V pour différentes valeurs de la température. T varie de 300K (rouge), à 350K (jaune).

En effet, lorsque la température augmente la bande de gap devient plus étroite et ceci accélère le phénomène de recombinaison des paires électrons-trous entre la bande de conduction et la bande de valence.

La forte réduction de V<sub>oc</sub> conduit à une diminution du facteur de forme FF ainsi que du rendement de conversion η de la cellule solaire.

#### B. Influence de l'épaisseur de la couche absorbante CuInSe<sub>2</sub> :

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante CIS et sur les grandeurs I-V de la cellule est donné par le tableau 2.

Les deux valeurs V<sub>oc</sub> et J<sub>cc</sub> diminuent lorsque l'épaisseur de la couche absorbante diminue car celle-ci absorbe de moins en moins de photons ayant les longues longueurs d'onde, ce qui influence négativement sur le taux de génération de paires électrons-trous.

L'effet de la réduction de l'épaisseur de la couche absorbante CIS sur le rendement quantique observé dans l'intervalle des longueurs d'onde λ= 450 à 1100 nm et est montré sur la figure 9.

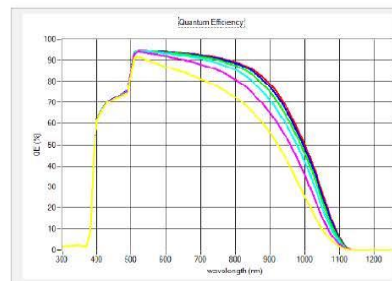


Fig 9 : Rendement quantique QE pour différentes épaisseurs de la couche CuInSe<sub>2</sub>. L'épaisseur varie de 3.0μm (rouge) jusqu'à 0.5μm (jaune).

Epaisseur de la couche CuInSe <sub>2</sub> (μm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
3.0	0.6617	32.8906	81.30	17.69
2.5	0.6595	32.6243	81.18	17.47
2.0	0.6554	32.1956	80.92	17.07
1.5	0.6488	31.4742	80.76	16.49
1.0	0.6405	30.5196	80.11	15.36
0.5	0.6090	27.6702	76.98	12.97

Pour les petites épaisseurs, le phénomène de générations de paires électrons-trous se passe près des interfaces avec le CIS et le contact arrière (forte densité de défauts donc de centres de recombinaisons) ce qui réduit le nombre de paires électrons-trous générées et donc du rendement quantique QE.

En revanche, pour des couches plus épaisses la génération se passe loin des interfaces c'est pourquoi on observe une augmentation du rendement. Une épaisseur de 3.0 μm paraît être adéquate pour avoir un rendement optimal (17.69%).

## VII. CONCLUSIONS

Dans le but de pouvoir améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques, ceci nécessite parfois la présentation de modèles théoriques pour la simulation numérique. Dans ce travail nous avons introduit le concept de simulation numérique sur la cellule solaire à base de CIS, en prenant le soin de présenter le logiciel de calcul utilisé (SCAPS-1D).

En effet, les propriétés intrinsèques de la cellule sont très importantes et influencent largement les performances de celle-ci telle que la température de fonctionnement, les épaisseurs des couches composant la cellule. Ceci est illustré dans les caractéristiques I-V et les courbes obtenues pour le rendement quantique, avec un rendement de conversion optimal égal à 17.69% pour une couche absorbante de 3μm.

Finalement, les rendements atteints par les cellules CIS et les performances dont il a fait preuve font de lui l'un des matériaux qui contribueront fortement au potentiel énergétique solaire du futur.

#### REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont à toute l'équipe de la division 1 Matériaux Photovoltaïques (MPV) au sein de notre Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER). Tlemcen, Algérie.

#### REFERENCES

- [1] I. Dehmous, Etude des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  pour une application photovoltaïque. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. (2012).
- [2] D. Jincot et J. F. Guillemdes, Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque.
- [3] Ingrid Repins ; Miguel A. Contreras , Brian Egaas , Clay DeHart, John Scharf, Craig L. Perkins, Bobby To, Rommel Noufi. 19.9%-efficient  $\text{ZnO/Cds/CuInGaSe}_2$  solar cell with 81.2% fill factor. (2008).
- [4] S. Beghdadi. Etude des performances d'une cellule solaire de type  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS). Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen. (2016).
- [5] S. Kohiki, M.Nishitani, T. Negami, K. Nishikora and T.Kerao. *appl phys letters*. (1991).
- [6] M. Nishitani et al. *J. app phys*. (1993).
- [7] W. H. Bloss and H. W. Schock *proc 8th E.C photovoltaic solar energy conf Florence*. (1988).
- [8] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, *Proc.16th IEEE photov. SPEC. Conf.* (1982).
- [9] K. Mitchell, C. Eberspacher, G. Ermer and D. Pier. *proc 20th IEEE Photovoltaic solar energy conf New York*. (1988).
- [10] S. Bensmaïne. Dépôt de couche minces d'oxyde de zinc avec axe c incliné par la pulvérisation magnétron et la réalisation des dispositifs à ondes acoustique de surface SAW. Doctorat. (2008).
- [11] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi*. (1995).
- [12] H. Belkacemi, Dépôt et Caractérisations des Couches minces de  $\text{ZnO}$  Avec Différentes Sources de Zinc, Université Mohamed kheider-Biskra. (2011).
- [13] A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, *Thin Film Technology Handbook, III series McGraw-Hill*. (1998).

Annexe 3

Lecture Notes in Networks and Systems 174

Mustapha Hatti *Editor*

# Artificial Intelligence and Renewables Towards an Energy Transition

 Springer



# Numerical Simulation of a Solar Cell in CdS/CIGS Using the SCAPS-D1 Software

Ghalmi Leila<sup>1</sup>✉ and Bensmaine Souhila<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, AbouBekr Belkaid -Tlemcen University,  
Tlemcen, Algeria

Ghalmileila2017@gmail.com

<sup>2</sup> Materials and Renewable Energy Research Unit (URMER),  
University of Tlemcen (UABT), BP n° 119, 13000 Tlemcen, Algeria  
s\_bensmaine@yahoo.fr

**Abstract.** In our work, we represent the simulation results of a cell based on CIGS using the SCAPS-1D calculation software. The combination of optimal parameters allows us to optimize a better cellular structure: ZnO: Al/ZnO-i/CdS/CIGS, the yield which we have shown to be improved with a value of 21.6%. All these simulated results allow us to conclude that optimizing the properties of materials is promising and can improve the efficiency of the CIGS solar cell. Finally, the yields obtained by CIGS cells and the demonstrated performances make it one of the materials which will greatly contribute to the solar energy potential of the future.

**Keywords:** Solar cells · Photovoltaic · Thin films · Cu(In, Ga)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (CIGS) · SCAPS-1D

## 1 Introduction

CIGS is a semiconductor with a suitable energy gap and a high optical absorption coefficient in the visible range of the solar spectrum. The absorption coefficient of CIGS films is a 100 times greater than that of Si in the visible region of the solar spectrum. In addition, thin-film solar cells based on CIGS have excellent stability, high radiation resistance [1, 2], and achieve the highest efficiency compared to other chalcopyrites and thin-film CdTe and a-Si:H solar cells. A single-junction CIGS-based thin-film solar cell with an active area of 0.5 cm<sup>2</sup> showed the highest efficiency of 20.3% at the Center for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg (ZSW) [3] and 19.9% at the Center for Solar Energy and Research (NREL) [4]. Single-junction thin-film solar cells have advantages due to their low cost [5] and high efficiency compared to other solar cells [6].

Generally speaking, renewable energy conversion systems suffer from a lack of optimization for very expensive systems that still have significant deficiencies in efficiency and reliability. On the material side, many research teams have been working for many years to achieve high efficiencies combined with low realization costs.

In this context, a numerical simulation of CdS/CGIS single solar cell as a function of the thickness of the CIGS absorber layer and its subcell bandgap was performed,



using a SCAPS-D1 simulator [7], in order to obtain the best simulated structure configuration, which corresponds to the highest values of  $V_{oc}$ .

## 2 General Information Concerning the Basic Elements of the CIGS Material

The first semiconductor-based solar cell was made in 1876 by mechanically forming a layer of selenium between two electrodes. However, thin-film solar cells based on chalcopyrite structure materials were developed following the elaboration of photovoltaic cells in  $CuInSe_2/CdS$  by S. Wagner et al. [8] in 1974, and this work led to efficiencies of 12% from a  $CuInSe_2$  monocrystalline.

The two chalcopyrite semiconductors (CGS and CIGS) belong to the first family which is composed of an element from the 1st column, an element from the 3rd column and an element from the 6th column of the Periodic Table of Chemical Elements, i.e. I-III-VI<sub>2</sub> (Table 1).

**Table 1.** The periodic classification of the elements making up the I-III-VI<sub>2</sub> family.

I	III	VI
	B	O
	Al	S
Cu	Ga	Se
	In	Te

## 3 Structure of the Solar Cell in CIGS

The basic structure of a CIGS thin-film solar cell is made up of several layers as shown in Fig. 1. The most commonly used substrate is a soda lime silicate glass which is coated on one side with molybdenum (Mo) serving as the metallic back contact (anode). The heterojunction is formed between the CIGS and ZnO doped aluminum (ZnO:Al) semiconductors, with a double interface layer consisting of CdS and intrinsic ZnO (ZnO-i). The CIGS has p-type doping from intrinsic defects, while the ZnO is n-type due to the incorporation of aluminum (Al). The CIGS layer serves as an absorber with a bandgap energy of 1.15 eV [9].

The construction of this structure in the SCAPS simulator consists of four steps: definition of the mesh, regions, electrodes and doping.

The p-type CIGS, CdS and n-type ZnO:Al layers are doped with acceptor and donor concentrations of the order of ( $2 \times 10^{16}$ ,  $10^{18}$  and  $10^{18}$ )cm<sup>-3</sup> respectively. The structure is then illuminated with an illumination AM1.5 which corresponds to an incident light power of 1000 W/m<sup>2</sup>.

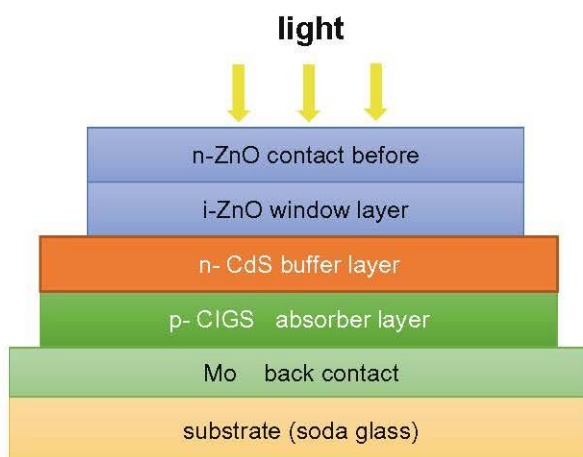


Fig. 1. CIGS thin film solar cell structure.

## 4 Simulation Models and Parameters

### 4.1 Structure Simulated

The values that were used for the calculation with SCAPS software are taken from the literature and are shown in Table 2 for the cell CGIS/CdS/ZnO/ZnO:Al.

Table 2. The different cells simulation parameters.

Settings	Absorber, p-CIGS	Buffer layer, n-CdS	Window layer ZnO	ZnO: Al
Thickness (nm)	2500	50	0.2	0.2
Gap energy (eV)	13.9	10	9	9
Affinity (eV)	4.8	4.5	4.1	4.1
State densities in CB, $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 * 10^{+18}$	$2.2 * 10^{+18}$	$2.2 * 10^{+18}$	$2.2 * 10^{+18}$
State densities in BV, $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 * 10^{+19}$	$1.8 * 10^{+19}$	$1.8 * 10^{+19}$	$1.8 * 10^{+19}$
Electron speed, $V_e$ (cm/s)	$1.0 * 10^7$	$1.0 * 10^7$	$1.0 * 10^7$	$1.0 * 10^7$
Hole speed, $V_{\text{hole}}$ (cm/s)	$1.0 * 10^7$	$1.0 * 10^7$	$1.0 * 10^7$	$1.0 * 10^7$
Electron mobility, $\mu_n$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	100	100	100	100
Hole mobility, $\mu_p$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	25	25	25	25
Defect density $N_D$ donor, ( $\text{cm}^{-3}$ )	0	$1 * 10^{+18}$	$1 * 10^{+18}$	$1 * 10^{+18}$
Defect Density Acceptor, $N_A$ , ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2 * 10^{+16}$	0	0	0
WG (eV)	0.1	0.1	0.1	0.1
Electron Capture Section ( $\text{cm}^2$ )	$5 * 10^{-17}$	$10^{-17}$	$10^{-12}$	$10^{-12}$
Hole Capture Section ( $\text{cm}^2$ )	$10^{-13}$	$10^{-12}$	$10^{-15}$	$10^{-15}$

The absorption coefficients of CIGS and CdS are taken from reference [10] and those of ZnO:Al and ZnO-i are taken from reference [11].

## 4.2 Physical Models

The SCAPS-1D (henceforth Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension) device simulation code allows the simulation of the AC (alternating current) or DC (direct current) electrical current characteristics of thin-film solar cells.

It has been developed by the company “Lab Windows/CVI” software [7] to simulate especially CdTe and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells.

The latest version has been developed by the University of GENT of Belgium - Department of Electronics and Information Systems (ELIS) electronics and information systems.

### The Technological Dimensions of a Solar Cell

The  $I = f(V)$  characteristic, also denoted as “I-V”, is a function that describes the behaviour of the photopile, and from which several parameters related to the cell can be calculated.

- The short-circuit current  $I_{cc}$ : corresponds to the intensity of the short-circuit current, i.e.  $V = 0$
- The open circuit voltage  $V_{co}$ : corresponds to the open circuit voltage dc.  $I = 0$
- The maximum power  $P_m$ : This is the maximum output power corresponding to the point at which the product of voltage and current intensity is maximum.

$$P_m = V_m \cdot I_m$$

- The form factor: This is the ratio between the maximum power delivered by the cell and the product between  $I_{cc}$  and  $V_{co}$  corresponding to the ideal maximum power.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} = \frac{P_m}{V_{co} I_{cc}}$$

- The yield  $\eta$ : measures the energy conversion rate.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_{max} I_{max}}{P_{inc}} = \frac{J_{cs} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{inc}}$$

- Quantum efficiency QE: This is the number of electron-hole pairs photo-generated by the number of photons incident on the cell. It is measured as a function of wavelength.

924 G. Leila and B. Souhila

The current of the short-circuit can be calculated from the quantum efficiency.

$$I_{cc} = \int_0^{\infty} QE(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) dE$$

## 5 Results and Discussion

### 5.1 J-V and P-V Characteristics of the CIGS Cell

The figures below show the results of the simulation of the I-V characteristics on the CGIS/CdS/ZnO/ZnO:Al (Fig. 2).

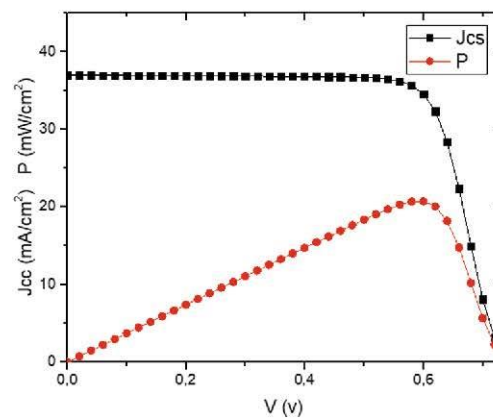
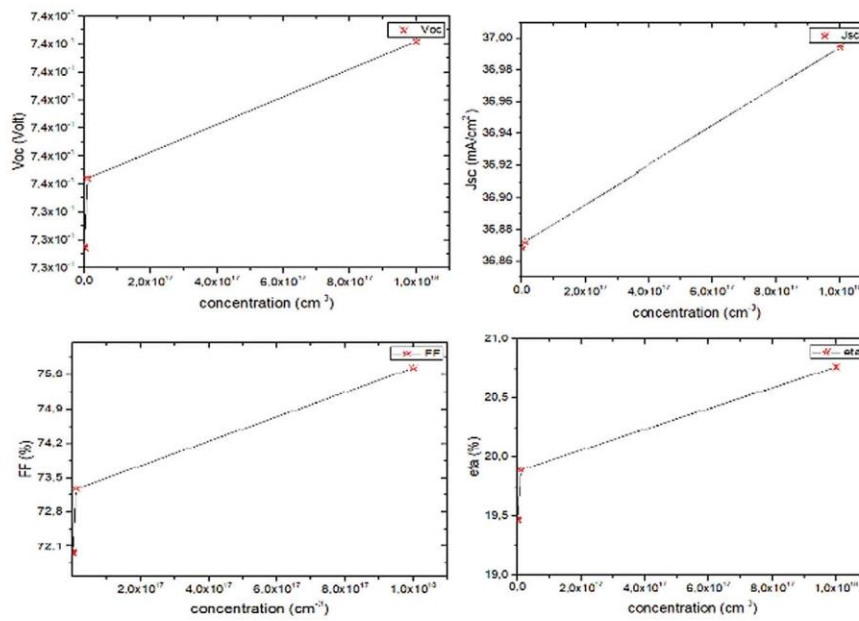


Fig. 2. J-V and P-V characteristics of the CIGS solar cell.

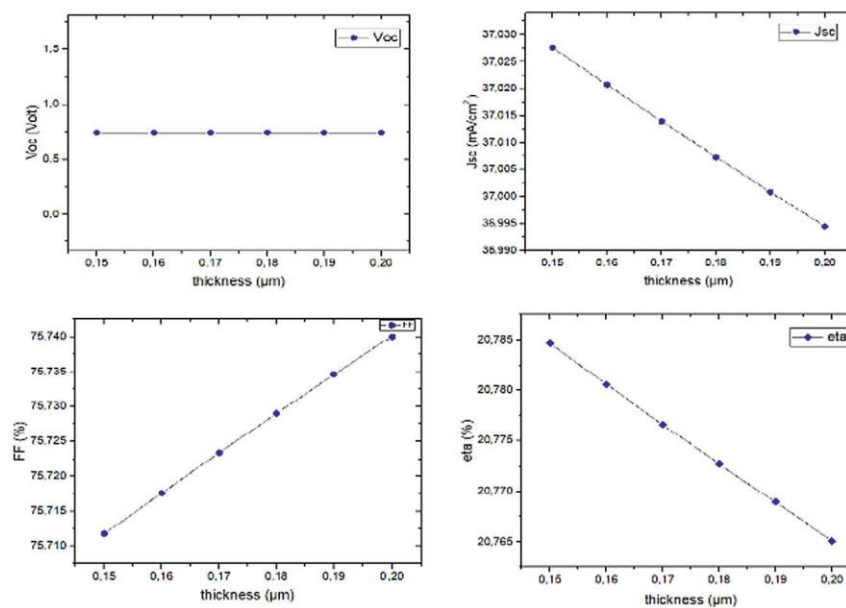
Open circuit voltage  $V_{co} = 0.74$  V, the current of the short-circuit  $J_{cc} = 34.99$  mA/cm<sup>2</sup>, factor of the form  $FF = 75.74\%$  and conversion efficiency  $\eta = 20.77\%$ .

The efficiency obtained by simulation (20.77%) is in a very good agreement with the efficiency obtained by the simulation of SILVACO - Atlas (20.23%) [9] which are in a very good agreement with the efficiency obtained experimentally (20%) [12].

We then optimized the parameters of the layers (CIGS/CdS/ZnO/ZnO: Al) of the structure. The optimization is done layer by layer in order to improve the efficiency of the solar cell (Figs. 3 and 4).



**Fig. 3.** Variation of the photovoltaic parameters of the solar cell in CIGS as a function of the donor concentration of the layer in ZnO:Al.



**Fig. 4.** Variation of the photovoltaic parameters of the solar cell in CIGS as a function of the thickness of the ZnO:Al layer.

926 G. Leila and B. Souhila

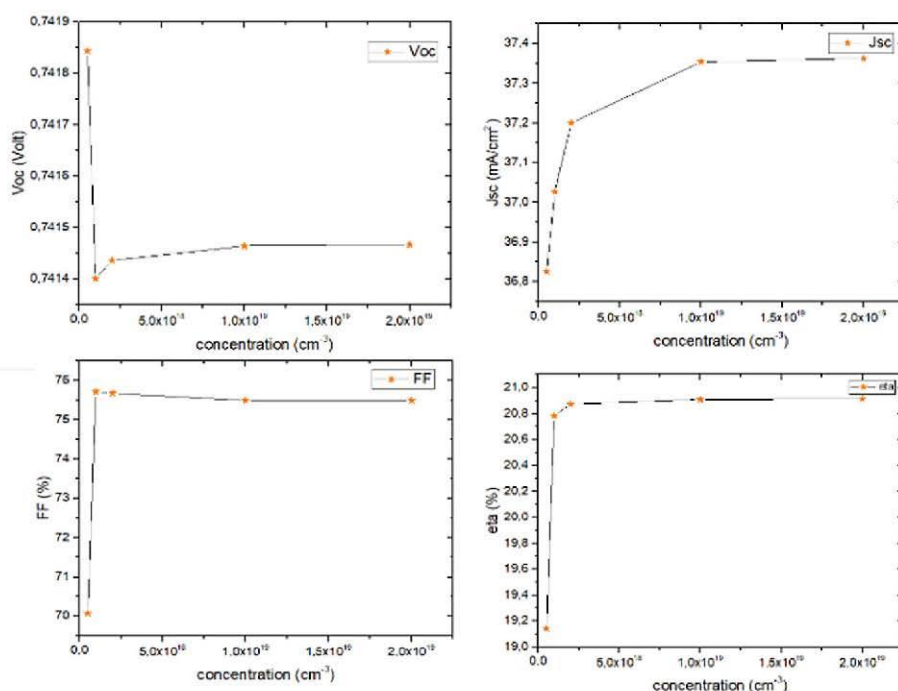


Fig. 5. Variation of the photovoltaic parameters of the solar cell in CIGS as a function of the donor concentration of the layer in CdS.

- Increasing the doping of the ZnO:Al layer can improve the collection of photo-generated carriers, and thus, increase the conversion efficiency. Based on these results, we have chosen the optimal donor concentration  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,
- The highest efficiency value is achieved for a thickness of 150 nm. Because the first contact between the photons and the solar cell is made by the ZnO:Al layer (Figs. 5 and 6).

## 5.2 Optimal CIGS Solar Cell

The physical parameters of the optimized solar cell are given below in Table 3.

The photovoltaic parameters of the optimized solar cell are grouped below in Table 4.

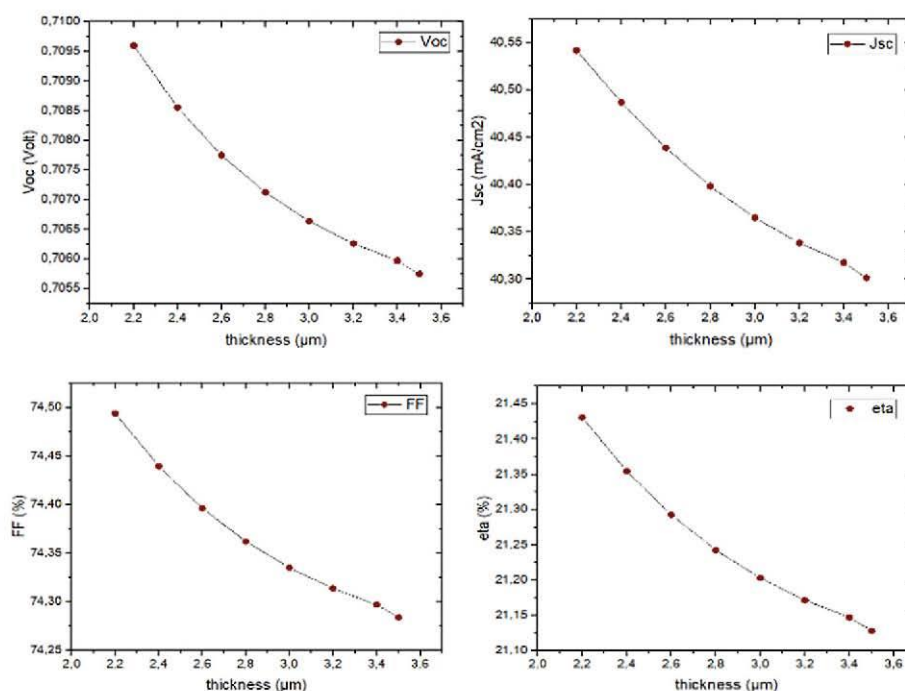


Fig. 6. Photovoltaic parameters of the CIGS solar cell as a function of the thickness of the CIGS layer.

Table 3. Parameters of the optimized CIGS solar cell.

Optimal parameters	ZnO: Al	i: ZnO	CdS	CIGS
Carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )	$1 * 10^{+18}$	$1 * 10^{+18}$	$1 * 10^{+18}$	$2 * 10^{+16}$
Thickness (nm)	150	50	50	2800

Table 4. Photovoltaic parameters of the solar cell in CIGS after optimization.

Settings	J <sub>cs</sub> (mA/cm <sup>-2</sup> )	Voc (v)	FF (%)	η (%)
Values per SCAPS- D1	36.96	0.70	80.19	21.60

The solar cell before optimization is grouped in Table 3 with those obtained for our optimized solar cell in Table 4, we find that there is an improvement in the current of the short-circuit which has increased from 34.99 to 36.09 mA.cm<sup>-2</sup> and the efficiency that increased from 20.77 to 21.60%.

If we compare our results simulated by SCAPS-D1 and the results simulated by SILVACO-Atlas, we see that the results are not identical but they are similar (Table 5).

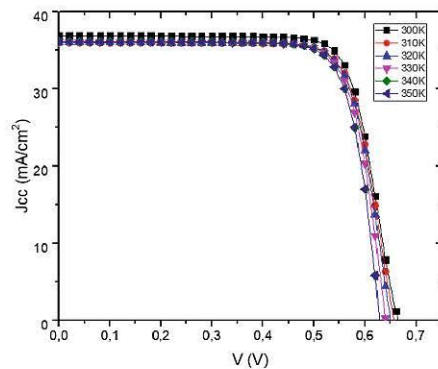
928 G. Leila and B. Souhila

**Table 5.** Comparison of the solar cell in CIGS after optimization based on photovoltaic parameters.

Settings	$J_{cs}$ (mA/cm <sup>-2</sup> )	Voc (v)	FF (%)	$\eta$ (%)
Values per SCAPS - D1	36.09	0.70	80.19	21.60
Value by SILVACO - Atlas [9]	36.39	0.71	82.22	21.30

## 6 Influence of Operating Temperature on the Parameters of the Optimal CIGS Cell

See Fig. 7 and Table 6.



**Fig. 7.** J-V Simulations for different temperature values

**Table 6.** Simulations for different temperature values.

T (K)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>cs</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	$\eta$ (%)
300	0.701	36.096	80.195	21.601
310	0.681	36.028	81.46	21.583
320	0.667	36.084	81.656	21.503
330	0.653	39.13	82.614	21.337
340	0.638	36.168	82.321	21.073
350	0.623	36.199	82.66	20.705

Indeed, when the temperature increases the gap band becomes more narrow and this accelerates the phenomenon of recombination of electron-hole pairs between the conduction band and the valence band.

The strong reduction of V<sub>co</sub> leads to a decrease of the FF form factor as well as the conversion efficiency  $\eta$  of the solar cell.

## 7 Conclusion

Three major families of materials are currently in full expansion: the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> alloy with a CIGS rating, which boasts a record laboratory yield of over 22%.

In order to improve the performance of photovoltaic devices, it sometimes requires the presentation of theoretical models for numerical simulation. In this work we introduced the concept of numerical simulation on the CIGS-based solar cell, making sure to present the calculation software used (SCAPS-1D).



We carried out a study of the influence of the thickness and concentration of the donors and acceptors of the layers of the cell on its photovoltaic properties. Then we studied the influence of the operating temperature on the parameters of the optimal CIGS cell.

The combination of the optimal parameters allows us to optimize a better cell structure: GIGS/CdS/ZnO/ZnO: Al whereby we have shown that the efficiency is improved with a value of 21.6%. All these simulated results allow us to conclude that the optimization of material properties is promising and can improve the efficiency of the solar cell in CIGS.

Finally, the efficiency achieved by CIGS cells and the performance it has demonstrated make it one of the materials that will make a strong contribution to the solar energy potential of the future.

## References

1. Yamaguchi, M.: Radiation resistance of compound semiconductor solar cells resistance of compound semiconductor solar cells, *J. Appl. Phys.* **78**(1995), 1476–1480 (1995)
2. Ullal, H.S., Zweibel, K., Von Roedern, B.G.: Current status of polycrystalline thin film PV technologies. In: Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, California, September 1997
3. Jackson, P., et al.: New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%. In: Progress in Photovoltaics Research Application, pp. 894–897, January 2011
4. Repins, I., et al.: Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers. *Natl. Renew. Energy Lab* **33**, 1–6 (2008)
5. Edoff, M.: Thin film solar cells: research in an industrial perspective. *Ambio* **41**(SUPPL.2), 112–118 (2012)
6. Repins, I., et al.: 19.9% efficient ZnO/CdS/ CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor. *Progr. Photovoltaics Res. Appl.* **16**, 235–239 (2008)
7. Gloeckler, M., Fahrenbruch, A.L.: Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline sites physics department, coloradostate university, ft. collins, co 80523 usa. Simulation
8. Wagner, S., Shay, J.L., Migliorato, P.: CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Appl. Phys. Lett.* **25**(8), 434–435 (1974)
9. Dehanemabkhout: Simulation numérique d'une cellule solaire en CdS/CIGS par le logiciel Atlas-Silvaco, Master, Université de Biskra (2019)
10. Elbar, M., Tobbeche, S., Merazga, A.: Effect of top-cell CGS thickness on the performance of CGS/CIGS tandem solar cell. *Sol. Energy* **122**, 104–112 (2015)
11. Richter, M., Schubert, C., Eraerds, P., Riedel, I., Keller, J., Parisi, J., Avellán-Hampe, A.: Optical characterization and modeling of Cu (In, Ga)(Se, S) 2 solar cells with spectroscopic ellipsometry and coherent numerical simulation. *Thin Solid Films* **535**(331–335), 2013 (2013)
12. Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Powalla, M.: New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%. *Progress Photovolt. Res. Appl.* **19**(7), 894–897 (2011)

## Annexe 4



JOURNAL OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND ENGINEERING RESEARCH  
Bilim, Teknoloji ve Mühendislik Araştırmaları Dergisi, (2023) - 4(1):44-51  
ISSN : 2717-8404 <https://dergipark.org.tr/en/pub/jster>

44

## RESEARCH ARTICLE

## Optimizing the Performance of Lead-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskite Solar Cells via Thickness, Doping, and Defect Density Control

\*,<sup>1</sup> Leila Ghalmi, S. Bensmaine, C.E.H. Merzouk

<sup>\*1</sup>Department of Physics, Research Unit on Renewable Materials and Energy (URMER) Abou Bekr Belkaid University - Tlemcen (UABT).

[leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz](mailto:leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz) orcid.0000-0001-5238-5609

[s\\_bensmaine@yahoo.fr](mailto:s_bensmaine@yahoo.fr)

[hayatmerzouk@gmail.com](mailto:hayatmerzouk@gmail.com)

## HIGHLIGHTS

- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite is a promising alternative for efficient and environmentally friendly solar cells.
- The researchers achieved a high-power conversion efficiency of 23.9% in the optimized cell.
- The use of lead-free perovskite materials can reduce manufacturing costs and improve environmental sustainability.

## Keywords:

- Perovskite solar cells,
- Photovoltaic performance,
- Manufacturing process,
- Lead-free perovskite,
- Numerical simulation.

## GRAPHICAL ABSTRACT

This study focuses on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite as a lead-free alternative for solar cells. The researchers used one-dimensional simulation software to investigate the photovoltaic properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar cells with a  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$  structure. The thickness of the absorbing layer, doping concentration, and density of defects were adjusted to improve the performance of the solar cells. The obtained results demonstrate that  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite has the potential to be an efficient and environmentally friendly absorber. The researchers achieved a high-power conversion efficiency (PCE) of 23.9%, along with a high short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) of  $31.519 \text{ mA/cm}^2$ , an open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.965V, and a high fill factor (FF) of 78.7%. These results are encouraging and demonstrate the potential of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite as a promising alternative to  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  for use in solar cells. Furthermore, the use of lead-free perovskite materials in solar cells could offer several advantages, including improved environmental sustainability and reduced manufacturing costs. It also opens opportunities for the development of more stable and efficient solar cells that can be produced on a large scale. However, more research is needed to further optimize the performance and stability of lead-free perovskite solar cells before they can be commercially viable.

Table A The name figure or table about given info and result

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	FF (%)	PCE (%)
Reference cell	0,748	30,982	77,819	18,035
Optimized cell	0,965	31,519	78,717	23,943

## Article Info:

Received : January 10, 2023

Accepted : March 20, 2023

## DOI:

10.53525/jster.1231984

## \*Correspondence:

Leila GHALMI

[leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz](mailto:leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz)

Phone : +213 541 765240

**Aim of Article:** The article aims to investigate and optimize  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite as a lead-free alternative for solar cells to achieve higher efficiency and improved environmental sustainability.

**Theory and Methodology:** The theory and methodology of this work involve using  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite as a lead-free alternative for solar cells, with the researchers utilizing one-dimensional simulation software to study its photovoltaic properties with a  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$  structure. They adjusted the thickness of the absorbing layer, doping concentration, and density of defects to optimize the performance of the solar cells.

**Findings and Results:** The researchers found that  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite can be a highly efficient and eco-friendly absorber for solar cells, achieving a high-power conversion efficiency (PCE) of 23.9% in the optimized cell. They also obtained a high short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) of  $31.519 \text{ mA/cm}^2$ , an open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.965V, and a high fill factor (FF) of 78.7%, demonstrating its potential as a viable alternative to  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

**Conclusion :** the use of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite as a lead-free alternative for solar cells shows promising results, with high power conversion efficiency and environmentally sustainable advantages. However, further research is needed to optimize the stability and performance of lead-free perovskite solar cells before they can be commercially viable.



## RESEARCH ARTICLE

# Optimizing the Performance of Lead-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskite Solar Cells via Thickness, Doping, and Defect Density Control

\*1 Leila Ghalmi, S. Bensmaine, C.E.H. Merzouk

\*1<sup>†</sup>Department of Physics, Research Unit on Renewable Materials and Energy (URMER) Abou Bekr Belkaid University - Tlemcen (UABT)  
[leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz](mailto:leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz), [Orcid.0000-0001-5238-5609](https://orcid.org/0000-0001-5238-5609)  
[s\\_bensmaine@yahoo.fr](mailto:s_bensmaine@yahoo.fr)  
[hayatmerzouk@gmail.com](mailto:hayatmerzouk@gmail.com)

**Citation:**

Ghalmi, L., Bensmaine, S., Merzouk, C.E.H. (2023). *Optimizing the Performance of Lead-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  Perovskite Solar Cells via Thickness, Doping, and Defect Density Control*, Journal of Science Technology and Engineering Research, 4(1):44-51. DOI: 10.53525/jster.1231984

**HIGHLIGHTS**

- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite material as a promising lead-free alternative for perovskite solar cells.
- One-dimensional simulation software used to investigate the photovoltaic properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar cells with a  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$  structure.
- Improved performance of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar cells achieved by adjusting the thickness of the absorbing layer, doping concentration, and density of defects.
- Obtained results demonstrate the potential of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  as a highly efficient and environmentally friendly solar absorber.
- The study highlights the importance of developing lead-free perovskite solar cells with high stability and efficiency for large-scale production.

**Article Info**

Received : January 10, 2023

Accepted : March 20, 2023

**DOI:**

10.53525/jster.1231984

**\*Corresponding Author:**

Leila GHALMI

[leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz](mailto:leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz)

Phone: +213 541 765240

**ABSTRACT**

Perovskite solar cells have gained significant attention due to their excellent photovoltaic performance and simple manufacturing process. However, the use of lead (Pb) in the widely studied  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite material limits its large-scale production due to low stability in the air. As a result, researchers have turned to lead-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite as a promising alternative. In this study, we used one-dimensional simulation software to investigate the photovoltaic properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar cells with a  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$  structure. By adjusting the thickness of the absorbing layer, doping concentration, and density of defects, we were able to improve the performance of the solar cells. The obtained results of  $J_{sc} = 31,519 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,965 \text{ V}$ ,  $FF = 78,71\%$ , and  $PCE = 23,943\%$  demonstrate the potential of lead-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  as a highly efficient and environmentally friendly solar absorber.

**Keywords:** Perovskite solar cells, Photovoltaic performance, Manufacturing process, Lead-free perovskite, Numerical simulation.

**I. INTRODUCTION**

Perovskite solar cells have garnered significant attention in recent years as a promising photovoltaic technology due

to their high efficiency and low-cost manufacturing process [1, 2]. In particular, the lead (Pb)-free hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  has emerged as a strong contender for widespread use due to its high stability in the air and ability to achieve efficiencies over 25% [3, 4].



In this study, we used numerical simulation to investigate the photovoltaic properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar cells with a  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$  structure. The obtained results demonstrate the potential of lead-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  as a highly efficient and environmentally friendly solar absorber [13].

## II. METHOD

Perovskite materials are a class of compounds with a specific crystal structure that have attracted a lot of interest in the field of solar cells because they have the potential to be more efficient and less expensive to produce than traditional solar cell materials. One perovskite that has been widely studied is  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ , which is a hybrid organic-inorganic material made up of tin, iodide, and methylammonium ions [12].

In a solar cell, the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite material is typically used as the light-absorbing layer, which converts sunlight into electrical energy. The efficiency of this conversion process can be improved by adding other layers or materials to the cell structure. For example,  $\text{TiO}_2$  is often used as a scaffold material to help support the perovskite layer and improve its stability.  $\text{Cu}_2\text{O}$  is another material that has been explored for use in perovskite solar cells as a way to improve the device's ability to extract electrical charge carriers [14].

Overall, the use of perovskite materials and other layers or materials in solar cells is an active area of research and development, with the goal of developing more efficient and cost-effective solar energy technologies.

### A. Reference Solar Cell Structure to Simulate

The purpose of the simulation of the reference solar cell structure is to study its performance and behavior under standard outdoor conditions, which include an illumination of  $1000 \text{ w/m}^2$  at 300 K and an AM 1.5G air mass [11]. By simulating the solar cell structure, we can gain a better understanding of its underlying mechanisms and identify potential areas for improvement. The simulation allows for a detailed analysis of the electrical and optical properties of the solar cell, which can help in optimizing the design and improving the efficiency of the cell.

The reference solar cell structure is a planar structure consisting of three layers:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ , and  $\text{Cu}_2\text{O}$ , and is representative of a hybrid perovskite solar cell. The  $\text{TiO}_2$  layer serves as an electron transport layer (ETL) and the front contact (anode) of the solar cell, while the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  layer is a p-type hybrid halide

perovskite material that functions as the light-absorbing layer [9]. The  $\text{Cu}_2\text{O}$  layer, on the other hand, is a p-type copper oxide material that serves as a hole transport layer (HTL) to the copper metal electrode (Figure 1) [10].

By simulating this solar cell structure under standard conditions, we can gain insights into its performance and behavior, such as its current-voltage (IV) characteristics, power conversion efficiency (PCE), and spectral response. The simulation also allows for a comparison of the results with experimental data, which can provide validation for the simulation model. Ultimately, the goal of the simulation is to enhance the understanding of the solar cell structure's operation and to provide insights into potential improvements in its design and performance.

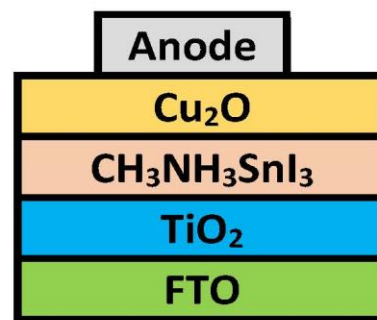


Figure 1. Lead-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  solar cell structure.

The energy levels of the studied solar cell are shown in Figure 2.

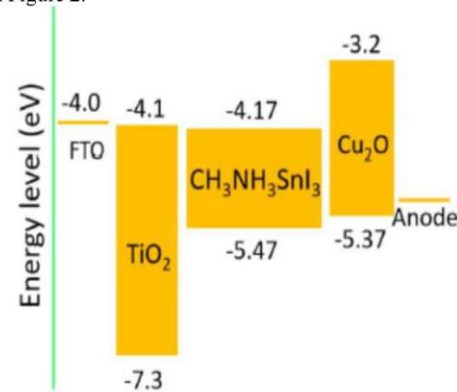


Figure 2. Diagram of energy levels [5].



### B. Reference Cell Parameters and Properties

The Reference Solar Cell (RSC) is a device used as a reference point for comparing the performance of different types of solar cells. It consists of three layers: a titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) layer, a methylammonium tin iodide (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub>) layer, and a cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) layer. These layers have different thicknesses and properties that play a crucial role in determining the performance of the RSC. Table 1 summarizes the properties of these layers, including their thicknesses and electrical and optical properties. The TiO<sub>2</sub> layer is a wide bandgap n-type semiconductor that serves as the electron transport layer. The CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> layer is a p-type semiconductor with a perovskite crystal structure that acts as the light-absorbing layer. The Cu<sub>2</sub>O layer is a p-type semiconductor that acts as the hole transport layer. The properties of these materials, such as their bandgap energy, carrier mobility, and absorption coefficient, can be sourced from literature [5] and used to model the behavior of the RSC under various conditions.

To predict the performance of the RSC, it is important to consider the various operating conditions it may encounter. As mentioned earlier, these conditions include the intensity and spectrum of the incident light, temperature, humidity, and mechanical stress. By carefully specifying these conditions and incorporating them into the model, it is possible to accurately predict the performance of the RSC under a range of application conditions.

In addition to the properties of the individual layers, the cell also has interface parameters that describe the interactions between the layers. These parameters are listed in Table 2 [5] and may include information about the work function, the conduction and valence band offsets, and the surface recombination velocities at the interfaces. Understanding the interface parameters is important for predicting the overall performance of the cell and for optimizing its design.

The absorption coefficient of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> perovskite, shown in the figure below, was obtained from experimental data [6] and was imported into the software as a file. The absorption coefficient describes the ability of the material to absorb light and is an important parameter for predicting the performance of a solar cell. The figure 3 shows the absorption coefficient as a function of wavelength, which can be used to understand the material's spectral response and optimize its use in a solar cell. The data from reference [6] was used to input the absorption coefficient into the software, which can then be used to model the photovoltaic characteristics of the solar cell.

For the absorption coefficients of the Cu<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> hole and electron transport layers (HTL and ETL), respectively, the SCAPS model was used. The absorption coefficients for these layers were calculated using the following equations:

Cu<sub>2</sub>O HTL:

$$\alpha(\lambda) = A_1 \times \left(\frac{\lambda}{1000}\right)^{-B_1} \dots (1)$$

TiO<sub>2</sub> ETL:

$$\alpha(\lambda) = A_2 \times \left(\frac{\lambda}{1000}\right)^{-B_2} \dots (2)$$

In these equations, the absorption coefficient is a function of wavelength, which is divided by 1000 to convert it from nanometers to micrometers. The constants A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, and B<sub>2</sub> are material-specific parameters that can be obtained from literature or experiments. Using these equations, the absorption coefficients of the Cu<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> layers can be calculated for different wavelengths and used in the SCAPS model to predict the photovoltaic characteristics of the solar cell.

**Table 1.** Electrical and optical properties of the different layers of the cell

Parameters	FTO (TCO)	TiO <sub>2</sub> (ETL)	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnI <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O (HTL)
Thickness (nm)	500	120	450	100
Eg (eV)	3.4	3.2	1.3	2.17
χ (eV)	4.5	4.1	4.17	3.2
εr	9.1	9.0	8.2	7.1
Nc (cm <sup>-3</sup> )	1.1*10 <sup>19</sup>	2.2*10 <sup>18</sup>	1*10 <sup>18</sup>	2*10 <sup>17</sup>
Nv (cm <sup>-3</sup> )	1.1*10 <sup>19</sup>	1.8*10 <sup>19</sup>	1*10 <sup>18</sup>	1.1*10 <sup>19</sup>
μn (cm <sup>2</sup> /Vs)	20	0.05	2000	200
μp (cm <sup>2</sup> /Vs)	10	0.05	300	80
ND (cm <sup>-3</sup> )	1*10 <sup>19</sup>	1*10 <sup>18</sup>	0	0
NA (cm <sup>-3</sup> )	0	0	1*10 <sup>14</sup>	1*10 <sup>18</sup>

**Table 2.** Parameters for the defects in materials and at interfaces.

Paramètres	TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnI <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O	Interface TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnI <sub>3</sub>	Interface CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnI <sub>3</sub> /Cu <sub>2</sub> O
	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre
σn (cm <sup>-3</sup> )	1*10 <sup>-15</sup>	2.5*10 <sup>-15</sup>	1*10 <sup>-15</sup>	1*10 <sup>-15</sup>	1*10 <sup>-15</sup>
σp (cm <sup>-3</sup> )	1*10 <sup>-15</sup>	8.5*10 <sup>-15</sup>	1*10 <sup>-15</sup>	1*10 <sup>-15</sup>	1*10 <sup>-15</sup>
Energy distribution	Uniform	Gaussian	Uniform	Uniform	Uniform
Energy level with respect to E <sub>v</sub> (above E <sub>v</sub> ) (eV)	0.600	0.650	0.100	0.600	0.600
Characteristic energy (eV)	-	0.100	-	-	-
Nt (cm <sup>-3</sup> )	1*10 <sup>14</sup>	3.029*10 <sup>16</sup>	1*10 <sup>14</sup>	1*10 <sup>10</sup>	1*10 <sup>10</sup>

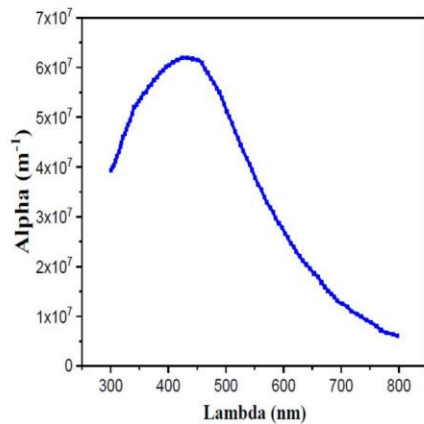


Figure 3. Absorption coefficient of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Characteristic (J-V) and quantum efficiency QE

In introducing the parameters from Table 1 into the SCAPS simulator, we obtained the current density versus voltage (J-V) characteristic curve shown in Figure 4. From this curve, we were able to determine the photovoltaic parameters ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF, and  $\eta$ ) for the cell under study. Figure 5 shows the external quantum efficiency of the cell as a function of wavelength ( $\lambda$ ).

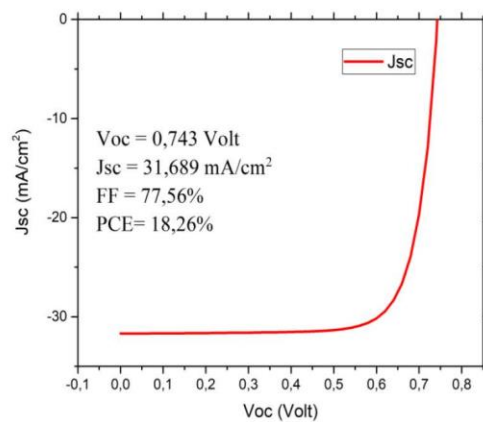


Figure 4. The current-voltage (J-V) characteristic curve.

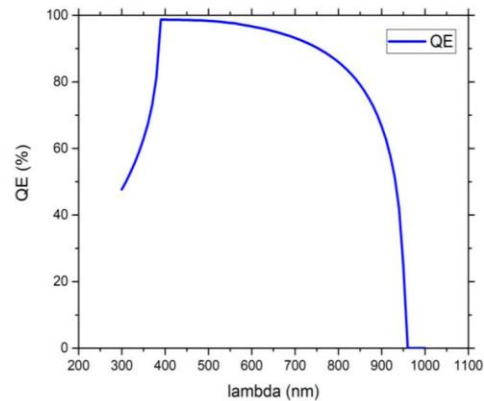


Figure 5. Quantum efficiency (QE) as a function of wavelength

Due to its narrower bandgap of 1.3 eV, the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite has an optical absorption edge that is shifted to 960 nm, as seen in the external quantum efficiency (QE) curve (Figure 5). The QE covers the entire visible spectrum and reaches a maximum absorption at 400 nm to nm, with notable absorption beginning at 960 nm. The red shift of the QE curve is advantageous for absorption of infrared wavelengths.

#### B. Effect of absorbent layer thickness

The absorbing layer plays a very important role in the performance of the cell, so to study this effect we varied the thickness of the absorbing layer from 100 nm to 1000 nm. The simulation results are shown in Figure 6. We can see that the variation of the thickness of the perovskite affects all the parameters of the cell. The current density ( $J_{sc}$ ) increases with the increasing thickness of the absorber (perovskite), due to the large absorption coefficient of the latter. The PCE increases with the increasing thickness, reaching a maximum of 18,50 % at a thickness of 600 nm. Beyond this thickness, it begins to decrease due to the charge carrier diffusion length becoming shorter than the thickness of the perovskite, with some carriers not reaching the electrodes. The slight decrease in  $V_{oc}$  with thickness is also due to an increase in recombination. The decrease in fill factor with increasing absorber thickness can be attributed to the increasing series resistance of the latter. This simulation study therefore confirms that the film must have an optimal thickness of 600 nm. This shows that perovskite is a material that, even with thicknesses of only a few hundred nanometres, is able to have better light absorption and higher efficiency.

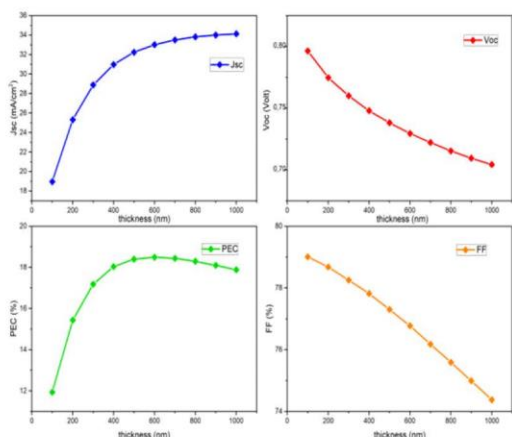


Figure 6. Variation of photovoltaic parameters as a feature of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  thickness.

C. Effect of ETL layer thickness ( $\text{TiO}_2$ )

Here, it is observed that the thickness of the  $\text{TiO}_2$  layer does not have an effect on all the cell's performance, so a thickness of 100 nm was chosen, based on comparison with values already published in the literature

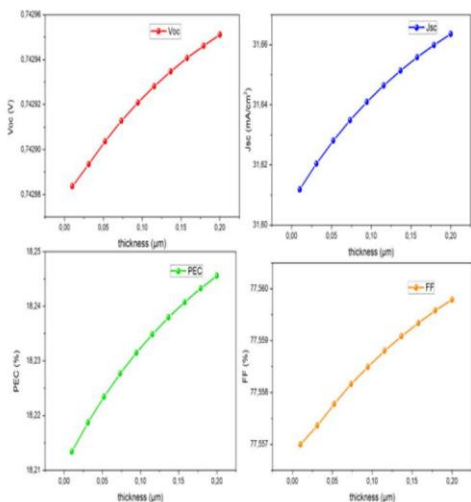


Figure 7. Variation of photovoltaic parameters as a function of  $\text{TiO}_2$  thickness

D. Effect of HTL ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) layer thickness

According to Figure 8, the thickness of the  $\text{Cu}_2\text{O}$  HTL layer has almost no effect on the generated photocurrent, but does affect the other parameters, only for very low values (less than 50 nm). Therefore, a value of 100 nm was chosen, in accordance with other references.

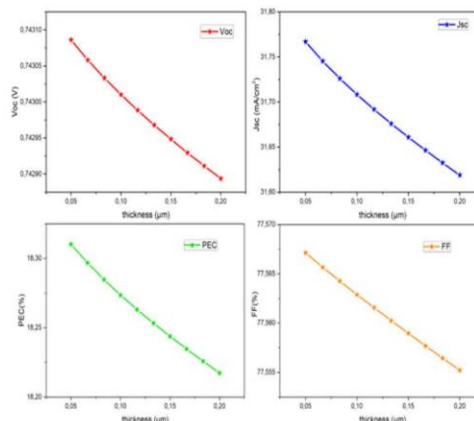


Figure 8. Variation of photovoltaic parameters as a function of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thickness

E. Effect of the Na acceptor density ( $\text{cm}^{-3}$ ) of the absorbing layer

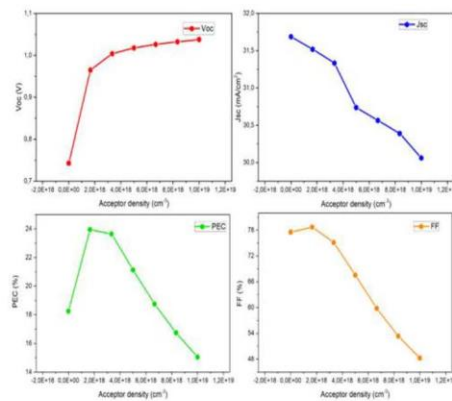


Figure 9. Variation of photovoltaic parameters as a function of Na acceptor density ( $\text{cm}^{-3}$ ).



According to Figure 9, it can be seen that the cell's performance is only affected by the hole acceptor density above a value of  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . A slight change in PV parameters is observed with increasing acceptor doping concentration up to  $1,66675 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .  $V_{oc}$  increases as the Fermi energy of the holes decreases. Initially,  $J_{sc}$  decreases slightly and then decreases dramatically. This is likely due to an increase in charge carrier recombination within the perovskite absorbing layer [8]. However, PCE drops rapidly when Na exceeds  $1,66675 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

#### F. The photovoltaic parameters of the optimized cell

The final device features an absorbing layer thickness of 600 nm and a hole acceptor density of Na equal to  $1,67 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . The photovoltaic parameters of both the reference cell and the optimized  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ -based cell are reported in Table 3. It is clear from the results that the optimized cell exhibits significantly improved performance compared to the reference cell. This demonstrates the importance of carefully considering and manipulating various device parameters during the optimization process in order to achieve high-efficiency photovoltaic devices. The results also highlight the effectiveness of the optimization efforts in achieving this goal. Overall, this study emphasizes the critical role of device design and optimization in the development of high-performance solar cells.

**Table 3.**  
Photovoltaic parameters of the reference and optimized cell.

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	PCE (%)
Reference cell	0,748	30,982	77,819	18,035
Optimized cell	0,965	31,519	78,717	23,943

#### IV. CONCLUSION

In conclusion, we have studied and simulated a solar cell based on the perovskite material  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  using the one-dimensional simulation tool SCAPS-1D. Our main objective was to determine the optimal parameters to improve the performance of the solar cell. Our simulation results show that the thickness, doping concentration, work function, defect density of the absorbing layer, and defects at the interfaces play a significant role in the performance of the solar cell.

After optimizing the photovoltaic parameters of the absorbing layer, we were able to significantly improve the electrical performance of the solar cell. Specifically,

we achieved a  $J_{sc}$  of  $31.52 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , a  $V_{oc}$  of 0.97 V, an FF of 78.72%, and a PCE of 23.95%. These findings demonstrate the effectiveness of optimization efforts in achieving high-performance solar cells and highlight the importance of considering various device parameters in the design process.

In summary, our study provides important insights into the design and optimization of perovskite solar cells. Our findings could guide future efforts to develop more efficient and cost-effective solar cell technologies, which are crucial for the widespread adoption of renewable energy sources and the mitigation of climate change.

#### CONFLICTS OF INTEREST

The authors declare that there is no conflict of interest.

#### RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS

In the studies carried out within the scope of this article, the rules of research and publication ethics were followed.

#### ACKNOWLEDGMENT

L. Ghalmi et al. would like to thank the Materials and Renewable Energy Research Unit, University of Tlemcen, and the Algerian General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) for their scientific and academic support.

#### REFERENCES

- [1] Lee, K., Kim, H., & Park, N. G. (2012). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 338(6107), 643-647.
- [2] Tan, Z., Zhao, N., & Wu, J. (2016). Efficient and stable perovskite solar cells: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1119-1129.
- [3] Mitzi, D. B., Park, N. G., & Osgood, R. M. (2014). High-efficiency hybrid photovoltaic perovskites. *Nature Materials*, 13(9), 873-880.
- [4] Ye, L., Li, Y., & Chen, L. (2017). Tin-based hybrid perovskites for photovoltaic applications. *Advanced Energy Materials*, 7(7), 1603441.
- [5] P. K. Patel, "Device simulation of highly efficient eco-friendly  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar cell," *Sci. Rep.*, vol. 11, pp. 1-11, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-82817-w.
- [6] P. Sun, Q. Li, and L. Yang, "Theoretical insights into a potential lead-free hybrid perovskite: substituting  $\text{Pb}^{2+}$  with  $\text{Ge}^{2+}$ ," *Nanoscale*, p. 10, 2015, doi: 10.1039/C5NR05337D.
- [7] M. Burgelman, "SCAPS manual," 2020.
- [8] L. Yang, A. T. Barrows, and D. G. Lidzey, "Device simulation of lead-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar





- cells with high efficiency,” vol. 25, p. 10, 2016, doi: 10.1088/1674-1056/25/10/108802.
- [9] Y. M. Lee, I. Maeng, J. Park, M. Song, and J. Yun, “Comprehensive Understanding and Controlling the Defect Structures : An Effective Approach for Organic-Inorganic Hybrid Application,” vol. 6, no. November, pp. 1–9, 2018, doi: 10.3389/fenrg.2018.00128.
- [10] Ozkaya, U., & Seyfi, L. (2016). Modeling and Analysis of Absorbing Boundary Condition in Antenna Design. In CBU International Conference Proceedings (Vol. 4, pp. 832-839).
- [11] M. Burgelman, “SCAPS manual,” 2020.
- [12] C. Asma, “Optimisation et simulation numérique du profil de la couche absorbante et des différentes couches.”
- [13] C. Meriem, “Optimization by simulation of the nature of the buffer, the gap profile of the absorber and the thickness of the various layers in CZTSSe solar cells,” pp. 0–30, 2017.
- [14] P. K. Patel, “Device simulation of highly efficient eco-friendly CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> perovskite solar cell,” *Sci. Rep.*, vol. 11, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-82817-w

## Annexe 5

*Journal of Renewable Energies ICARES'22 Tipaza (2022) 51 – 63*



## Journal of Renewable Energies

*Revue des Energies Renouvelables*

journal home page : <https://revue.cder.dz/index.php/rer>

### Numerical Simulation Study of CIGS-based Thin Film and Heterojunction Solar Cells: Doping and Buffer/Absorber Layer Optimization for Maximum Efficiency

Leila Ghalmi <sup>a,\*</sup>, Souhila Bensmaine <sup>a</sup>, Chams El Hayat Merzouk <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Research Unit on Renewable Materials and Energies (URMER), Department of Physics, University of Tlemcen (UABT), BP n° 119.*

\* *Corresponding author, E-mail address: leila.ghalmi@univ-tlemcen.dz*

*Tel.: + 213 541765240*

#### Abstract

In this work we present the results of the numerical simulation study of the electrical characteristics of a CIGS-based thin film and heterojunction solar cell and their interpretations. First, we will simulate two solar cells of structures: ZnO/CdS(n)/CIGS(p)/Mo and ZnO/ZnS(n)/CIGS(p)/Mo using the SCAPS-1D software.

We will compare the results of the electrical simulation of the CdS cell with those found experimentally. Next, we will compare the electrical simulation results of the CdS cell with the ZnS cell. After that, we will choose the best cell to study the effect of doping and buffer/absorber layer thickness on the photovoltaic parameters ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) of the solar cell with the aim of achieving maximum efficiency of the CIGS-based solar cell.

**Keywords:** Thin films, Absorber Layer, Buffer layer, SCAPS-1D, photovoltaic parameters.

#### 1. Introduction

Many scientists use optical and electrical calculations to simulate the solar cells they study. CIGS solar cells are a popular subject thanks to their recent popularity. One of the major disadvantages of CIGS and CdTe thin-film solar cells is loss of their buffer layers due to the high absorption rate of the material [1]. Alternative materials for thinning the CdS layer include replacing it with a material with a higher bandgap or adding a different one.

New materials are needed for several reasons: (a) Minimize power loss through windowing and buffer absorption (instead of CdS). (b) Establishment of favourable band offsets for wider bandgap CIGS. (c) Use as transparent front and rear contacts in tandem devices. Several alternative buffer layers have been explored, including Zn(OH,S), ZnSe, Zn(Se, OH) [2,3], zinc

Ghalmi et al.

sulfide (ZnS) [4], possible replacements for II-VI semiconductor materials and Directly wider compound bandgap, with a bandgap energy of about 3.8 eV, implies that further improvement in short-circuit current ( $J_{sc}$ ) can be achieved in CIGS solar cells by replacing the CdS buffer layer with a ZnS buffer layer. Taking these factors into account, there is compatibility of the CIGS absorption layer with other wide band gap buffer layers. Zinc sulphide (ZnS) prepared by chemical bath deposition (CBD) is proving to be an attractive alternative to CdS in combination with CIGS absorbers [5, 6] because of its wide bandgap of the order of 3.68 eV and its non-toxicity to the environment.

The main purpose of this paper is to investigate the performance of thin-film Cu (In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) based solar cells using the SCAPS-1D software. The performance of solar cells has been achieved. First, we evaluated quiescent current density  $J_{sc}$ , quiescent current voltage  $V_{oc}$ , quality factor FF, and cost-effectiveness  $n$ , double-layer connectors CdS, ZnS. Compare the results obtained to determine the best structure. After the comparison, we selected the cell with the best buffer layer and studied the doping effect, energy gap and thickness of the absorber (CIGS) and buffer layers (ZnS) to obtain the best solar cell with the best buffer layer.

## 2. Thin film solar cell

In principle, a thin film is a thin layer of a material deposited on another material, called "substrate", one of whose dimensions, called the thickness, has been greatly reduced so that it varies from a few "nm" to a few " $\mu\text{m}$ " (typically these are layers of 10 ... 100 nanometres thick). In the field of thin films, there are three main channels:

- The amorphous and microcrystalline silicon pathway noted TFSi (Thin-Film Silicon).
- The CdTe (Cadmium Telluride) process.
- The Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (Copper-Indium/Gallium-Selenium) process, noted CIGS.

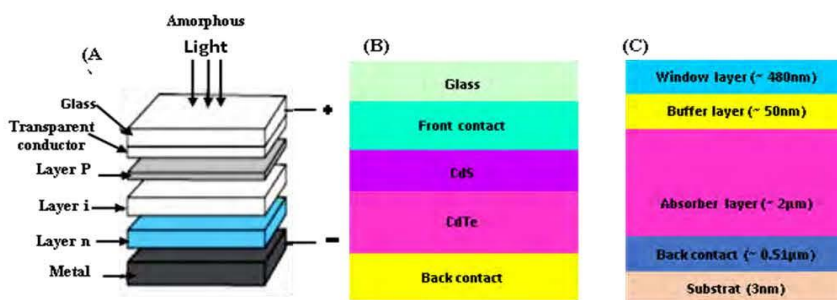


Fig.1. (A) Amorphous silicon solar cell [7] (B) Cadmium telluride solar cell [8], (C) Schematic of a CdS/CIGS solar cell simulated in APSYS [9].

### 3. Operating principle of a photovoltaic cell

The operation of any photovoltaic cell is based on the existence of an internal field to separate the electron-hole pairs generated by the absorption of light.

This potential barrier can be created by [8]:

- A p-n junction with a single semiconductor, which is called a homojunction
- A p-n junction with two different semiconductors, called a heterojunction
- A metal/semiconductor Schottky contact.

The operating principle of a p-n junction cell with a homojunction is described in figure 2

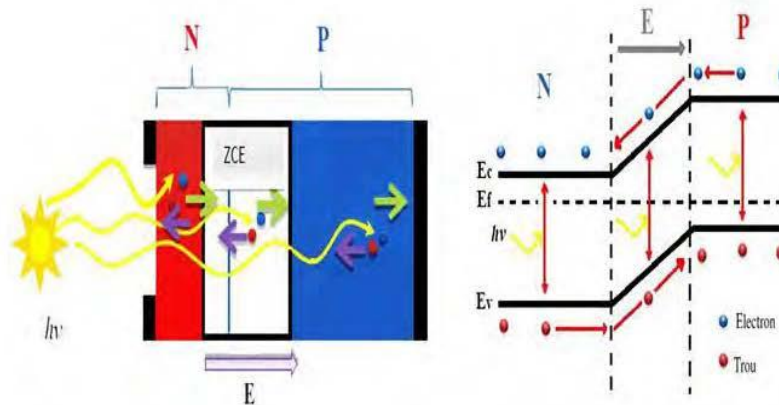


Fig.2. Structure and band diagram of a solar cell.

Incident photons create electron-hole pairs in the n and p regions and in the space charge region [8-9]:

- If a pair is generated in an electrically neutral region (p or n), the carriers diffuse. If the minority carriers reach the space charge region, then they are propelled by the electric field into the region where they become majority carriers. These carriers thus contribute to the current by their diffusion and a diffusion current is created.
- If an electron-hole pair is generated in the space charge region, the electron and hole are separated by the electric field, and each is propelled into the region where it is a majority carrier (region n for the electron and region p for the hole). These carriers give rise to a generation current [10].

### 4. I (v) characteristic and equivalent diagram of a solar cell

The I(V) characteristic corresponds to the subtraction of the photo-current and the diode current in the dark by [10]:

Ghalmi et al.

$$I(V) = I_{obs}(V) - I_{ph} = I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (1)$$

With  $I_{ph}$  the photo-current,  $I_{obs}$  the dark current,  $I_s$  the saturation current of the diode,  $q$  the elementary charge,  $K$  the Boltzmann constant and  $T$  the temperature.

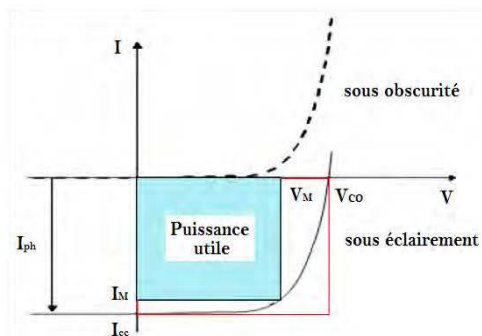


Fig.3. Dark and illuminated  $I(V)$  characteristics of a photovoltaic cell.

The characteristic of a cell in the dark is identical to that of a diode. In figure 3 we have shown the two current-voltage characteristics of a solar cell in the dark as a dashed line, and under illumination as a solid line.

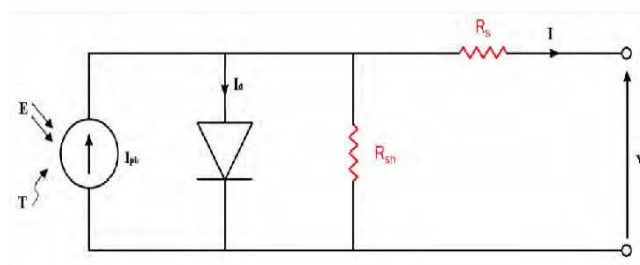


Fig.4. the equivalent electrical circuit of the solar cell.

Its equivalent diagram is represented by an ideal diode connected in parallel with a current source (figure 4). The series resistance,  $R_s$ , is related to the impedance of the electrodes and the base, so the voltage  $V$  across the cell is different from the voltage across the junction. The shunt resistance,  $R_{sh}$ , which corresponds to the losses in the surface and losses due to defects in the material, it results that part of the current  $I_{ph}$  will be shunted by this resistance and cannot be delivered to the load [11].

- The current  $I$  can be written:

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh} \quad (2)$$

ICARES'2022: Numerical Simulation Study of CIGS-based Thin Film and Heterojunction Solar Cells: ...

According to the equivalent diagram of a solar cell in figure 4, we have:

$$I = I_{ph} - I_d - \left(\frac{V+I.R_s}{R_{sh}}\right) \quad (3)$$

$$I = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{V+I.R_s}{A.U_T}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V+I.R_s}{R_{sh}}\right) \quad (4)$$

With A: Quality factor

$$U_T = \left(\frac{k.T}{q}\right) \quad (5)$$

### 5. Parameters of a solar cell

The characteristic  $I=f(V)$  also noted "I-V" is a function that describes the behaviour of the solar cell, and from which several parameters related to the cell can be calculated.

The short-circuit current  $I_{cc}$ : corresponds to the intensity of the short-circuit current, i.e.  $V=0$

A. The open-circuit voltage  $V_{co}$ : corresponds to the open-circuit voltage, i.e.  $I=0$

B. The maximum power  $P_m$ : This is the maximum output power corresponding to the point at which the product of the voltage and the current is maximum:

$$P_m = V_m \cdot I_m \quad (6)$$

C. The form factor FF: It is the ratio between the maximum power delivered by the cell and the product between  $I_{cc}$  and  $V_{co}$  corresponding to the ideal maximum power

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{co} \cdot I_{cc}} = \frac{P_m}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (7)$$

D. Efficiency: measures the energy conversion rate

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (8)$$

E. The peak power  $P_{in}$ : the maximum electrical power output under standard conditions (STC: Standard Test Condition), an irradiance of  $1000W/m^2$ , a temperature of  $25^\circ C$  and a spectrum AM1.5.

F. Quantum efficiency QE: This is the number of electron-hole pairs photo-generated by the number of photons incident on the cell. It is measured as a function of wavelength.

The short circuit current can be calculated from the quantum yield.

$$I_{cc} = \int_0^\infty QE(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) dE \quad (9)$$

Ghalmi et al.

**6. Digital simulation of the CIGS/(CdS/ZnS)/ZnO cell on SCAPS-1D.**

We introduce the concept of numerical simulation of semiconductors, especially the application on CIGS-type solar cells using the SCAPS-1D calculation software, developed especially for the simulation of CIGS-based cells.

Table 1. Simulation Parameters

Settings	Absorbent, p-CIGS	Buffer Layer		Window Layer ZnO	ZnO: Al
		n-CdS	n-ZnS		
Thickness (nm)	3500	50	50	0.2	0.2
Permittivity	13.9	10	8.32	9	9
Gap energy (eV)	1.15	2.4	3.68	3.3	3.3
Affinity (eV)	4.8	4.5		4.1	4.1
Densities of states in BC, $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{+18}$	$2.2 \times 10^{+18}$		$2.2 \times 10^{+18}$	$2.2 \times 10^{+18}$
Densities of states in the BV, $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+19}$		$1.8 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+19}$
electron thermal velocity ( $\text{cm/s}$ )	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$		$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$
hole thermal velocity ( $\text{cm/s}$ )	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$		$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$
Electron mobility, $\mu_n$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	100	100		100	100
Hole mobility, $\mu_p$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	25	25		25	25
Doping concentrations ( $\text{cm}^{-3}$ )	0	$1 \times 10^{+18}$		$1 \times 10^{+18}$	$1 \times 10^{+18}$
Density of defects ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2 \times 10^{+16}$	0		0	0
EA, ED (eV)	Milieu gap	Milieu gap		Milieu gap	Milieu gap
WG (eV)	0.1	0.1		0.1	0.1
Electron capture section ( $\text{cm}^2$ )	$5 \times 10^{-17}$	$10^{-17}$		$10^{-12}$	$10^{-12}$
Hole capture section ( $\text{cm}^2$ )	$10^{-13}$	$10^{-12}$		$10^{-15}$	$10^{-15}$

The absorption coefficients of CIGS and CdS are taken from reference [12] and those of ZnO: Al and ZnO-i are taken from reference [13].

## 6.1 The cell used, ZnO/CdS(n)/CIGS(p)/Mo:

We propose to simulate the essential properties of a CIGS-based cell with a structure composed of a transparent conducting oxide (CTO) of the n-ZnO type, a buffer layer of the n-CdS type and an absorbing layer of the p-CIGS type (Figure 5).

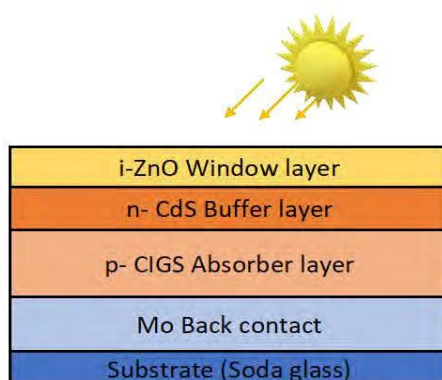


Fig.5. The ZnO/CdS(n)/CIGS(p)/Mo cell

### 6.2 Simulation results of the CdS/CIGS solar cell

After simulating the CdS/CIGS solar cell with the above parameters and a surface area of  $0.5 \text{ cm}^2$  considering the AM 1.5 solar spectrum with a power density of  $100 \text{ mW/cm}^2$ , we obtained the results shown in Figure 6

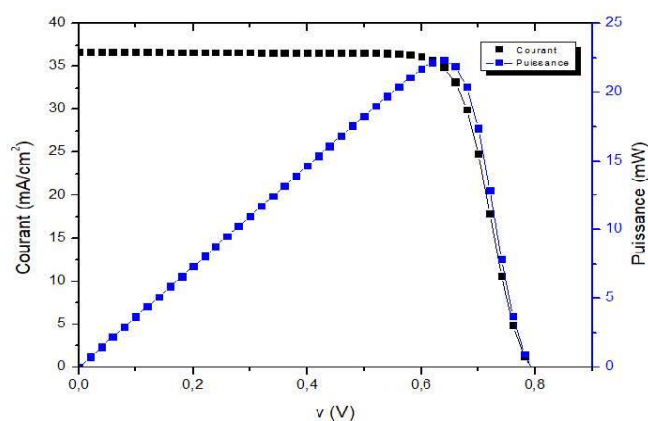


Fig 6. Simulated I(V) and P(V) characteristics of a CIGS/CdS solar cell.

An open circuit voltage  $V_{oc}=0.7901 \text{ V}$ , a short circuit current  $J_{oc}= 36.712 \text{ mA/cm}^2$ , a form factor  $FF=76.97\%$  and a conversion efficiency  $\eta=22.32\%$ .

Table 2: Comparison of simulated and experimentally obtained photovoltaic parameters of CdS/CIGS solar cells.



Ghalmi et al.

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{co}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
Experimental solar cell [14]	37.8	0.741	80.6	22.6
Cell simulated by Silvaco-Atlas [15]	34.3	0.803	82.08	22.6
SCAPS-1D simulated cell	36.721	0.7901	76.97	22.32

The CdS/CIGS solar cell causes environmental and health problems due to the toxicity of the cadmium (Cd) material contained in cadmium sulphide (CdS). Zinc sulphide (ZnS) materials have been found to be more suitable for replacing cadmium sulphide (CdS) [16-17]. They are free of toxic elements and the band gap of ZnS (3.68 eV) is higher than that of CdS (2.42 eV), which allows the transmission of higher energy photons than the CIGS absorbing layer. It is a material that exists in abundance in nature and at low cost, for these reasons we have replaced the CdS material by the ZnS material in the following work.

6.3 The cell used, ZnO/ZnS(n)/CIGS(p)/Mo:

We took a ZnS/CIGS solar cell with the same structure as the CdS/CIGS solar cell described in the previous paragraph (Figure.5), the CdS layer was substituted by the ZnS layer.

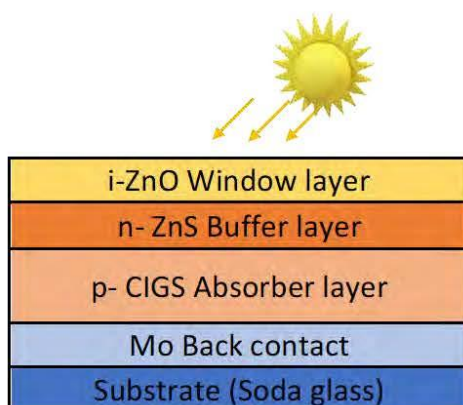


Fig 7. The ZnO/ZnS(n)/CIGS(p)/Mo cell

6.4 Simulation results of the ZnS/CIGC solar cell

ZnS/CIGS solar cell under illumination by AM 1.5 solar spectrum and power density 100 mW/cm<sup>2</sup> and surface area 0.5 cm<sup>2</sup> that we simulated gives as results: The short circuit current density  $J_{sc} = 39.28$  mA/cm<sup>2</sup>, the open circuit voltage  $V_{co} = 708.1$  mV, the form factor  $FF = 83.13\%$  and the conversion efficiency  $\eta = 23.12\%$ .

ICARES'2022: Numerical Simulation Study of CIGS-based Thin Film and Heterojunction Solar Cells: ...

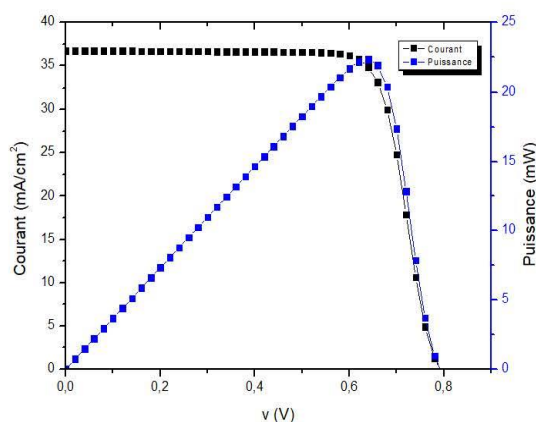


Fig 8. Simulated I(V) and P(V) characteristics of a CIGS/ZnS solar cell.

We notice that the short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) of the ZnS cell is higher than that of the CdS cell because the light absorption for short wavelengths by the CdS material is higher than that of the ZnS material ( $E_{gZnS} > E_{gCdS}$ ). On the other hand, the open circuit voltage ( $V_{co}$ ) of the CdS cell is almost the same as that of the ZnS cell (Table 3).

Table 3: Comparison between CdS and ZnS cells.

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{co}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
CIGS/ZnS/ZnO simulation cell	39.28	0.7081	83.13	23.12
CIGS/CdS/ZnO Simulated cell	36.72	0.7901	76.97	22.32

The comparison between the two solar cells made of CdS and ZnS indicates that the ZnS solar cell has a better performance than the CdS solar cell.

In the following we will study the effect of doping and thickness of ZnS and CIGS layers on the parameters of the CIGS solar cell to optimize our ZnS/CIGS solar cell.

## 7. Results and discussion

### 7.1 Effects of ZnS and CIGS layers on solar cell performance

#### 7.1.1 Effect of ZnS layer doping

For a ZnS (30 nm) and CIGS (3.5  $\mu\text{m}$ ) layer, we calculated the solar cell parameters for different values of ZnS doping concentration  $N_d$  between  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Ghalmi et al.

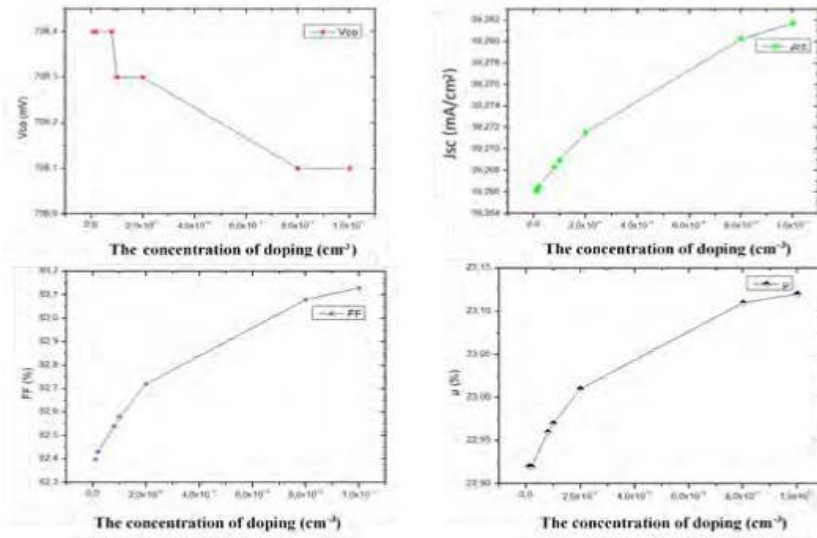


Fig 9. The effect of ZnS layer doping concentration on the parameters ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) of the solar cell.

7.1.2 Effect of CIGS layer thickness

The thickness of the CIGS layer is varied from 2μm to 4μm. The effect of the CIGS layer thickness on the solar cell is shown in Figure 10.

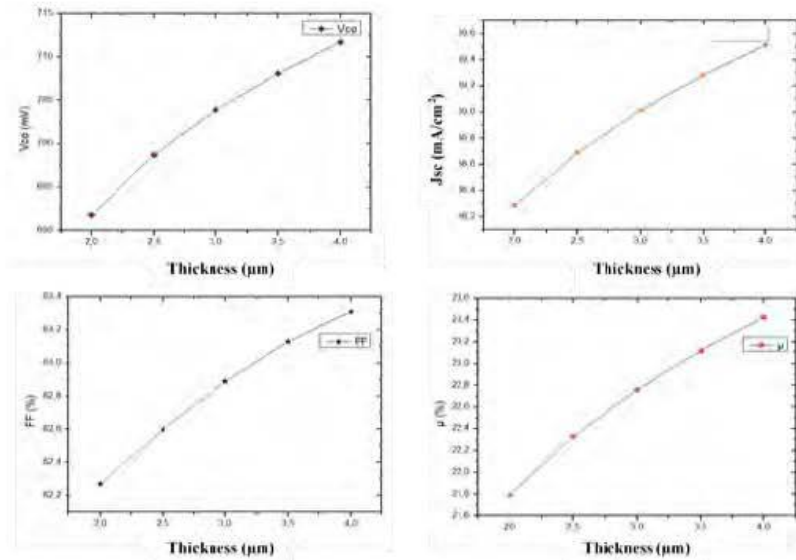


Fig 10. The effect of CIGS layer thickness on the parameters ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) of the solar cell.



1. Effect of  $E_g$  gap energy of CIGS layers

The gap energy of the CIGS layer is varied from 1.25eV to 1.3eV. The effect of the gap energy of the CIGS layers on the solar cell is shown in figure 11.

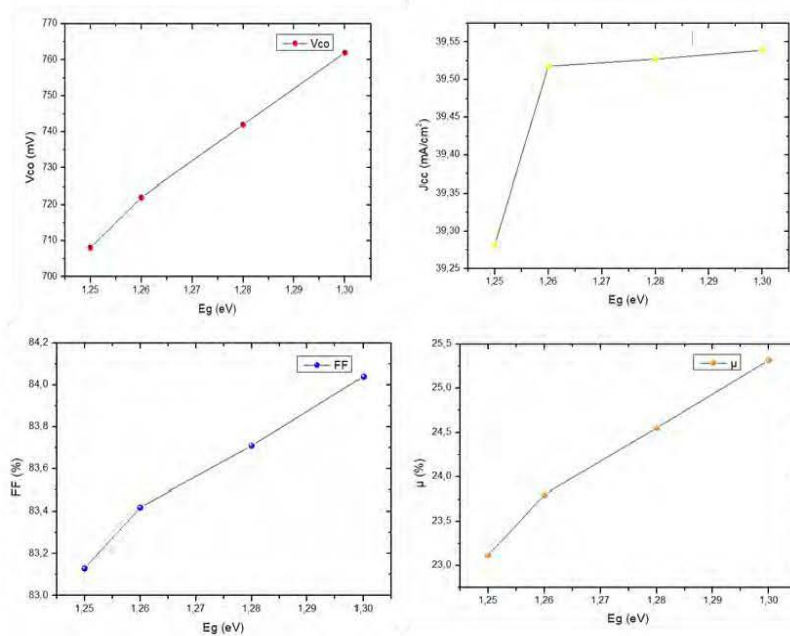


Fig 11. The effect of layer  $E_g$  gap energy in CIGS on the parameters ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) of the solar cell

The results of the study indicate that the best doping level for the ZnS layer was  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , and the optimal thickness was 30 nm. Doping refers to the intentional introduction of impurities into a material to modify its electrical and optical properties. In this case, doping the ZnS layer with a specific concentration of impurities likely improved its ability to pass charge carriers (electrons or holes) to the adjacent layer, which could be the CIGS layer. The best energy (or bandgap) for the CIGS layer was found to be 1.3 eV, and the optimal thickness was 4  $\mu\text{m}$ . The bandgap energy of a material determines which wavelengths of light it can absorb and convert into electrical energy. In photovoltaic cells, it's important to choose a material with a bandgap energy that matches the solar spectrum, so that the maximum amount of sunlight can be converted into electricity. The optimal thickness of the CIGS layer likely allowed for efficient absorption of light while minimizing losses due to recombination of charge carriers within the layer. The statement also indicates that the combination of these optimized parameters resulted

Ghalmi et al.

in an electrical efficiency of 25.32%, which is a measure of how much of the sunlight that hits the cell is converted into usable electrical energy. This is a relatively high efficiency for a photovoltaic cell, which suggests that the optimized combination of layer parameters is effective at converting sunlight into electricity.

Table 4. Optimum parameters that gave  $\eta=25.32\%$ .

ZnS		CIGS			$\eta$	FF	Voc	Jsc
Nd	Thickness	Nd	Thicknes	Gap energy	(%)	(%)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )
(cm <sup>-3</sup> )	(nm)	(cm <sup>-3</sup> )	s ( $\mu$ m)	(eV)				
$1 \times 10^{17}$	30	$1 \times 10^{15}$	4	1.3	25.32	84.04	762.0	39.53

## 8. Conclusion

The simulation of two solar cells with structures: ZnO/CdS(n)/CIGS(p)/Mo and ZnO/ZnS (n)/CIGS(p)/Mo using SCAPS-1D software show that the solar cell with ZnS buffer layer gives the best efficiency  $\eta=23.12\%$  compared to the solar cell with CdS buffer layer,  $\eta=22.32\%$ . Secondly, we optimized the ZnS/CIGS solar cell by studying the effect of doping and thickness of the ZnS and CIGS layers. The optimal efficiency obtained is 25.32% for ZnS and CIGS layer thicknesses of the order of 30 nm and 4  $\mu$ m respectively and doped by concentrations of the order of  $1 \times 10^{17}$  and  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  respectively.

## 9. References

- [1] Ullal HS, Zweibel K, Von Roedern B, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, CA, USA; 1997, p. 301.
- [2] M. Yamaguchi, "Radiation resistance of compound semiconductor solar cells", J. Appl. Phys, Vol 78, 1995, p1476.
- [3] M. Kemell, Academic Dissertation, Université de Helsinki, Finland, (2003).
- [4] Philip Jackson et al., "Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%", ZSW, Germany, 2016.
- [5] Siebentritt S, Kampschulte T, Bauknecht A, Blieske U, Harneit W, Fiedeler U and Lux-Steiner M 2002 Cdfree buffer layers for CIGS solar cells prepared by a dry process Sol. Energy Mater. Sol. Cells 70 447–57

ICARES'2022: Numerical Simulation Study of CIGS-based Thin Film and Heterojunction Solar Cells: ...

- [6] Ennaoui A, Blieske U and Lux-Steiner M C 1998 13.7% Efficient Zn(Se, OH)<sub>x</sub>/Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> thin-film solar cell Prog. Photovolt. Res. Appl. 6 447–51
- [7] Olopade M A, Oyebola O O and Adeleke B S 2012 Investigation of some materials as buffer layer in copper zinc tin sulphide(Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) solar cells by SCAPS-1D Adv. Appl. Sci. Res. 3 3396–400
- [8] Kobayashi T, Kumazawa T, Kao Z J L and Nakada T 2013 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with a combined ALD-Zn(O, S) buffer and MOCVD-ZnO:B window layers Sol. Energy Mater. Sol. Cells 119 129–33
- [9] Jean-Claude MULLER, « Électricité photovoltaïque-Filières et marché », Institut d'électronique du solide et des systèmes InESS (UMR 7163, CNRS-ULP), 2008, p5
- [10] Mecheri Abdeslem, Sandali Abd Elaziz, « Simulation d'une cellule, solaire photovoltaïque à base d'hétérojonction : a-Si:H(n)/c-Si(p) », Thème De Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015, p 13, 20
- [11] Naïma Touafek, « Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> », THESE DE DOCTORAT, Université Des Frères Mentouri – Constantine, 2015, p22-27
- [12] M. Elbar, S. Tobbeche, A. Merazga, Effect of top-cell CGS thickness on the performance of CGS/CIGS tandem solar cell, Sol. Energy 122, 104–112, 2015.
- [13] [5]. Richter, M., Schubbert, C., Eraerds, P., Riedel, I., Keller, J., Parisi, J., ... & Avellán-Hampe, A. (2013). Optical characterization and modeling of Cu (In, Ga) (Se, S) <sub>2</sub> solar cells with spectroscopic ellipsometry and coherent numerical simulation. Thin Solid Films, 535, 331-335, 2013.
- [14] Djicknoum DIOUF, « Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière », Thèse De Doctorat, Université Paris-Sud 11, 2010, p8-10
- [15] BEZZIOU FATMA, "Etude par simulation numérique d'une cellule solaire à homojonction (GaAs) et à hétérojonction (Ga<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>As/GaAs) par le logiciel TCADSILVACO», Thème De Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015, p 24
- [16] Souici Fatma-Zohra, "Modélisation d'une cellule solaire en couche mince à base de Cuivre Indium Sélénium(CuInSe<sub>2</sub>)", thème de magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2009, p22-23
- [17] Kalache. S, Etude par simulation numérique d'une cellule solaire en CIGS, thème de master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2017.

يمكن للخلايا الشمسية الترادفية (ثنائية الوصلة)، التي تقسم الطيف الشمسي إلى خلايا فرعية ذات فجوات نطاق مختلفة، أن تحول الضوء بشكل فعال إلى كهرباء أكثر من الخلايا المفردة.

في هذا البحث، تمت محاكاة الخصائص الكهروضوئية لخلايا شمسية ترادفية CZTS / CZTSe باستخدام جهاز محاكاة SCAPS-1D تحت إضاءة AM1.5. يتكون الهيكل الترادفي من خلية علوية أحادية الوصلة مصنوعة من النحاس والزنك كبريتيد CZTS و خلية سفلية أحادية الوصلة مصنوعة من النحاس والزنك والقصدير سيلينيد CZTSe.

في البداية، تمت محاكاة كفاءة الخلايا الشمسية CZTS و CZTSe أحادية الوصلة، مما أسفر عن نتائج تتفق جيدًا مع الأبحاث الحالية، بكفاءات بلغت 14.37% و 17.87% على التوالي. كانت المعلمات الكهروضوئية المحاكاة للخلايا الشمسية الترادفية CZTS / CZTSe، ذات السماكة العادية التعسفية، كفاءة تحويل بنسبة 20.68% وكثافة تيار الدارة القصيرة  $J_{sc}$  تبلغ 20.205 مللي أمبير / سم<sup>2</sup> للخلايا العلوية والسفلية.

للوصول إلى التيار المطابق، تم فحص أداء الخلايا العلوية والسفلية بسماكات مختلفة تتراوح بين 0.05-0.5 ميكرومتر و 0.1-1 ميكرومتر على التوالي بعد التحقق من التكوين الترادفي. تم تحديد أداء الخلية الشمسية الترادفية بعد تغذية الطيف المفاترة والمطابقة الحالية. تم العثور على  $J_{sc}$  للخلية الشمسية الترادفية CZTS / CZTSe ليكون 20.33 مللي أمبير / سم<sup>2</sup> وذلك من أجل سمك الخلية العلوية CZTS مساوي لـ 0.255 ميكرومتر وسمك الخلية السفلية CZTSe 0.8 ميكرومتر تم تحقيق أقصى كفاءة  $\eta$  بنسبة 22.98% لتصميم هيكل ترادفي مع تحسين جهد الدائرة المفتوحة ( $V_{oc}$ ) بمقدار 1.48 فولت.

بشكل عام، توضح النتائج إمكانات الخلايا الشمسية الترادفية CZTS / CZTSe لتحقيق كفاءة تحويل عالية وكثافة التيار.

**كلمات مفتاحية:** المحاكاة، الخلايا الشمسية، الترادفية، CZTS، CZTSe، الطيف المصفى، الخصائص الكهروضوئية، SCAPS-1D.

## Abstract

Tandem solar cells, which divide the solar spectrum into sub cells with different bandgaps, can effectively convert light into electricity more than single cells. In this research, the photovoltaic characteristics of a CZTS/CZTSe tandem solar cell were simulated using the SCAPS-1D simulator under AM1.5 illumination. The Tandem structure consisted of a top cell made of copper zinc tin sulfide (CZTS) and a bottom cell made of copper zinc tin selenide (CZTSe).

Initially, the efficiency of single CZTS and CZTSe solar cells were simulated, yielding results in good agreement with literature, with efficiencies of 14.37% and 17.87%, respectively. The simulated PV parameters of the CZTS/CZTSe Tandem solar cell, with arbitrary normal thicknesses, were a conversion efficiency ( $\eta$ ) of 20.68% and a short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 20.205 mA/cm<sup>2</sup> for the top and bottom cells.

To reach matching current, the performance of the top and bottom cells was investigated at different thicknesses ranging from 0.05-0.5  $\mu$ m and 0.1-1  $\mu$ m, respectively, after validation of the tandem configuration. The performance of the Tandem solar cell was determined after filtered spectrum feeding and current matching. The  $J_{sc}$  of the CZTS/CZTSe Tandem solar cell was found to be 20.33 mA/cm<sup>2</sup> for a 0.255  $\mu$ m thick top CZTS cell and a 0.8  $\mu$ m bottom CZTSe cell.

The maximum efficiency ( $\eta$ ) of 22.98% was achieved for a Tandem structure design with an open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) enhancement of 1.48 V. Overall, the results demonstrate the potential of CZTS/CZTSe Tandem solar cells for achieving high conversion efficiency and current density.

**Keywords:** Simulation, Solar Cell, Tandem, CZTS, CZTSe, Filtered Spectrum, Photovoltaic Parameters, SCAPS-1D.

## Résumé

Cette étude porte sur la simulation des caractéristiques photovoltaïques d'une cellule solaire Tandem CZTS/CZTSe basée sur des structures de sulfure de cuivre, de zinc et d'étain (CZTS) comme cellule supérieure et de séléniure de cuivre, de zinc et d'étain (CZTSe) comme cellule inférieure. Les résultats de la simulation montrent que les performances de conversion d'énergie de la cellule Tandem sont supérieures à celles des cellules individuelles, avec une efficacité de conversion de 22,98% et une densité de courant de court-circuit de 20,33 mA/cm<sup>2</sup>.

Avant de simuler la cellule Tandem, les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires individuelles CZTS et CZTSe ont été simulées et les résultats ont été comparés à ceux de la littérature, montrant une efficacité de conversion de 14,37% et de 17,87%, respectivement. Pour atteindre une égalité de courant, les épaisseurs optimales des cellules supérieure et inférieure ont été étudiées en simulant différentes épaisseurs allant de 0,05 à 0,5  $\mu$ m pour la cellule CZTS et de 0,1 à 1  $\mu$ m pour la cellule CZTSe.

Les résultats de la simulation montrent que la performance de la cellule Tandem est améliorée par rapport à celle des cellules individuelles en raison de la conversion plus efficace de la lumière en électricité grâce aux sous-cellules ayant des bandes interdites différentes. En outre, la conception optimale de la cellule Tandem a conduit à une augmentation de la tension à circuit ouvert de 1,48 V, améliorant ainsi l'efficacité de conversion à un maximum de 22,98%. Les résultats de cette étude peuvent aider à la conception de cellules solaires plus efficaces pour la production d'énergie solaire.

**Mots clés :** Simulation, Cellule solaire, Tandem, CZTS, CZTSe, spectre filtré, Paramètres photovoltaïques, SCAPS-1D.