



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE 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 :

***Mr BELKACEM Izzeddine***

Sur le thème

---

**Contribution de la Kestérite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ) et de la couche de champ de surface arrière (BSF) à l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques à couches minces  $\text{CuInSe}_2$**

---

Soutenue publiquement le **09/07/2025** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Merad Abdelkrim Elhasnaïne	<b>Professeur</b>	Université de Tlemcen	<b>Président</b>
Mme BENSMAINE Souhila	<b>Professeure</b>	Université de Tlemcen	<b>Directrice de thèse</b>
Mr LAKDJA Abdelaziz	<b>Professeur</b>	Université de Sidi Bel Abbes	<b>Examineur</b>
Mr BELARBI Mousaab	<b>Maître de Conférences A</b>	Ecole Nationale Polytechnique d'Oran-Maurice Audin	<b>Examineur</b>
Mr BENMOUSSA Nasreddine	<b>Professeur</b>	Université de Tlemcen	<b>Examineur</b>
Mr BAGHDADLI Tewfik	<b>Maître de Conférences A</b>	Université de Tlemcen	<b>Examineur</b>

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

# *Remerciements*

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*Louange à Dieu* quoi m'a permis d'accéder au savoir et m'a faciliter l'étude et la compréhension que m'ont inculqué mes professeurs avec la ferme détermination de me conduire vers une réussite certaine.

Je tiens à remercier **Mme RAHMOUNE khadidja** directrice de l'**URMER**, pour son soutien périodique, sa complicité indéniable et sa vision rationnelle et sage dans ses engagements envers ma personne.

Je tiens à remercier **Mme BENSMAÏNE Souhila** pour sa présence continue, son orientation et sa compétence qui ont dynamisé mes travaux : avec toujours cette authentique capacité à se dépasser pour mener à bien notre sujet.

Mes remerciements vont aussi à **Mr. KARA ZAÏTRI Kamel** qui a eu l'ingéniosité humaine et sincère de me proposer d'achever ma thèse de doctorat.

Je remercie également **Mr BELARBI Mousaab** pour son orientation si prometteuse, ses efforts si réels et sans limite dont les réponses à mes attentes étaient si promptes. Un homme sincère et dont j'ai été honoré de sa présence !

Tous **les enseignants** qui ont participé durant mon parcours universitaire je les remercie infiniment

Quant à ceux qui **nous ont quitté**, je prie Dieu afin qu'ils soient les hôtes de son Paradis céleste

Enfin je remercie **Mes parents** pour les efforts entrepris de mes études et l'accomplissement d'une partie du chemin de mon existence ; s'efforçant sans relâche à me stimuler dans le but de réussir.

Et pour moi cela relève d'une obligation et un devoir de leurs offrir ce dont ils ont toujours espéré : **Ma RÉUSSITE !! Inchallah**

Je remercie avec respect et inclination **Mr MERAD Abdelkrim Elhasnaïne** qui a voulu sans la moindre hésitation à postuler le poste de président de la commission et dont les honneurs reviennent aux hommes dont il est le symbole à travers son choix si délicat.

J'exprime ma gratitude à **Mr LAKDJA Abdelaziz** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, **Mr BENMOUSSA Nasreddine** Professeur à l'Université de Tlemcen et **Mr.BAGHDADLI Tewfik** maitre de conférences 'A' à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté d'expertiser mon travail.

*Dédicaces*

# *Je dédie cette thèse .....*

## *A ma très chère mère*

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

*Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

*Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.*

*Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

## *A mon Père*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

# *Sommaire*

## Chapitre 01 :

### *Généralités sur les Cellules Solaires*

<b>I. Introduction</b> .....	1
<b>II. Le spectre solaire</b> .....	1
<b>III. Histoire des cellules solaires</b> .....	3
<b>IV. Anatomie d'une cellule photovoltaïque</b> .....	6
<b>IV.1 Les types de semi-conducteur</b> .....	6
▪ Semi-conducteur de type N .....	6
▪ Semi-conducteur de type P.....	8
<b>IV.2 Construction</b> .....	9
<b>IV.3 Mécanisme de travail</b> .....	10
<b>IV.4 Caractéristiques IV d'une cellule solaire</b> .....	11
<b>IV.5 Caractéristiques I-V d'un réseau photovoltaïque</b> .....	12
<b>IV.6 Circuit équivalent et analyse d'une cellule solaire en tant que diode</b> .....	13
<b>IV.7 Paramètres d'une cellule solaire</b> .....	15
▪ Courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ) .....	15
▪ Tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) .....	16
▪ Facteur de remplissage (FF) .....	16
▪ Efficacité ( $\eta$ ).....	17
▪ Résistance caractéristique ( $R_{ch}$ ).....	17
▪ Résistance série ( $R_s$ ) .....	18
▪ Résistance aux shunts ( $R_{SH}$ ) .....	19
▪ Efficacité quantique (QE).....	20
▪ Réponse spectrale (SR) .....	21
<b>V. Générations de cellules solaires</b> .....	22
<b>V.1 Cellules solaires de première génération</b> .....	23

V.2	Cellules de deuxième génération .....	24
V.3	Cellules de troisième génération .....	25
V.4	Cellules de quatrième génération.....	26
VI.	Applications.....	27
VII.	Points à retenir .....	30
VIII.	Conclusion .....	31
	Références.....	32

## Chapitre 02 :

### *Cellules Solaires à Couche Mince : Techniques De Dépôt*

I.	Introduction.....	36
II.	Histoire Et Premières Utilisations Des Couches Minces.....	36
III.	Dépôts De Couches Minces .....	39
III.1.	Cible, Précurseurs, Substrat Et Revêtements .....	39
III.2.	Pourquoi Le Dépôt Et Le Revêtement De Film Mince Sont- Ils Importants ? .	40
III.3.	Classification Des Méthodes De Dépôt De Couches Minces .....	40
III.3.1.	Dépôt Physique En Phase Vapeur .....	41
	▪ Pulvérisation .....	43
	▪ Évaporation Thermique .....	46
	▪ Plaquage Ionique .....	47
	▪ Dépôt Par Faisceau D'électrons .....	49
	▪ Dépôt Par Laser Pulsé.....	51
III.3.2.	Dépôt Chimique En Phase Vapeur CVD.....	54
	▪ Étapes du CVD .....	54

III.3.3.	Dépôt De Couche Atomique (ALD) .....	55
▪	Principe Du Dépôt De Couche Atomique .....	56
III.3.4	Quelques Méthodes De Dépôt Chimique .....	58
▪	Technique SOL-GEL .....	58
▪	Électrodépôt .....	61
▪	Dépôt Par Bain Chimique .....	62
▪	Méthode De Revêtement Par Rotation .....	64
<b>IV.</b>	<b>Applications Modernes Des Matériaux À Couches Minces</b> .....	<b>66</b>
<b>V.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>68</b>
	<i>Références</i> .....	<i>69</i>

### *Chapitre 03:*

#### *Propriétés des matériaux utilisés (CuInSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSn(S;Se)<sub>4</sub>)*

<b>I.</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>78</b>
<b>II.</b>	<b>Propriétés des matériaux utilisés</b> .....	<b>78</b>
<b>II.1</b>	<b>Propriétés du CuInSe<sub>2</sub></b> .....	<b>78</b>
II.1.1.	Propriétés structurelles .....	79
II.1.2.	Propriétés optiques .....	82
II.1.3	Propriétés électriques .....	84
<b>II.2</b>	<b>Propriétés de kesterites Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub></b> .....	<b>85</b>
II.2.1	Propriétés structurelles .....	87
II.2.2	Composition et diagramme de phase .....	90
II.2.3	Propriétés optoélectroniques .....	92
II.2.4	Défaut .....	94
<b>III.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>97</b>
	<i>Références</i> .....	<i>98</i>

## Chapitre 04 :

### *Simulation ; Résultats et discussions*

<b>I.</b>	<b>Introduction</b> .....	105
<b>II.</b>	<b>Structure du dispositif et paramètres des matériaux</b> .....	110
	<i>Structure de la cellule solaire proposée</i> .....	111
	<i>Paramètres d'entrée pour les couches absorbantes.</i> .....	111
	<i>Paramètres d'entrée pour les couches fenêtres.</i> .....	112
	<i>Paramètres d'entrée pour les couches tampons.</i> .....	112
<b>III.</b>	<b>Résultats et discussion</b> .....	113
	<i>Mesures de performance de diverses structures de cellules solaires</i> .....	113
	<i>Caractéristiques J-V de diverses structures de cellules solaires.</i> .....	114
	<i>Spectre d'efficacité quantique externe (EQE) de diverses structures de cellules solaires</i> .....	115
	<i>Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes couches de fenêtre.</i> .....	116
	<i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes couches de fenêtre.</i> .....	117
	<i>Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes couches tampons.</i> .....	117
	<i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes couches tampons.</i> .....	118
	<i>Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSSe.</i> .....	119
	<i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSSe.</i> .....	120
	<i>Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSe.</i> .....	121
	<i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSe</i> .....	121
	<i>Caractéristiques J-V de cellules solaires avec différentes épaisseurs de CuInSe<sub>2</sub></i> .....	122
	<i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CuInSe<sub>2</sub>.</i> .....	123
	<i>Caractéristiques J-V pour différentes valeurs de NA dans CZTSe</i> .....	124
	<i>Caractéristiques J-V pour différentes valeurs de N<sub>A</sub> dans CZTSSe.</i> .....	125
	<i>Efficacité (<math>\eta</math>) en fonction de NA pour CZTSe et CZTSSe.</i> .....	126
	<i>Caractéristiques J-V à différentes températures.</i> .....	126

<i>Efficacité (<math>\eta</math>) en fonction de la température. ....</i>	127
<i>Caractéristiques J–V pour les conceptions initiales et optimisées de la structure de cellule solaire proposée. ....</i>	128
<i>Comparaison de l'efficacité des structures de cellules solaires :</i>	
<i>Littérature vs notre étude.....</i>	129
<b>IV. Conclusion</b> .....	129
<b>Références</b> .....	131

# *Liste des symboles*

**AM** : La masse d'air

**I<sub>D</sub>** : L'intensité reçue à la surface de la terre (**kW/m<sup>2</sup>**)

**E<sub>g</sub>** : énergie du gap (**eV**)

**E** : énergie du photon (**eV**)

**M<sub>PP</sub>** : point de puissance maximale

**I** : le courant généré par la cellule (**A**)

**I<sub>L</sub>** : le courant généré par la lumière du soleil (**A**)

**I<sub>0</sub>** : Courant de saturation (**A**)

**I<sub>cc</sub>** : Courant de court-circuit (**A**)

**J<sub>cc</sub>** : Densité du courant de court-circuit (**mA/cm<sup>2</sup>**)

**I<sub>ph</sub>** : Photo-courant (**mA/cm<sup>2</sup>**)

**V<sub>co</sub>** : Tension en circuit ouvert (**V**)

**FF** : Facteur de forme (%)

**η** : Rendement de conversion (%)

**P<sub>max</sub>** : Puissance maximale (**mW/cm<sup>2</sup>**)

**P<sub>in</sub>** : Puissance incidente (**mW/cm<sup>2</sup>**)

**α** : Coefficient d'absorption (**1/cm<sup>3</sup>**)

**R<sub>ch</sub>** : Résistance caractéristique (**Ω**)

**R<sub>s</sub>** : Résistance série (**Ω**)

**R<sub>sh</sub>** : Résistance aux shunts (**Ω**)

**SR** : la réponse spectrale (**A/W**)

**QE** : Rendement quantique (Quantum efficiency) (%)

**EQE** : Rendement quantique externe (%)

**IQE** : Rendement quantique interne (%)

$\lambda$  : Longueur d'onde (**nm**)

$h$  : Constante de Planck (**eV.s**)

$c$  : Vitesse de la lumière (**m/s**)

# *Liste Des Figures*

<b>Figure 1.1.</b> <i>Spectre d'irradiation solaire au-dessus de l'atmosphère et à la surface de la Terre</i>	<b>03</b>
<b>Figure 1.2.</b> <i>Structures de bandes des différents types de semi-conducteurs</i>	<b>06</b>
<b>Figure 1.3.</b> <i>Disposition des atomes dans un semi-conducteur de type N</i>	<b>07</b>
<b>Figure 1.4.</b> <i>Disposition des atomes dans un semi-conducteur de type P</i>	<b>09</b>
<b>Figure 1.5.</b> <i>Cellule solaire comme diode à jonction p-n</i>	<b>10</b>
<b>Figure 1.6.</b> <i>Caractéristiques I-V d'une cellule solaire.</i>	<b>11</b>
<b>Figure 1.7.</b> <i>Caractéristiques I-V d'un panneau solaire.</i>	<b>13</b>
<b>Figure 1.8.</b> <i>Courbe I-V d'une cellule solaire : (a) sans lumière ; (b) lorsque la lumière du soleil éclaire la cellule ; (c) avec une plus grande intensité lumineuse ; et la courbe (d) des cellules solaires est inversée par convention.</i>	<b>14</b>
<b>Figure 1.9.</b> <i>Résistance caractéristique d'une cellule solaire.</i>	<b>18</b>
<b>Figure 1.10.</b> <i>Cellule solaire avec résistance série.</i>	<b>19</b>
<b>Figure 1.11.</b> <i>Schéma d'une cellule solaire avec résistance shunt.</i>	<b>20</b>
<b>Figure 1.12.</b> <i>Représentation graphique du QE d'une cellule solaire au silicium.</i>	<b>21</b>
<b>Figure 1.13.</b> <i>Différentes générations de cellules solaires</i>	<b>22</b>
<b>Figure 2.1.</b> <i>Interaction des ions plasma avec la surface cible lors d'un processus de pulvérisation.</i>	<b>44</b>
<b>Figure 2.2.</b> <i>Démonstration schématique d'un système de dépôt par pulvérisation cathodique</i>	<b>45</b>
<b>Figure 2.3.</b> <i>Équipement d'évaporation thermique</i>	<b>47</b>
<b>Figure 2.4.</b> <i>La structure d'un implanteur ionique</i>	<b>49</b>
<b>Figure 2.5.</b> <i>Composants d'un évaporateur à faisceau d'électrons typique</i>	<b>51</b>
<b>Figure 2.6.</b> <i>Une illustration schématique d'un équipement de dépôt laser pulsé typique</i>	<b>53</b>
<b>Figure. 2.7</b> <i>Illustration schématique du processus de dépôt chimique en phase vapeur</i>	<b>55</b>
<b>Figure. 2.8</b> <i>Représentation schématique d'un cycle ALD</i>	<b>58</b>
<b>Figure. 2.9</b> <i>Représentation schématique des différentes étapes impliquées dans le procédé sol-gel</i>	<b>60</b>
<b>Figure 2.10.</b> <i>Illustration de l'électrodéposition d'une cellule entre A et les ions de la solution AK.</i>	<b>62</b>

<b>Figure 2.11.</b> Une illustration schématique d'un équipement de dépôt Par Bain Chimique	<b>63</b>
<b>Figure. 2.12.</b> Illustration schématique de la technique de revêtement par centrifugation	<b>65</b>
<b>Figure 3.1.</b> Schéma de la structure cristalline tétragonale de la cellule unitaire CIGS	<b>80</b>
<b>Figure 3.2.</b> Spectres d'absorption de divers semi-conducteurs	<b>83</b>
<b>Figure 3.3.</b> La formation de composés stoechiométriques $I_2-II-IV-VI_4$ peut être obtenue par un remplacement séquentiel de cations.	<b>87</b>
<b>Figure 3.4 :</b> Cellules élémentaires de la structure CdTe (zincblende), CIGS (chalcopirite) et CZTSSe (kestérite et stannite)	<b>88</b>
<b>Figure 3.5 :</b> Représentations des structures cristallines de kestérite CZTS ordonnées (I-4) et désordonnées (I-42m).	<b>89</b>
<b>Figure 3.6 :</b> Phase diagrams of $Cu_2S-ZnS-SnS_2$ and $Cu_2Se-ZnSe-SnSe_2$ pseudo ternary systems at 670 K.	<b>90</b>
<b>Figure. 3.7 (a)</b> Carte d'efficacité des cellules solaires à base de CZTS tracée en fonction des rapports de composition $Cu/(Zn + Sn)$ et $Zn/Sn$ et <b>(b)</b> Rendements des cellules solaires tracés dans le diagramme de phase ternaire	<b>91</b>
<b>Figure 3.8 :</b> Variation de l'énergie de bande interdite du $CZTS_xSe_{1-x}$ en fonction du taux $x=[S]/([S]+[Se])$	<b>93</b>
<b>Figure. 3.9</b> Région stable du potentiel chimique calculé de $Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS) et $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) dans les plans $\mu_{Cu} = -0,20$ eV (la zone noire et les points montrent la région stable).	<b>95</b>
<b>Figure 3.10.</b> Évolution des énergies de formation des défauts dans $Cu_2ZnSnS_4$ (à gauche) et $Cu_2ZnSnSe_4$ (à droite) en fonction de l'énergie de Fermi au point de potentiel chimique P	<b>96</b>
<b>Figure 4.1 :</b> Structure de la cellule solaire proposée	<b>111</b>
<b>Figure 4.2.</b> Caractéristiques J-V de diverses structures de cellules solaires.	<b>114</b>
<b>Figure 4.3.</b> Spectre d'efficacité quantique externe (EQE) de diverses structures de cellules solaires	<b>115</b>
<b>Figure 4.4.</b> Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes couches de fenêtre.	<b>116</b>
<b>Figure 4.5.</b> Efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires avec différentes couches de fenêtre.	<b>117</b>

<b>Figure 4.6.</b> <i>Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes couches tampons.</i>	<b>117</b>
<b>Figure 4.7.</b> <i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes couches tampons.</i>	<b>118</b>
<b>Figure 4.8.</b> <i>Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSSe.</i>	<b>119</b>
<b>Figure 4.9.</b> <i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSSe.</i>	<b>120</b>
<b>Figure 4.10.</b> <i>Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSe.</i>	<b>121</b>
<b>Figure 4.11.</b> <i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSe</i>	<b>121</b>
<b>Figure 4.12.</b> <i>Caractéristiques J-V de cellules solaires avec différentes épaisseurs de CuInSe<sub>2</sub></i>	<b>122</b>
<b>Figure 4.13.</b> <i>Efficacité (<math>\eta</math>) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CuInSe<sub>2</sub>.</i>	<b>123</b>
<b>Figure 4.14.</b> <i>Caractéristiques J-V pour différentes valeurs de NA dans CZTSe</i>	<b>124</b>
<b>Figure 4.15.</b> <i>Caractéristiques J-V pour différentes valeurs de NA dans CZTSSe.</i>	<b>125</b>
<b>Figure 4.16.</b> <i>Efficacité (<math>\eta</math>) en fonction de NA pour CZTSe et CZTSSe.</i>	<b>126</b>
<b>Figure 4.17.</b> <i>Caractéristiques J-V à différentes températures.</i>	<b>126</b>
<b>Figure 4.18.</b> <i>Efficacité (<math>\eta</math>) en fonction de la température.</i>	<b>127</b>
<b>Figure 4.19.</b> <i>Caractéristiques J-V pour les conceptions initiales et optimisées de la structure de cellule solaire proposée.</i>	<b>128</b>

# *Liste Des Tableaux*

<i>Tableau 3.1. Bande interdite du matériau chalcopyrite</i>	<b>81</b>
<i>Tableau 3.2. Prix et abondance des métaux utilisés dans les cellules solaires à base de chalcogénure de cuivre</i>	<b>86</b>
<i>Tableau 4.1. Paramètres d'entrée pour les couches absorbantes.</i>	<b>111</b>
<i>Tableau 4.2. Paramètres d'entrée pour les couches fenêtres.</i>	<b>112</b>
<i>Tableau 4.3. Paramètres d'entrée pour les couches tampons.</i>	<b>112</b>
<i>Tableau 4.4 Mesures de performance de diverses structures de cellules solaires</i>	<b>113</b>
<i>Tableau 4.5. Comparaison de l'efficacité des structures de cellules solaires : Littérature vs notre étude</i>	<b>123</b>

***Introduction  
Générale***

## *Introduction Générale*

L'axe de recherche énergétique durable demeure la solution sinequanone d'un environnement salubre et respectueux. Les cellules solaires à couches minces se distinguent comme une alternative prometteuse. La raison des divers critères avantageux tels que la consommation réduite de matériaux, le coût relativement faible, et une flexibilité dans leur intégration attirent une attention croissante dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

Parmi les matériaux utilisés dans les cellules solaires à couches minces, le  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) s'est imposé comme un candidat majeur grâce à ses excellentes propriétés optoélectroniques, son rendement élevé et sa stabilité. Cependant, pour améliorer les performances et réduire les coûts, de nouvelles stratégies sont nécessaires. La kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ), grâce à sa composition abondante et non toxique, apparaît comme un matériau alternatif ou complémentaire intéressant. En parallèle, l'intégration et l'optimisation de la couche de champ de surface arrière dans les dispositifs CIS offre des perspectives prometteuses pour minimiser les pertes optiques et électriques, contribuant ainsi à l'amélioration globale de l'efficacité des cellules.

Cette thèse s'articule d'étude sur : la contribution de la kesterite et de la couche de champ de surface arrière à l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques à couche mince  $\text{CuInSe}_2$ . Elle se structure en quatre chapitres :

- ✚ **Le premier chapitre** traite des généralités sur les cellules solaires, en mettant un accent particulier sur les cellules à couches minces, leur fonctionnement, leurs types et leurs défis technologiques.
- ✚ **Le deuxième chapitre** présente les différentes méthodes d'élaboration des couches minces, un élément clé pour maîtriser la qualité et les performances des cellules solaires.
- ✚ **Le troisième chapitre** est consacré aux propriétés des matériaux étudiés, notamment le  $\text{CuInSe}_2$  et les kesterites, en explorant leurs caractéristiques structurales, optiques et électriques.
- ✚ Enfin, **le quatrième chapitre** propose une simulation d'une cellule solaire à couche mince basée sur le  $\text{CuInSe}_2$ , en intégrant les effets de la kesterite et de la couche de champ de surface arrière pour évaluer leur impact sur les performances du dispositif.

À travers cette étude, nous visons à explorer et à proposer des solutions innovantes pour optimiser les performances des cellules solaires à couches minces, tout en tenant compte des enjeux environnementaux et économiques liés à leur développement.

# **Chapitre 01**

## ***Généralités Sur Les Cellules Solaires***

## I. Introduction

Les cellules solaires sont des dispositifs électriques qui convertissent directement l'énergie solaire (lumière du soleil) en énergie électrique. Cette conversion est basée sur le principe de l'effet photovoltaïque dans lequel une tension continue est générée en raison du flux de courant électrique entre deux couches de matériaux semi-conducteurs (ayant des conductivités opposées) lors de l'exposition à la lumière du soleil [1]. Une cellule solaire est un type de cellule photoélectrique constituée d'une diode à jonction p-n. Les cellules solaires sont également appelées cellules photovoltaïques (PV). Un matériau semi-conducteur intrinsèque (pur ou non dopé) comme le silicium (Si) ou le germanium (Ge) ne contient aucun porteur de charge libre. Ils contiennent quatre électrons dans leur couche la plus externe et agissent comme des résistances [2]. La conductivité de ces semi-conducteurs intrinsèques peut être améliorée en ajoutant des impuretés spécifiques dans leur réseau cristallin. Ce processus est appelé dopage.

Impuretés + Semi-conducteur intrinsèque = Semi-conducteur extrinsèque.

## II. Le spectre solaire

Le soleil est la source ultime d'énergie sur terre, et divers rayonnements émis par le soleil sont appelés rayonnements solaires [3]. Un spectre solaire comme le montre *la figure. 1.1* est obtenu lorsque les rayonnements solaires sont tracés en termes de longueur d'onde (nanomètres) et d'irradiance ( $\text{Js}^{-1} \text{m}^{-20}$  ou  $\text{Wm}^{-2} \text{nm}^{-1}$ ).

Certains des points importants tirés du spectre solaire sont :

- En dessous de 750 nm, la majorité de l'énergie solaire tombe dans la région visible.
- Pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm, les gaz  $\text{O}_3$  et  $\text{O}_2$  absorbent la plupart des rayonnements UV. Le gaz  $\text{O}_3$  absorbe également certaines radiations visibles.
- Lorsque les rayonnements visibles tombent sur terre, 70 % de ces rayonnements atteignent le niveau de la mer.
- Une grande partie de la lumière visible tombant sur la Terre est réfléchiée ou dispersée par les nuages et les particules de l'atmosphère. Ainsi, une grande partie de l'énergie visible n'atteint jamais la Terre.
- Les vapeurs d'eau, l' $\text{O}_3$  et le  $\text{CO}_2$  absorbent les rayonnements infrarouges dans les régions de grandes longueurs d'onde.

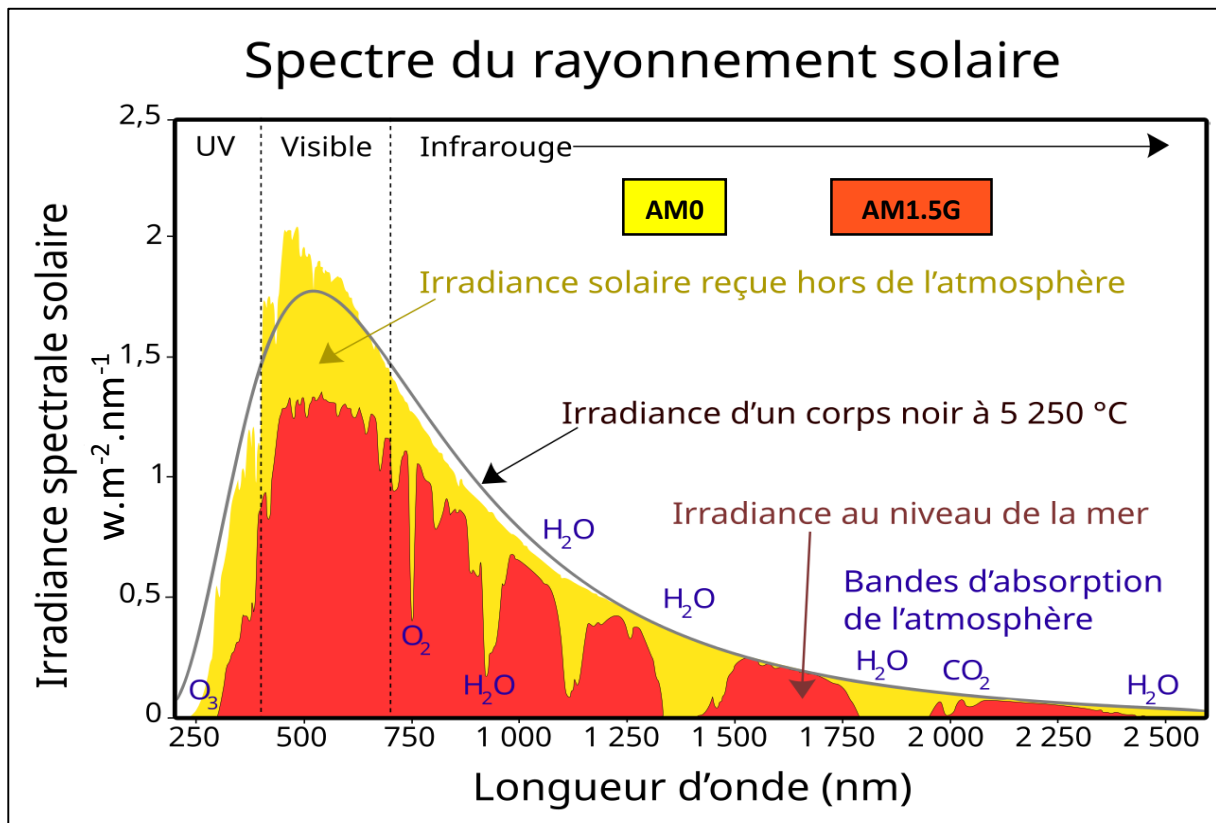


Figure 1.1. Spectre d'irradiation solaire au-dessus de l'atmosphère et à la surface de la Terre.[5]

Les principaux absorbeurs des rayonnements IR sont le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et l'ozone. L'énergie de l'irradiation solaire se présente sous la forme d'ondes électromagnétiques à large spectre [4]. L'énergie et les longueurs d'onde des rayonnements sont inversement proportionnelles, c'est-à-dire que les longueurs d'onde plus courtes ont une énergie élevée et que les longueurs d'onde plus longues ont moins d'énergie.

Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans les différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'Air Mass (AM).

La masse d'air (AM) est la longueur du trajet parcouru par la lumière à travers l'atmosphère et est utile pour quantifier la réduction de la puissance de la lumière lorsqu'elle est absorbée par l'atmosphère.

Elle quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle  $\theta$  du soleil par rapport au zénith.

La masse d'air est définie comme :

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

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

L'intensité  $I_D$  reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule empirique suivante :

$$I_D = 1,353 \cdot (0,7^{AM})^{0,678} \quad (1.2)$$

Avec  $I_D$  en  $\text{kW/m}^2$ , pour une surface perpendiculaire aux rayons incidents.

### III. Histoire des cellules solaires

En 1839, Alexandre-Edmond Becquerel, physicien français, fut le premier à définir l'effet photovoltaïque (PV). Il a découvert que certains matériaux, lorsqu'ils sont éclairés par la lumière, produisent de petits courants électriques. En 1870, Heinrich Hertz a étudié pour la première fois cet effet dans le cas du sélénium (Se), et ainsi, le « Se » est devenu le premier matériau utilisé dans la technologie des cellules solaires [6, 7, 8]. Cependant, le rendement des cellules solaires Se était très faible, soit 1 à 2 %. Dans les années 1940 et 1950, un essor majeur a été observé dans la commercialisation des cellules solaires grâce à la production de cristaux de silicium pur via le procédé Czochralski (CZ). Ce sont les Laboratoires Bell qui ont développé en 1954 la cellule solaire à base de silicium avec un rendement de 4 %. Les cellules solaires au silicium ont reçu leur principale application avec le célèbre programme spatial américain et ont été utilisées pour alimenter la radio du satellite américain Vanguard. Depuis lors, les cellules solaires sont utilisées comme éléments essentiels des différents programmes spatiaux. Celles-ci sont utilisées dans tous types de satellites, à savoir la défense, les communications, la recherche, etc. L'industrie informatique, en particulier la technologie des semi-conducteurs, a grandement contribué au développement de la technologie des cellules solaires. Les cellules solaires et les transistors sont fabriqués à partir du même matériau et fonctionnent également sur le même mécanisme physique. En conséquence, les progrès dans un domaine ont finalement

fourni de nouvelles informations au profit d'autres technologies. Il est regrettable que, malgré tous ces développements et technologies, les cellules solaires restent très coûteuses. Cependant, dans les années 1970, la crise pétrolière mondiale a surpris le monde entier et les entreprises ont commencé à s'orienter vers une technologie de cellules solaires plus abordable. Depuis lors, la technologie des cellules solaires n'a cessé de se développer. Des millions de dollars ont été investis dans cette technologie et divers matériaux prometteurs et plus efficaces ont été introduits [9,10]. Par exemple, le tellure de cadmium polycristallin (CdTe), le silicium non cristallin (amorphe), l'arséniure de gallium (GaAs), le diséléniure de cuivre et d'indium, etc. sont quelques-uns des matériaux qui ont fait l'objet de discussions ces dernières années. Actuellement, les cellules solaires ont atteint un rendement de 15 à 22 %. Un aperçu des étapes clés de l'histoire des cellules solaires est le suivant :

- Découverte de l'effet photovoltaïque (1839) : le physicien français Alexandre-Edmond Becquerel a observé pour la première fois l'effet photovoltaïque, principe des cellules solaires, en 1839. Il a découvert que certains matériaux produisaient de petits courants électriques lorsqu'ils étaient exposés à la lumière [11].
- Effet photovoltaïque du sélénium (1876) : En 1876, l'ingénieur électricien britannique William Grylls Adams et son élève Richard Evans Day ont observé que le sélénium produisait de l'électricité lorsqu'il était exposé à la lumière. Il s'agit de la première application pratique de l'effet photovoltaïque [12].
- La première cellule solaire (1883) : Charles Fritts, un inventeur américain, est crédité de la construction de la première véritable cellule solaire en 1883. Il a recouvert une fine couche de sélénium d'une couche extrêmement fine d'or pour former un dispositif photovoltaïque brut [13].
- Explication d'Albert Einstein sur l'effet photoélectrique (1905) : les travaux d'Albert Einstein sur l'effet photoélectrique en 1905 ont permis de mieux comprendre la nature de la lumière et son interaction avec les matériaux. Ses recherches ont jeté les bases d'une meilleure compréhension de l'effet photovoltaïque [14].
- La première cellule solaire au silicium (1954) : En 1954, les chercheurs des Laboratoires Bell, dirigés par Daryl Chapin, Calvin Fuller et Gerald Pearson, ont développé la première cellule solaire pratique à base de silicium [15]. Cette cellule a atteint un rendement d'environ 6 %, une amélioration substantielle par rapport aux versions précédentes.
- Applications spatiales et croissance (1958-1970) : Les cellules solaires ont trouvé leurs premières applications dans l'exploration spatiale. En 1958, le satellite Vanguard 1 a été

lancé avec un petit réseau de cellules solaires. Par la suite, les cellules solaires sont devenues un élément crucial pour alimenter les satellites et les missions spatiales [31].

- Augmentation de l'efficacité et adoption généralisée (années 1980-2000) : au fil des décennies, les progrès de la science des matériaux et des processus de fabrication ont conduit à des améliorations significatives de l'efficacité des cellules solaires et à une réduction des coûts de production. Cela a alimenté l'adoption de cellules solaires pour diverses applications terrestres, notamment les panneaux solaires résidentiels et commerciaux [16].
- Cellules solaires à couches minces et photovoltaïques concentrés (CPV) : dans les années 1970, les chercheurs ont commencé à développer des cellules solaires à couches minces, qui nécessitaient moins de matériaux et étaient plus flexibles que les cellules au silicium traditionnelles. De plus, des systèmes photovoltaïques concentrés ont émergé, utilisant des lentilles ou des miroirs pour concentrer la lumière du soleil sur de petites cellules solaires très efficaces [17].
- Cellules solaires de troisième génération : ces cellules solaires ont été développées au XXI<sup>e</sup> siècle et comprennent des cellules solaires organiques, des cellules solaires DSSC et QD. Ces cellules visent à surmonter les limites des cellules traditionnelles à base de silicium et à explorer de nouveaux matériaux et technologies pour améliorer l'efficacité (34).
- Avancées actuelles : depuis ma dernière mise à jour en septembre 2021, la technologie des cellules solaires a continué de progresser, avec des recherches axées sur l'amélioration de l'efficacité, l'exploration de nouveaux matériaux et l'intégration de cellules solaires dans diverses applications innovantes telles que le photovoltaïque intégré aux bâtiments (BIPV) et véhicules à énergie solaire [18].

L'histoire des cellules solaires témoigne de l'ingéniosité humaine et de la détermination à exploiter l'énergie du soleil pour produire de l'énergie renouvelable. À mesure que la technologie progresse, il est probable que les cellules solaires joueront un rôle de plus en plus vital pour répondre de manière durable aux besoins énergétiques mondiaux.

#### IV. Anatomie d'une cellule photovoltaïque

La constitution théorique d'une cellule photovoltaïque est un ensemble de semi-conducteurs formant une jonction P-N. Un semi-conducteur est un matériau pouvant conduire l'électricité grâce à la faible valeur de bande interdite (énergie du gap  $E_g$  de 1 à 4 eV environ) séparant la

bande de valence et la bande de conduction. Le passage d'un électron, d'un état fondamental à un état excité, soit la création d'une paire électron-trou, se fait donc plus facilement lorsque l'énergie reçue est supérieure ou égale au gap ( $E \geq E_g$ ). Un semi-conducteur est de type P lorsque la concentration des trous positifs est plus élevée que celle des électrons, ce qui abaisse le niveau de Fermi. Il est de type N lorsque ce sont les électrons les porteurs de charges majoritaires, entraînant le rapprochement du niveau de Fermi à la bande de conduction.

La figure 1.2 montre la structure de bandes de chaque type de semi-conducteurs.

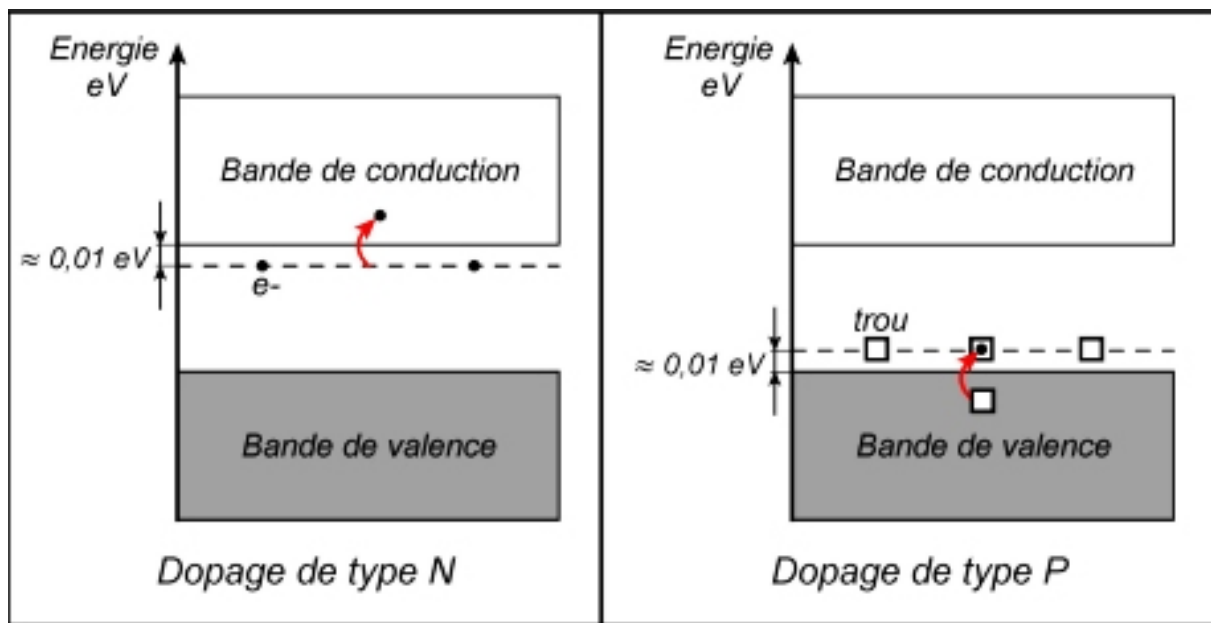
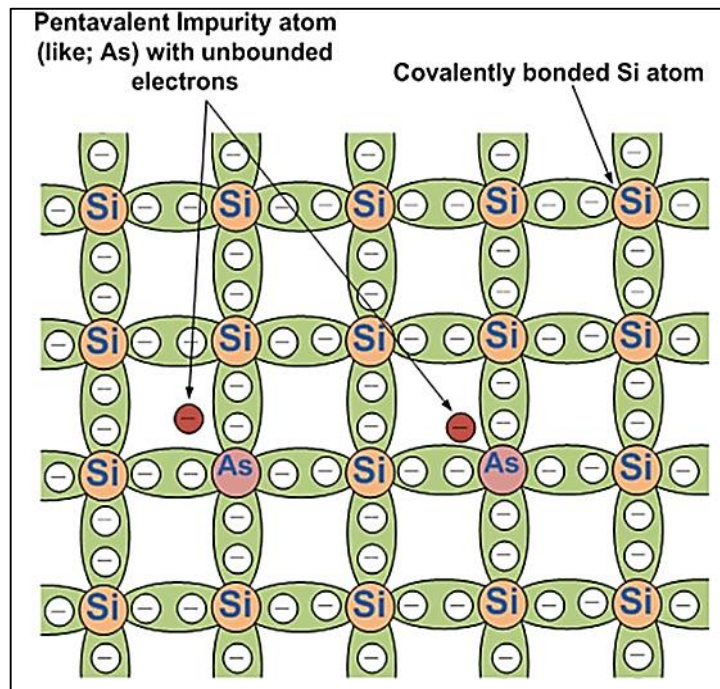


Figure 1.2. Structures de bandes des différents types de semi-conducteurs [19]

### IV.1 Les types de semi-conducteur

#### Semi-conducteur de type N

Lorsqu'une très faible concentration d'impureté pentavalente (atomes avec 5 électrons dans leur couche la plus externe) est ajoutée au semi-conducteur intrinsèque sans modifier sa structure cristalline, un semi-conducteur de type N se forme. L'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) sont quelques exemples d'impuretés pentavalentes [20]. La figure 1.3 montre l'altération du cristal de silicium avec l'ajout d'un atome d'impureté pentavalente.



*Figure 1.3. Disposition des atomes dans un semi-conducteur de type N [21]*

Lors de l'ajout d'une impureté pentavalente dans un semi-conducteur intrinsèque, les changements suivants ont lieu :

- Le semi-conducteur intrinsèque se transforme en semi-conducteur de type N.
- Les électrons supplémentaires de l'atome d'impureté (pentavalent) ne se livrent pas à la liaison covalente.
- Puisque les atomes d'impuretés pentavalents donnent un électron supplémentaire au semi-conducteur. On les appelle donc atomes donneurs.
- Les électrons donnés peuvent se déplacer librement dans la structure cristalline. Ainsi, les semi-conducteurs de type N contiennent des électrons libres.
- Électriquement, un semi-conducteur de type N est de nature neutre.
- Pour déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction dans un semi-conducteur de type N, il faut  $E_g$  eV d'énergie.
- Un semi-conducteur de type N n'est capable de conduire que 0,005 eV de l'énergie qui lui est appliquée.
- Dans un semi-conducteur de type N, les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous sont les porteurs minoritaires.
- La quantité d'atomes donneurs ajoutés au semi-conducteur intrinsèque détermine la majorité des porteurs de charge dans sa structure.

- Le courant électrique dans un semi-conducteur de type N est conduit via les porteurs majoritaires (électrons).

### Semi-conducteur de type P

Lorsqu'une très faible concentration d'impuretés trivalentes (atomes avec 3 électrons dans leurs couches les plus externes) est ajoutée à un semi-conducteur intrinsèque sans modifier sa structure cristalline, cela aboutit à la formation d'un semi-conducteur de type P [22]. Les deux impuretés trivalentes les plus couramment utilisées sont l'indium (In) et le gallium (Ga). La figure 4 montre l'altération du cristal de silicium avec l'ajout d'un atome d'impureté trivalente.

Les changements suivants se produisent dans un semi-conducteur intrinsèque lorsqu'une impureté trivalente y est ajoutée :

- Un semi-conducteur de type P est formé.
- Un atome trivalent ne contient que trois électrons et il lui manque un électron, ce qui crée un trou dans le semi-conducteur.
- Le trou dans un semi-conducteur de type P est chargé positivement.
- Un électron de l'atome voisin peut remplir le trou car une très faible énergie est nécessaire pour rompre la liaison covalente.
- Un nouveau trou est créé dans la région liée à partir de laquelle l'électron est transféré vers le trou. En conséquence, le mouvement des trous a lieu à l'intérieur du semi-conducteur.
- Généralement, dans un semi-conducteur en silicium de type P, 1 à  $10^6$  de l'impureté trivalente sont dopés dans le matériau. En conséquence, le silicium de type P aura plus de trous que les paires électron-trou dans un semi-conducteur en silicium.
- À température ambiante, la conductivité d'un semi-conducteur de type P est presque similaire à celle d'un semi-conducteur pur.
- Électriquement, un semi-conducteur de type P est neutre.
- Dans un semi-conducteur de type P, les trous sont les porteurs majoritaires et les électrons sont les porteurs minoritaires.
- Un semi-conducteur de type P peut conduire avec seulement 0,05 eV d'énergie appliquée.

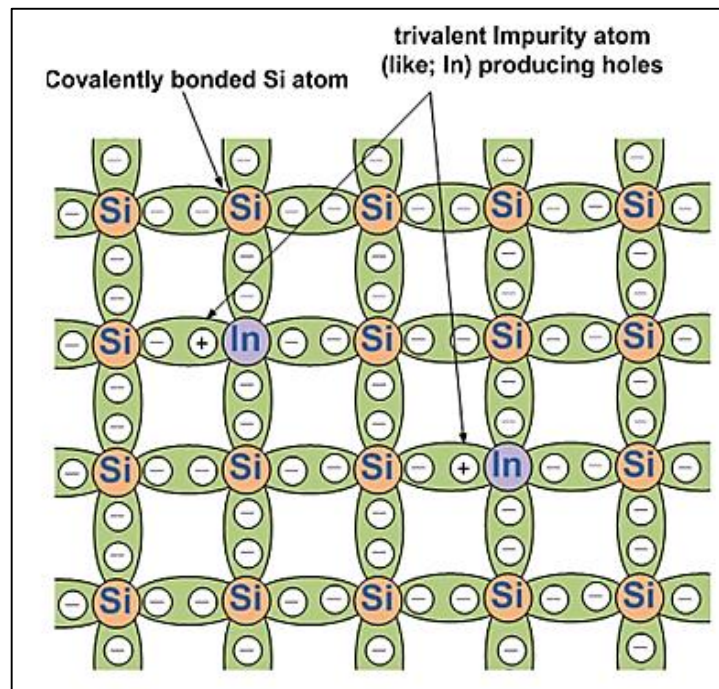


Figure 1.4. Disposition des atomes dans un semi-conducteur de type P [21]

### IV.2 Construction

La construction d'une cellule solaire est très simple. Une fine couche semi-conductrice de type P est déposée sur une couche épaisse de type N. Les électrodes des deux couches sont développées pour établir des contacts. Une fine électrode est formée au sommet de la couche semi-conductrice de type P. Cette électrode n'empêche pas la lumière d'atteindre la fine couche de type p. Ainsi, une jonction p-n est formée juste en dessous de la couche de type p. De même, une électrode collectrice de courant est formée au bas de la couche de type n. L'ensemble est ensuite encapsulé dans un verre fin pour protéger la cellule solaire de tout choc mécanique.

La figure 1.5 montre les détails de construction d'une cellule solaire à diode à jonction PN de base [23].

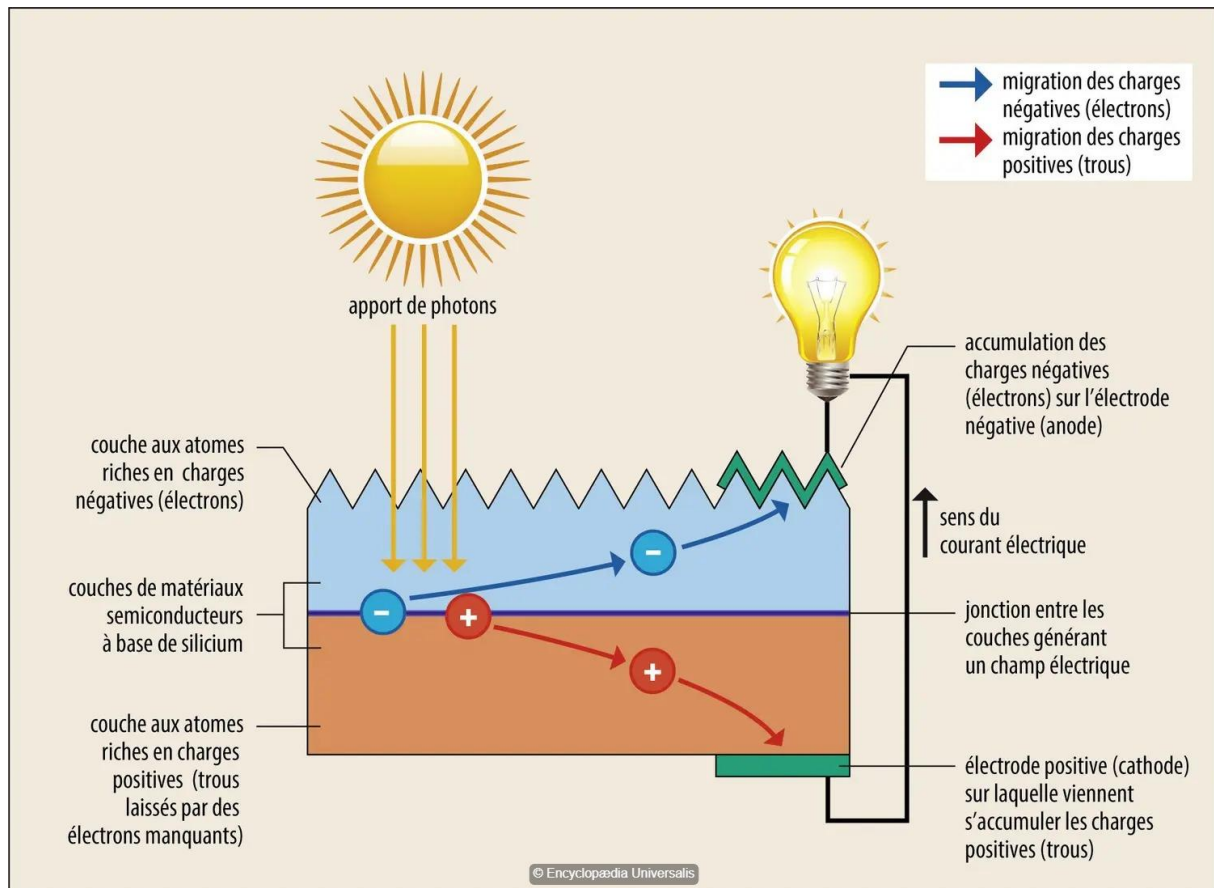


Figure 1.5. Cellule solaire comme diode à jonction p-n [24]

### IV.3 Mécanisme de travail

Lorsque la lumière arrive sur une cellule solaire, elle peut facilement pénétrer dans la jonction p-n à travers la couche extrêmement fine de type N. Les photons de la lumière contiennent suffisamment d'énergie pour rompre l'équilibre thermique de la jonction et créer ainsi de nombreuses paires électron-trou dans la région d'appauvrissement. Les électrons se déplacent vers le côté de type n de la jonction et les trous se déplacent vers le côté de type p de la jonction [25]. Après avoir traversé la jonction, les électrons et les trous ne peuvent pas retourner dans la couche d'appauvrissement en raison de la création d'une barrière de potentiel au niveau de la jonction. À mesure que la concentration d'électrons et de trous commence à augmenter sur leurs côtés respectifs, la jonction p-n commence à se comporter comme une cellule de batterie. Un petit courant circule à travers une charge externe connectée à travers la jonction.

Une cellule solaire normale produit une tension de 0,5 V, a une couleur noir bleuâtre et est de forme octogonale. Il s'agit de l'élément constitutif d'un panneau solaire et environ 36 à 60

cellules solaires sont disposées en 9 à 10 rangées pour former un seul panneau solaire. Un panneau solaire a une épaisseur de 2,5 à 4 cm et en augmentant le nombre de cellules, la puissance de sortie augmente. À des fins commerciales, environ 72 cellules solaires sont disposées en rangées et en colonnes.

### IV.4 Caractéristiques IV d'une cellule solaire

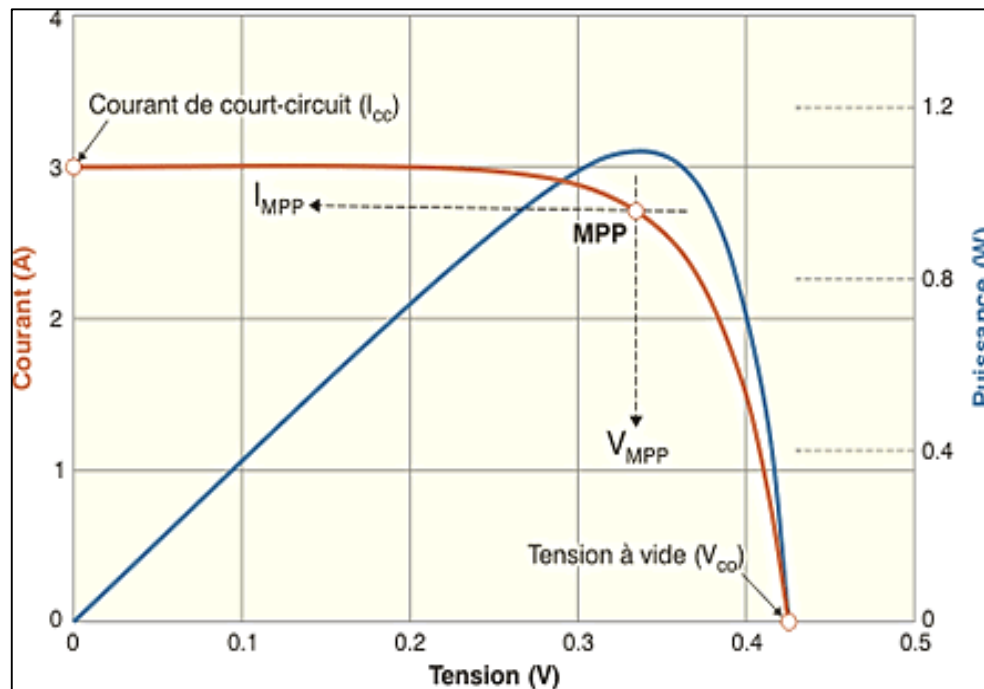
Le tracé du courant et de la tension pour une cellule solaire, un réseau ou un module particulier est appelé caractéristiques I-V. À l'aide des caractéristiques I-V, l'efficacité et la capacité de conversion d'énergie d'une cellule solaire sont calculées. En connaissant le  $P_{max}$  d'une cellule ou d'un panneau solaire, les performances et l'efficacité solaire de l'appareil peuvent être déterminées [26]. Le courant produit dans une cellule solaire est directement proportionnel à l'intensité du rayonnement et est régi par l'effet photoélectrique, c'est-à-dire que lorsque l'intensité augmente, le courant augmente. Or, une augmentation de la température de la cellule solaire réduit sa tension. Les caractéristiques I-V d'une cellule solaire sont en fait le graphique tracé entre le courant et la tension de la cellule solaire à une température et une intensité de rayonnement particulières. Les courbes caractéristiques IV aident à fournir des informations sur les conditions de fonctionnement dans lesquelles un panneau solaire peut fonctionner à sa capacité optimale connue sous le nom de point de puissance maximale ( $M_{PP}$ ).

**La figure 1.6** montre les caractéristiques IV de base d'une cellule solaire.

Les caractéristiques IV de la cellule solaire au silicium à température ambiante sont présentées dans le graphique ci-dessus. La puissance délivrée est égale au produit du courant et de la tension de la cellule solaire. Pour une intensité spécifique de rayonnement, la courbe de puissance illustrée sur **La figure 1.6** peut être obtenue en multipliant toutes les tensions par les courants correspondants d'un point à l'autre, à la fois en court-circuit et en circuit ouvert. Lorsque la cellule solaire est en circuit ouvert (sans charge), le courant sera minimum et la tension sera maximale. Cette tension est connue sous le nom de tension en circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) des cellules solaires. Cependant, en condition de court-circuit, la tension sera minimale et le courant maximal. Ce courant est appelé courant de court-circuit des cellules solaires ( $I_{SC}$ ). Ainsi, la tension maximale est disponible dans une cellule solaire en condition de circuit ouvert, et le courant maximum est disponible en condition de court-circuit. Cependant, il est important de noter qu'aucune énergie n'est générée dans la cellule dans ces deux conditions. Une cellule solaire génère une puissance maximale à un point situé entre ces deux extrêmes, appelé point de puissance maximale ( $M_{PP}$ ). Au  $M_{PP}$ , le courant ( $I_{MP}$ ) et la tension ( $V_{MP}$ ) sont maximaux dans

la cellule solaire. Sur une courbe I-V, le MPP est situé près du virage, comme le montre *La figure 1.6*.

Étant donné que la tension et le courant de sortie d'une cellule solaire dépendent tous deux de la température, la puissance de sortie réelle varie en fonction des variations de température ambiante.



*Figure 1.6. Caractéristiques I-V d'une cellule solaire. [27]*

### IV.5 Caractéristiques I-V d'un réseau photovoltaïque

Un générateur photovoltaïque (PV) est construit en interconnectant diverses cellules solaires et les caractéristiques I-V sont ensuite tracées pour déterminer son efficacité et d'autres paramètres [3]. La figure 7 montre les caractéristiques I-V d'un générateur photovoltaïque.

Il existe désormais deux combinaisons possibles dans lesquelles les panneaux les plus petits peuvent être interconnectés, c'est-à-dire en série et en parallèle. La tension augmente lorsque les panneaux sont connectés en série et le courant augmente lorsqu'ils sont connectés en parallèle. Cependant, la puissance générée en Watt (W) dans les deux combinaisons est toujours calculée à l'aide de l'équation  $P = V * I$ . La position du MPP dans les combinaisons série et parallèle est illustrée à *La figure 1.7*.

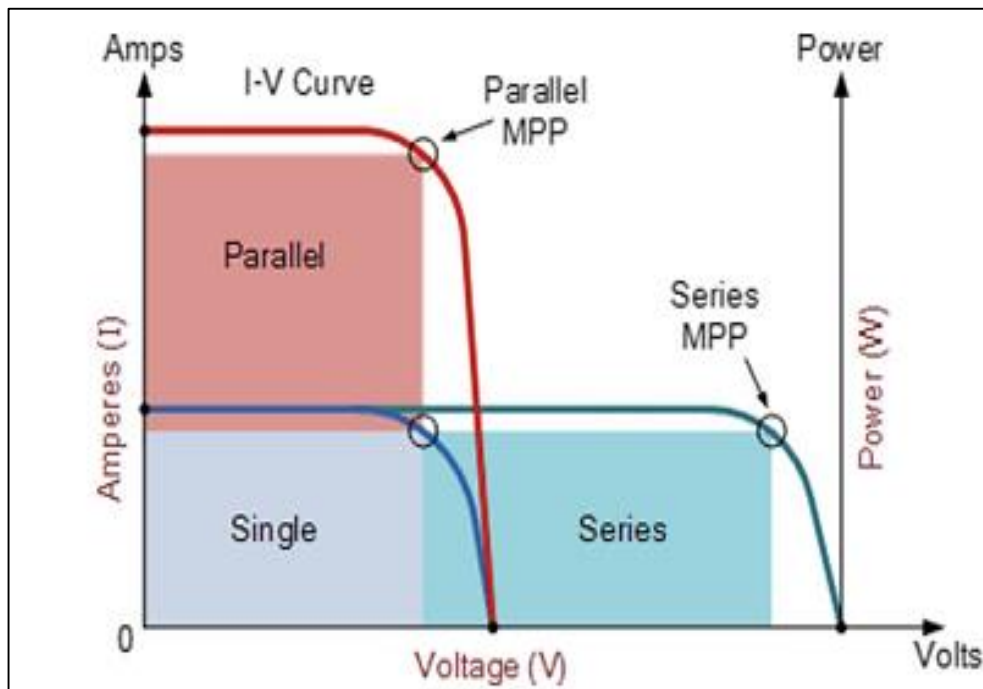


Figure 1.7. Caractéristiques I-V d'un panneau solaire. [3]

#### IV.6 Circuit équivalent et analyse d'une cellule solaire en tant que diode

La lumière déplace la courbe IV d'une cellule solaire vers le 4ème quadrant, comme le montre **La figure 1.8** [3]. Sans éclairage, la cellule solaire a les mêmes caractéristiques qu'une diode à jonction p-n normale dans des conditions de polarisation directe. Ce courant est appelé courant d'obscurité. Cependant, lorsque la lumière du soleil éclaire la cellule solaire, la courbe IV commence à se déplacer vers le quatrième quadrant, générant ainsi de l'énergie. Avec l'augmentation de l'intensité de la lumière solaire, le déplacement vers le quatrième quadrant augmente également.

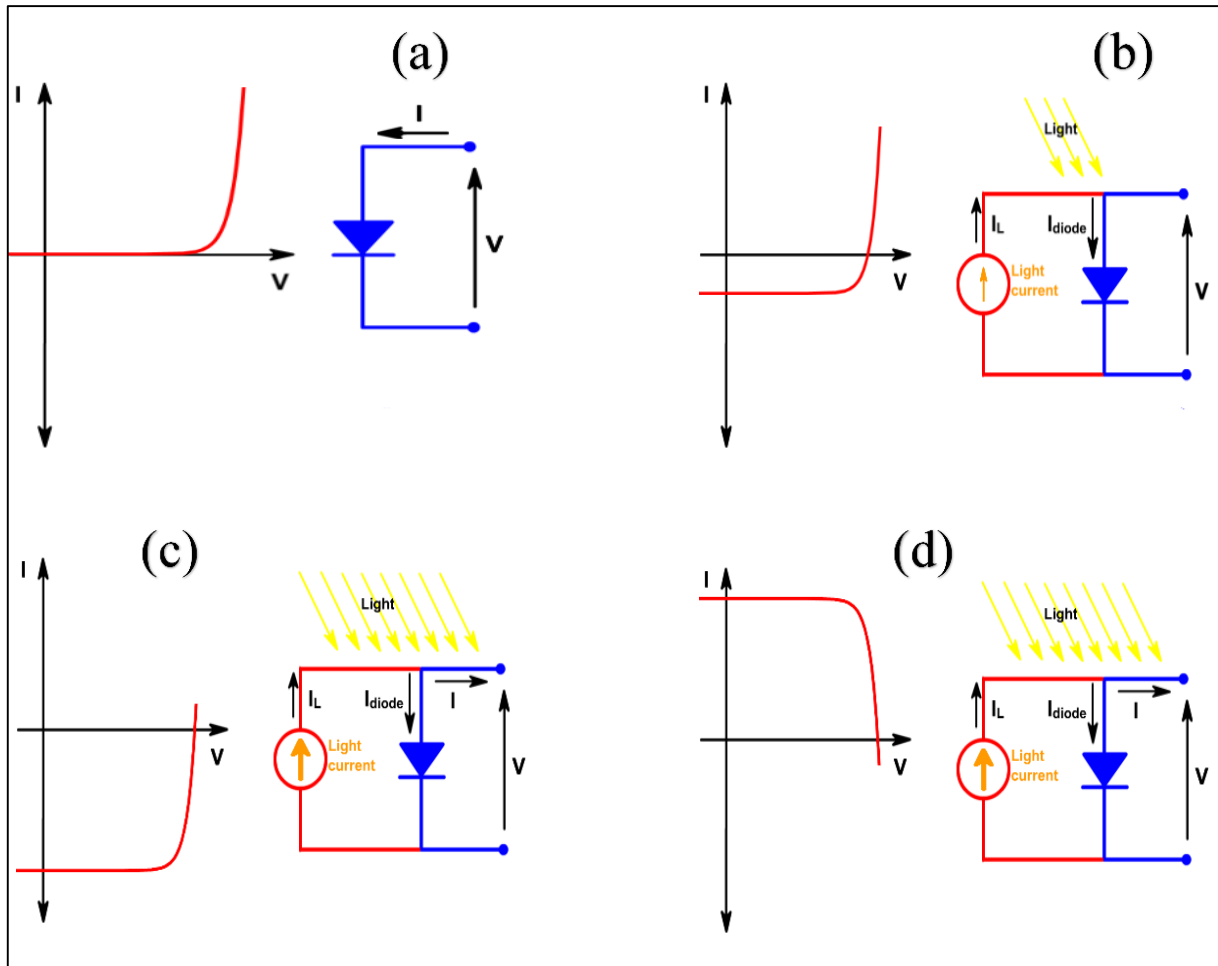
L'éclairage d'une cellule s'ajoute aux courants « d'obscurité » normaux dans la diode de sorte que la loi de la diode devient :

$$I = I_0 \left[ e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} - 1 \right] - I_L \quad (1.3)$$

Où  $I_L$  est le courant généré par la lumière du soleil. L'équation ci-dessus n'est valable que pour la courbe IV du 4ème quadrant. Pour la courbe IV du premier quadrant, l'équation devient

$$I = I_L - I_0 \left[ e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} - 1 \right] \quad (1.4)$$

Pour les tensions <100 mV, la valeur du terme exponentiel est très grande et à des tensions encore plus faibles, le terme  $I_L$  domine. Par conséquent, -1 terme peut être négligé dans l'équation,



**Figure 1.8.** Courbe I-V d'une cellule solaire : (a) sans lumière ; (b) lorsque la lumière du soleil éclaire la cellule ; (c) avec une plus grande intensité lumineuse ; et la courbe (d) des cellules solaires est inversée par convention. [3]

$$I = I_L - I_0 \left[ e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} \right] \quad (1.5)$$

Le tracé de l'équation ci-dessus donne la courbe IV comme le montre **La figure 1.8** avec les points pertinents sur la courbe.

### IV.7 Paramètres d'une cellule solaire

La connaissance des paramètres suivants est très importante avant de comprendre les caractéristiques I-V :

#### Courant de court-circuit ( $I_{CC}$ )

Le courant qui traverse une cellule solaire lorsqu'il n'y a aucune tension aux bornes de la cellule est appelé courant de court-circuit [28,29]. En d'autres termes, lorsque la cellule solaire est en court-circuit, le courant qui traverse la cellule est appelé courant de court-circuit ( $J_{CC}$ ). La création et la collecte de porteurs générés par la lumière provoquent la circulation d'un courant de court-circuit dans une cellule solaire. Le courant généré par la lumière et le courant de court-circuit pour un solaire idéal sont identiques. Par conséquent, le courant le plus important pouvant être extrait d'une cellule solaire est le courant de court-circuit. Le courant de court-circuit dépend des facteurs suivants :

- **Surface d'une cellule solaire :** La surface d'une cellule solaire affecte fortement le courant de court-circuit. Par conséquent, pour supprimer cette dépendance, nous avons principalement utilisé la densité de courant de court-circuit ( $J_{CC}$ ) à la place du courant de court-circuit. L'unité de  $J_{CC}$  est mA/cm<sup>2</sup>.
- **Nombre de photons :**  $I_{CC}$  d'une cellule solaire est directement proportionnel à l'intensité de la lumière.
- **Spectre de la lumière incidente :** le spectre AM1.5 est considéré comme standard pour les mesures de cellules solaires.

En comparant les cellules solaires fabriquées à partir du même matériau, les paramètres les plus importants sont la passivation de surface et la longueur de diffusion. Pour une cellule solaire avec une génération uniforme et une passivation parfaite,  $J_{CC}$  peut être calculé comme :

$$J_{CC} = qG(L_n + L_p) \quad (1.6)$$

Où « G » est le taux de génération, et  $L_n$  et  $L_p$  sont respectivement la longueur de diffusion des électrons et des trous. La relation entre  $J_{CC}$  et  $I_{CC}$  est la suivante :

$$I_{CC} = J_{CC} * A \quad (1.7)$$

Ainsi,  $I_{CC}$  est égal à  $J_{CC}$  multiplié par la surface de la cellule.

### Tension en circuit ouvert (V<sub>CO</sub>)

La tension maximale disponible à courant nul dans une cellule solaire est appelée tension en circuit ouvert (V<sub>CO</sub>). Le V<sub>CO</sub> dans une cellule solaire dépend de la quantité de polarisation directe appliquée à la cellule [25, 29-6]. En utilisant un courant égal à zéro dans l'équation de la cellule solaire, l'équation pour le V<sub>CO</sub> est la suivante :

$$V_{CO} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (1.8)$$

D'après l'équation ci-dessus, le V<sub>CO</sub> dépend directement de la température, c'est-à-dire qu'avec l'augmentation de la température, le V<sub>CO</sub> augmente. Cependant, en réalité, le V<sub>CO</sub> diminue avec l'augmentation de la température et cela est dû au fait que l'augmentation de la température augmente également la valeur de I<sub>0</sub>. L'augmentation de I<sub>0</sub> avec la température est plus rapide et par conséquent, le V<sub>CO</sub> d'une cellule solaire diminue avec la température.

Il existe une autre méthode de calcul de V<sub>CO</sub> à partir de la concentration des porteurs, et l'équation est donnée comme suit :

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \ln \left[ \frac{(N_A + \Delta n)\Delta n}{n_i^2} \right] \quad (1.9)$$

Où « kT/q » est la tension thermique, « N<sub>A</sub> » est la concentration de dopage, « Δn » est la concentration excessive de porteurs et « n » est la concentration intrinsèque de porteurs.

### Facteur de remplissage (FF)

Le facteur de remplissage (FF) détermine la puissance maximale pouvant être extraite d'une cellule solaire. Cela dépend des V<sub>CO</sub> et de I<sub>SC</sub> car dans ces deux conditions, aucune énergie n'est générée par la cellule solaire [25, 29, 6]. Le facteur de remplissage (FF) est défini comme le rapport entre la puissance maximale de la cellule solaire et le produit de V<sub>CO</sub> et de I<sub>SC</sub> et est donné comme suit :

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{CO} * I_{SC}} = \frac{V_{MP} * I_{MP}}{V_{CO} * I_{SC}} \quad (1.10)$$

Le facteur de remplissage mesure la « carréité » de la cellule solaire et peut également être calculé à partir de la surface du plus grand rectangle pouvant s'adapter à la courbe IV d'une cellule solaire. De l'équation, la cellule avec un  $V_{MP}$  plus grand aura une valeur de FF plus élevée.

### Efficacité ( $\eta$ )

L'efficacité d'une cellule solaire est le rapport entre la production d'énergie fournie par la cellule solaire et l'apport d'énergie nécessaire à cette production. Cependant, l'efficacité ne dépend pas uniquement de l'apport et de la production d'énergie. Cela dépend de la température de la cellule solaire, du spectre de la lumière et de l'intensité du rayonnement. Par conséquent, avant de calculer l'efficacité, ces paramètres doivent être contrôlés [25, 29,6]. Par exemple, pour les cellules solaires terrestres, l'efficacité est calculée à une température de 25 °C dans des conditions AM1,5. Mathématiquement, l'efficacité ( $\eta$ ) d'une cellule solaire est le rapport entre la puissance maximale délivrée et la puissance absorbée :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (1.11)$$

$$P_{max} = V_{CO} * I_{CC} * FF \quad (1.12)$$

La puissance d'entrée pour les calculs d'efficacité est de 1 kW/m<sup>2</sup> ou 100 mW/cm<sup>2</sup>. Ainsi, la puissance d'entrée pour une cellule de 100 X 100 mm<sup>2</sup> est de 10 W et pour une cellule de 156 X 156 mm<sup>2</sup> est de 24,3 W.

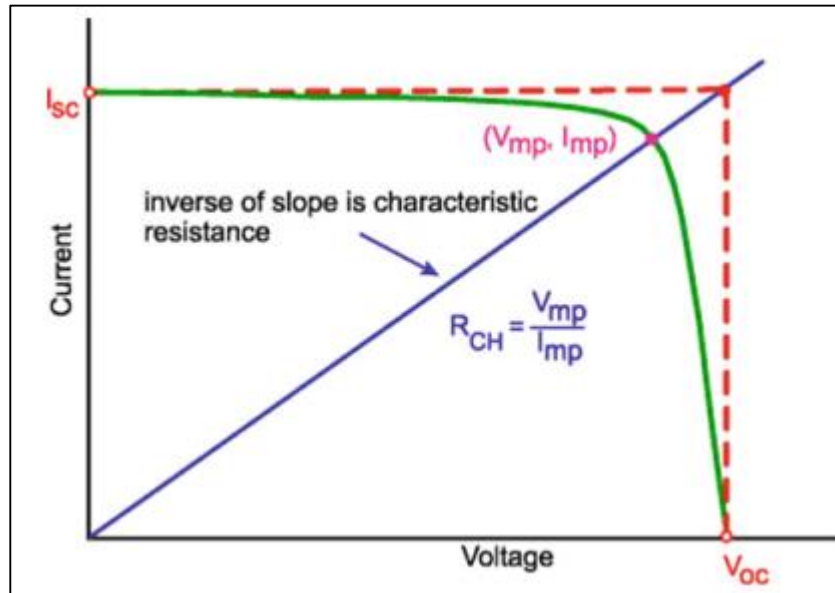
### Résistance caractéristique ( $R_{ch}$ )

La résistance de sortie d'une cellule solaire à son MPP est appelée résistance caractéristique ( $R_{ch}$ ). En d'autres termes, une cellule solaire fonctionne à son MPP lorsque sa résistance caractéristique ( $R_{ch}$ ) est égale à la résistance de charge ( $R_L$ ) [25, 3,6]. Afin de comprendre le mécanisme de perte parasite dans une cellule solaire, le  $R_{CH}$  est un paramètre important. Le  $R_{CH}$  est égal à l'inverse de la pente d'une courbe IV d'une cellule solaire et est illustré à *La figure 1.9*.

Pour la plupart des cellules,  $R_{CH}$  est égal à :

$$R_{CH} = \frac{V_{MP}}{I_{MP}} \approx \frac{V_{CO}}{I_{CC}} \quad (1.13)$$

Ici,  $R_{CH}$  est exprimé en  $\Omega$  (ohms) lorsque  $I_{MP}$  ou  $I_{SC}$  est utilisé, et il est exprimé en  $\Omega\text{cm}^2$  (ohm  $\text{cm}^2$ ) lorsque  $J_{MP}$  ou  $J_{SC}$  est utilisé.



**Figure 1.9.** Résistance caractéristique d'une cellule solaire. [3]

### **✚ Résistance série ( $R_s$ )**

L'une des caractéristiques d'une cellule solaire qui peut être réduite mais pas entièrement supprimée est la résistance série ( $R_s$ ). Cela réduit principalement le FF d'une cellule solaire [25,30,6]. Cependant, la valeur élevée de la résistance série peut également diminuer la valeur de  $I_{CC}$ . La résistance série existe dans une cellule solaire pour trois raisons principales : le passage du courant entre la base et l'émetteur, la résistance due aux contacts métalliques supérieur et arrière et la résistance au contact entre le silicium et le métal. **La figure 1.10** montre le schéma d'une cellule solaire avec résistance série.

L'équation de la cellule solaire en présence d'une résistance série est la suivante :

$$I = I_L - I_0 \left[ e^{\left( \frac{q(V+IR_S)}{nkT} \right)} \right] \quad (1.14)$$

où «  $I_L$  » est le courant généré par la lumière, «  $q$  » et «  $K$  » sont des constantes, «  $V$  » est la tension aux bornes de la cellule, «  $R_S$  » est la résistance série de la cellule, «  $T$  » est la température et «  $n$  » est le facteur d'idéalité. L'effet de  $R_S$  sur les caractéristiques IV d'une cellule solaire au  $V_{CO}$  est négligeable, mais il affecte fortement la courbe IV dans la région proche du  $V_{CO}$ . Par conséquent, le calcul de la pente en  $V_{CO0}$  dans la courbe IV est la méthode la plus simple.

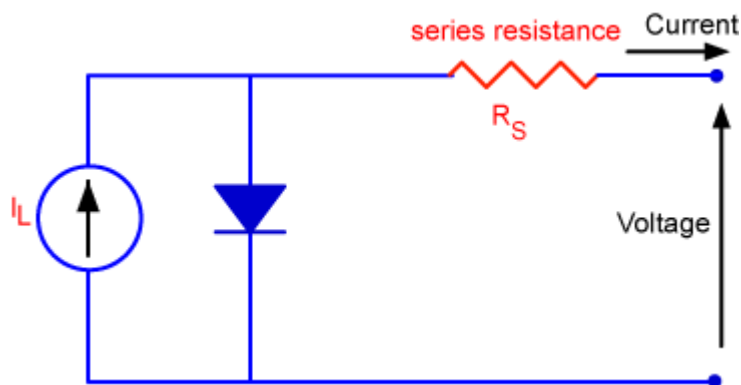


Figure 1.10. Cellule solaire avec résistance série. [3]

### ✚ Résistance aux shunts ( $R_{SH}$ )

La résistance shunt ( $R_{SH}$ ) réduit l'efficacité d'une cellule solaire et provoque une perte de puissance importante en fournissant un chemin alternatif au flux de courant généré par la lumière [7, 30, 14]. En conséquence, moins de courant traverse la jonction de la cellule solaire, ce qui réduit le rendement de la cellule solaire. La figure 1.11 représente le schéma électrique d'une cellule solaire avec résistance shunt.

L'équation de la cellule solaire avec résistance shunt est donnée comme suit :

$$I = I_L - I_0 \left[ e^{\left( \frac{qV}{nkT} \right)} \right] - \frac{V}{R_{SH}} \quad (1.15)$$

où «  $I$  » représente le courant de sortie, «  $I_L$  » est le courant généré par la lumière, «  $q$  » et «  $k$  » sont des constantes, «  $n$  » est le facteur d'idéalité, «  $V$  » est la tension aux bornes de la cellule, «  $T$  » est la température et «  $R_{SH}$  » est la résistance du shunt.

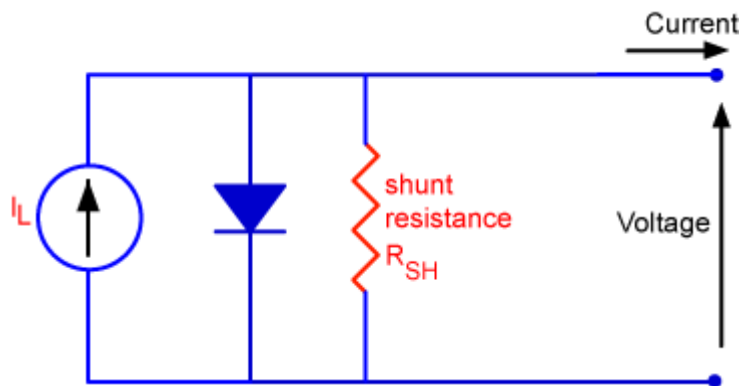


Figure 1.11. Schéma d'une cellule solaire avec résistance shunt. [3]

### Efficacité quantique (QE)

L'efficacité quantique (QE) est un paramètre important pour étudier les performances d'une cellule solaire. L'efficacité quantique d'une cellule solaire peut être définie comme « le rapport entre le nombre de porteurs de charge collectés par une cellule solaire et le nombre de photons d'énergie particulière qui y arrivent ». Le QE d'une cellule solaire peut être l'unité ou nous pouvons dire qu'une cellule solaire se comporte comme une cellule idéale lorsque tous les porteurs de charge produits par tous les photons (d'une énergie ou d'une longueur d'onde particulière) sont collectés dans une cellule solaire [3, 31]. Il est important de noter que si l'énergie d'un photon est inférieure à la bande interdite du matériau, l'efficacité quantique sera toujours nulle. Pour une cellule solaire idéale, la ligne carrée dorée représentée sur *La figure 1.12* représente l'efficacité quantique.

La totalité de la lumière incidente sur une cellule solaire n'est pas utilisée pour générer des porteurs de charge. Une partie de la lumière est transmise à travers la cellule et une autre partie est réfléchi. Compte tenu de cette perte optique d'énergie, l'efficacité quantique est en outre classée en efficacité quantique externe et interne. L'efficacité calculée après avoir pris en compte ces pertes optiques est appelée efficacité quantique externe (EQE). L'efficacité quantique interne (IQE) est l'efficacité quantique calculée pour les photons qui ne sont ni réfléchis ni transmis par la cellule solaire. La plupart du temps, l'IQE est calculé pour la cellule

solaire. Cependant, l'EQE peut être obtenu à partir de la courbe IQE après avoir mesuré la transmission et la réflexion de la cellule.

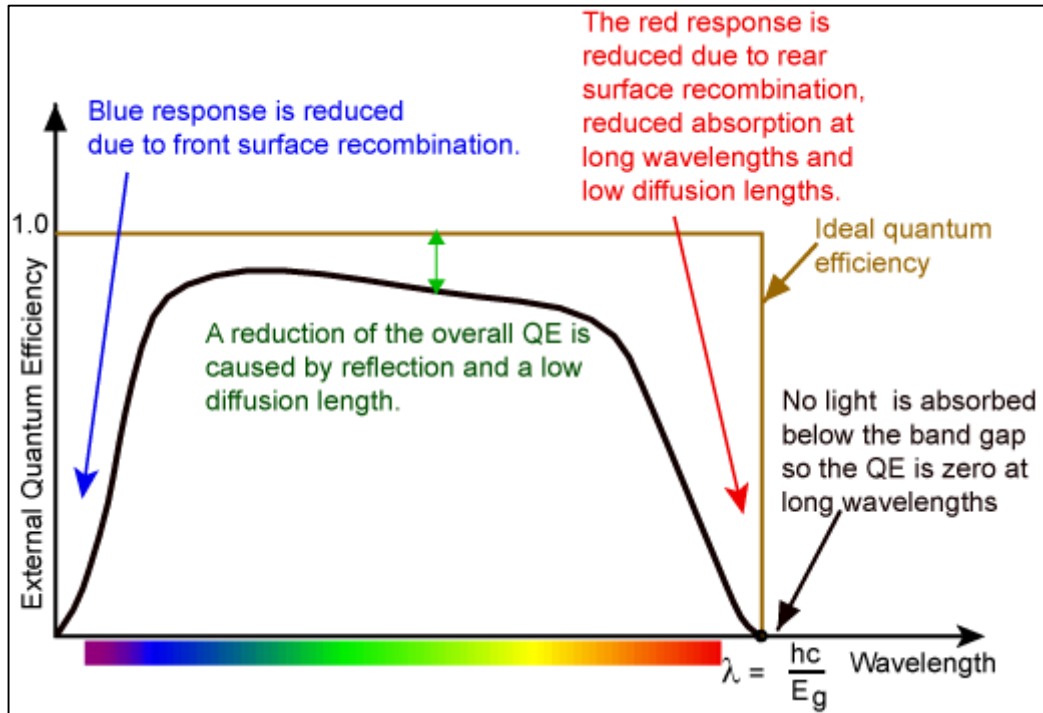


Figure 1.12. Représentation graphique du QE d'une cellule solaire au silicium. [3]

### ✚ Réponse spectrale (SR)

Conceptuellement, la réponse spectrale (SR) est très similaire au QE. Cependant, la réponse spectrale est le rapport entre le courant produit par la cellule solaire et la puissance incidente sur la cellule [32]. Le choix d'utiliser SR ou QE dépend de l'application. Le SR utilise la puissance de la lumière à chaque longueur d'onde, tandis que le QE utilise le nombre de photons incidents sur la cellule. Le SR peut être calculé à partir du QE en utilisant l'équation

$$SR = \frac{q\lambda}{hc} \cdot QE \quad (1.16)$$

V. Généralités de cellules solaires

Les progrès des cellules solaires sont signalés de temps à autre et sont ensuite divisés en différentes générations, comme le montre *La figure 1.13*.

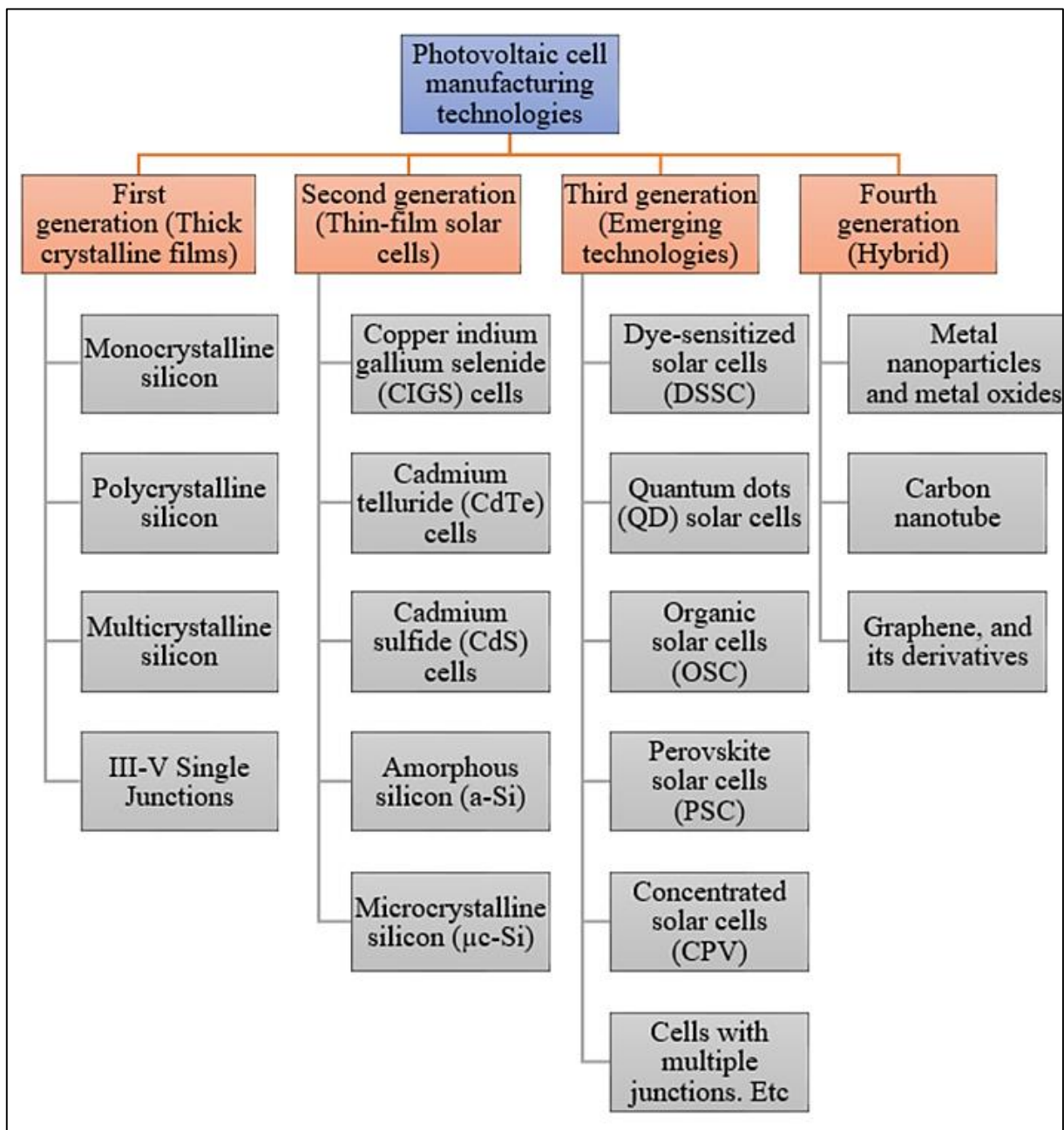


Figure 1.13. Différentes générations de cellules solaires [21]

### V.1 Cellules solaires de première génération

Comme leur nom l'indique, les cellules solaires de première génération sont les premières cellules solaires disponibles dans le commerce. La technologie de fabrication de ces cellules solaires est très avancée et, par conséquent, elles sont toujours applicables dans le monde [4]. Ils comprennent des cellules solaires à base de tranches de silicium cristallin et d'arséniure de gallium (GaAs). GaAs possède de meilleures propriétés optiques que le silicium. Cependant, les cellules solaires à base de silicium cristallin dominent le marché commercial. Les cellules solaires en silicium sont de structure mono ou polycristalline. Dans les cellules de silicium polycristallin, divers cristaux de silicium sont regroupés au cours du processus de fabrication pour former une seule cellule solaire. Ce sont les plus économique et populaires.

#### **Avantages du GaAs par rapport au c-Si :**

- ✓ GaAs possède de meilleures propriétés optiques que Si en raison de sa plus grande bande interdite.
- ✓ Le matériau utilisé dans les cellules solaires GaAs est bien moindre que celui des cellules solaires Si.
- ✓ Comme nous le savons, l'efficacité d'une cellule solaire diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, le GaAs est insensible à ces variations de température, ce qui en fait un choix privilégié pour les régions au climat chaud.
- ✓ Le GaAs peut résister à des conditions difficiles sans compromettre son efficacité.
- ✓ La mobilité des électrons via GaAs est bien supérieure à celle du Si.
- ✓ L'efficacité de conversion énergétique des cellules solaires GaAs est supérieure à celle des cellules Si cristallin.

Il est difficile d'imaginer que malgré ces avantages par rapport aux cellules solaires au Si, les cellules solaires au GaAs ne soient pas largement utilisées pour des applications commerciales [33]. Certaines des raisons qui peuvent expliquer une telle situation sont : le processus de fabrication des cellules solaires au GaAs est très coûteux, le GaAs contient à la fois des terres rares et donc maintenir un approvisionnement continu sur le marché est difficile et coûteux [34], et l'arsenic (en GaAs) s'avère être la cause de divers troubles de santé. Il est cancérigène, endommage les reins et les poumons, provoque des irritations et des infections cutanées, des troubles neurologiques, etc. [35, 25]. En revanche, le Si est l'un des éléments abondants et n'est

pas connu pour de tels troubles de santé. Par conséquent, à plus grande échelle, les cellules solaires GaAs ne sont pas préférées.

### V.2 Cellules de deuxième génération

Les cellules solaires de deuxième génération sont basées sur la technologie des couches minces et sont moins chères que les cellules de première génération. L'épaisseur de ces cellules (environ 1  $\mu\text{m}$ ) est bien inférieure à celle des cellules solaires en tranches. Les trois principaux matériaux utilisés dans les cellules de deuxième génération sont :

**(a) Silicium amorphe (a-Si)**

**(b) Tellure de cadmium (CdTe)**

**(c) Diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS).**

Les cellules solaires à couches minces de silicium amorphe (a-Si) sont fabriquées en enduisant du Si dopé sur un substrat, et ces cellules ont conquis le marché au cours des 20 dernières années. L'a-Si est préparé via un processus à basse température, qui permet l'application de divers substrats polymères et flexibles pendant la fabrication [36]. Parmi les cellules solaires de deuxième génération, les cellules solaires a-Si sont les plus développées.

Le tellure de cadmium (CdTe) est un matériau à bande interdite directe avec une bande interdite de 1,5 eV. La plupart des rayonnements solaires se situent autour de 1,5 eV. Par conséquent, le CdTe a une bonne capacité d'absorption de la lumière, ce qui permet d'atteindre un rendement élevé [37]. De plus, la préparation de films minces de CdTe est moins chère, prend peu de temps pour la récupération et produit le moins d'empreinte carbone. Cependant, le seul problème est la nature toxique du cadmium, qui peut être combattue par un processus de recyclage.

La cellule solaire à couche mince de cuivre, d'indium et de gallium diséléniure (CIGS) est fabriquée en déposant du cuivre, de l'indium, du gallium et du séléniure sur un substrat. Le verre ou le plastique sont principalement utilisés comme substrats. La capacité d'absorption du CIGS est la plus élevée parmi les cellules solaires de deuxième génération. Cependant, pour une meilleure efficacité, l'épaisseur du film mince doit être bien inférieure à celle des autres matériaux semi-conducteurs. Le choix des substrats rend ces cellules solaires rentables [38].

### V.3 Cellules de troisième génération

La dernière technologie solaire qui vise à dépasser la limite Shockley-Queisser (SQ) des cellules solaires entre dans la catégorie des cellules solaires de troisième génération [39]. Ces cellules solaires peuvent atteindre l'efficacité théorique maximale, c'est-à-dire 31 à 41 %. Les cellules solaires de troisième génération comprennent :

- (a) Cellules solaires à points quantiques
- (b) Cellules solaires sensibilisées aux colorants
- (c) Cellules solaires à base de polymères
- (d) Cellule solaire pérovskite.

- Dans les cellules solaires à points quantiques (QD), un nanomatériau de dimension zéro appelé point quantique est utilisé comme matériau absorbant la lumière. Les points quantiques de métaux de transition combinés à une solution sont collés sur un substrat de silicium. Lorsqu'un photon de lumière tombe sur la couche supérieure (couche QD), il crée une seule paire électron-trou qui entraîne la circulation du courant. Dans certains points quantiques de métaux de transition, un seul photon peut créer plusieurs paires électron-trou [40].
- La cellule solaire à colorant (DSSC) fonctionne sur le principe de la photosynthèse artificielle et a été utilisée pour la première fois dans les années 1990. Dans ces cellules solaires, une molécule colorante est placée entre les électrodes transparentes [41]. Lorsque la lumière traverse une électrode, elle excite les électrons de la molécule de colorant, qui se déplacent ensuite vers l'autre électrode où ils sont collectés et transférés à la charge externe. Ces cellules solaires sont rentables, peuvent fonctionner à différentes températures et ont atteint un rendement de 13 %.
- Les cellules solaires polymères sont conçues sur un substrat polymère ou plastique. L'une des principales caractéristiques de ces cellules solaires est donc leur remarquable flexibilité. Les cellules solaires fonctionnent sur une combinaison de donneur et de récepteur. Généralement, le polymère agit comme donneur, tandis que le fullerène est utilisé comme récepteur. Un plus grand nombre de polymères optiquement actifs étant disponibles, le choix des polymères est très vaste. Ces cellules solaires peuvent être incorporées dans des textiles, ce qui ouvre la voie à une nouvelle application de la technologie des cellules solaires [42].

- Une innovation récente dans la technologie des cellules solaires est l'introduction de matériaux pérovskites. Ces cellules solaires ont atteint une efficacité maximale de 31 %. Ils peuvent révolutionner la technologie de l'énergie solaire. Actuellement, ces cellules solaires sont confinées aux laboratoires en raison de leur faible stabilité.

### V.4 Cellules de quatrième génération

La technologie des cellules solaires de quatrième génération ou 4G est l'avenir de la récupération de l'énergie solaire. Cette technologie vise à combiner des matériaux organiques et inorganiques pour fabriquer des cellules solaires. Ces cellules solaires bénéficieront de la stabilité des matériaux inorganiques et de la flexibilité des matériaux organiques, ce qui contribuera à atteindre une efficacité plus élevée. La technologie est encore en phase de développement et la commercialisation n'est pas encore pleinement réalisée. Les cellules solaires de quatrième génération représentent la prochaine frontière de la technologie des cellules solaires, visant à améliorer encore l'efficacité, à réduire les coûts de fabrication et à surmonter certaines des limites des générations précédentes [43]. Certaines des technologies potentielles de cellules solaires de quatrième génération comprennent :

- Cellules solaires tandem : les cellules solaires tandem combinent plusieurs couches de différents matériaux semi-conducteurs, chacune absorbant différentes parties du spectre solaire. En utilisant une gamme de longueurs d'onde plus large, les cellules tandem peuvent potentiellement atteindre des efficacités de conversion plus élevées que les cellules à jonction unique [44].
- Cellules solaires à bande intermédiaire : les cellules solaires à bande intermédiaire sont conçues pour créer un niveau d'énergie « intermédiaire » dans la bande interdite du semi-conducteur, permettant une absorption plus efficace des photons de faible énergie qui sont généralement gaspillés dans les cellules solaires conventionnelles [45].
- Cellules solaires à nanofils : les cellules solaires à nanofils utilisent des réseaux de minuscules fils semi-conducteurs pour augmenter la surface disponible pour l'absorption de la lumière. Cette approche peut améliorer le piégeage et l'absorption de la lumière, conduisant à des améliorations potentielles de l'efficacité [46].
- Cellules solaires à générations multiples d'excitons (MEG) : les cellules solaires MEG visent à améliorer l'efficacité en générant plusieurs paires électron-trou (excitons) à partir

d'un seul photon absorbé, un phénomène généralement limité dans les cellules solaires traditionnelles [47].

Les cellules solaires 4G utilisent de l'oxyde d'indium dopé à l'étain comme substrat transparent. Cependant, des développements récents ont introduit des structures de grilles métalliques, des nanofils métalliques et du graphène comme substrats alternatifs. En raison de leur rapport surface/volume élevé, les nanomatériaux permettent l'utilisation de matériaux polymères de grande taille. Si ces technologies de cellules solaires de quatrième génération sont très prometteuses, elles sont également confrontées à divers défis en termes de stabilité, d'évolutivité et de rentabilité. À mesure que la recherche se poursuit et que des progrès sont réalisés dans la science des matériaux et les processus de fabrication, les cellules solaires de quatrième génération pourraient devenir plus viables pour des applications commerciales généralisées à l'avenir.

La technologie des cellules solaires a considérablement progressé, depuis les plaquettes jusqu'aux cellules solaires à base de pérovskite. Ces progrès joueront sans aucun doute un rôle important dans la réduction de l'empreinte carbone et permettront enfin de réaliser le rêve d'une ressource énergétique durable. La technologie basée sur les nanocristaux QD a le potentiel théorique de transformer plus de 60 % du spectre solaire total en électricité. De plus, les cellules solaires flexibles à base de polymères ont ouvert un champ de possibilités. Les principaux problèmes liés aux technologies émergentes sont l'instabilité et la dégradation au fil du temps. Cependant, les recherches en cours sont prometteuses et la commercialisation à grande échelle de ces derniers modules de cellules solaires pourrait ne pas être loin.

## VI. Applications

Les cellules solaires ont un large éventail d'applications dans divers secteurs en raison de leur capacité à convertir directement la lumière du soleil en électricité. Ces applications tirent parti de la nature propre, renouvelable et durable de l'énergie solaire. Voici quelques applications notables des cellules solaires [48,49,50,51,52] :

- **Énergie solaire résidentielle** : les panneaux solaires installés sur les toits des maisons produisent de l'électricité pour la consommation domestique. L'énergie excédentaire peut être réinjectée dans le réseau ou stockée pour une utilisation ultérieure, réduisant

ainsi les factures d'électricité et la dépendance à l'égard de sources d'énergie non renouvelables.

- **Énergie solaire commerciale** : les entreprises et les industries installent des panneaux solaires dans leurs locaux pour compenser les coûts énergétiques et réduire leur empreinte carbone. L'énergie solaire peut contribuer de manière significative aux objectifs de développement durable d'une entreprise.
- **Centrales solaires à grande échelle** : les grandes fermes solaires dotées de vastes réseaux de panneaux solaires génèrent des quantités substantielles d'électricité qui peuvent être fournies aux communautés locales ou intégrées au réseau.
- **Production d'électricité à distance** : les cellules solaires fournissent de l'énergie à des endroits éloignés et hors réseau où l'infrastructure électrique conventionnelle n'est pas disponible ou peu pratique. Les applications incluent les stations de surveillance à distance, les tours de communication et les avant-postes de recherche.
- **Vaisseau spatial et satellites** : les cellules solaires constituent la principale source d'énergie pour les vaisseaux spatiaux et les satellites, fonctionnant de manière fiable dans le vide de l'espace pour prendre en charge diverses fonctions et missions scientifiques.
- **Transport** : les cellules solaires peuvent être intégrées aux véhicules électriques (VE) pour aider à charger les batteries et à étendre l'autonomie du véhicule. Les panneaux solaires des véhicules électriques captent la lumière du soleil lorsqu'ils sont garés ou en mouvement, contribuant ainsi à leur efficacité énergétique.
- **Agriculture et irrigation** : les pompes à eau et les systèmes d'irrigation à énergie solaire offrent une solution durable pour arroser les cultures et fournir aux communautés agricoles un accès à des sources d'eau fiables.
- **Dessalement de l'eau** : les usines de dessalement à énergie solaire utilisent l'énergie solaire pour purifier l'eau de mer, répondant ainsi à la pénurie d'eau dans les régions côtières en produisant de l'eau potable fraîche.
- **Secours d'urgence et en cas de catastrophe** : les kits solaires portables fournissent l'énergie essentielle en cas d'urgence et de catastrophe naturelle, soutenant la communication, l'équipement médical et l'éclairage dans les zones touchées.
- **Éclairage extérieur** : Les lampadaires à énergie solaire, les éclairages de jardin et l'éclairage des allées améliorent la sécurité et la visibilité dans les espaces publics sans nécessiter de sources d'énergie externes.

- **Outils pédagogiques** : Les cellules solaires sont utilisées dans des contextes éducatifs pour enseigner aux étudiants les concepts d'énergie renouvelable et les principes de la technologie photovoltaïque.
- **Systèmes d'énergie hybrides** : les cellules solaires peuvent être combinées avec d'autres sources d'énergie renouvelables comme l'énergie éolienne ou hydroélectrique, ainsi qu'avec des solutions de stockage d'énergie, pour créer des systèmes hybrides garantissant une alimentation électrique continue.
- **Pays en développement** : les cellules solaires jouent un rôle crucial dans la fourniture d'électricité aux communautés isolées et mal desservies des pays en développement, améliorant ainsi la qualité de vie et soutenant le développement économique.
- **Architecture verte** : les panneaux solaires intégrés dans la conception des bâtiments contribuent à une architecture durable, en réduisant la consommation d'énergie et l'empreinte carbone d'un bâtiment.
- **Recherche et innovation** : la technologie des cellules solaires continue de progresser, avec des recherches continues sur des matériaux, des techniques de fabrication et des applications plus efficaces, telles que des panneaux solaires flexibles et transparents.

Les diverses applications des cellules solaires soulignent leur potentiel à remodeler les systèmes énergétiques, à favoriser la durabilité environnementale et à renforcer la résilience dans divers secteurs à travers le monde.

### VII. Points à retenir

- ✓ **Alexandre-Edmond Becquerel (1820-1891)** : physicien français qui a découvert pour la première fois l'effet photovoltaïque en 1839, jetant ainsi les bases de la technologie des cellules solaires.
- ✓ **Charles Fritts (1850-1903)** : inventeur américain crédité de la création de la première véritable cellule solaire en 1883, utilisant une fine couche de sélénium recouverte d'or.
- ✓ **Albert Einstein (1879-1955)** : Ses travaux sur l'effet photoélectrique en 1905 ont contribué à expliquer l'interaction de la lumière avec les matériaux et ont jeté les bases théoriques de l'énergie solaire.
- ✓ **William Grylls Adams (1836-1915) et Richard Evans Day (1854-1938)** : chercheurs britanniques qui ont observé l'effet photovoltaïque du sélénium en 1876.
- ✓ **Russell Ohl (1898-1987)** : ingénieur américain qui a inventé la première cellule solaire au silicium en 1941 alors qu'il travaillait aux Laboratoires Bell.
- ✓ **Daryl Chapin (1906-1995), Calvin Fuller (1902-1994) et Gerald Pearson (1905-1987)** : l'équipe de chercheurs des Laboratoires Bell a développé la première cellule solaire en Si en 1954.
- ✓ **Martin Green (1942-aujourd'hui)** : un chercheur australien connu comme le « père du photovoltaïque » est célèbre pour avoir augmenté l'efficacité des cellules solaires en silicium.
- ✓ **Michael Gratzel (1944-présent)** : chimiste suisse qui a inventé la cellule solaire sensibilisée aux colorants (DSSC) ou cellule Gratzel au début des années 1990, qui utilise des colorants organiques pour capter la lumière du soleil.
- ✓ **Zhores Alferov (1930-2019), Akasaki Isamu (1929-présent) et Nakamura Shuji (1954-présent)** : ces trois physiciens ont reçu le prix Nobel de physique en 2000 pour leurs travaux de développement de la technologie des LED bleues, qui ont ensuite contribué à LED à haut rendement utilisées dans les cellules solaires.
- ✓ **Henry Snaith (1974-présent)** : physicien britannique connu pour ses travaux pionniers sur les cellules solaires à pérovskite, conduisant à des améliorations remarquables de l'efficacité et au potentiel d'une technologie solaire à faible coût.
- ✓ **Miroslav Carr (1950-aujourd'hui)** : scientifique et entrepreneur tchèque connu pour ses travaux dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque et sa contribution au développement de cellules solaires de troisième génération.

- ✓ **Jack West (1933-2017)** : ingénieur et entrepreneur américain qui a joué un rôle clé dans le développement de la technologie des cellules solaires à couches minces en cuivre, indium et séléniure de gallium (CIGS).

### **VIII. Conclusion**

Ce chapitre a offert une vue d'ensemble essentielle sur les cellules solaires, en couvrant leurs principes fondamentaux, leur histoire et leur évolution technologique. À travers l'étude du spectre solaire, nous avons compris la source d'énergie primordiale pour les dispositifs photovoltaïques, tandis que l'anatomie et le mécanisme de fonctionnement des cellules solaires ont permis de décrypter leur rôle dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Les caractéristiques IV et les paramètres clés des cellules photovoltaïques ont été abordés pour mieux comprendre les performances et les critères d'optimisation des dispositifs. Enfin, l'exploration des différentes générations de cellules solaires et de leurs applications a mis en évidence l'importance croissante de cette technologie dans la transition énergétique mondiale.

## Références

- [1]. Zweibel, K. 2013. Harnessing solar power: The photovoltaics challenge. Springer.
- [2]. Al-Ezzi, A.S., and M.N.M. Ansari. 2022. Photovoltaic solar cells: A review. Applied System Innovation 5 (4): 67.
- [3]. C.B. Honsberg, and S.G. Bowden. 2019. Photovoltaics education website. [www.pveducation.org](http://www.pveducation.org). 2024
- [4]. Hahn, Y.B., T. Mahmoudi, and Y. Wang. 2023. Next-generation solar cells: Principles and materials. CRC Press.
- [5]. [https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:Solar\\_spectrum\\_fr.svg](https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:Solar_spectrum_fr.svg) 2024
- [6]. Fraas, L.M., and L.D. Partain. 2010. Solar cells and their applications. Wiley.
- [7]. Goetzberger, A., J. Luther, and G. Willeke. 2002. Solar cells: Past, present, future. Solar Energy Materials and Solar cells 74 (1-4): 1-11.
- [8]. Nelson, J.A. 2003. The physics of solar cells. World Scientific Publishing Company.
- [9]. Carlson, D.E. 1980. Recent developments in amorphous silicon solar cells. Solar Energy Materials 3 (4): 503-518.
- [10]. Sinton, R.A., and R.M. Swanson. 1992. Development efforts on silicon solar cells (No. EPRI- TR-100403). Electric Power Research Inst., Palo Alto, CA (United States); Stanford Univ., CA (United States).
- [11]. Copeland, A.W., O.D. Black, and A.B. Garrett. 1942. The photovoltaic effect. Chemical reviews 31 (1): 177-226.
- [12]. Rappaport, P. 1959. The photovoltaic effect and its utilization. Solar Energy 3 (4): 8-18.
- [13]. Goetzberger, A., C. Hebling, and H.W. Schock. 2003. Photovoltaic materials, history, status and outlook. Materials Science and Engineering: R: Reports 40 (1): 1-46.
- [14]. Klassen, S. 2011. The photoelectric effect: Reconstructing the story for the physics classroom. Science & Education 20: 719-731.
- [15]. Perlin, J. 2004. Silicon solar cell turns 50 (No. NREL/BR-520-33947). National Renewable Energy Lab., Golden, CO. (US).
- [16]. Sampaio, P.G.V., and M.O.A. Gonzalez. 2017. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. Renewable and Sustainable Energy Reviews 74: 590-601.

- [17]. Chopra, K.L., P.D. Paulson, and V. Dutta. 2004. Thin-film solar cells: An overview. *Progress in Photovoltaics: Research and applications* 12 (2-3): 69-92.
- [18]. Fraas, L.M., and M.J. O'Neill. 2023. History of solar cell development. In *Low-cost solar electric power*, 1-12. Cham: Springer International Publishing.
- [19]. <https://www.maxicours.com/se/cours/conducteurs-semi-conducteurs supraconducteurs/22>
- [20]. Williams, B.W., and B.W. Williams. 1987. Basic semiconductor physics and technology. In *Power electronics: Devices, drivers and applications*, 3-7.
- [21]. S. Arya and P. Mahajan, *Solar cells: Types and applications*. Springer Nature, 2023. doi:10.1007/978-981-99-7333-0.
- [22]. Sze, S.M., Y. Li, and K.K. Ng. 2021. *Physics of semiconductor devices*. Wiley.
- [23]. Green, M.A. 1982. *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*. Englewood Cliffs.
- [24]. <https://www.universalis.fr/media/cellule-photovoltaique-schema-de-principe-de130846/>
- [25]. Markvart, T., and L. Castaner. 2018. Principles of solar cell operation. In *McEvoy's handbook of photovoltaics*, 3-28. Academic Press.
- [26]. Hashim, E.T., and A.A. Abbood. 2016. Temperature effect on power drop of different photovoltaic modules. *Journal of Engineering* 22 (5): 129-143.
- [27]. <https://energieplus-lesite.be/theories/photovoltaique6/caracteristiques-electriques-des-cellules-et-des-modules-photovoltaiques/>
- [28]. Keshavani, K., J. Joshi, V. Trivedi, and M. Bhavsar. 2014. Modelling and simulation of photovoltaic array using Matlab/Simulink. *International Journal of Engineering Development and Research* 2 (4): 3742-3751.
- [29]. Fonash, S. 2012. *Solar cell device physics*. Elsevier.
- [30]. Gray, J.L. 2011. The physics of the solar cell. In *Handbook of photovoltaic science and engineering*, vol. 2, 82-128.
- [31]. Fahrenbruch, A., and R. Bube. 2012. *Fundamentals of solar cells: Photovoltaic solar energy conversion*. Elsevier.
- [32]. Dale, B., and F.P. Smith. 1961. Spectral response of solar cells. *Journal of Applied Physics* 32 (7): 1377-1381.
- [33]. Alami, A.H., S. Alasad, H. Aljaghoub, M. Ayoub, A. Alashkar, A. Mdallal, and R. Hasan. 2023. First-generation photovoltaics: history and conventional manufacturing. In *PV Technology and manufacturing*, 7-19. Cham: Springer International
- [34]. Kitai, A. 2011. *Principles of solar cells, LEDs and diodes: The role of the PN junction*.

Wiley.

- [35]. Green, M.A. 1982. *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*. Englewood Cliffs.
- [36]. Boer, K.W., and U.W. Pohl. 2023. *Semiconductor physics*. Springer Nature.
- [37]. Bosio, A. 2023. CdTe-based photodetectors and solar cells. In *Handbook of II-VI Semiconductor-based sensors and radiation detectors: Volume 2, photodetectors*, 205-230. Cham: Springer International Publishing.
- [38]. Alami, A.H., S. Alasad, H. Aljaghoub, M. Ayoub, A. Alashkar, A. Mdallal, and R. Hasan. 2023. Second-generation photovoltaics: thin-film technologies. In *PV technology and manufacturing*, 65-75. Cham: Springer International Publishing.
- [39]. Zdyb, A. 2023. *Third generation solar cells*. Taylor & Francis.
- [40]. Prashant V. Kamat. 2013. Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (6): 908-918.
- [41]. Hagfeldt, Anders, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson. 2010. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews* 110 (11): 6595-6663.
- [42]. Li, Gang, Rui Zhu, and Yang Yang. 2012. Polymer solar cells. *Nature Photonics* 6: 153-161.
- [43]. Rehman, Fatima, Iqrar Hussain Syed, Saira Khanam, Sumbel Ijaz, Haris Mehmood, Muhammad Zubair, Yehia Massoud, and Muhammad Qasim Mehmood. 2023. Fourth generation solar cells: A review. *Energy Advances*.  
<https://doi.org/10.1039/D3YA00179B>
- [44]. Shrivastav, N., J. Madan, and R. Pandey. 2023. A short study on recently developed tandem solar cells. *Materials Today: Proceedings*.
- [45]. Ramiro, Inigo., and Antonio Martf. 2021. Intermediate band solar cells: Present and future. *Progress in Photovoltaics* 29 (7): 705-713.
- [46]. Zhang, Yunyan, and Huiyun Liu. 2019. Nanowires for high-efficiency, low-cost solar photovoltaics. *Crystals* 9 (2): 87. <https://doi.org/10.3390/cryst9020087>.
- [47]. Lee, Jongwon, and Chi-Hyung. Ahn. 2023. Multiple exciton generation solar cells: Numerical approaches of quantum yield extraction and its limiting efficiencies. *Energies* 16 (2): 993. <https://doi.org/10.3390/en16020993>.
- [48]. N. D. Kaushika, A. Mishra, and A. K. Rai, “Solar Photovoltaics Technology, System Design, Reliability and Viability.”

- [49]. A. Shah Editor, “Springer Series in Materials Science 301 Solar Cells and Modules.”. Available: <http://www.springer.com/series/856>
- [50]. <https://www.energreen.be/faq/photovoltaique/comprendre-photovoltaique/les-applications-du-photovoltaique>
- [51]. <https://www.eco-dynamic.tech/blogs/blog/uses-of-solar-cell>
- [52]. A. Mohammad Bagher, “Types of Solar Cells and Application,” American Journal of Optics and Photonics, vol. 3, no. 5, p. 94, 2015, doi: 10.11648/j.ajop.20150305.17.

## **Chapitre 02**

***Cellules Solaires à Couche Mince***

***- Techniques De Dépôt -***

### **I. Introduction**

Les couches minces sont des couches de matériaux dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques micromètres [1]. Les couches minces peuvent également être définies comme des couches de matériaux qui s'étendent le long de deux directions quelconques mais sont limitées le long de la troisième direction et décrites comme des couches d'épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Les couches minces sont des nanomatériaux (structure de grain nanométrique) et présentent des propriétés différentes des matériaux en vrac. Ces matériaux sont fabriqués par « stratification » des plus petits blocs de construction tels que des atomes, des ions ou des molécules.

Les couches minces jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines de la science et de la technologie, notamment dans le développement des dispositifs photovoltaïques, électroniques et optiques. Leur performance et leur fonctionnalité dépendent étroitement des propriétés physiques et chimiques des matériaux déposés, ainsi que des techniques utilisées pour leur élaboration.

Dans ce chapitre, nous abordons les principales techniques de dépôt des couches minces, en mettant en avant leurs principes de fonctionnement. Ces techniques, qu'elles soient physiques, chimiques ou hybrides, permettent de contrôler avec précision l'épaisseur, la composition et la structure des films déposés, répondant ainsi aux exigences spécifiques des applications modernes.

L'objectif est d'offrir une vue d'ensemble des méthodes les plus couramment utilisées, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering) et d'autres approches adaptées aux couches minces destinées aux dispositifs photovoltaïques.

### **II. Histoire Et Premières Utilisations Des Couches Minces**

L'application extensive des revêtements et des matériaux à couches minces remonte à plus d'un demi-siècle. Ces matériaux ont été largement utilisés au fil du temps dans les applications suivantes :

- ✓ Fabrication de revêtements optiques.
- ✓ Revêtements durs sur machines et équipements.
- ✓ Articles et dispositifs décoratifs.
- ✓ Appareils électriques.

La recherche et le développement continus de revêtements et de matériaux à couches minces ont évalué leur composition chimique et structurelle. Cela a conduit au développement de technologies de matériaux à couches minces, qui se concentrent davantage sur l'amélioration des matériaux à couches minces et la détermination de techniques de traitement optimales pour réduire la consommation de certains matériaux toxiques et réduire la consommation d'énergie pendant le traitement de ces matériaux [2].

Comme mentionné précédemment, les revêtements ont trouvé une large gamme d'applications dans les domaines de la protection et de la décoration. Cependant, l'histoire des revêtements montre qu'ils étaient principalement utilisés à des fins esthétiques et ornementales [3]. Ces revêtements étaient réalisés sur les murs et autres ornements pour rehausser la beauté et améliorer leur fonctionnalité grâce à des éléments artistiques et des peintures. Les revêtements étaient constitués d'espèces comestibles de polymères naturels tels que des pigments terrestres et des huiles synthétiques.

L'utilisation de revêtements à des fins de protection remonte à l'Égypte vers 5000 av. J.-C., où les poix et les baumes étaient utilisés pour créer des surfaces étanches sur les navires. Cette pratique s'est répandue dans d'autres parties du monde et a conduit à l'adoption de peintures biologiques au Moyen Âge pour préserver la qualité des surfaces, en particulier celles en bois. Cependant, cela restait limité car la plupart des structures n'étaient pas permanentes et le bois était facilement disponible pour le remplacement. Cela a changé pendant la révolution industrielle lorsque des équipements mécaniques et électriques ont été découverts et adoptés pour l'application. En conséquence, les fabricants ont été confrontés au défi majeur de lutter contre la corrosion sur les surfaces des machines. La demande a conduit à la production élevée de revêtements à base d'huiles biologiques. Ces huiles, dont la plupart étaient extraites de légumes, ont constitué la base de la technologie des revêtements jusqu'au 14<sup>e</sup> siècle et ont constitué une part considérable de la technologie des polymères et des résines [4].

Les technologies de revêtement ont évolué après la révolution industrielle, car les gens recherchaient des revêtements meilleurs, moins chers et durables. Cela a conduit à l'essor et au développement de matériaux à couches minces, qui sont devenus la base de la technologie de revêtement moderne. Le premier film mince inorganique fabriqué de manière chimico-

mécanique remonte aux Égyptiens, qui les utilisaient à des fins esthétiques. Cette technologie de revêtement a ensuite été adoptée dans des applications optiques [5]. Le revêtement était composé de plusieurs couches d'or au cours de l'âge du bronze moyen (il y a environ 5 000 ans) et a été déposé dans les tombes et les pyramides appartenant aux familles royales. Ces revêtements d'or ont également été trouvés sur des statues de bronze et d'autres objets religieux en Égypte. Cela a été motivé par la disponibilité des minéraux le long du Nil et des rives de la mer Rouge [6].

Les revêtements en couches minces étaient initialement utilisés manuellement, les artisans pratiquant le placage à l'or, qui impliquait la création d'une fine couche de bandes d'or sur des surfaces telles que le bois et le bronze pour en augmenter la beauté. Cet art a été découvert dans des zones que l'on croyait appartenir à des dirigeants et des familles nobles de l'Égypte ancienne, comme la reine Hétephères et le pharaon Toutankhamon. Les Indiens Moche ont perfectionné la technique de revêtement en couches minces au début d'environ 100 av. J.-C. en développant la méthode de revêtement par oxydoréduction. Les Indiens utilisaient l'or pour créer de fines couches sur le cuivre et d'autres métaux afin d'augmenter leur résistance et d'améliorer leur fonctionnalité. Cette technologie a progressé et est actuellement connue sous le nom de placage autocatalytique [3].

L'évolution de la technologie des couches minces remonte également à la découverte de la technologie du vide en 1640 avec l'invention du baromètre. Cette technologie était essentielle car les scientifiques avaient besoin de surfaces plus propres pour effectuer le dépôt de couches minces. En 1652, Otto von Guericke a inventé un système de vide de troisième génération à partir d'une pompe à piston, ce qui a donné le coup d'envoi de l'aventure du « vide » [6]. Cette découverte a été suivie par la découverte de l'énergie électrique, sur la base des travaux de Von Guericke, qui a développé un système pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique en 1663 [7]. Cette découverte a conduit à l'essor du dépôt physique en phase vapeur (PVD) vers le milieu du XIXe siècle [5]. Depuis lors, la technologie des couches minces a été principalement adoptée dans la technologie des semi-conducteurs et la fabrication de dispositifs énergétiques. Parmi les principales applications figurent la fabrication de cellules photovoltaïques et d'éléments nanométriques pour les microprocesseurs avancés dans les appareils électroniques [8-9].

La découverte de la technologie des couches minces a conduit à l'innovation de l'effet photovoltaïque (PV) par Alexandre-Edmond en 1839. Le physicien a fabriqué la toute première cellule PV, ce qui a conduit à d'autres découvertes dans le domaine des couches minces [10].

La découverte de l'aspirateur a été encore plus poussée par Herman Sprengel en 1865, qui a mis au point une pompe à vide plus efficace, ce qui a permis aux chercheurs d'étudier les décharges de gaz et le dépôt par pulvérisation cathodique.

En conclusion, compte tenu des progrès technologiques, le besoin de technologie des couches minces s'est élargi. Des progrès ont également été réalisés dans le traitement et le développement de matériaux à couches minces. Le dépôt (physique et chimique) a été adopté comme l'une des principales méthodes de traitement de ces matériaux. Cela a augmenté la fabrication d'équipements et de dispositifs à couches minces pour des applications industrielles telles que les revêtements optiques, les LED, les revêtements durs sur les outils d'usinage, les appareils électriques, les appareils énergétiques, les équipements de stockage d'énergie et les dispositifs d'administration de médicaments dans l'industrie médicale [11]. Les matériaux et technologies à couches minces ont un grand avenir devant eux, et des recherches et développements approfondis sont essentiels.

### III. Dépôts De Couches Minces

Il existe une grande variété de procédés de dépôt de couches minces actuellement utilisés dans les laboratoires ainsi que dans les industries électroniques et mécaniques qui proviennent de procédés purement physiques ou purement chimiques ou de procédés physico-chimiques. Les méthodes de dépôt de couches minces déterminent/influencent la pureté, les performances et le comportement des matériaux de couches minces préparés. [12]

#### III.1. Cible, Précurseurs, Substrat Et Revêtements

Une cible est le matériau source à partir duquel les matériaux de couches minces sont formés par des techniques de dépôt impliquant un plasma. Par exemple, pour déposer une couche mince d'AlN par pulvérisation cathodique, le matériau cible est de l'aluminium solide pur et de l'azote comme gaz réactif. [13]

Un précurseur est un produit chimique (généralement à l'état gazeux) qui réagit avec un autre produit chimique à l'intérieur d'une chambre de réacteur (généralement sous vide) pour former des matériaux de couches minces. Dans les méthodes de dépôt telles que le dépôt chimique en

phase vapeur (CVD) et le dépôt de couches atomiques (ALD), les produits chimiques utilisés pour la production de la stoechiométrie finale de la couche mince sont appelés précurseurs. [14]

Un substrat fait référence à la surface sur laquelle le matériau de film mince/épais est déposé. Habituellement, le matériau de film mince est déposé sur le substrat pour modifier ses propriétés de surface ou simplement pour soutenir la croissance du matériau de film mince.

Les revêtements désignent des matériaux en film mince/épais qui se développent sur la surface d'un autre matériau (substrat) dans le but de protéger la surface de ce matériau. On peut les considérer comme un imperméable qui, pendant la pluie, protège les êtres humains/animaux des conditions météorologiques difficiles ! Les revêtements améliorent la dureté de la surface, la protection contre l'usure et la résistance à la corrosion du matériau du substrat. [15]

### **III.2. Pourquoi Le Dépôt Et Le Revêtement De Film Mince Sont-Ils Importants ?**

Traditionnellement, la peinture est la méthode la plus utilisée pour protéger ou modifier les surfaces des matériaux ou des composants. Tout comme la peinture, le dépôt et le revêtement de film mince sont importants pour les raisons suivantes [16] :

- Le dépôt de matériaux de film mince sur des substrats confère certaines propriétés que la surface du substrat ne présenterait pas autrement. Ces propriétés comprennent l'optique, l'électricité, la biocompatibilité, etc.
- Le dépôt de couches minces et de revêtements protège les surfaces du substrat des conditions difficiles telles que la chaleur extrême, l'humidité, l'acidité, l'alcalinité, etc.
- Le revêtement par couches minces peut être réalisé à des fins de décoration.

### **III.3. Classification Des Méthodes De Dépôt De Couches Minces**

Il existe de nombreuses méthodes de fabrication de matériaux en couches minces. Ces méthodes sont classées en fonction de l'état du matériau « source » utilisé pour déposer le matériau en couches minces [17] :

- État gazeux,
- État de solution
- Méthodes à l'état fondu ou semi-fondu.

Comme indiqué, les méthodes de dépôt à l'état gazeux sont celles dans lesquelles le matériau source doit être à l'état gazeux ou doit être transformé en état gazeux avant le dépôt sur le substrat pour la condensation et la formation de couches minces et de revêtements. Ces méthodes sont en outre classées comme suit.

- Dépôt physique en phase vapeur,
- Dépôt chimique en phase vapeur et
- Méthodes de dépôt assisté par faisceau ionique.

Un film mince de haute qualité peut être défini par plusieurs caractéristiques, y compris, mais sans s'y limiter, les suivantes [18].

- ✓ Les films doivent avoir des interfaces lisses et des structures homogènes.
- ✓ Les films doivent avoir une faible densité de défauts.
- ✓ Leur épaisseur et leurs propriétés doivent être uniformes dans toute leur microstructure.
- ✓ Les propriétés des films doivent être satisfaisantes pour leur fonctionnalité. Par exemple, la densité du film mince est un facteur important à prendre en compte car une densité de film plus faible conduirait à l'adsorption de vapeur d'eau lors de l'exposition à l'atmosphère, ce qui, à son tour, affecterait les propriétés du matériau.

L'obtention des caractéristiques ci-dessus dans les films minces nécessite une compréhension des techniques de dépôt et de leur contrôle.

### III.3.1. Dépôt Physique En Phase Vapeur

Le PVD fait référence aux méthodes de revêtement dans la catégorie appartenant aux technologies de revêtement sous vide [19]. Avec le PVD, la surface d'un matériau est recouverte de matériaux solides tels que des éléments métalliques purs (par exemple, l'aluminium, le cuivre), des alliages/oxydes/composés ou des matériaux céramiques (par exemple, l'hydroxyapatite et les carbures). Ces techniques impliquent la vaporisation des matériaux solides d'une cible sous forme d'ions, de molécules ou d'atomes, puis leur transport et leur dépôt sur un substrat dans un environnement sous vide. À la surface du substrat, la diffusion, la coalescence, l'agglomération, la nucléation et la condensation se produisent, ce qui entraîne la formation de revêtements protecteurs, fonctionnels ou décoratifs [20,21]. Les processus PVD se déroulent selon trois étapes de base :

- Génération de dépôt ou espèces en phase vapeur : Les espèces de vapeur du matériau (atomes, ions ou molécules) sont délogées de la surface de la cible. L'énergie du plasma doit être capable de surmonter l'énergie de liaison des espèces sur la cible pour que la vaporisation et le délogement des espèces de la cible aient lieu. La vaporisation du matériau peut être obtenue soit par chauffage thermique, soit par pulvérisation cathodique.
- Transport ou déplacement du matériau source vers les substrats : Les atomes, ions ou molécules délogés de la surface cible sont transportés par le processus de flux moléculaire et de diffusion thermique vers la surface du substrat. Au cours de ce processus, des collisions peuvent se produire entre les matériaux cibles et les espèces gazeuses/vapeurs du plasma. La condition souhaitable est un processus sans collision pour une efficacité de 100 % du dépôt du matériau cible sur le substrat.
- Le dépôt du matériau cible sur la surface des substrats : Les espèces (atomes, ions ou molécules) frappent la surface des substrats où plusieurs processus se produisent tels que la perte de vitesse, la diffusion, la coalescence, la nucléation et la condensation, formant des structures en couches minces.

Les techniques PVD sont intéressantes pour les raisons suivantes :

- ✓ Ces techniques permettent de déposer rapidement des couches minces de qualité sur des substrats. Elles sont donc adaptées à la production en masse de couches minces en raison de taux de dépôt plus élevés (en particulier pour les métaux) par rapport aux autres techniques.
- ✓ Ces techniques peuvent être utilisées pour une gamme de matériaux (cibles et substrats). Par exemple, grâce aux techniques PVD, il est possible d'utiliser des substrats en plastique puisque les processus peuvent être réalisés à température ambiante. L'utilisation de substrats sensibles à la température tels que l'acier rapide est possible en raison de la faible température de dépôt. Elles conviennent également aux cibles métalliques, non métalliques et diélectriques.
- ✓ Les techniques PVD permettent le dépôt à des températures inférieures à l'équilibre thermodynamique, et il est ainsi possible de déposer de nouveaux composés de couches minces métastables tels que TiAlN [22-23].
- ✓ Les techniques PVD permettent une meilleure adhérence des revêtements sur la plupart des substrats. Cela est dû à la possibilité de contrôler la structure, la densité et la stoechiométrie des films grâce à l'application du revêtement au niveau atomique. En tant que tels, ils sont

- très durables en termes de corrosion et de résistance aux rayures/à l'usure. Ces revêtements sont donc utilisés pour fournir une barrière contre les dommages et réduire la friction [24].
- ✓ Contrairement au dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le PVD n'exerce pas de contraintes sur les substrats. Étant donné que le processus CVD est effectué à des températures élevées, l'induction de contraintes dans le substrat et les revêtements est inévitable [25].
  - ✓ Une grande variété de revêtements est possible grâce à la combinaison de différents matériaux. Par exemple, il est possible d'entreprendre des dépôts PVD réactifs pour produire des films minces d'oxydes et de nitrures. Il est également possible d'utiliser plus d'un matériau source (cibles) pour produire des films minces en alliage et à haute entropie.
  - ✓ Le niveau d'impureté dans les films minces est réduit par les techniques PVD par rapport au CVD et aux autres techniques.

En raison de ces attributs, le PVD est utilisé dans diverses industries, notamment dans le photovoltaïque pour la fabrication de cellules solaires, dans l'optique allant des lunettes aux vitres teintées autonettoyantes, dans les écrans et les communications, dans les applications d'appareils comme les puces informatiques, ainsi que dans les finitions fonctionnelles ou décoratives [26,27]. Ils sont également utilisés dans la fabrication de revêtements biomédicaux et tribologiques [28,29]. Cela est dû à leur grande durabilité, à leur force d'adhérence, à leur dureté élevée et à leurs propriétés de résistance à la corrosion [25]. Il existe plusieurs techniques de PVD, qui ont été abordées comme suite :

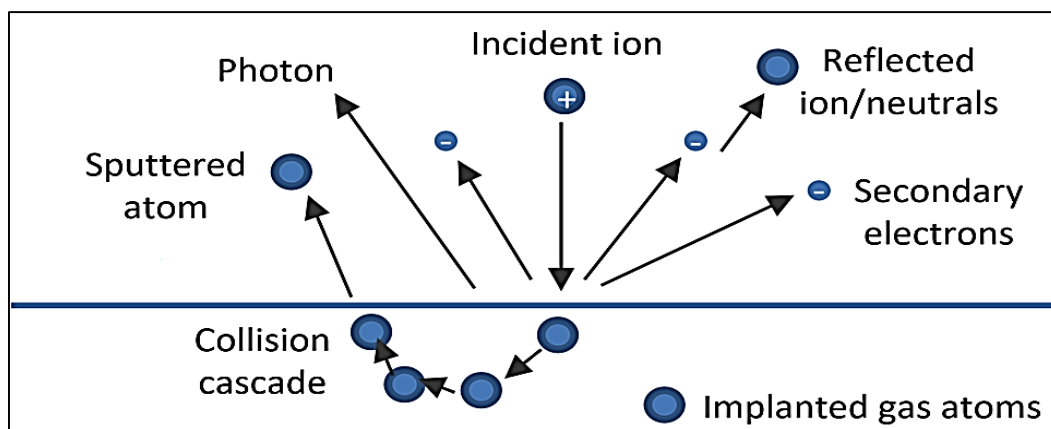
### **Pulvérisation**

La pulvérisation cathodique est une méthode de PVD qui utilise des processus thermophysiques de libération des atomes de la cible. Le matériau de la cible est éjecté par la collision de la surface par des ions à haute énergie provenant du plasma. De cette façon, le matériau cible est transformé en particules atomiques qui sont ensuite dirigées vers le substrat à travers une chambre dans des conditions de vide [21,30]. Le principe général de la pulvérisation cathodique comprend les étapes suivantes :

- ✓ Accélération des ions du plasma sur la cible (collisions d'ions énergétiques avec une surface cible et le processus conduit généralement à l'éjection des atomes cibles).
- ✓ La pulvérisation cathodique de certains atomes de surface de la cible.

- ✓ Ces atomes pulvérisés « s'écoulent » à travers la chambre jusqu'à la surface du substrat pour que se produise la formation d'un film mince.

À la surface de la cible, divers processus se produisent pendant la pulvérisation cathodique, comme illustré dans la *figure 2.1*. Comme indiqué, lorsque l'ion de gaz inerte  $\text{Ar}^+$  frappe la surface de la cible à des énergies élevées et en fonction de l'ampleur de l'énergie ionique et du rapport entre la masse ionique et celle des atomes cibles, l'interaction peut être un processus complexe. Habituellement, lorsque les ions atteignent la surface, ils deviennent neutres et les ions  $\text{Ar}^+$  peuvent s'implanter ou rebondir, créant des cascades de collisions dans les atomes cibles. De plus, le déplacement des atomes cibles crée une lacune, des interstitiels et d'autres défauts sur la surface de la cible. D'autres ions peuvent se désorber, créant des photons et perdant leur énergie au profit de l'atome de la cible, ce qui peut entraîner l'éjection d'électrons secondaires [21].



*Figure 2.1. Interaction des ions plasma avec la surface cible lors d'un processus de pulvérisation [5].*

Le processus de pulvérisation cathodique est classé en fonction des opérations et des conditions du système, telles que [31] :

- Pulvérisation CC et radiofréquence (RF),
- Pulvérisation magnétron,
- Pulvérisation par faisceau ionique,
- Pulvérisation réactive,
- Pulvérisation par diode, et
- Pulvérisation polarisée

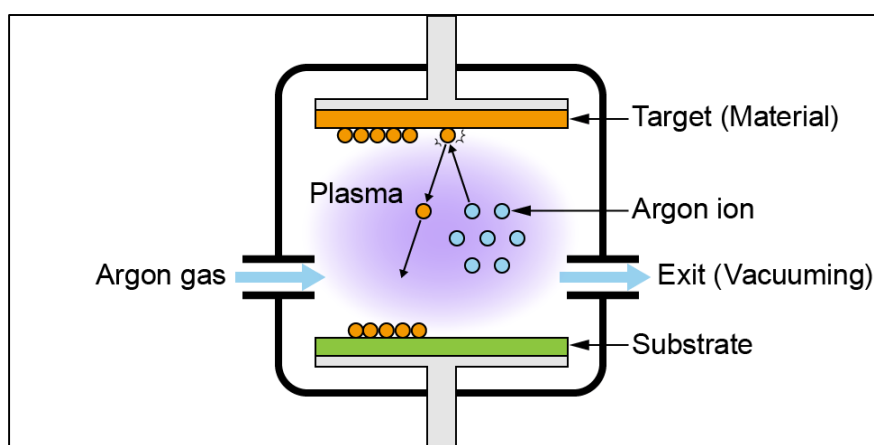
En général, l'équipement pour le processus de pulvérisation cathodique se compose d'un certain nombre de composants, à savoir une chambre à vide, un système de pompage, des sources de pulvérisation cathodique, des jauges à vide, une alimentation électrique, un support de substrat et une alimentation en gaz [32]. Un schéma illustrant les caractéristiques générales de l'équipement de pulvérisation cathodique est présenté dans la **figure 2.2**.

La cible de pulvérisation est la source du matériau de pulvérisation et peut être un métal, un alliage ou une céramique. Le gaz de pulvérisation est un gaz inerte, et il s'agit principalement de gaz argon en raison de sa masse élevée par rapport à l'hélium. Il est responsable de la formation du plasma et agit comme gaz porteur des atomes pulvérisés vers la surface du substrat.

Le substrat est le matériau sur lequel les atomes cibles (matériaux pulvérisés) sont déposés pour former un film mince. Le support de substrat est le moyen par lequel le substrat sur lequel le film mince doit être déposé est maintenu. Des jauges à vide sont utilisées pour mesurer les conditions de vide, et les conditions peuvent être modifiées de manière appropriée pour obtenir la qualité de pulvérisation souhaitée.

Un plasma à pression et énergie plus élevées est utilisé pour déloger les atomes de la surface de la cible. Pour que le délogement des atomes se produise, l'énergie du plasma doit surmonter l'énergie de liaison des atomes du matériau cible. Une pression de travail plus élevée à l'intérieur de la chambre à vide produit une meilleure couverture des marches en raison d'une distribution angulaire plus aléatoire des atomes sur la surface du substrat.

L'excès d'énergie des ions contribue également à augmenter la mobilité de surface des atomes sur le substrat, améliorant ainsi la diffusion et la formation de couches minces [33].



**Figure 2.2.** Démonstration schématique d'un système de dépôt par pulvérisation cathodique [92]

### Évaporation Thermique

L'évaporation thermique est la méthode la plus simple en PVD pour le dépôt de couches minces. Il s'agit d'une technique utilisée pour une grande variété de matériaux cibles et de substrats [34,35]. Le processus consiste à chauffer le matériau cible avec un élément chauffant résistif jusqu'à ce qu'il se transforme en phase gazeuse dans la chambre à vide. Le chauffage continu de la cible garantit que les atomes de vapeur sont transportés à travers le vide jusqu'à la surface du substrat où ils se déposent et se condensent en films solides. L'élément chauffant résistif est connecté à un courant continu important et à une pression de chambre inférieure à  $10^{-4}$  pour garantir que tous les matériaux se vaporisant sous forme d'atomes neutres à la fois dans les phases solide et liquide du matériau soient transportés vers la surface du substrat [35].

À faible pression de vide, les molécules de gaz présentes frappent le substrat et interagissent avec les atomes cibles pour provoquer la contamination des couches minces déposées. Dans la plupart des cas, les matériaux qui se vaporisent à moins de  $1500^{\circ}\text{C}$  peuvent être utilisés comme cibles dans le processus d'évaporation thermique (la plupart des techniques d'évaporation thermique peuvent fonctionner entre  $1000^{\circ}\text{C}$  et  $2000^{\circ}\text{C}$ ). La cible est généralement placée sur une surface chaude (matériau résistif) qui est chauffée en faisant passer un courant à travers elle. Certains des éléments chauffants utilisés dans le processus d'évaporation thermique sont le carbone, le molybdène, le tantale, le tungstène/wolfram et la céramique composite BN/TiB<sub>2</sub>. Les éléments résistifs se présentent sous différentes configurations, notamment des configurations de panier, de nacelle, de creuset et de fil [19]. Pour obtenir une épaisseur uniforme souhaitée des films déposés, le substrat doit être tourné de manière à ce que chaque point du substrat reçoive presque la même quantité de matériau en phase vapeur pendant le dépôt. La position du substrat par rapport à la cible est un aspect important à contrôler pour obtenir un dépôt efficace du matériau en couche mince sur le substrat.

**La figure 2.3** montre qu'un système d'évaporation thermique typique est constitué d'un substrat et de son support, du matériau cible, des éléments chauffants et d'une pompe à vide. Les pompes cryogéniques sont couramment utilisées pour créer un vide dans la chambre de dépôt, bien que d'autres formes de pompes soient également utilisées. Dans l'évaporation thermique, le vide est créé par des processus d'ébauche et de support. Une pompe rotative mécanique peut également être utilisée pour évacuer la chambre par la ligne d'ébauche de la pression atmosphérique à un certain niveau de vide après quoi une pompe à diffusion (pompe à vide poussé) peut être utilisée comme pompe primaire pour maintenir la pression dans la chambre à moins de  $5 \times 10^{-2}$  millibar.

Comme mentionné, les éléments chauffants sur lesquels le matériau cible est chauffé peuvent être fabriqués à partir de matériaux céramiques composites en carbone, molybdène, tantale, tungstène/wolfram et BN/TiB<sub>2</sub>.

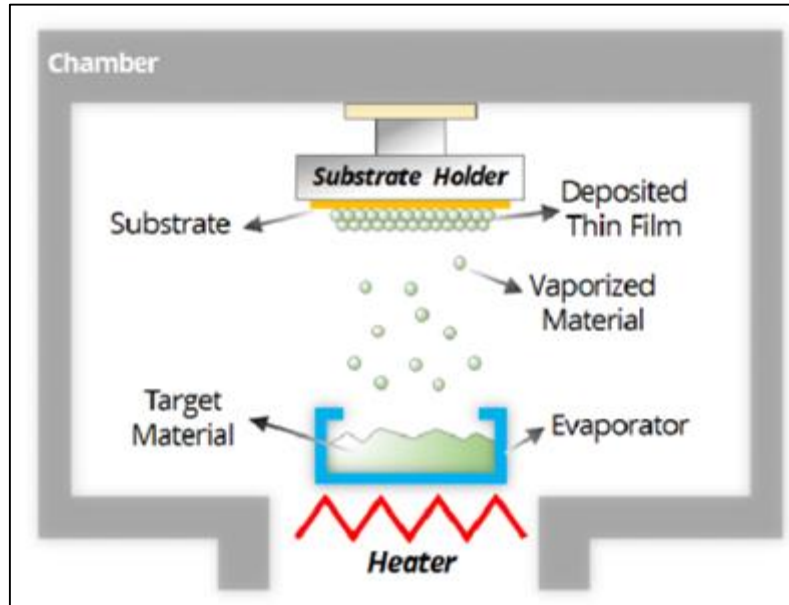


Figure 2.3. Equipement d'évaporation thermique [88]

### Plaquage Ionique

Les procédés de revêtement sous vide se déroulent en trois étapes : (1) la génération ou la production du matériau à déposer, (2) le transport du matériau à travers un vide vers un substrat et (3) la condensation du matériau généré sur le film en croissance sur un substrat. Le vide dans ces procédés maintient un libre parcours moyen qui réduit la contamination gazeuse et améliore l'efficacité de dépôt du matériau généré. Le plaquage ionique est une forme sous vide du procédé PVD dans laquelle il y a un bombardement simultané des substrats et du matériau cible par des particules énergétiques de la taille d'un atome. Le plaquage ionique a été décrit pour la première fois en 1963 où il a été utilisé pour améliorer l'adhérence du film afin d'améliorer la couverture de surface [36]. Depuis lors, la technique a été améliorée et trouve des applications dans la protection contre la corrosion, la tribologie et les contacts électriques.

Dans le plaquage ionique, des particules énergétiques de taille atomique sont utilisées dans le bombardement d'un substrat et du matériau cible [37]. Ce bombardement du substrat avant le dépôt permet de nettoyer la surface grâce à un processus de pulvérisation cathodique.

Le bombardement lors du dépôt vise à améliorer l'adhérence, densifier les films, stimuler les réactions chimiques et améliorer la qualité des couches minces déposées. Les atomes déposés sont généralement des ions d'un gaz inerte et peuvent provenir de diverses sources telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide, la vaporisation à l'arc ou une combinaison de diverses autres sources telles que celle utilisée dans la formation du carbure de titane où le titane et le carbone pulvérisés se condensent et réagissent [38]. Le bombardement doit être continu tout au long du processus de dépôt de couches minces pour maintenir les surfaces atomiquement propres des substrats.

Les caractéristiques essentielles d'un appareil de placage ionique comprennent une chambre à vide et un système de pompage, une entrée de gaz inerte dont le débit est régulé par une vanne à aiguille et une électrode haute tension isolée sur laquelle l'échantillon est monté. Un canon à faisceau d'électrons, une nacelle ou un filament chauffé par résistance est utilisé comme source de vapeur. Le placage ionique peut être réalisé soit dans des conditions de plasma, soit dans des conditions de vide, d'où les noms de placage ionique au plasma et de placage ionique sous vide,. Le placage ionique implique trois étapes principales de dépôt de couches minces :

(1) la préparation de la surface au cours de laquelle les contaminants tels que les couches d'oxyde qui peuvent empêcher l'adhésion des ions sont éliminés, (2) les matériaux déposés subissent ensuite la nucléation, la couverture de surface et la formation d'interface, et (3) la croissance et la formation du film [38,39].

Comme indiqué dans [40], une séquence de revêtement par placage ionique typique consiste à fixer l'échantillon à l'électrode, où le filament est chargé avec le matériau de revêtement et la pression diminue jusqu'à des niveaux de pression proches du vide. La chambre est ensuite remplie de gaz argon, tandis que la pression du vide est maintenue via les pompes à vide. La tension de polarisation est ensuite connectée au porte-échantillon et maintenue à une tension d'environ 5 kV, ce qui provoque une décharge luminescente entre l'échantillon et les parties mises à la terre, conduisant au bombardement de l'échantillon par des ions d'argon à haute énergie. Le bombardement ionique nettoie la surface par pulvérisation cathodique. La source de vapeur est donc alimentée, ce qui permet de vaporiser le matériau de revêtement en dépôts sur la surface de l'échantillon.

L'utilisation d'un canon à faisceau d'électrons comme source d'énergie pour la vaporisation du matériau cible a été le développement le plus utile du placage ionique, dans la mesure où il a permis de fournir des revêtements à partir de métaux à points de fusion élevés tels que le tungstène et le molybdène [40]. De plus, la vitesse de dépôt est plus rapide et des revêtements

épais peuvent être produits à l'aide d'un canon à faisceau d'électrons par opposition à une source chauffée par résistance.

Le placage ionique peut également être utilisé pour déposer des films minces de films céramiques durs en incorporant un gaz réactif dans la chambre de dépôt. Des films minces de carbure de tungstène, de carbure de titane et de nitrure de titane ont été générés en introduisant du méthane ou de l'azote dans la chambre de revêtement.

Le placage ionique offre une méthodologie de dépôt de film puissante, qui implique un dépôt et un bombardement périodiques, et en tant que tel, il peut être utilisé sur des substrats thermosensibles. Il existe plusieurs applications éprouvées du placage ionique qui attendent une exploitation commerciale.

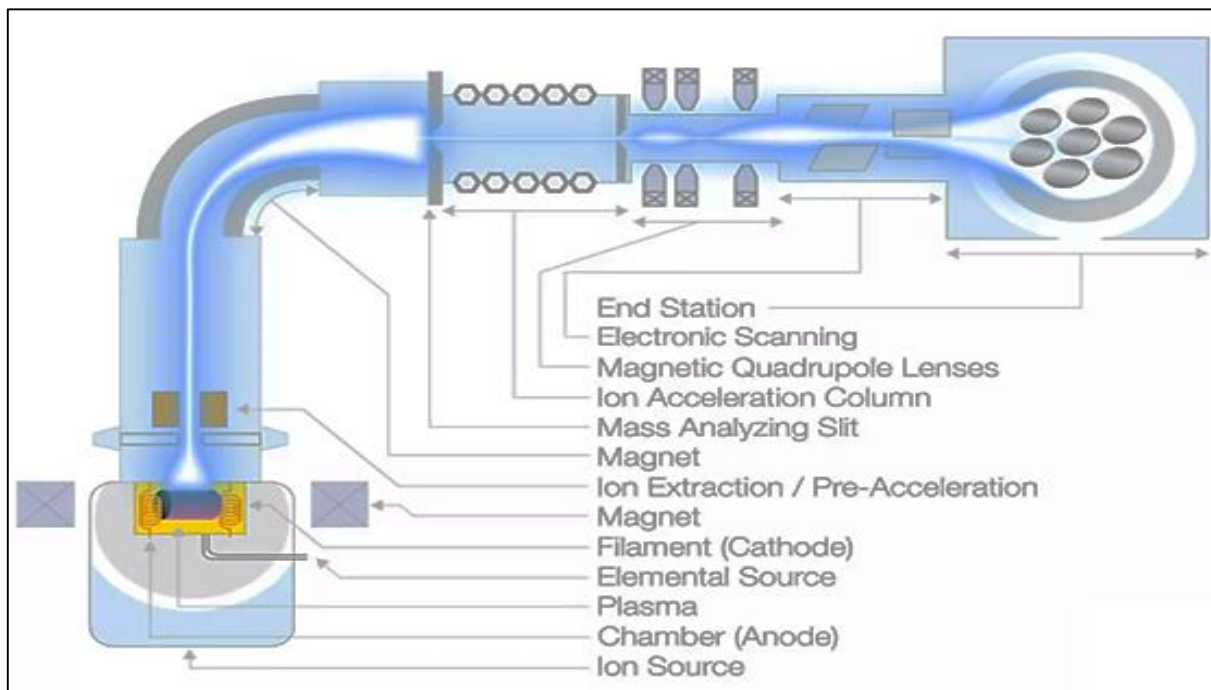


Figure 2.4. La structure d'un implantateur ionique [93]

### **Dépôt Par Faisceau D'électrons**

Le procédé PVD par faisceau d'électrons est une technique largement utilisée dans divers domaines tels que les revêtements d'aubes d'aérodynamique de turbine et fonctionne avec le principe de l'émission thermo-ionique [34]. L'émission thermo-ionique conduit à la génération d'électrons à partir d'une cathode chauffée ; ces électrons sont transformés en faisceaux puis

accélérés vers la surface de l'anode. Ces faisceaux sont accélérés à près de la moitié de la vitesse de la lumière, ce qui signifie que ces faisceaux ont une énorme quantité d'énergie.

Le procédé par faisceau d'électrons focalisé utilise le principe de décomposition des précurseurs volatils par un faisceau focalisé dans un environnement sous vide pour créer des nanostructures [41]. Le dépôt par faisceau d'électrons utilise des faisceaux d'électrons produits à partir d'une source d'électrons sous vide pour chauffer et évaporer en irradiant un matériau cible de sorte que le matériau évaporé forme un film mince sur un matériau de substrat.

L'évaporation par faisceau d'électrons diffère de l'évaporation thermique, dans la mesure où, dans l'évaporation thermique, le courant électrique est utilisé pour chauffer le matériau source afin de le faire fondre et s'évaporer, tandis que dans l'évaporation par faisceau d'électrons, un flux d'électrons est focalisé sur le matériau source qui chauffe, fond et s'évapore.

Un évaporateur à faisceau d'électrons comporte deux éléments principaux (*figure 2.5*) : un canon à électrons qui produit le faisceau d'électrons et le creuset contenant le matériau source. Le creuset peut être en céramique ou en tungstène en fonction du matériau source à évaporer. Le canon à électrons contient un filament qui est la source des électrons et des aimants sont utilisés pour focaliser les électrons sur le matériau source pour la fusion et l'évaporation. Le niveau de puissance est contrôlé en ajustant le courant du filament pour des raisons telles que les différences de points de fusion de divers matériaux.

Il se compose généralement d'un mesureur d'épaisseur de film intégré qui surveille l'épaisseur de la couche formée en temps réel. Une pompe à vide évacue la chambre de dépôt à une pression inférieure à  $10^{-6}$  Torr.

Comme seule une petite zone du matériau source est chauffée, les types courants d'appareils de dépôt par faisceau d'électrons peuvent contenir jusqu'à quatre matériaux sources différents, ce qui conduit à la probabilité d'obtenir jusqu'à quatre couches différentes sur un matériau dans un seul processus de dépôt. De cette façon, différents creusets peuvent être montés sur le canon à électrons et différents matériaux sources chargés sur les creusets, et donc la direction du faisceau d'électrons peut être modifiée d'un creuset à l'autre ou les creusets peuvent simplement être tournés et focalisés sur le trajet du faisceau d'électrons. C'est l'un des points forts du dépôt par faisceau d'électrons par rapport aux autres méthodes PVD. De plus, cette méthode permet d'obtenir une vitesse de dépôt plus rapide et des films minces déposés plus épais. Ainsi, le processus d'évaporation par faisceau d'électrons produit un processus de dépôt plus élevé de 0,1 à 100 pm/min à des températures de substrat plus basses [42].

Le dépôt par faisceau d'électrons présente cependant quelques limites telles qu'un chauffage inefficace dû au chauffage direct par le faisceau d'électrons, un taux d'évaporation non uniforme dû à la dégradation du filament et certains matériaux ne sont pas bien adaptés à cette méthode. Des recherches supplémentaires devraient donc être menées pour accroître l'applicabilité de cette méthode de PVD.

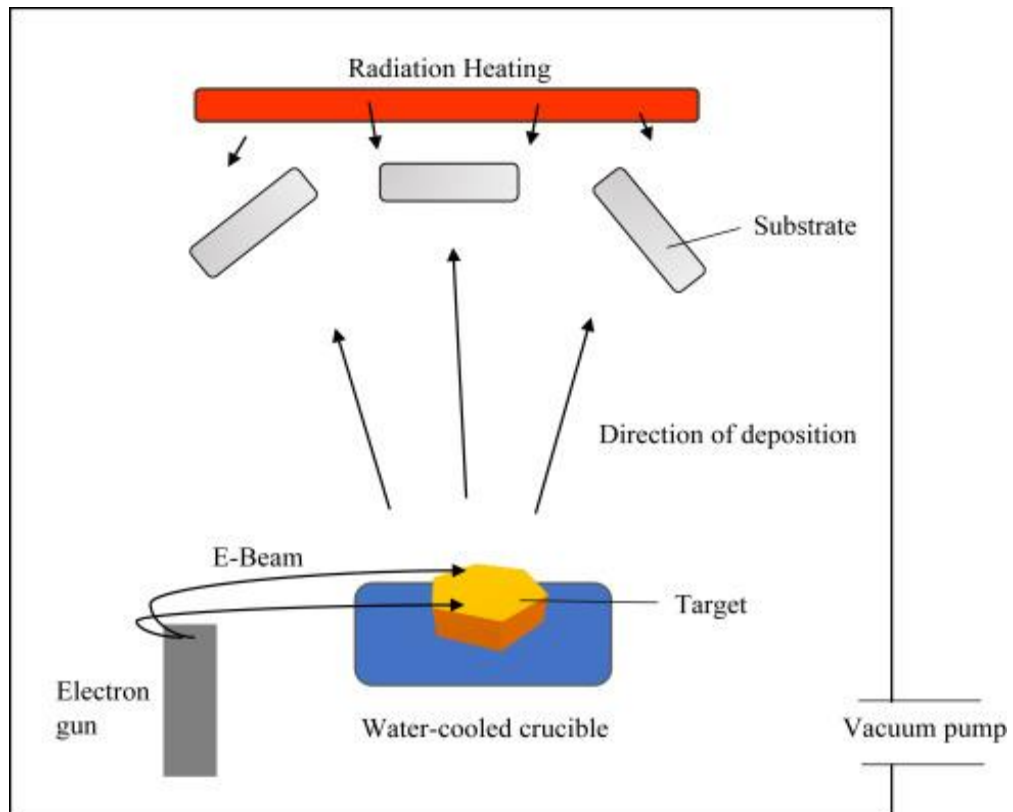


Figure 2.5. Composants d'un évaporateur à faisceau d'électrons typique [94]

### ✚ Dépôt Par Laser Pulsé

Le dépôt par laser pulsé (PLD) est une technique dans laquelle un laser à haute densité de puissance et à bande passante de fréquence étroite est utilisé comme source de chaleur pour vaporiser le matériau source et il implique le revêtement de couches minces sur des surfaces par cycles. Ce processus est donc intrinsèquement discret dans le temps, et l'épaisseur du revêtement peut être contrôlée en l'exprimant en fonction du nombre de cycles [43]. Dans la plupart des cas, les films déposés par PLD ont une plage d'épaisseur de 10 à 500 nm [44].

En raison de l'utilisation d'un laser à haute puissance, des températures très élevées sont impliquées et la méthode est adaptée à la croissance de couches minces d'une large gamme de

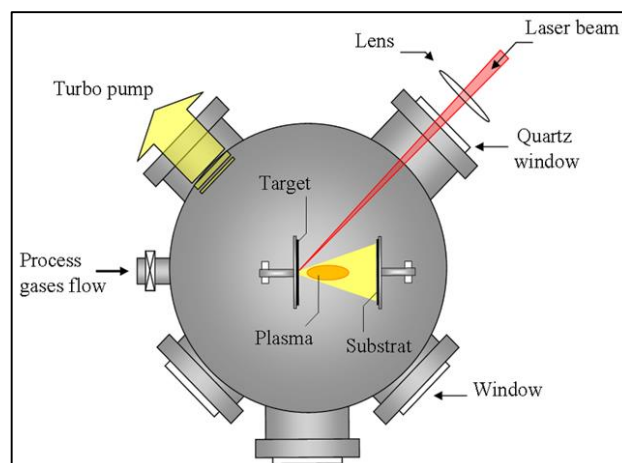
matériaux. En fonctionnement, le faisceau laser pulsé à haute puissance est généralement dirigé vers le matériau cible où il provoque la décomposition du matériau. Cela conduit à la vaporisation et à la formation d'un panache de plasma, qui est ensuite déposé sur la surface d'un matériau de substrat [43]. Le PLD applique le concept d'ablation laser, selon lequel lorsque le faisceau laser frappe le matériau cible, l'énergie du laser est transférée sous forme d'excitation électronique puis convertie en énergie mécanique, chimique et thermique, ce qui entraîne l'ablation, la formation de plasma et l'évaporation des constituants du matériau cible (**Figure 2.6**) [43]. Le matériau évaporé est transporté dans la chambre sous forme d'ions moléculaires, d'atomes, d'électrons, de globules et d'agrégats qui sont chauffés à des températures spécifiques en fonction des propriétés de croissance du matériau déposé. Dans certains cas, des particules plus grosses et des globules fondus de matériaux peuvent être éjectés de la cible. Lorsque ces particules plus grosses sont déposées sur le substrat, des films minces plutôt que des nanofilms se forment. Par conséquent, les matériaux déposés sur le substrat forment un film uniforme avec la rugosité, l'épaisseur et la composition physique souhaitées. Le PLD peut être utilisé pour le dépôt d'une variété de matériaux ; en fait, en raison de la polyvalence de la technique PLD, il n'y a presque aucune restriction sur les matériaux sources (cibles) qui peuvent être utilisés. Il est principalement utilisé lorsque d'autres méthodes de dépôt ne peuvent pas être utilisées et est utilisé pour fabriquer des nanotubes, des nanopoudres et des points quantiques. Il peut également être utilisé pour synthétiser des composés organiques métalliques hybrides, des biomatériaux et des polymères.

Le processus de dépôt est effectué soit dans un environnement à basse pression, soit sous vide, obtenu à l'aide de pompes à vide situées à côté de la chambre de dépôt. Les propriétés du film déposé sont ainsi ajustées par un environnement gazeux de la pression et de la composition souhaitées.

Il existe cinq aspects importants du PLD qui affectent le dépôt du matériau cible. Ces aspects comprennent l'absorption laser par le matériau cible, l'ablation laser et la formation de plasma, la dynamique du plasma, le dépôt du matériau sur le substrat et la croissance du film requis [43]. Ces aspects nécessitent une attention particulière pour obtenir des revêtements de film de haute qualité. Les propriétés du film telles que la cristallinité, la composition, l'épaisseur, la rugosité, la conductivité, les propriétés optiques et les propriétés mécaniques dépendent de divers paramètres de dépôt tels que la température, le matériau cible, la distance cible-échantillon, la longueur d'onde laser, la longueur et la vitesse d'impulsion et l'intensité du rayonnement.

Une plus grande distance entre le matériau cible et le substrat conduit à un dépôt de matériau moindre, dans la mesure où le temps de déplacement des particules est augmenté ; par conséquent, davantage de particules auront été déviées du substrat. De plus, l'utilisation d'un laser à impulsions courtes entraîne une ablation électrostatique où les électrons qui maintiennent le matériau ensemble sont excités trop rapidement, ce qui entraîne une explosion de petites quantités de particules de la surface cible. Si des impulsions plus longues sont utilisées, la majeure partie de l'impulsion incidente sera absorbée par le panache de plasma.

Le dépôt de film est également affecté par la température du substrat, dans la mesure où les films déposés à une température plus élevée sont cristallins, tandis que ceux déposés à des températures plus basses sont amorphes. Ainsi, le procédé PLD peut être réalisé dans divers environnements gazeux et pressions, dans la mesure où ces paramètres affectent la vitesse de croissance et la cristallinité du film. Pour améliorer les propriétés cristallines des films minces, les films minces PLD peuvent être recuits après le dépôt. Le dépôt d'oxydes métalliques est effectué en présence d'oxygène gazeux pour garantir que des quantités suffisantes d'oxygène se lient au métal. Dans ces cas, le gaz réactif (oxygène) et le rapport métal sont des paramètres importants à prendre en compte pour la stoechiométrie des films minces déposés. Le PLD est depuis devenu une technique importante pour la fabrication de nouveaux matériaux malgré l'impression générale selon laquelle le mécanisme de croissance diffère partiellement des techniques de dépôt chimique et physique continu résultant du dépôt pulsé [44-45].



**Figure 2.6.** Une illustration schématique d'un équipement de dépôt laser pulsé typique [95]

### III.3.2. Dépôt Chimique En Phase Vapeur CVD

La nécessité de réduire le coût et le prix des matériaux utilisés dans l'industrie électronique tout en maintenant ou en améliorant les performances et les propriétés électriques des appareils a accéléré les progrès technologiques. Le CVD est l'un des processus les plus importants utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs et de l'électronique pour préparer des films minces sur les semi-conducteurs. Les techniques CVD sont également utiles dans d'autres industries telles que le revêtement pour diverses raisons telles que la résistance à l'usure, la protection contre les hautes températures et la résistance à la corrosion [49,50]. À l'avenir, de nouveaux matériaux et technologies de films minces seront nécessaires pour répondre aux exigences de prix et de taille des matériaux dans l'industrie électronique et d'autres secteurs tels que l'industrie médicale.

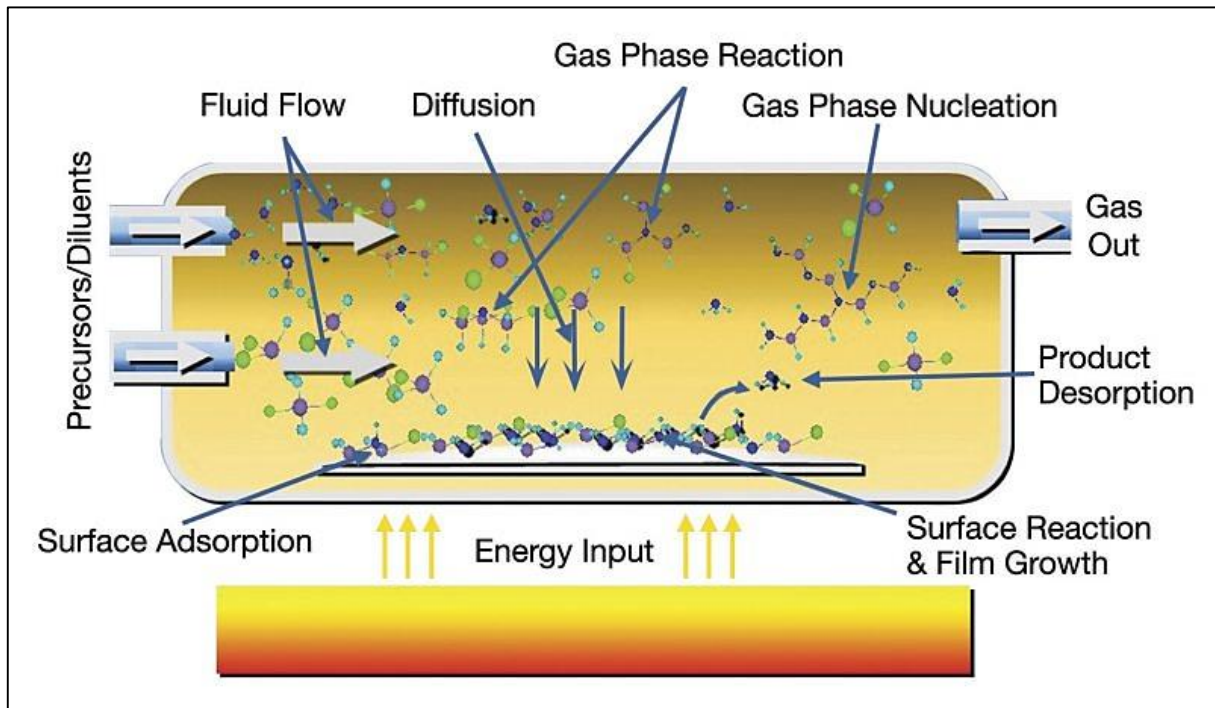
Le CVD est une technique de dépôt de couches minces utilisée pour concevoir et modifier la surface du matériau afin d'obtenir des propriétés de haute performance. Il s'agit du dépôt d'une fine couche de matériau sur la surface du substrat par la réaction chimique de molécules qui contiennent les atomes nécessaires au matériau du film mince sous forme gazeuse [51]. Un dépôt solide se forme sur la surface du substrat par la réaction chimique du mélange gazeux et de la surface du substrat [22]. Dans la plupart des cas, les matériaux de revêtement tels que les oxydes métalliques, les carbures et les hydrures sont adsorbés chimiquement sur le substrat [52].

#### Étapes du CVD

Le processus de dépôt se déroule dans une chambre chauffée où les températures de fonctionnement favorisent la réaction du précurseur. Une fois que le dépôt par réaction commence, une fine couche de revêtement de dépôt se forme jusqu'à l'épaisseur de revêtement souhaitée. le processus de dépôt CVD comprend les étapes suivantes :

- ✓ Transport du précurseur gazeux dans la chambre de réaction.
- ✓ Le précurseur diffuse à travers la couche limite et s'adsorbe sur les sites de croissance du substrat.
- ✓ Apparition d'une réaction chimique catalysée par la surface du substrat.
- ✓ Élimination des sous-produits de réaction du réacteur.
- ✓ Nucléation, croissance et cristallisation de films minces amorphes sur le substrat.

Plusieurs méthodes CVD sont utilisées dans le monde actuel pour les technologies et le traitement des couches minces. Certaines de ces méthodes comprennent (1) le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique, (2) le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression, (3) le dépôt chimique en phase vapeur sous vide ultra-élevé, le dépôt chimique en phase vapeur à plasma et (4) le dépôt chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique.



*Figure. 2.7 Illustration schématique du processus de dépôt chimique en phase vapeur [96]*

### III.3.3. Dépôt De Couche Atomique (ALD)

Le dépôt de couche atomique (ALD) est une méthode de dépôt de couches minces en phase gazeuse, qui repose sur des réactions séquentielles, autolimitées et contrôlées par la surface. Dans ce processus, deux ou plusieurs réactifs, appelés précurseurs chimiques, chacun constitué de compositions chimiques différentes du matériau de couche mince souhaité, sont introduits sur la surface du substrat un par un. Dans ce processus, chaque précurseur est introduit dans la chambre de réaction et laissé saturer (ce qui signifie que le précurseur réagit ou consomme tous les sites actifs du substrat) sur la surface du substrat pour former une monocouche de matériau. La plupart des systèmes ALD utilisent des gaz inertes comme vecteurs des précurseurs pendant

le processus de dépôt de couches minces. Dans la plupart des cas, l'azote gazeux est utilisé comme gaz vecteur, et il est généralement maintenu à une pression d'environ 1 mbar.

Cette technologie est aujourd'hui largement acceptée en raison de plusieurs attributs attrayants : conformité et uniformité de la couverture de surface, facilité de mise à l'échelle, génération de structures sans trous d'épingle, création de films ultra-minces, répétabilité et reproductibilité, et adaptée à la création de films ultra-minces de nouveaux matériaux. En tant que telle, la technologie ALD trouve des applications dans plusieurs domaines, notamment les écrans électroluminescents à couches minces (TFEL), les circuits intégrés (CI), les disques durs, les revêtements fonctionnels et protecteurs, le photovoltaïque et les gadgets optiques, entre autres. Les procédés ALD ont été utilisés pour plusieurs matériaux, notamment les oxydes, les fluorures, les carbures et certains composés tels que ceux des groupes II-IV et III-V et les matériaux organiques. Une large gamme de littérature est disponible sur le traitement ALD des matériaux pour diverses applications [53].

### **Principe Du Dépôt De Couche Atomique**

Le dépôt de couches minces par ALD consiste à introduire les précurseurs chimiques dans la surface du substrat via le gaz porteur (un processus connu sous le nom de dosage ou d'impulsion) puis à éliminer les sous-produits de réaction (un processus connu sous le nom de purge). Par exemple, pour un processus ALD à deux précurseurs, la première étape consiste à doser le premier précurseur dans la surface du substrat où la réaction entre le précurseur et la surface se déroule de manière auto-limitée (c'est-à-dire que les molécules précurseurs ne peuvent réagir qu'avec un nombre fini de sites réactifs à la surface du substrat).

Une fois que tous les sites réactifs de la surface du substrat sont épuisés, la saturation est atteinte et la réaction et la croissance s'arrêtent. Au cours de cette étape, une monocouche du premier matériau précurseur est formée. Il s'agit de la première étape du premier demi-cycle au cours d'un processus ALD. Les molécules restantes du précurseur sont ensuite éjectées de la chambre de réaction par le gaz porteur dans un processus appelé purge, qui est la deuxième étape du premier demi-cycle d'un processus ALD. Une fois que tout l'excès de précurseur est éliminé, le deuxième précurseur est dosé dans la chambre de réaction au cours du deuxième demi-cycle. Le deuxième précurseur réagit avec la monocouche du premier précurseur pour former une couche ultra-mince du film mince souhaité, et une fois que la saturation et la croissance du film s'arrêtent, les molécules en excès du deuxième précurseur et les sous-produits de la réaction

sont purgées. Le processus constitue un cycle ALD, et il produit des films minces d'une épaisseur d'environ 1 Å (0,1 nm). Par conséquent, un cycle de processus ALD à deux précurseurs implique dose-purge-dose-purge et le cycle peut être répété plusieurs fois pour obtenir l'épaisseur de film mince souhaitée.

Il est important de noter que chaque étape doit disposer d'un temps suffisant pour que la réaction se produise et atteigne la densité d'adsorption complète du précurseur dans la surface du substrat. Lorsque l'adsorption totale est atteinte dans une réaction, on dit qu'une saturation se produit et elle dépend de la pression du précurseur et de la probabilité de collage.

Comme indiqué, l'ALD est une technique CVD unique dans laquelle les réactifs gazeux sont introduits dans la chambre ALD pour la formation de films minces par des réactions chimiques de surface séquentielles et auto-limitantes. Les films produits ont une très grande précision à l'échelle atomique puisque le processus est contrôlé par la surface [54]. Le nombre minimum de réactifs utilisés est de deux et doit passer par une réaction auto-terminée pour terminer le processus. Les réactifs peuvent être solides, liquides ou gazeux à température ambiante, mais à une température élevée pendant le processus ALD, ils devraient pouvoir se transformer en un état gazeux [55]. Les processus ALD ont été développés pour les oxydes, certains métaux, fluorures, nitrures, carbures et matériaux organiques dans des applications industrielles récentes [55]. Un cycle de réaction ALD est ainsi formé par le processus continu en quatre étapes, dont deux sont des étapes de purge, comme illustré dans *la figure 2.8*.

*La figure 2.8* montre deux réactifs et la formation de sous-produits sur le matériau du substrat au cours du cycle ALD. Le processus se déroule comme suit : réaction auto-terminée du réactif gazeux A avec le matériau du substrat jusqu'à ce qu'il y ait formation d'une monocouche sur le matériau du substrat suivie d'une purge à l'étape deux pour éliminer les sous-produits de la réaction. À l'étape trois, la nouvelle couche formée réagit avec le réactif gazeux suivie d'une purge à l'étape quatre des sous-produits résultants sur le matériau du substrat. Le cycle est répété jusqu'à ce que l'épaisseur du film mince soit obtenue.

La croissance par cycle (GPC) caractérise le processus ALD. Une fraction de la monocouche du matériau du réactif donne une croissance par cycle [56]. Les cycles de réaction ALD sont ainsi répétés jusqu'à ce que la bonne quantité de matériau se forme à la surface.

Le précurseur, la température et le substrat sont les trois principaux paramètres ALD qui caractérisent la croissance par cycle [57]. Le dépôt de couches atomiques est donc préféré car à basse température seulement, des matériaux en couches minces peuvent être obtenus sur le substrat avec une uniformité extrêmement élevée, une conformité inégalée et une excellente

contrôlabilité [57]. Il est largement accepté en microélectronique car il produit des films ultra-minces.

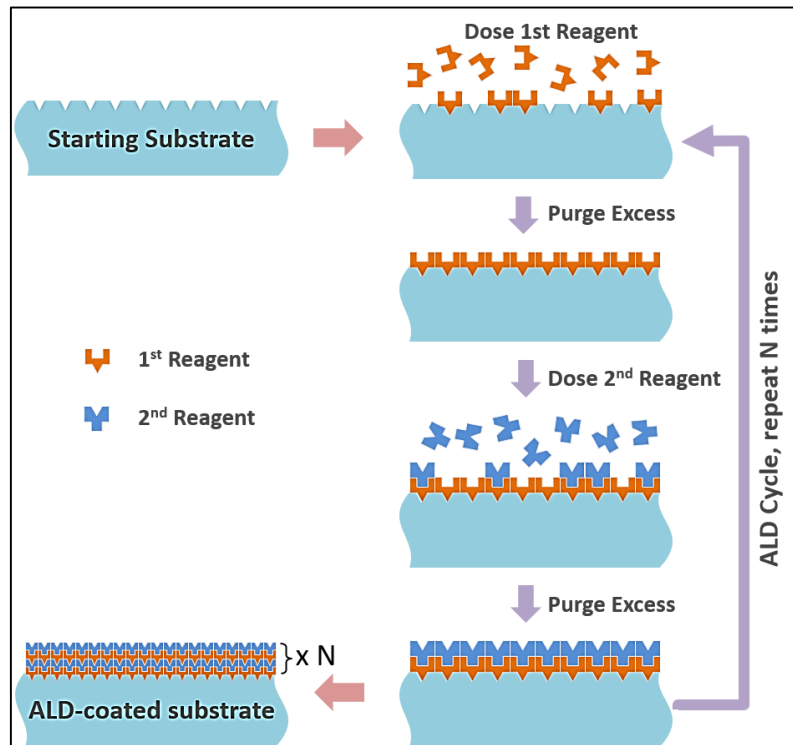


Figure. 2.8 Représentation schématique d'un cycle ALD [97]

### III.3.4 Quelques Méthodes De Dépôt Chimique

#### Technique SOL-GEL

Cette méthode est utilisée pour synthétiser un matériau à partir d'une solution colloïdale et conduit à la formation d'un gel dans le processus (**Figure 2.9**). Des traitements thermiques peuvent ensuite être utilisés pour obtenir les structures physiques, mécaniques et chimiques souhaitées du matériau formulé [58].

La méthode sol-gel est un outil viable qui a été utilisé pour expliquer et clarifier la croissance cristalline. Elle est à noter parmi les plus anciennes méthodes de croissance cristalline. Elle a été largement mise en œuvre dans les disciplines de l'ingénierie ou des matériaux céramiques, du verre et des sciences des matériaux [59,60].

Cette méthode est largement utilisée pour obtenir des revêtements minces d'oxydes. De plus, seules de petites quantités de solution précurseur sont nécessaires, ce qui rend le processus économique et le coût initial du composé organique métallique utilisé négligeable [60]. Elle trouve une application dans plusieurs industries, notamment la fabrication de poudre abrasive et les industries optiques.

Dans cette technique, la solution colloïdale agit comme précurseur de plusieurs polymères et de certaines molécules ou matériaux discrets pour aider à la fabrication de matériaux. Cette technique utilise des matériaux facilement disponibles et les coûts sont donc réduits. Les matériaux conçus à l'aide de cette méthode trouvent généralement leur application dans diverses industries telles que l'énergie, l'espace, l'électronique et d'autres secteurs. De plus, des capteurs dans le domaine biomédical ont été fabriqués à l'aide de cette technique.

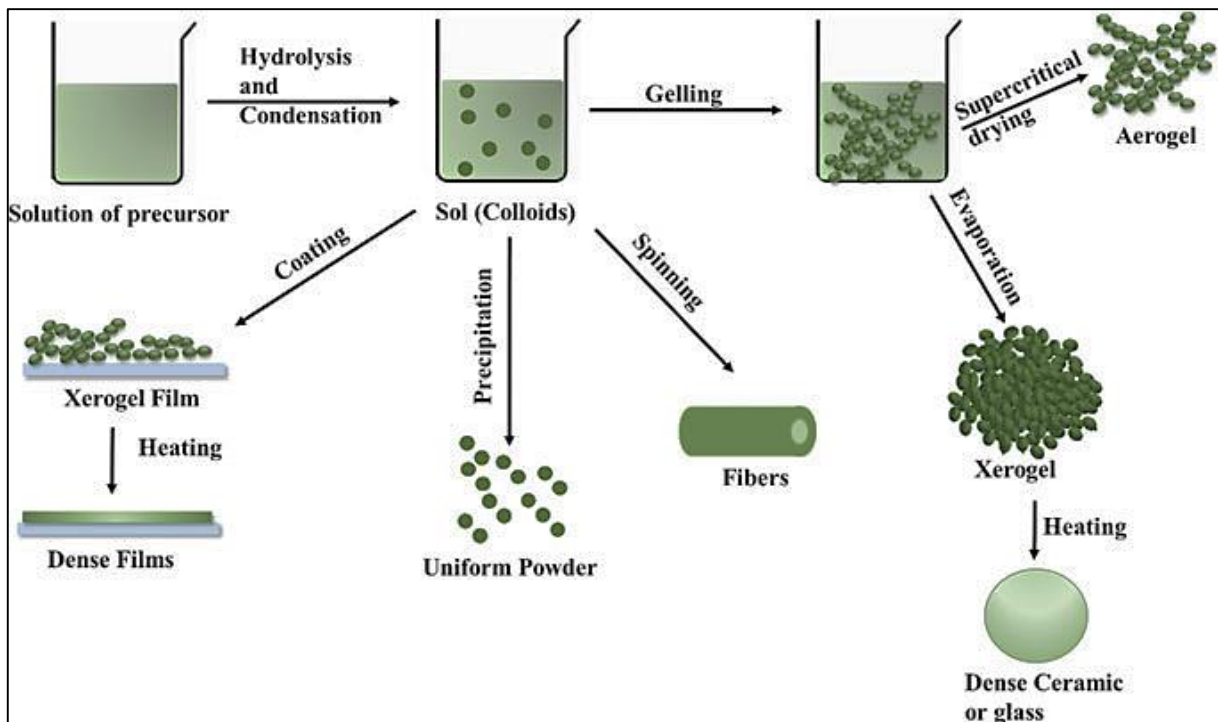
Les métaux fabriqués à l'aide de cette méthode sont principalement des oxydes métalliques. La solution colloïdale dans un tel cas sera un sel métallique (nitrates, acétates, chlorures) ou un alcoxyde métallique [61]. Les alcoxydes métalliques sont utilisés car ils ont tendance à réagir facilement avec l'eau dans les processus d'hydrolyse et de polycondensation [61]. La solution précurseur (sol) subira une série de réactions, à savoir l'hydrolyse et la polycondensation. Le sol sera composé de nanoparticules qui sont des hydroxydes [62].

Un gel monolithique se forme, qui présente à la fois des phases liquide et solide. Ses caractéristiques morphologiques tendent à se situer entre des particules discrètes et un réseau polymère naturellement continu. Une faible densité de particules dans le gel conduit à un coulage ultérieur pour éliminer le fluide afin que la caractéristique de type gel puisse être réalisée. Pour y parvenir, certains processus doivent être effectués. L'un est le processus de sédimentation, et l'autre est la méthode de centrifugation qui aidera à accélérer la séparation des phases dans la solution [62].

L'étape suivante implique le processus de séchage pour éliminer complètement le liquide du produit. Cela entraînera un rétrécissement et une densification. La distribution de la caractéristique poreuse dans le gel tend à déterminer la quantité de solvant qui peut être éliminée. Après le processus de séchage, une méthode de traitement thermique est nécessaire pour garantir que la polycondensation a lieu et que les caractéristiques mécaniques de la structure finale de type gel sont attrayantes [62]. Les types de gel résultant de ce processus comprennent le cryogel, les aérogels, les ambigels et les xérogels, et tous ont trouvé diverses applications dans le secteur de l'ingénierie [63].

Le film mince qui en résulte peut désormais être fabriqué en versant la solution précurseur sur un substrat. Par conséquent, le film mince peut subir des processus de moulage pour obtenir un récipient d'une conception, d'une forme ou d'une apparence particulière [62]. En un mot, l'application de la technique sol-gel dans la formation de revêtements de films minces utilise des métaux organiques et des matériaux inorganiques comme solution précurseur [63].

Cela explique pourquoi cette technique a trouvé son application dans le traitement du verre, des membranes et des céramiques [64]. De plus, la synthèse de poudres, certains colorants organiques qui peuvent agir comme dopants, peuvent être introduits dans la solution précurseur. Le produit final aura le colorant organique dispersé uniformément [65]. Certains des facteurs qui influencent la formation du gel comprennent le pH, les changements dans la masse du matériau et l'environnement externe tel que la substitution du solvant. La protection offerte par le film mince permet de prévenir et d'éliminer la corrosion et l'abrasion, de réduire l'activité catalytique et d'améliorer les propriétés ferroélectriques et conductrices des substrats [65].



**Figure. 2.9** Représentation schématique des différentes étapes impliquées dans le procédé sol-gel [89]

### Électrodépôt

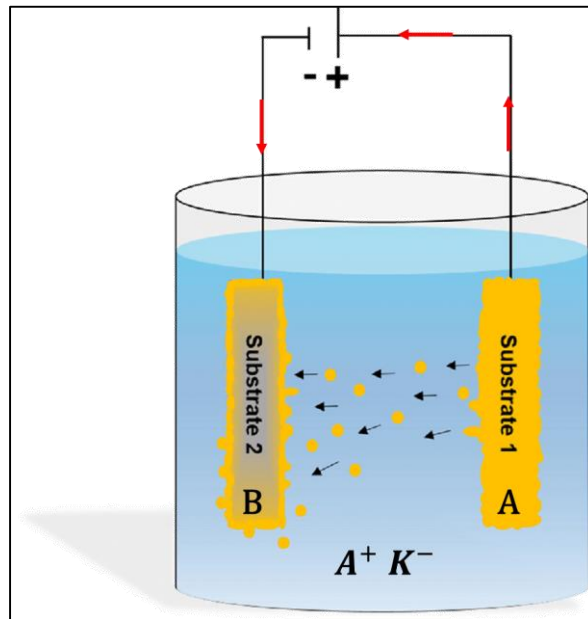
Il s'agit d'un processus électrochimique dans lequel il y a un dépôt solide sur une surface d'un matériau conducteur. Ce processus a trouvé son utilisation dans l'industrie, en particulier dans le placage des métaux, l'électro-extraction et les capteurs magnéto-optiques et catalytiques [66,67]. Le processus utilise une cellule électrochimique composée de deux électrodes. Les électrodes peuvent être conductrices ou semi-conductrices et sont immergées dans une solution électrolytique aqueuse, comme le montre *la figure 2.10* [68]. Une électrode agit comme une cathode tandis que l'autre comme l'anode.

Une tension est appliquée entre les deux électrodes, ce qui entraîne une différence de potentiel et un flux de courant électrique dans le circuit, comme le montre *la figure 2.10*. Une réaction d'oxydoréduction, qui est provoquée par les électrodes et les activités de l'électrolyte, se produit ; la cathode subit une réduction, tandis que l'anode subit une oxydation. Les ions chargés positivement dans l'électrolyte (solution  $A^+ K^-$ ) sont généralement attirés par les ions chargés négativement dans la cathode (électrode B). Il se produit une réduction de l'électrolyte ( $A^+_{(aq)} + e^- \rightarrow A_{(s)}$ ), et le métal solide résultant (A) se dépose sur la cathode B (qui fait office de substrat).

Le processus dépend des facteurs suivants :

- Temps d'électrodéposition : Plus la durée est longue, plus le film déposé est épais.
- Courant : La densité de courant détermine le flux d'électrons et donc le poids du matériau déposé sur la cathode. La quantité de changement chimique à l'électrode est directement proportionnelle à la quantité de courant traversant l'électrolyte.
- Caractéristiques de l'électrolyte : Le poids atomique et la valence des ions métalliques dissous déterminent le flux d'électrons et l'épaisseur du matériau déposé. La densité du métal dissous dans la solution électrolytique détermine également l'épaisseur du dépôt.
- La surface du substrat (cathode) : L'épaisseur du film mince électrodéposé est inversement proportionnelle à la surface du substrat.
- Température : La température de la solution détermine l'efficacité du courant traversant la solution. Plus la température est élevée, meilleur est le flux de courant à travers la solution et plus le taux de dépôt est élevé.

Ce processus est simple et les paramètres (courant, température et électrolyte) sont faciles à contrôler.



**Figure 2.10.** Illustration de l'électrodéposition d'une cellule entre A et les ions de la solution AK. Les flèches montrent le flux des électrons. [90]

### **Dépôt Par Bain Chimique**

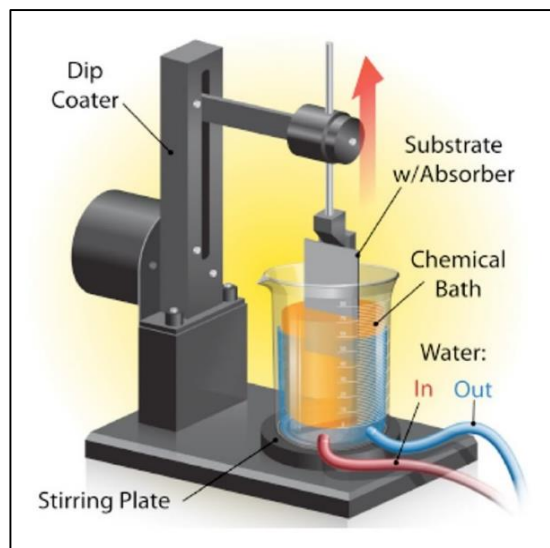
Le dépôt par bain chimique est l'une des plus anciennes technologies de dépôt de couches minces, où le substrat est immergé dans la solution précurseur. Grâce à ce procédé, des couches minces de composés solides inorganiques et non métalliques peuvent être déposées [69]. Le dépôt peut avoir lieu à des températures relativement basses (inférieures à 100 °C). Un contrôle précis de la température, de la concentration de la solution et du pH entraîne la formation d'un solide qui se dépose sur le substrat sans aucun traitement thermique nécessaire [70].

Pour obtenir la propriété d'épaisseur souhaitée, il est nécessaire de placer les substrats particuliers dans une position ou une orientation donnée, par exemple horizontale ou verticale [71]. Cela s'applique principalement au dépôt de chalcogénures. Cependant, le dépôt de ces couches minces peut nécessiter que le substrat soit immergé pour avoir le dépôt d'un film d'hydroxyde métallique qui peut être oxydé par des processus de traitement thermique tels que la méthode de recuit [72].

Le procédé de dépôt par bain chimique s'est avéré avantageux par rapport aux autres techniques de dépôt. Il est simple à exécuter, peu coûteux et ne nécessite pas de températures élevées pour le dépôt de couches minces. Si ce dépôt se produit sur une surface catalytique, on parlera alors de dépôt autocatalytique. Un grand nombre de matériaux conducteurs et semi-conducteurs ont été fabriqués via ce dernier dépôt.

Les couches minces sont généralement déposées sur des substrats tels que la céramique, le verre et même des matériaux métalliques [73]. Cette méthode se caractérise également par le fait qu'elle peut aider à produire de grandes surfaces de films adhérents caractérisés par une épaisseur uniforme et une très haute qualité garantie.

Plusieurs facteurs régissent le processus de bain chimique, notamment le pH de la solution précurseur, le temps nécessaire au dépôt (plus la durée du dépôt est longue, plus le film est épais) [66] et la température à laquelle le dépôt a lieu, car elle détermine la vitesse de croissance du dépôt par bain chimique. La température influence également la formation de la structure cristalline lors du traitement thermique [74]. La concentration des réactifs est également importante ; Les films minces déposés à partir de solutions précurseurs à faible concentration ont tendance à avoir une épaisseur plus faible et ne sont pas uniformes. Le dépôt à partir d'une solution précurseur à forte concentration donne des films plus épais. Le dépôt chimique est un processus complexe et le contrôle des paramètres tournera entièrement autour des réactions chimiques. Ces réactions sont affectées par la pression, les différences de température, la vitesse de la réaction, la masse et le transport d'énergie. Par conséquent, ces facteurs et d'autres influencent la qualité du film mince qui sera produit via le dépôt par bain chimique. D'autres facteurs affectant la qualité des films déposés comprennent la vitesse d'immersion/le débit, la pression et la température à l'intérieur du réacteur et la géométrie du réacteur [75].



**Figure 2.11.** Une illustration schématique d'un équipement de dépôt Par Bain Chimique [98]

### Méthode De Revêtement Par Rotation

Le revêtement par rotation est une technique qui utilise le dépôt de films minces sur des substrats plats. Dans le cas de la technique de revêtement par rotation, une petite quantité de fluide est déposée au centre d'un substrat, puis filée à grande vitesse. En faisant tourner le substrat à grande vitesse, une petite quantité de solution précurseur visqueuse est uniformément répartie sur la surface. Au fur et à mesure que la solution se dépose sur le substrat, elle s'étale uniformément en raison de la force centrifuge. Une rotation constante est effectuée jusqu'à ce que le film atteigne l'épaisseur souhaitée lorsque le fluide s'éloigne du bord du substrat [76, 77]. Dans la plupart des cas, le solvant appliqué est volatil et s'évapore simultanément.

Par conséquent, des films plus minces résultent de vitesses angulaires de rotation plus élevées. En fonction de la viscosité, de la tension superficielle, de la vitesse de rotation et du processus de post-chauffage, l'épaisseur et la nature des couches de films minces sont déterminées [78, 79]. La *figure 2.12* montre l'illustration schématique de la méthode de revêtement par rotation de base. La technique de revêtement par centrifugation a été largement utilisée pour fabriquer des films minces d'une épaisseur inférieure à 10 nm [80, 81]. Hanaor et al. (2011) et Wesam et al. (2009) ont démontré son utilité en photolithographie, où des couches de résine photosensible sont déposées sur une épaisseur d'environ 1 micromètre [82, 83]. Afin de fabriquer des films minces transparents en dioxyde de titane et en oxyde de zinc sur des substrats en quartz ou en verre, des techniques de revêtement par centrifugation sont souvent utilisées en raison de leurs faibles valeurs d'épaisseur qui peuvent être obtenues. Ces revêtements de films minces peuvent être autonettoyants et autostérilisants par nature [84]. Le mécanisme de fonctionnement principal de la technique de revêtement par centrifugation peut être compris comme suit :

**(I)** Tout d'abord, la solution visqueuse précurseur est distribuée sur le substrat fixé à l'aide d'un compte-gouttes de solution. Deux méthodes courantes de distribution sont : la distribution statique et la distribution dynamique. Dans la distribution statique, une petite flaque de liquide est placée au centre ou près du centre du substrat.

Selon Hellstrom, Middleman et Hochberg, cela peut aller de 1 cc à 10 cc en fonction de la viscosité du fluide et de la taille du substrat à revêtir [85]

Lors de la distribution dynamique, le substrat tourne à faible vitesse pendant que le matériau est distribué. À ce stade du processus, une vitesse d'environ 500 tr/min est couramment utilisée (Hellstrom 2007, Middleman et Hochberg 1993) [86]. **(II)** Pendant l'étape de centrifugation, le

substrat déposé en solution est accéléré et la force centrifuge dépose une couche uniforme sur celui-ci. En raison du mouvement de rotation, le fluide est expulsé de manière agressive de la surface de la plaquette [87]. (III) Pendant l'étape d'évaporation, le substrat subit un processus de post-traitement thermique pour éliminer le solvant inutile. (IV) Dans l'étape finale, le substrat est séché à température ambiante, ce qui donne des couches uniformes.

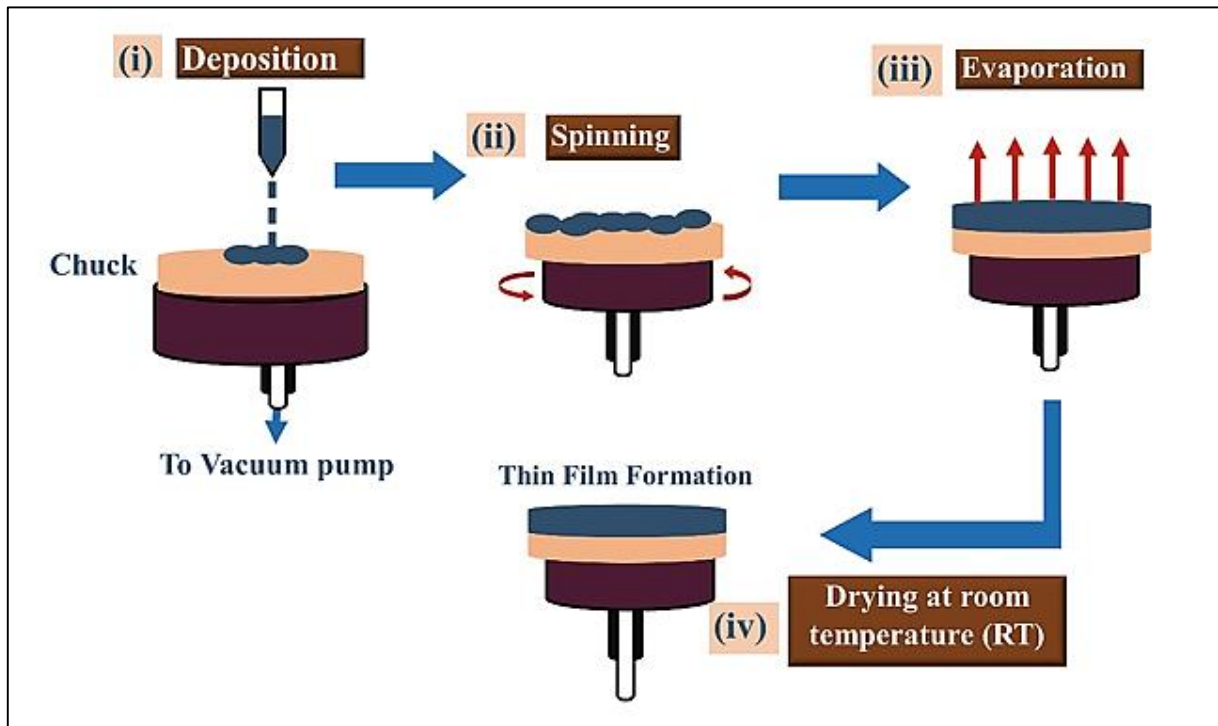


Figure. 2.12. Illustration schématique de la technique de revêtement par centrifugation [91]

### IV. Applications Modernes Des Matériaux À Couches Minces

En raison des propriétés attrayantes offertes par les matériaux et les revêtements à couches minces, leurs applications ont évolué au fil de l'histoire, passant de simples matériaux décoratifs à des composites sophistiqués et des composants fonctionnels modernes. Le but de ce livre est de discuter des matériaux à couches minces, de leurs propriétés et de leurs applications. Ainsi, la plupart des chapitres du livre se concentrent sur des applications spécifiques des matériaux à couches minces et de leurs propriétés. Ici, certaines des applications commerciales et industrielles les plus courantes des matériaux minces sont indiquées.

**Applications des semi-conducteurs :** Les couches minces sont utilisées dans la fabrication de circuits intégrés (CI) utilisés dans les semi-conducteurs pour les appareils électroniques. La technologie des couches minces est également utilisée dans la fabrication de transistors, de résistances, de redresseurs, de diodes électroluminescentes, de condensateurs et de nombreux autres composants pour les dispositifs à semi-conducteurs. Les semi-conducteurs à couches minces sont peu coûteux et peuvent être créés sur de grandes surfaces de structures et de géométries complexes. De plus, la création de structures semi-conductrices monocristallines ou multicristallines de diverses structures et configurations complexes peut être facilement réalisée en ajustant les paramètres du processus de la méthode de dépôt de couches minces.

**Outils de coupe :** pour améliorer la qualité de l'usinage dans l'industrie, les outils de coupe doivent avoir une excellente résistance à l'usure, une stabilité à haute température, une ténacité et une dureté élevées. Dans les processus d'usinage à grande vitesse tels que le fraisage, les outils de coupe utilisés doivent être revêtus de matériaux à couche mince pour conférer ces propriétés à moindre coût. Certains des revêtements utilisés pour les outils de coupe comprennent AlTiN, TiN, TiCN, WC, ZrN, etc.

**Fabrication de cellules solaires :** le type de cellules solaires de deuxième génération est constitué de fines couches de matériaux photovoltaïques. Il existe trois cellules solaires à couche mince courantes utilisées aujourd'hui pour les applications extérieures, à savoir le tellure de cadmium (CdTe), le séléniure de cuivre-indium-gallium (CIGS) et le silicium amorphe (a-Si). De plus, la technologie des couches minces est utilisée pour fabriquer des semi-conducteurs et des revêtements conducteurs antireflets et transparents sur les substrats des cellules solaires.

**Dispositifs optiques :** Pour améliorer les propriétés de réflexion ou de transmission des lentilles ou des miroirs, des matériaux en couches minces sont généralement déposés sur les surfaces de ces dispositifs. Le revêtement en couches minces peut améliorer les caractéristiques de réflexion des miroirs pour diverses applications telles que les miroirs laser où une réflectivité allant jusqu'à 99,99 % est souhaitée. Dans les dispositifs optiques antireflets, des revêtements en couches minces sont utilisés pour réduire les réflexions indésirables des surfaces. Certains des dispositifs antireflets comprennent les lunettes, les lentilles photographiques et les cellules solaires.

**Piles à combustible :** La technologie et les matériaux des couches minces sont utilisés pour fabriquer des batteries lithium-ion à couches minces. Ces batteries sont constituées de matériaux minces de sorte que les batteries peuvent être utilisées pour des dispositifs miniatures. La technologie des couches minces est également utilisée dans la fabrication de catalyseurs efficaces pour améliorer les performances des piles à combustible.

**Dispositifs médicaux et biomatériaux :** Dans le secteur médical, les dispositifs et équipements sont sujets à la contamination par des micro-organismes. Ainsi, des matériaux en couches minces aux propriétés antimicrobiennes sont utilisés pour revêtir les surfaces de ces dispositifs. Les revêtements à base d'argent ont été principalement utilisés pour la protection des surfaces contre les attaques microbiennes et plusieurs revêtements et peintures commerciaux sont disponibles. Les biomatériaux, utilisés comme implants, ont également été fabriqués grâce à des technologies à couches minces. Le titane est le matériau d'implant le plus courant ; cependant, son application est généralement limitée par de mauvaises propriétés d'usure et de corrosion. Les propriétés de surface sont améliorées par le dépôt de couches minces d'un matériau résistant à l'usure tel que la céramique.

**Stockage de données :** Les technologies à couches minces sont utilisées pour fabriquer des dispositifs de stockage de données thermomécaniques. L'alliage à mémoire de forme Ni-Ti à couches minces (SMA) est l'une des technologies intéressantes utilisées en raison du comportement de récupération de l'alliage.

**Fabrication de capteurs :** La technologie à couches minces est utilisée pour fabriquer les couches actives des dispositifs de capteurs pour diverses applications. Les matériaux sensoriels présentent des caractéristiques piézoélectriques, et il a été démontré que les films ultra-minces (par exemple ZnO et AlN) présentent des propriétés piézoélectriques supérieures adaptées aux applications de capteurs.

Les applications de la technologie des couches minces à des fins commerciales et industrielles sont inépuisables. Avec l'adoption croissante de l'industrie et de la fabrication numérique, la demande d'appareils miniatures et hautes performances va continuer à augmenter. Les technologies des couches minces continueront de jouer un rôle clé dans le soutien des appareils Internet des objets (IoT) et d'autres plates-formes numériques à l'origine de la quatrième révolution industrielle. La fabrication d'appareils et de capteurs intelligents pour prendre en charge le big data et l'analyse des processus industriels et l'optimisation continuera de stimuler l'innovation dans la technologie des couches minces. Le besoin croissant de surveillance de la santé pour comprendre et traiter des maladies complexes telles que le cancer exige des structures de capteurs très précises, innovantes et miniatures. L'industrie du sport est un autre domaine qui adopte progressivement des structures à couches minces pour soutenir les technologies essentielles. L'utilisation de dispositifs de surveillance flexibles et de petite taille dans l'industrie du sport est en augmentation et stimulera également la croissance et l'innovation des technologies à couches minces. Dans l'industrie médicale, la demande de matériaux innovants, notamment pour l'administration de médicaments et l'ingénierie tissulaire, va également contribuer de manière significative à la croissance de la technologie et de l'industrie des couches minces.

### **V. Conclusion**

Les techniques de dépôt des couches minces constituent un pilier fondamental dans la fabrication de dispositifs à hautes performances, notamment dans le domaine des cellules solaires à couches minces. Chaque méthode présente des atouts spécifiques en termes de contrôle de l'épaisseur, de la structure et des propriétés des films déposés, permettant d'adapter les matériaux aux besoins des applications.

Ce chapitre a permis de mettre en lumière la diversité et la complémentarité des approches disponibles, tout en soulignant les critères de choix pour chaque technique en fonction des contraintes techniques et économiques. Ces connaissances sont essentielles pour optimiser les procédés de dépôt et ainsi améliorer l'efficacité et la durabilité des dispositifs photovoltaïques.

## *Références*

- [1]. E. Wallin, *Alumina Thin Films: From Computer Calculations to Cutting Tools*. Linköping: Linköping University, Institute of Technology, 2008.
- [2]. P. C. Safa Kasap, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [3]. J. E. Greene, “Review article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 35, no. 5, p. 05C204, Sep. 2017, doi: 10.1116/1.4998940.
- [4]. E. Darque-Ceretti, E. Felder, and M. Aucouturier, “Foil and leaf gilding on cultural artifacts; forming and adhesion,” *Rev. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 540–559, 2011, doi:10.1590/S1517-70762011000100002.
- [5]. H. Frey and H. R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*. Berlin, Heidelberg:Springer, 2015.
- [6]. A. Khadher, M. Farooqui, M. Mohsin, and G. Rabbani, “Metal oxide thin films: A mini review,” *J. Adv. Sci. Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 01–08, 2016.
- [7]. J. E. Greene, “Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD,” *Appl. Phys. Rev.*, vol.1, no.4, p.041302, Dec.2014, doi:10.1063/1.4902760.
- [8]. J. Datta, C. Bhattacharya, and S. Bandyopadhyay, “Cathodic deposition of CdSe films from dimethyl formamide solution at optimized temperature,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 4, pp. 2289–2295, 2006, doi:10.1016/j.apsusc.2006.04.020.
- [9]. T. Unold and H. W. Schock, “Nonconventional (non-silicon-based) photovoltaic materials,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 297–321, Aug. 2011, doi: 10.1146/annurevmatsci-062910-100437.
- [10]. A. Le Donne et al., “Study of the physical properties of ZnS thin films deposited by RF sputtering,” *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, vol. 71, no. July, pp. 7–11, 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2017.06.042.
- [11]. O. Oluwatosin Abegunde, E. Titilayo Akinlabi, O. Philip Oladijo, S. Akinlabi, and A. Uchenna Ude, “Overview of thin film deposition techniques,” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 174–199, 2019, doi: 10.3934/matersci.2019.2.174.

- [12]. Seshan, K., (2002). Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques – Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition). William Andrew Publishing/Noyes.
- [13]. [https://www.aemdeposition.com/blog/enhance sputtering deposition with advanced targets](https://www.aemdeposition.com/blog/enhance_sputtering_deposition_with_advanced_targets)
- [14]. M. Leskela and M. R. Ritalä, “Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures,” 2002.
- [15]. <https://www.tescan-analytics.com/fr/vos-applications/vos-materiaux/couches-minces>
- [16]. <https://kindle-tech.com/faqs/what-are-the-advantages-of-thin-film-deposition>
- [17]. C. Glynn, C. O’Dwyer, Solution processable metal oxide thin film deposition and material growth for electronic and photonic devices. Adv. Mater. Interf. 4, 1600610 (2017)
- [18]. A. J. Waldorf, J. A. Dobrowolski, B. T. Sullivan, and L. M. Plante, “Optical coatings deposited by reactive ion plating,” Appl. Opt., vol. 32, no. 28, p. 5583, Oct. 1993, doi:10.1364/AO.32.005583
- [19]. R. J. Martin-Palma and A. Lakhtakia, “Vapor-deposition techniques,” in Engineered Biomimicry, Akhlesh Lakhtakia and Raul J Martin-Palma, Eds. New York: Elsevier, 2013, pp. 383-398.
- [20]. A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Miguez, and G. Pinto, “Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands,” Coatings, vol. 8, no. 11, p. 402, Nov. 2018, doi: 10.3390/coatings8110402.
- [21]. D. Depla, S. Mahieu, and J. E. Greene, “Sputter deposition processes,” in Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology, 3rd ed., P. M. Martin, Ed. Oxford: Elsevier Inc., 2010, pp. 253-295.
- [22]. P. V. Moghaddam, B. Prakash, E. Vuorinen, M. Fallqvist, J. M. Andersson, and J. Hardell, “High temperature tribology of TiAlN PVD coating sliding against 316L stainless steel and carbide-free bainitic steel,” Tribol. Int., vol. 159, p. 106847, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2020.106847.
- [23]. V. F. C. Sousa, F. J. G. Silva, R. Alexandre, J. S. Fecheira, and F. P. N. Silva, “Study of the wear behaviour of TiAlSiN and TiAlN PVD coated tools on milling operations of pre-hardened tool steel,” Wear, vol. 476, no. February, p. 203695, 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.203695.

- [24]. Y. Deng, W. Chen, B. Li, C. Wang, T. Kuang, and Y. Li, "Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 18373-18390, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.168.
- [25]. S. Koseki, K. Inoue, S. Morito, T. Ohba, and H. Usuki, "Comparison of TiN-coated tools using CVD and PVD processes during continuous cutting of Ni-based superalloys," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 283, pp. 353-363, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.071.
- [26]. G. P. Panta and D. P. Subedi, "Electrical characterization of Aluminum (Al) thin films measured by using four-point probe method," *Kathmandu Univ. J. Sci. Eng. Technol.*, vol. 8, no. II, pp. 31-36, 2012, doi: 10.3126/kuset.v8i2.7322.
- [27]. J. White, C. Tenore, A. Pavich, R. Scherzer, and S. Stagon, "Environmentally benign metallization of material extrusion technology 3D printed acrylonitrile butadiene styrene parts using physical vapor deposition," *Addit. Manuf.*, vol. 22, no. February, pp. 279-285, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.05.016.
- [28]. G. Marchiori et al., "Optimizing thickness of ceramic coatings on plastic components for orthopedic applications: A finite element analysis," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 381-388, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.08.067.
- [29]. A. P. Ehiasarian, P. E. Hovsepian, L. Hultman, and U. Helmersson, "Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique," *Thin Solid Films*, vol. 457, no. 2, pp. 270-277, 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.11.113.
- [30]. J. Licari and L. Enlow, "Thin film processes," in *Hybrid Microcircuit Technology Handbook*, James J. Licari and Leonard R. Enlow, Eds. Norwich, NY: Elsevier, 1998, pp. 63-103.
- [31]. H. Wender, P. Migowski, A. F. Feil, S. R. Teixeira, and J. Dupont, "Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 17-18, pp. 2468-2483, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.01.013.
- [32]. F. M. Mwema, E. T. Akinlabi, and O. P. Oladijo, "Fractal analysis of hillocks: A case of RF sputtered aluminum thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 489, no. May, pp. 614-623, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.340.
- [33]. A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, and A. H. Hammad, "Advance deposition techniques for thin film and coating," *Mod. Tech. Creat. Thin-film Syst. Coat.*, vol. 32, no. July, InTech, 2017, pp. 137-144.

- [34]. B. Janarthanan et al., "Basic deposition methods of thin films," *J. Mol. Struct.*, vol. 1241, p. 130606, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130606.
- [35]. A. Bashir, T. I. Awan, A. Tehseen, M. B. Tahir, and M. Ijaz, "Interfaces and surfaces," in *Chemistry of Nanomaterials*, New York: Elsevier, 2020, pp. 51-87.
- [36]. D. M. Mattox, "Fundamentals of Ion Plating," *J. Vac. Sci. Technol*, vol. 10, no. 1, pp. 47-52, 1973, doi: 10.1116/1.1318041.
- [37]. N. Effects, F. Growth, and S. Potential, "Ion plating," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3rd Ed., Elsevier, 2010, pp. 297-313.
- [38]. D. M. Mattox, "Ion plating - past, present and future," *Surf. Coat. Technol*, vol. 133-134, pp. 517-521, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00922-1.
- [39]. K. Friedrich, "Polymers for low-temperature tribology applications," *Encyclop. Tribol.*, 2013, pp. 2654-2661.
- [40]. D. G. Teer, "Ion plating," *Vacuum*, vol. 24, no. 10, p. 482, Oct. 1974, doi: 10.1016/0042-207X(74)90012-8.
- [41]. Y. G. Yushkov, E. M. Oks, A. V. Tyunkov, A. Y. Yushenko, and D. B. Zolotukhin, "Electron-beam deposition of aluminum nitride and oxide ceramic coatings for micro-electronic devices," *Coatings*, vol. 11, no. 6, pp. 1-8, 2021, doi: 10.3390/coatings11060645.
- [42]. T. Kerdcharoen and C. Wongchoosuk, "Carbon nanotube and metal oxide hybrid materials for gas sensing," in *Semiconductor Gas Sensors*, Raivo Jaaniso and Ooi Kiang Tan Eds. Sawston: Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 386-407.
- [43]. O. Nur and M. Willander, "Conventional nanofabrication methods," in *Low Temperature Chemical Nanofabrication*, New York: Elsevier, 2020, pp. 49-86.
- [44]. V. D. Okunev et al., "Effect of cluster structure on the transition from spin-dependent tunneling to percolation mechanism of conductivity in LaSr(Ca)MnO thin films," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 332, no. 3-4, pp. 275-285, 2004, doi: 10.1016/j.physleta.2004.09.048.
- [45]. S. Amoruso, *Plume Characterization in Pulsed Laser Deposition of Metal Oxide Thin Films*. New York: Elsevier Inc., 2018.
- [46]. C. J. Li, "Thermal spraying of light alloys," in *Surface Engineering of Light Alloys*, Hanshan Dong, Ed. New York: Elsevier, 2010, pp. 184-241.

- [47]. M. F. Smith, "Comparing cold spray with thermal spray coating technologies," in *The Cold Spray Materials Deposition Process*, Victor K. Champagne, Ed. vol. 1911, Sawston: Elsevier, 2007, pp. 43-61.
- [48]. W. Tillmann, D. Kokalj, D. Stangier, V. Schoppner, H. B. Benis, and H. Malatyali, "Influence of Cr-Content on the thermoelectric and mechanical properties of NiCr thin film thermocouples synthesized on thermally sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Thin Solid Films*, vol. 663, no. August, pp. 148-158, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.08.023.
- [49]. M. Racanelli and D. W. Greve, "Ultrahigh-vacuum CVD epitaxy of silicon and Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>," *JOM*, vol. 43, no. 10, pp. 32-37, Oct. 1991, doi: 10.1007/BF03222691.
- [50]. C. C. Battaile, D. J. Srolovitz, and J. E. Butler, "A kinetic Monte Carlo method for the atomic-scale simulation of chemical vapor deposition: Application to diamond," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 12, pp. 6293-6300, Dec. 1997, doi: 10.1063/1.366532.
- [51]. T. Market and M. Electronics, "Deposition technologies," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3rd Ed., Peter M. Martin Ed. Norwich, NY: Elsevier, 2010, pp. 1-31.
- [52]. H. Pedersen and S. D. Elliott, "Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 133, no. 5, p. 1476, May 2014, doi: 10.1007/s00214-014-1476-7.
- [53]. P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. A. M. Coetzee, and T.-C. Jen, "New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 465-496, Dec. 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
- [54]. M. Leskela, M. Mattinen, and M. Ritala, "Review article: Atomic layer deposition of optoelectronic materials," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, no. 3, p. 030801, May 2019, doi: 10.1116/1.5083692.
- [55]. H. H. S0nsteby, A. Yanguas-Gil, and J. W. Elam, "Consistency and reproducibility in atomic layer deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 2, p. 020804, Mar. 2020, doi: 10.1116/1.5140603.
- [56]. P. Kaur et al., "Rational development of guanidinate and amidinate based cerium and ytterbium complexes as atomic layer deposition precursors: Synthesis, modeling, and application," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 27, no. 15, pp. 4913-4926, Mar. 2021, doi: 10.1002/chem.202003907.

- [57]. R. A. Ovanesyan, E. A. Filatova, S. D. Elliott, D. M. Hausmann, D. C. Smith, and S. Agarwal, "Atomic layer deposition of silicon-based dielectrics for semiconductor manufacturing: Current status and future outlook," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 37, no. 6, p. 060904, Dec. 2019, doi: 10.1116/1.5113631.
- [58]. L. Chen, "In-situ coating of MWNTs with solgel TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 75-78, Apr. 2010, doi: 10.5185/amlett.2010.4117.
- [59]. J. Zhang, W. Huang, T. Hu, and Y. Wang, "Effect of organic additions on crystal growth behavior of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> nanopowders prepared via sol-gel process," *J. Cryst. Growth*, vol. 571, no. July, p. 126253, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jcrysgro. 2021.126253.
- [60]. E. Celik, M. Ozgul, E. Avci, and Y. S. Hascicek, "Adhesion properties of CeO<sub>2</sub> films produced from different precursors using sol-gel process," *Mater. Sci. Eng. B Solid- State Mater. Adv. Technol*, vol. 261, no. September, p. 114774, 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114774.
- [61]. M. Garcia-Rios and P. Gouze, "Experimental assessment of the sealing potential of hydrated solgel for the remediation of leaky reservoirs," *Geosciences*, vol. 8, no. 8, p. 290, Aug. 2018, doi: 10.3390/geosciences8080290.
- [62]. S. Sakka, "Sol-Gel process and applications," in *Handbook of Advanced Ceramics*, New York: Elsevier, 2013, pp. 883-910.
- [63]. W. Chebil, A. Fouzri, A. Fargi, B. Azeza, Z. Zaaboub, and V. Sallet, "Characterization of ZnO thin films grown on different p-Si substrate elaborated by solgel spin-coating method," *Mater. Res. Bull*, vol. 70, pp. 719-727, 2015, doi: 10.1016/j.materresbull. 2015.06.003.
- [64]. S.-Y. Lee and B.-O. Park, "CuInS<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel spin-coating method," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12, pp. 3862-3864, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.07.073.
- [65]. J. Kohler and A. Knauer, "The mixed-electrode concept for understanding growth and aggregation behavior of metal nanoparticles in colloidal solution," *Appl. Sci*, vol. 8, no. 8, p. 1343, Aug. 2018, doi: 10.3390/app8081343.
- [66]. M. A. Mughal et al., "Optimization of the electrodeposition parameters to improve the stoichiometry of films for solar applications using the Taguchi Method," *J. Nanomater*, vol. 2014, pp. 1-10, 2014, doi: 10.1155/2014/302159.

- [67]. U. S. Mohanty, "Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 41, no. 3, pp. 257-270, Mar. 2011, doi: 10.1007/s10800-010-0234-3.
- [68]. Y. N. Sadana, A. E. Keskinen, and M. Guindon, "Electrodeposition of alloys III. Electrodeposition and X-ray structure of cobalt-indium alloys (initial studies)," *Electrodepos. Surf. Treat.*, vol. 3, no. 3, pp. 149-157, May 1975, doi: 10.1016/0300-9416(75)90037-1.
- [69]. R. De Guire, L. P. Bauermann, H. Parikh, and J. Bill, "Chemical bath deposition," in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, Eds. Vienna: Springer Vienna, 2013, pp. 319-339.
- [70]. H. Lekiket and M. S. Aida, "Chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin films: Influence of pH on the reaction solution," *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, vol. 16, no. 6, pp. 1753-1758, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.mssp.2013.06.028.
- [71]. C. Chen, "Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis," *Solid State Ionics*, vol. 80, no. 1-2, pp. 1-4, Aug. 1995, doi: 10.1016/0167-2738(95)00140-2.
- [72]. P. Nkeng, J.-F. Koenig, J. L. Gautier, P. Chartier, and G. Poillerat, "Enhancement of surface areas of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrocatalysts prepared by spray pyrolysis," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 402, no. 1-2, pp. 81-89, Feb. 1996, doi: 10.1016/0022-0728(95)04254-7.
- [73]. M. Montazer and T. Harifi, "Nanocoating and lamination," in *Nanofinishing of Textile Materials*, Sawston: Elsevier, 2018, pp. 95-107.
- [74]. R. G. A. Garcia, A. Cerdan-Pasaran, E. A. R. Perez, M. Pal, M. M. Hernandez, and N. R. Mathews, "Phase pure CuSbS<sub>2</sub> thin films by heat treatment of electrodeposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Cu layers," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 24, no. 1, pp. 185-194, Jan. 2020, doi: 10.1007/s10008-019-04475-3.
- [75]. A. A. Ojo and I. M. Dharmadasa, "Factors affecting electroplated semiconductor material properties: The case study of deposition temperature on cadmium telluride," *Coatings*, vol. 9, no. 6, p. 370, Jun. 2019, doi: 10.3390/coatings9060370.
- [76]. Castano LM, Flatau AB. Smart fabric sensors and e-textile technologies: a review. *Smart Mater Struct.* 2014;23(5):053001.

- [77]. Shankar U, Oberoi D, Bandyopadhyay A. A review on the alternative of indium tin oxide coated glass substrate in flexible and bendable organic optoelectronic device. *Polym Adv Technol.* 2022;33(10):3078–111.
- [78]. Shi Z. Solution growth of polycrystalline silicon thin films on glass substrates for low-cost photovoltaic cell application. Doctoral dissertation, University of New South Wales.
- [79]. Chang SM, Doong RA. ZrO<sub>2</sub> thin films with controllable morphology and thickness by spincoated sol–gel method. *Thin Solid Films.* 2005;489(1–2):17–22.
- [80]. Sahu N, Parija B, Panigrahi S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: a review. *Indian J Phys.* 2009;83(4):493–502.
- [81]. Zhang F, Di CA, Berdunov N, Hu Y, Hu Y, Gao X, Meng Q, Siringhaus H, Zhu D. Ultrathin film organic transistors: precise control of semiconductor thickness via spin coating. *Adv Mater.* 2013;25(10):1401–7.[PubMed]
- [82]. Hanaor D, Trianni G, Sorrell C. Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin film. *Surf Coat Tech.* 2011;205(12):855–74.
- [83]. Wesam AA, Twej B, Chiad T, Al-wattar AJH. Study of spinning speed, multilayer coating and formaldehyde effect on preparation of xerogel film doped with laser dyes. *Afr Phys.* 2009;3:117–24.
- [84]. Nishimoto S, Bhushan B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. *RSC Adv.* 2013;3(3):671–90.
- [85]. Tyona MD. A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment. *Adv Mater Res.* 2013;2(4):181.
- [86]. Prawira RA, Ariyanti D. Recent study on TiO<sub>2</sub> based self-cleaning coating. In: IOP conference series: materials science and engineering 2021, vol. 1053, no. 1, p. 012061. IOP Publishing.
- [87]. Bollino F, Catauro M. Sol-gel technology to prepare advanced coatings. In: *Photoenergy and thin film materials.* Hoboken: Wiley; 2019. p. 321–7.
- [88]. S. I. Park et al., “A review on fabrication processes for electrochromic devices,” *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, vol. 3, no. 4. Korean Society for Precision Engineering, pp. 397–421, Oct. 01, 2016. doi: 10.1007/s40684-016-0049-8.
- [89]. Nair, N. (2023). Sol–Gel Derived Thin Films. In: Sankapal, B.R., Ennaoui, A., Gupta, R.B., Lokhande, C.D. (eds) *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition.* Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-99-0961-2\\_13](https://doi.org/10.1007/978-981-99-0961-2_13)

- [90]. A. Ralls, P. Kumar, M. Misra, and P. L. Menezes, “Material Design and Surface Engineering for Bio-implants,” JOM, vol. 72, no. 2, pp. 684–696, Feb. 2020, doi: 10.1007/s11837-019-03687-2.
- [91]. Rasool, A., Kossar, S., Amiruddin, R. (2024). Different Types of Thin Film Deposition Techniques and Application. In: Song, Y.S., Thoutam, L.R., Tayal, S., Rahi, S.B., Samuel, T.S.A. (eds) Handbook of Emerging Materials for Semiconductor Industry. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-99-6649-3\\_14](https://doi.org/10.1007/978-981-99-6649-3_14)
- [92]. [https://www.matsusada.com/application/ps\\_2024](https://www.matsusada.com/application/ps_2024)
- [93]. <https://www.plansee.com/fr/produits/pièces-pour-implanteur-ionique.html>
- [94]. <https://leadrp.net/fr/blog/overview-of-pvd-coating/>
- [95]. [https://ilm.univ-lyon1.fr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=217](https://ilm.univ-lyon1.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=217)
- [96]. <https://kindle-tech.com/articles/advantages-and-disadvantages-of-chemical-vapor-deposition-cvd>
- [97]. <https://www.inredox.com/technology/atomic-layer-deposition/>
- [98]. [https://fytronix.com/index.php?route=product/product&product\\_id=445](https://fytronix.com/index.php?route=product/product&product_id=445)

## **Chapitre 03**

***Propriétés Des Matériaux Utilisés***

***(CuInSe<sub>2</sub> , Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>)***

### I. Introduction

Dans le cadre de l'étude et de la simulation des cellules solaires à couches minces, le choix des matériaux joue un rôle déterminant dans la performance globale du dispositif. Ce chapitre est consacré à l'analyse des propriétés des matériaux utilisés dans notre travail, à savoir le  $\text{CuInSe}_2$  et la kesterite ( $\text{CZTSSe}$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ). Ces matériaux présentent un potentiel prometteur en raison de leur abondance, de leur coût réduit et de leurs propriétés intrinsèques adaptées aux applications photovoltaïques.

Nous aborderons les propriétés structurales, optiques et électriques de ces matériaux, qui influencent directement le comportement et l'efficacité des cellules solaires simulées. Cette analyse permet de mieux comprendre les mécanismes internes des matériaux et d'optimiser leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques.

### II. Propriétés des matériaux utilisés

#### II.1 Propriétés du $\text{CuInSe}_2$

Les cellules solaires à base de cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS) ont reçu une attention mondiale pour la production d'énergie solaire. Les cellules solaires CIGS basées sur le semiconducteur quaternaire chalcopyrite  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  sont l'une des principales technologies photovoltaïques à couche mince en raison des propriétés très avantageuses de son absorbeur, telles qu'une bande interdite directe située dans une gamme de 1,0 à 1,7 eV et un coefficient d'absorption élevé ( $> 10^5/\text{cm}$ ), une stabilité à long terme et une intégration facile. Il s'agit d'un matériau absorbant efficace pour les cellules solaires à couche mince qui a atteint plus de 23 % d'efficacité à l'échelle du laboratoire [1], ce qui est comparable aux cellules solaires à base de plaquettes de silicium cristallin (c-Si). Les cellules solaires CIGS ont également atteint plus de 20 % d'efficacité sur un substrat polyimide flexible [2, 3] et plus de 19 % sur un substrat métallique flexible [4], ce qui en fait le matériau le plus approprié pour les cellules solaires à couche mince.

Les cellules solaires à base de CIGS sont également les candidats prometteurs pour la prochaine génération de cellules solaires à haut rendement énergétique. En raison de sa grande stabilité

face aux électrons à haute énergie, il est un candidat approprié pour les applications spatiales. En outre, le CIGS est également un excellent matériau semi-conducteur pour la création de cellules solaires en tandem.

Le premier film mince de chalcogénure  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) a été synthétisé par Hahn en 1953 [5]. Le CIS a été développé pour la première fois en tant que matériau photovoltaïque par le Bell Lab en 1974. Les chercheurs du Bell Lab ont déposé du n-CdS sur le monocristal p-CIS et ont développé les premières cellules solaires à hétérojonction [6]. La première cellule solaire à couche mince a été développée par l'Université du Maine en 1976 en déposant du p-CIS/n-CdS sur un substrat rigide et a démontré une efficacité de 4,5 % [7]. Boeing a démontré une efficacité de 9,4 % en évaporant du n-CdS sur du p-CIS [8].

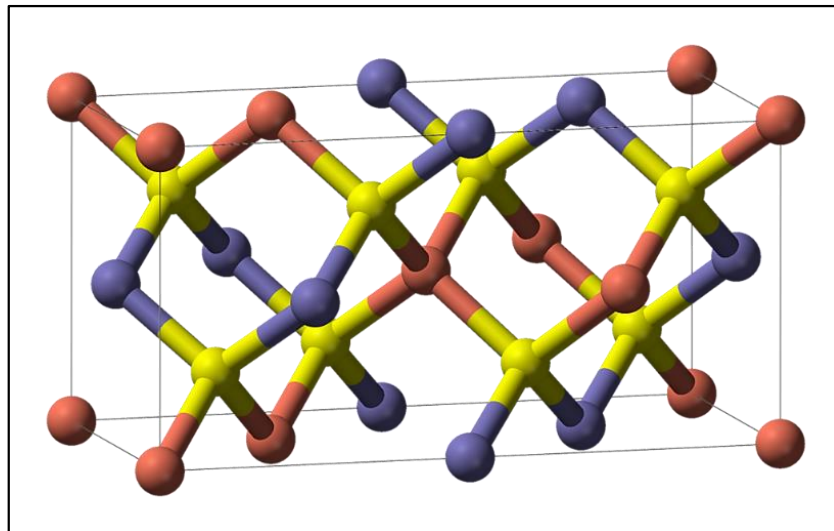
### II.1.1. Propriétés structurelles

Les cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  (de type  $\text{ABC}_2$ ) cristallisent dans une structure de type chalcopyrite, dérivée de celle de la sphalérite, qui appartient au système cristallin cubique. Cette dernière est caractérisée par une symétrie parfaite avec une configuration tétraédrique où chaque atome est entouré de quatre atomes voisins équidistants.

En revanche, la chalcopyrite présente une structure tétragonale, résultant d'une légère distorsion de la structure cubique idéale. Cette distorsion est due aux différences de taille et d'électronégativité entre les cations A (Cu) et B (In), ce qui entraîne des longueurs de liaison A-C et B-C inégales, rompant ainsi la symétrie globale. Le rapport des constantes de maille  $c/a$  s'en trouve modifié et atteint une valeur proche de 2. [9]

Cette asymétrie structurale induit une liaison plus forte entre l'anion C (Se) et le cation A (Cu), liée à une plus grande contribution électronique de ce dernier. Ainsi, la structure conserve une géométrie tétraédrique locale tout en perdant la symétrie cubique parfaite de la sphalérite, comme illustré dans *la figure 3.1*. [10]

Dans le cas de la chalcopyrite, les atomes de cuivre ou d'indium sont liés aux atomes de sélénium au moyen de quatre liaisons ; c'est-à-dire que chaque atome de sélénium a deux liaisons liées aux atomes de cuivre et d'indium (*Fig. 3.1*). La valeur de la constante de réseau  $c/a$  n'est pas exactement égale à 2 car les forces de liaison des liaisons I–VI et III–VI sont différentes, en fait sa valeur varie de 2,01 dans  $\text{CuInSe}_2$ , à 1,96 pour  $\text{CuGaSe}_2$  [12]. Dans  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_2$ , l'expression chimique avec  $x$  et  $y$  est comprise entre 0 et 1. Le nom de la structure de la chalcopyrite vient de la structure du disulfure de cuivre et de fer à liaison tétraédrique. Dans ce cas, l'atome de fer est remplacé par des atomes de gallium et d'indium, tandis que le soufre est partiellement ou totalement substitué par des atomes de sélénium. Il présente une structure complexe et tétraédrique dans laquelle chaque atome est lié à quatre atomes voisins.



*Figure 3.1. Schéma de la structure cristalline tétragonale de la cellule unitaire CIGS [11]. Les couleurs rouge, violet et jaune indiquent respectivement le cuivre, l'indium/gallium et le sélénium*

En ajustant le rapport entre l'indium et le gallium ( $x$ ) et le rapport entre le soufre et le sélénium ( $y$ ), la bande interdite électronique du matériau varie considérablement entre 1,0 et 1,7 (eV) comme le montre le *tableau 3.1*. Il est clair que la structure montre une augmentation de la bande interdite par l'incorporation de gallium dans le matériau. Ce matériau présente un coefficient d'absorption élevé qui est essentiel pour les films minces, et la longueur de diffusion

de ce matériau peut atteindre quelques micromètres. Cependant, le type de conductivité dans le cas du CIGS est déterminé par la composition chimique intrinsèque du matériau.

De plus, il s'agit d'un matériau à bande interdite directe. La cellule unitaire CIS ou CIGS peut être formée de deux cellules unitaires de sphalérite, où chaque atome de Se est entouré de quatre atomes métalliques (Cu, In/Ga) pour former une structure en tétraèdre [13].

**Tableau 3.1.** Bande interdite du matériau chalcopyrite [14].

Composition du matériau	Bande interdite (eV)
$\text{CuInSe}_2$	1
$\text{CuInS}_2$	1.5
$\text{CuGaSe}_2$	1.7
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$	1–1.7 ( $x = 0 - 1$ )

Comme le révèlent les résultats de l'analyse thermodynamique,  $\text{CuInSe}_2$  présente des températures de transition de phase à l'état solide de 665 °C et 810 °C, respectivement, et son point de fusion atteint 987 °C. À une température inférieure à 665 °C, les cristaux présentent une structure de chalcopyrite, tandis qu'à une température de 810 °C, ils présentent une structure de sphalérite. En ajoutant l'élément Ga aux matériaux CIS, Ga remplacera partiellement In dans le matériau pour synthétiser  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ . Étant donné que le rayon atomique de Ga est inférieur à celui d'In, la constante de réseau de la structure de la chalcopyrite diminuera avec l'augmentation de la teneur en Ga. Si les atomes de Cu et d'In sont disposés de manière aléatoire sur la position du sous-réseau, une telle structure est conforme à la structure de la sphalérite [10, 15].

Le CIGS/Se a une structure tétragonale ayant le groupe spatial I42d. Le diagramme de DRX du CIGS présente plusieurs pics qui montrent sa nature polycristalline, et (112), (204, 220) et (116, 312) sont les pics d'intensité primaire dans lesquels l'orientation (112) est l'intensité maximale dans de nombreux cas. Les pics indexés à (204, 220) sont le pic d'intensité suivant, et les pics à (116, 312) sont le plus faible. La formation du composé dépend uniquement de la croissance, à savoir de la température du substrat, de la composition de Cu, In et Se. Les indices de Miller sont étiquetés comme (hkl) et (h, k, l/2) pour les structures de chalcopyrite et de sphalérite, respectivement [16]. Le paramètre de réseau de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  est  $a = b = 5,6 - 5,8 \text{ \AA}$  et

$c = 11,0 - 11,15 \text{ \AA}$  avec la variation de  $x = 0 - 1$  [17]. Le dopage et l'alliage du CIGS ont également amélioré la croissance des grains et la cristallinité [18].

### II.1.2. Propriétés optiques

La cellule solaire à couche mince idéale nécessite un matériau de couche absorbante à bande interdite directe. Les absorbeurs à bande interdite indirecte comme le silicium nécessitent des absorbeurs épais ou des techniques de piégeage de la lumière. Les matériaux à bande interdite directe ont un coefficient d'absorption élevé dans une couche très fine ( $1-1,6 \mu\text{m}$ ) [19]. Ce type de matériau peut absorber une quantité appréciable de lumière solaire en raison de son coefficient d'absorption élevé ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [20]. Le matériau absorbant de la cellule solaire doit absorber le maximum du spectre solaire. Pour une absorption maximale du spectre solaire, la bande interdite de la couche absorbante doit être comprise entre 1 et 1,7 eV.

Le coefficient d'absorption fait référence à l'un des paramètres critiques pour caractériser les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs. Le processus d'absorption de la lumière représente le processus de transition électronique. Comme le suggèrent les résultats des expériences, le matériau CIGS agit comme un semi-conducteur à bande interdite directe et son coefficient d'absorption peut atteindre  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Dans les matériaux semi-conducteurs à couche mince, il atteint un niveau plus élevé et seule une épaisseur de 1 à 2  $\mu\text{m}$  peut atteindre plus de 99 % d'absorption solaire [10].

La figure 3.2 présente les coefficients d'absorption d'une gamme de matériaux semiconducteurs.

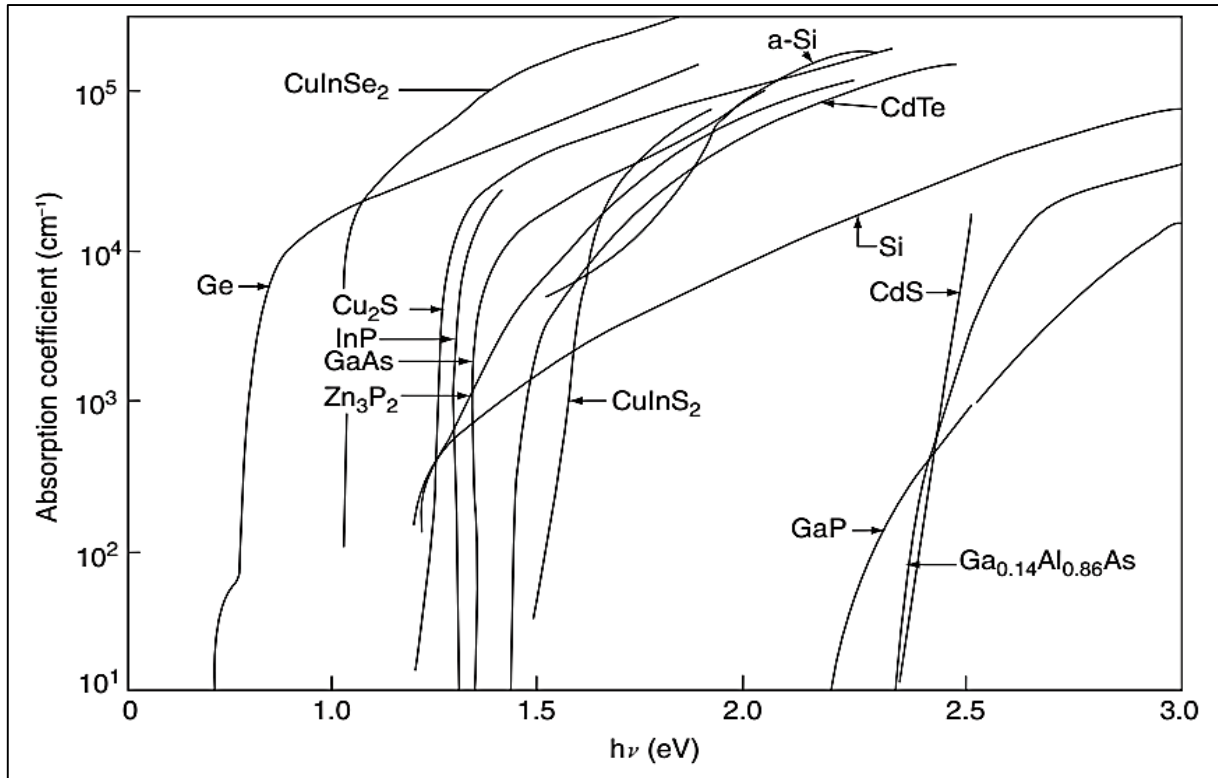


Figure 3.2. Spectres d'absorption de divers semi-conducteurs [21]

Les études existantes ont rapporté que le coefficient d'absorption  $\alpha$  est une fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  et de la bande interdite optique  $E_g$ , c'est-à-dire :

$$\alpha = \frac{A(E - E_g)^2}{E} \quad (3.1)$$

Où  $A$  désigne une constante liée à la densité énergétique de l'absorption lumineuse.

Les coefficients d'absorption des films semi-conducteurs peuvent être déterminés en mesurant la réflectivité, la transmittance et l'épaisseur sous différents états de polarisation. Si l'interférence n'est pas prise en compte, la relation entre le coefficient d'absorption et la transmittance  $T$  et la réflectance  $R$  est exprimée comme

$$T = (1 - R)^2 e^{\frac{-\alpha d}{1}} - R^2 e^{-2\alpha d} \quad (3.2)$$

Où  $d$  désigne l'épaisseur du film. Sous une faible réflexion et une grande absorption, elle peut être simplifiée en :

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.3)$$

En conséquence, le coefficient d'absorption est exprimé comme :

$$\alpha = \frac{\ln \frac{(1 - R)^2}{T}}{d} \quad (3.4)$$

Ensuite, la taille de la bande interdite optique  $E_g$  peut être calculée.

La bande interdite optique du matériau GIGS est associée à la température, et la relation est définie comme :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{T + b} \quad (3.5)$$

Où  $a$  et  $b$  sont des constantes, et des écarts existeront dans différents environnements de mesure.

La bande interdite optique des films CIGS est également associée au rapport  $Ga/(Ga + In)$  et à la teneur en  $Cu$ . Sous une teneur en  $Ga$  de 0, la bande interdite optique est de 1,02 eV. Sous une teneur en  $Ga$  de 100 %, la bande interdite optique est de 1,67 eV. Si  $Ga$  dans le film est uniformément distribué et  $x = Ga/(Ga + In)$ , la relation entre  $E_g$  et  $x$  est définie comme :

$$E_{g(CIGS)} = (1 - x)E_{g(CIS)} + xE_{g(CGS)} - \beta x(1 - x) \quad (3.6)$$

Où  $\beta$  désigne le coefficient de flexion, et la plage de valeurs déterminées par diverses expériences est proche de  $0,11 < \beta < 0,26$  eV, et la valeur empirique de 0,21 est généralement utilisée [22-23].

### **II.1.3 Propriétés électriques**

Une propriété électrique comprend la mobilité, la densité et les types de porteurs qui sont d'une importance primordiale pour tous les dispositifs semi-conducteurs. La densité des porteurs majoritaires affecte la durée de vie des porteurs et la largeur de la région de charge d'espace, et la mobilité des porteurs, principalement des porteurs minoritaires, influence la longueur de diffusion, ce qui a un impact considérable sur la capacité de collecte de courant du matériau.

Pour le CIGS, les propriétés des porteurs peuvent changer en raison du changement de sa composition, du dopage, de la technique de dépôt, du paramètre de recuit et de la qualité du film ainsi que du changement des techniques de caractérisation. L'effet Hall et la capacité-tension sont tous deux utilisés pour mesurer la concentration des porteurs.

En général, la concentration des porteurs augmente de manière exponentielle lorsque les densités linéaires du rapport  $Cu/(In + Ga)$  sont presque égales à  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La plage de densité des porteurs est de  $5 \times 10^{15}$  à  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Il a été constaté que les dispositifs avec une efficacité supérieure à 19 % ont des densités de porteurs supérieures à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Les dispositifs avec une densité de porteurs très faible ( $< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) présentent généralement une efficacité réduite d'environ  $< 10 \%$ .

La durée de vie des porteurs minoritaires ( $\tau$ ) est un attribut de performance important pour déterminer la qualité de l'absorbeur dans une cellule solaire. Le taux de recombinaison total des porteurs minoritaires est généralement mesuré par la durée de vie des porteurs minoritaires [24].

En termes de mobilité, la mobilité des matériaux CIGS présente une plus large gamme de valeurs. La mobilité des trous de  $Cu(InGa)Se_2$  varie de 15 à  $150 \text{ cm}^2/V \cdot s$  à l'état monocristallin, avec un pic à  $200 \text{ cm}^2/V \cdot s$ . La mobilité des électrons du monocristal se situe dans la plage de 90 à  $900 \text{ cm}^2/V \cdot s$ . Comme le révèlent les mesures de Hall des matériaux polycristallins de type p, la mobilité des matériaux polycristallins de type p peut atteindre 5 à  $50 \text{ cm}^2/V \cdot s$ , ce qui peut probablement être limité et affecté par la corrélation entre les grains et le transport entre les joints de grains [25].

### **II.2 Propriétés de kesterites $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$**

D'un point de vue technique, les modules à couches minces disponibles dans le commerce souffrent d'une faible efficacité comme l'a-Si, d'une pénurie de matières premières comme le Te dans le cas du CdTe et l'In dans le cas de la technologie CIGS, ou d'une toxicité des matériaux comme le Cd dans la technologie CdTe. Actuellement, les cellules solaires à couche mince les plus performantes au niveau de la cellule ainsi qu'au niveau du module sont basées sur des absorbeurs en chalcopyrite ( $Cu(In,Ga)Se_2$ ) [26]. L'indium suscite cependant des

inquiétudes. L'indium et le gallium sont tous deux des métaux assez coûteux, environ 100 fois plus chers que le Cu et le Zn (*tableau 3.2*)

*Tableau 3.2. Prix et abondance des métaux utilisés dans les cellules solaires à base de chalcogénure de cuivre [27].*

Métal	Prix (\$/kg)*	Abondance de la croûte en ppb par poids **
Zn	2	79000
Cu	9	68000
Sn	27	2200
In	670	160
Ga	800	19000

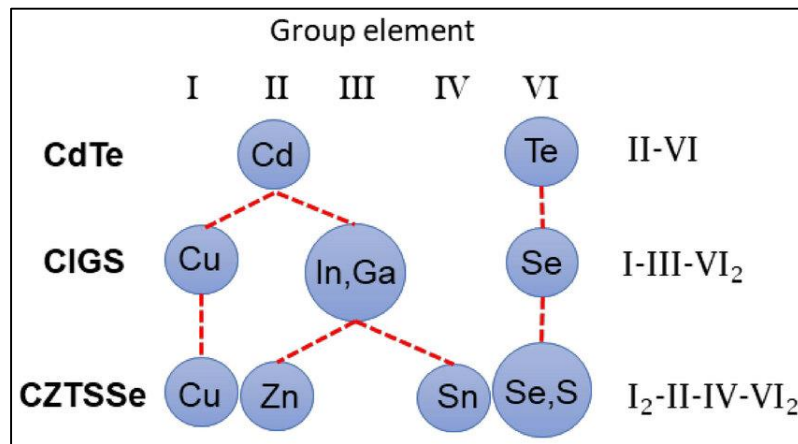
\*Prix moyens des 12 derniers mois tirés de [www.metalprices.com](http://www.metalprices.com) et [www.minormetals.com](http://www.minormetals.com), données téléchargées en août 2011. \*\*De [www.webelements.com](http://www.webelements.com).

Il faut cependant tenir compte du fait que les prix des matières premières ne représentent qu'une part relativement faible du coût de production du module. Une autre préoccupation est la disponibilité de l'In, qui pourrait ne pas être suffisante pour produire des cellules solaires au niveau du térawatt par an [28]. Dans ce contexte, le  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  semble être un matériau très attrayant et à fort potentiel appliqué comme absorbeur de chalcogénure dans Cellule solaire en couche mince, compte tenu du fait qu'il est fabriqué à partir de matières premières non toxiques (dans le cas d'un composé à base de soufre pur, sans sélénium), abondantes sur terre et peu coûteuses, et présente un potentiel de rendement élevé pour un avenir proche [29].

L'avantage des matériaux à base de kesterite est qu'ils sont isoélectroniques aux chalcopyrites, ce qui signifie qu'un certain nombre de leurs propriétés matérielles, telles que la structure cristalline, sont très similaires à celles des chalcopyrites [30]. De plus, les mêmes méthodes de préparation peuvent être utilisées et des cellules solaires ont été préparées avec succès en utilisant la même structure de dispositif que les cellules solaires à base de chalcopyrite, ce qui en fait une alternative idéale aux absorbeurs contenant de l'In. Les cellules solaires à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  ont atteint des rendements supérieurs à 10 % [31]. Le développement et les défis des cellules solaires à base de kesterite ont été récemment examinés [32,33]

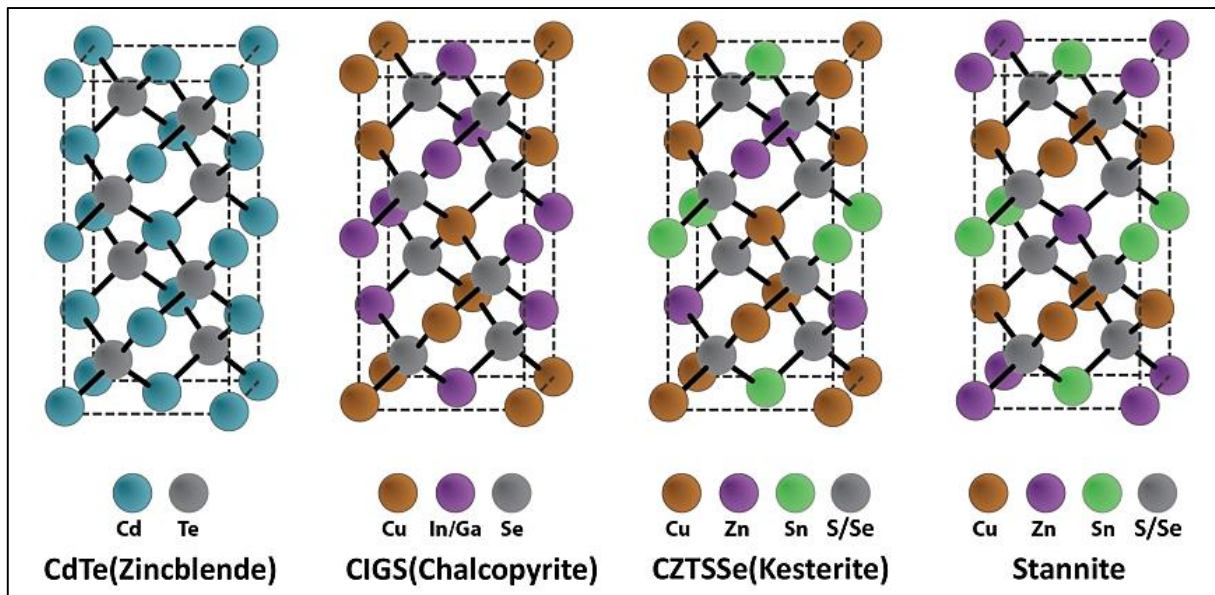
## II.2.1 Propriétés structurales

Au cours des dix dernières années, de nombreuses recherches au niveau théorique ont été menées afin de prédire le mécanisme de formation et les propriétés physiques des composés CZTSSe. La formation de composés  $I_2-II-IV-VI_4$  comme CZTSSe peut être obtenue à partir d'un semi-conducteur II-VI par remplacement séquentiel de cations dans lequel la règle de l'octet est respectée et la charge totale reste neutre (voir *Figure 3.3*).



*Figure 3.3.* La formation de composés stoechiométriques  $I_2-II-IV-VI_4$  peut être obtenue par un remplacement séquentiel de cations. [34]

La structure cristalline de CZTSSe suit la même structure cristalline que CdTe (zincblende). Le schéma de la structure cristalline de CZTSSe et des phénomènes de substitution de cations est présenté dans *la figure 3.4* [34]. De plus, CZTSSe peut être cristallisé sous forme de kestérite (groupe d'espace  $I4^-$ ) ou de stannite (groupe d'espace  $I42^-m$ ). Les structures de kestérite et de stannite diffèrent par les séquences d'empilement des cations sur l'axe c [35, 36]. *La figure 3.4* montre un empilement du type ( ...-[CuSn]-[CuZn]-[CuSn]-[CuZn]-... ) pour la structure kestérite, tandis que l'empilement pour la structure stannite est du type ( ... [ZnSn]-[Cu<sub>2</sub>]-[ZnSn]-[Cu<sub>2</sub>]-).



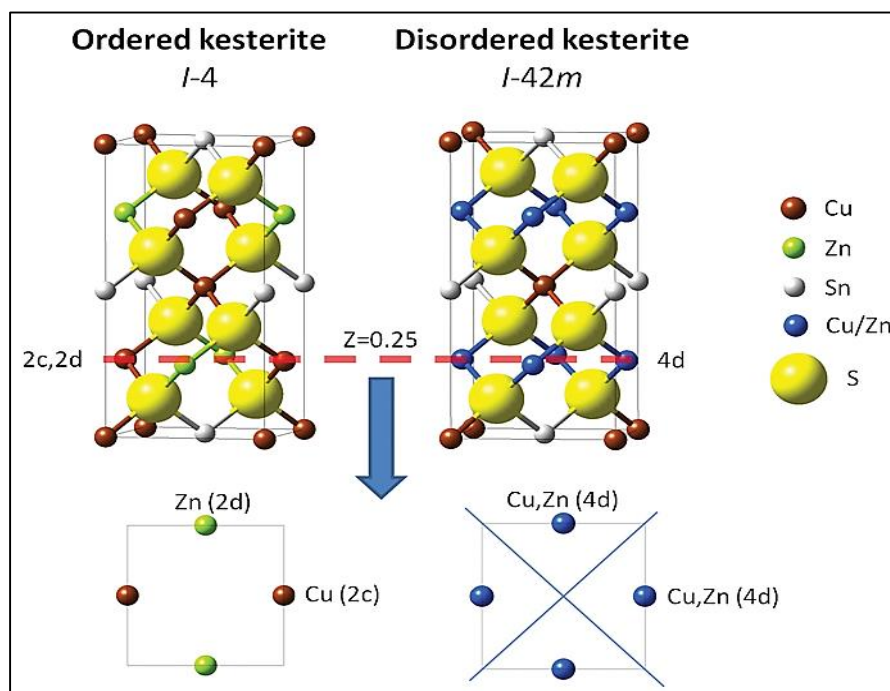
**Figure 3.4 :** Cellules élémentaires de la structure  $\text{CdTe}$  (zincblende),  $\text{CIGS}$  (chalcopyrite) et  $\text{CZTSSe}$  (kestérite et stannite), montrant le développement de chaque structure par la substitution cationique de la structure précédente. [34]

En comparant les données disponibles du Conseil international sur les données de diffraction (ICDD) sur la diffraction des rayons X sur  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , il apparaît que le composé sulfuré tend à apparaître dans la structure de kesterite, tandis que le composé séléniure apparaît dans la structure de stannite. Cependant, comme  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont isoélectroniques, la diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer la structure de la kesterite de celle de la stannite, car les rayons X interagissent avec la couche électronique des atomes. En revanche, les neutrons interagissent avec les noyaux et peuvent distinguer les atomes de Cu et de Zn. Dans une étude complète de diffraction des neutrons de divers composés  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , il a été démontré que le sulfure ainsi que le séléniure se trouvent dans la structure de la kesterite, et non dans la structure de la stannite. Les deux présentent un certain désordre entre les sites Cu et Zn [36].

Les deux structures sont très susceptibles d'être trouvées dans un matériau car leur énergie de formation diffère très peu (environ 3 meV par atome). Mais, la structure kesterite a l'énergie de formation la plus faible et serait la plus stable [37].

Enfin, il est également possible de rencontrer une structure cristalline kesterite désordonnée.  $\text{CZTSSe}$  est composée de l'alternance de deux plans cationiques le long de l'axe c de la maille (voir figure 2.4) : - Les plans de Cu et Sn situés à  $z=0$  et  $z=1/2$ . - Les plans de Cu et Zn situés

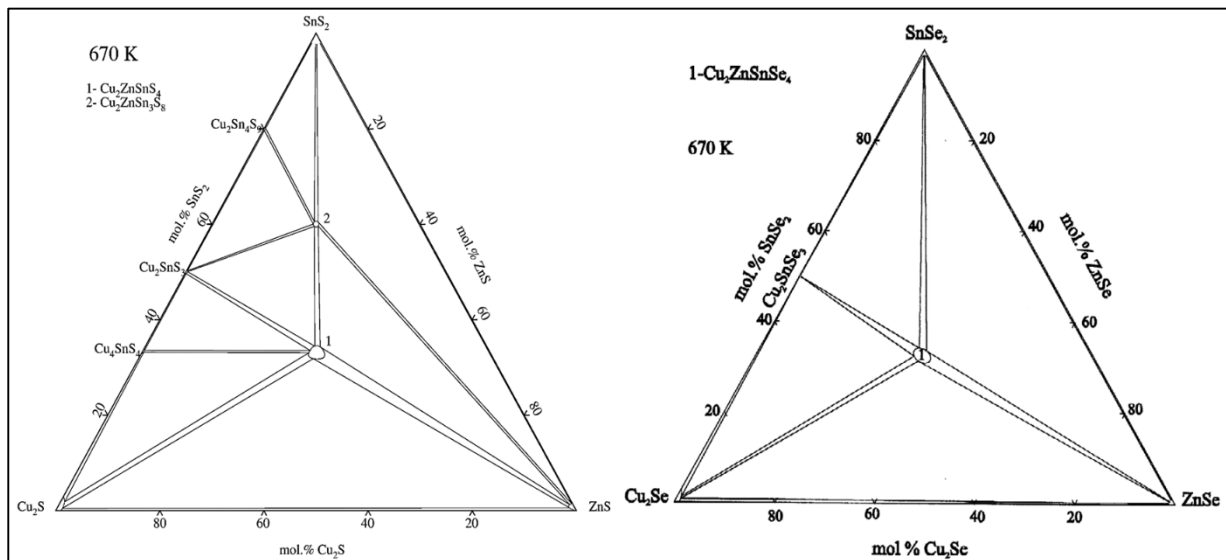
à  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$ . Chacun de ces plans est séparé par des plans anioniques. Les antisites  $\text{CuZn}$  et  $\text{ZnCu}$  ont de faibles enthalpies de formation en raison de la taille similaire des cations. Il s'ensuit qu'il existe une structure de kesterite dans laquelle les sites  $\text{Cu}$  et  $\text{Zn}$  sont occupés de manière aléatoire par des atomes de  $\text{Cu}/\text{Zn}$  [38]. Cette structure désordonnée est mise en évidence par Schorr et al. [36] à l'aide de mesures de diffraction de neutrons. Le degré d'état désordonné dans l'absorbeur dépend du rapport métallique (en particulier  $[\text{Cu}]/[\text{Zn}+\text{Sn}]$ ) et du profil de chauffage ou de refroidissement utilisé pendant la synthèse [39]. Une transition de la kesterite partiellement ordonnée à la kesterite désordonnée se produit à  $260^\circ\text{C}$  pour les composés CZTS (kesterite à base de soufre pur) [40] et à  $200^\circ\text{C}$  pour les composés CZTSe (kesterite à base de sélénium pur) [41]. La kesterite complètement désordonnée présente une bande interdite plus faible par rapport à la kesterite plus ordonnée. Cependant, le débat reste ouvert quant à savoir si c'est la raison principale de la faible efficacité des cellules solaires CZTSSe.



**Figure 3.5 :** Représentations des structures cristallines de kesterite CZTS ordonnées ( $I-4$ ) et désordonnées ( $I-42m$ ). [42]

## II.2.2 Composition et diagramme de phase

Il est extrêmement difficile de faire croître de la kestérite monophasée pure  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ . La CZTS(Se) peut être cultivée via des réactions chimiques à l'état solide entre  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  et  $\text{SnS}_2$  (ou  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{ZnSe}$  et  $\text{SnSe}_2$ ). En raison de la complexité du système de matériaux quaternaires, plusieurs sulfures binaires et ternaires (ou séléniures), notamment les phases  $\text{Zn}_x\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{Sn}_x\text{S}(\text{Se})$  et  $\text{Cu}_x\text{SnS}(\text{Se})_y$ , peuvent facilement se former pendant la croissance du film CZTS(Se), ce qui peut nuire aux performances photovoltaïques du dispositif résultant. Le diagramme de phase ternaire du système  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$  (ou  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$ ) présente une région de stabilité très étroite pour les cristaux de kestérite CZTS(Se) monophasés (**Fig. 3.6**).

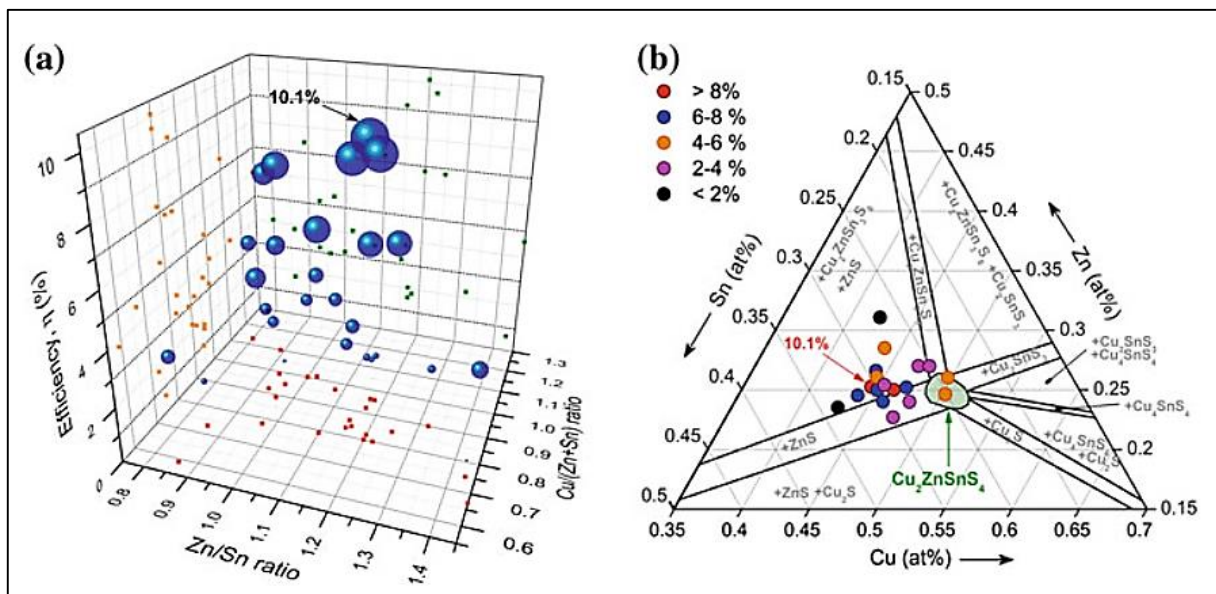


**Figure 3.6 :** Diagrammes de phase des systèmes pseudo-ternaires  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$  à 670 K. [43-44]

La structure de la kestérite est très sensible à la composition par rapport à la structure de la chalcopyrite [45–46]. Seuls 1 à 2 % d'écart par rapport à la composition stoechiométrique idéale sont autorisés, contre ~ 4 % d'écart dans les chalcopyrites [47]. De plus, la région de stabilité de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  pour les conditions riches en Cu dans le diagramme de potentiel chimique  $\mu\text{Sn}-\mu\text{Zn}$  est une région de stabilité large d'environ 0,1 eV [45, 48, 59] par rapport à la région de stabilité large de 0,5 eV pour  $\text{CuInSe}_2$  [50].

Sur la base de calculs ab initio et de résultats expérimentaux, il est considéré que la kesterite monophasée est beaucoup plus difficile à préparer que les chalcopyrites.

Jusqu'à présent, les cellules solaires à haut rendement basées sur CZTS se sont avérées avoir une composition légèrement pauvre en Cu et riche en Zn en général. Il a été observé que quelle que soit la technique de dépôt ou la méthode de préparation de l'absorbeur, les meilleures cellules solaires ont été obtenues autour d'un rapport de composition de  $\sim 0,8-0,9$  pour  $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$  et de  $\sim 1,1-1,2$  pour  $\text{Zn}/\text{Sn}$ . À partir de données sélectionnées dans la littérature publiée, une carte d'efficacité est générée par rapport aux rapports  $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$  et  $\text{Zn}/\text{Sn}$  comme indiqué dans la **Fig. 3.7a**. Les données expérimentales tracées dans le diagramme de phase ternaire comme indiqué dans la **Fig. 3.7b** donnent une idée claire de l'espace de composition confiné pour réaliser des cellules solaires à haut rendement basées sur CZTS. Il a été observé que les dispositifs CZTS(Se) stoechiométriques étaient limités à une plage d'efficacité de seulement  $\sim 5\%$ , ce qui suggère que la composition riche en Zn est favorable.



**Figure. 3.7 (a)** Carte d'efficacité des cellules solaires à base de CZTS tracée en fonction des rapports de composition  $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$  et  $\text{Zn}/\text{Sn}$  et **(b)** Rendements des cellules solaires tracés dans le diagramme de phase ternaire [74]

Pendant le processus de fabrication de la couche absorbante, des phases secondaires telles que  $\text{ZnS}(\text{Se})$  et  $\text{Cu}_2\text{SnS}(\text{Se})_3$  peuvent se former dans le régime riche en Zn. Nagoya et al. [45] et Maeda et al. [51] ont théoriquement prédit que  $\text{ZnS}$  serait la phase d'impureté prédominante dans les conditions de croissance pauvres en Cu et riches en Zn, l'antisite  $\text{CuZn}$  étant le défaut le plus stable dans toute la région de stabilité du CZTS [49].

L'existence de la phase secondaire  $\text{ZnSe}$  dans les films  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  a été confirmée expérimentalement [52, 53].  $\text{ZnS}(\text{Se})$  a une bande interdite plus large et est généralement moins conducteur et n'est donc pas considéré comme responsable de la réduction de la tension en circuit ouvert ou de la résistance shunt réduite, mais peut conduire à une résistance série élevée de la cellule solaire [54, 52]. D'autres phases secondaires telles que  $\text{SnS}(\text{Se})_x$ ,  $\text{CuS}(\text{Se})_x$  ou le sulfure Cu–Sn (séléniure) sont considérées comme plus préjudiciables en raison de leur bande interdite plus faible et de leur conductivité élevée, ce qui peut réduire considérablement la tension en circuit ouvert et diminuer la résistance shunt, ce qui conduit à des performances photovoltaïques bien inférieures de la cellule [55].

### II.2.3 Propriétés optoélectroniques

- **L'absorption du matériau :**

Le coefficient d'absorption détermine la profondeur dans le matériau à laquelle les photons peuvent pénétrer avant d'être absorbés. Plus celui-ci est élevé, meilleure sera l'absorption de la lumière et moindre sera l'épaisseur de l'absorbeur utilisée. Les matériaux CZTSSe ont un coefficient d'absorption  $> 10^4 \text{cm}^{-1}$  qui est convenable pour développer des cellules solaires en couches minces [36, 37, 38]

- **L'énergie de bande interdite :**

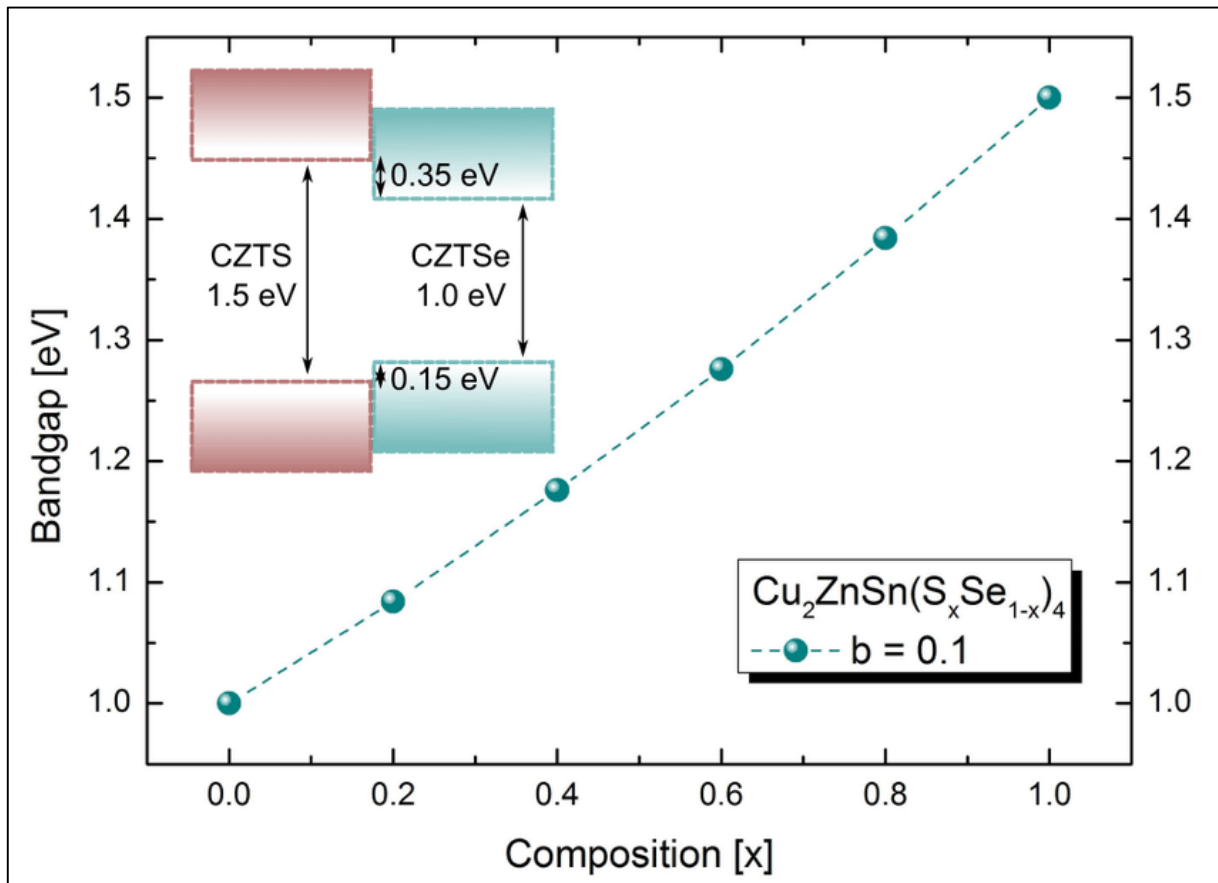
La concentration de chalcogènes (S/Se) dans les alliages CZTSSe permet de réaliser une ingénierie de bande pour adapter les propriétés du matériau à une application donnée, mais permet en même temps d'avoir un certain désordre d'alliage.

Les calculs de l'alignement de bande électronique des alliages  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) révèlent une bande interdite directe augmentant de manière

monotone de 1,0 eV (CZTSe pur) à 1,5 eV (CZTS pur) [56-57] avec un petit paramètre de courbure ( $b \sim 0,1$ ) comme indiqué dans l'équation.

$$E_g(x) = (1 - x)E_{g(\text{CZTSe})} + xE_{g(\text{CZTS})} - bx(1 - x) \quad (3.7)$$

Comme  $b$  est petit, il est possible d'approcher comme linéaires les variations EG en fonction de  $x$ .



**Figure 3.8 :** Variation de l'énergie de bande interdite du  $\text{CZTS}_x\text{Se}_{1-x}$  en fonction du taux  $x = [\text{S}] / ([\text{S}] + [\text{Se}])$  [58]

La figure 3.8 montre que l'alignement de bande entre CZTS et CZTSe est de type I, en particulier le décalage  $E_c$  ( $\text{CBO} \sim 0,35$  eV) est plus grand que le décalage  $E_v$  ( $\text{VBO} \sim 0,15$  eV) [57]. Ceci confirme que la variation de  $x$  a des effets plus importants sur  $E_c$  que sur  $E_v$ .

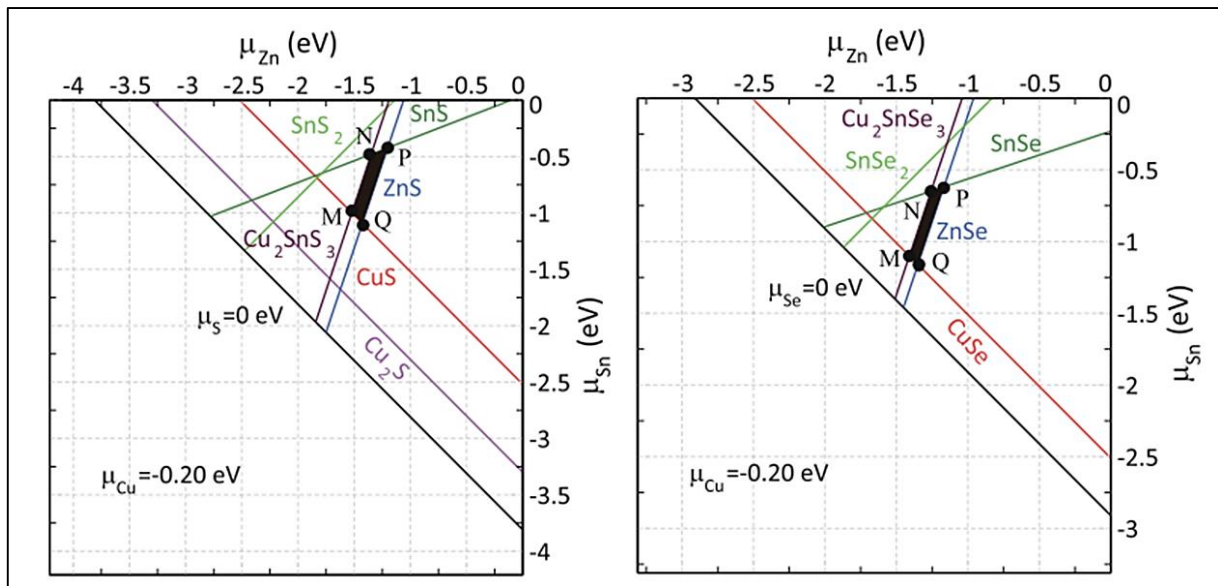
Des mesures directes de la variation de la bande interdite du CZTSSe entre 1,0 et 1,5 eV sont réalisées avec différentes techniques : (i) spectres d'absorption optique des poudres CZTSSe à l'aide d'un spectromètre UV-vis-NIR [59], (ii) mesures d'électrorélectance d'électrolyte à

température ambiante [60]. Les deux confirment une variation presque linéaire de la bande interdite ainsi que la variation du rapport des chalcogènes, avec un paramètre de courbure compris entre 0,08 [59] et 0,19 [60].

### II.2.4 Défaut

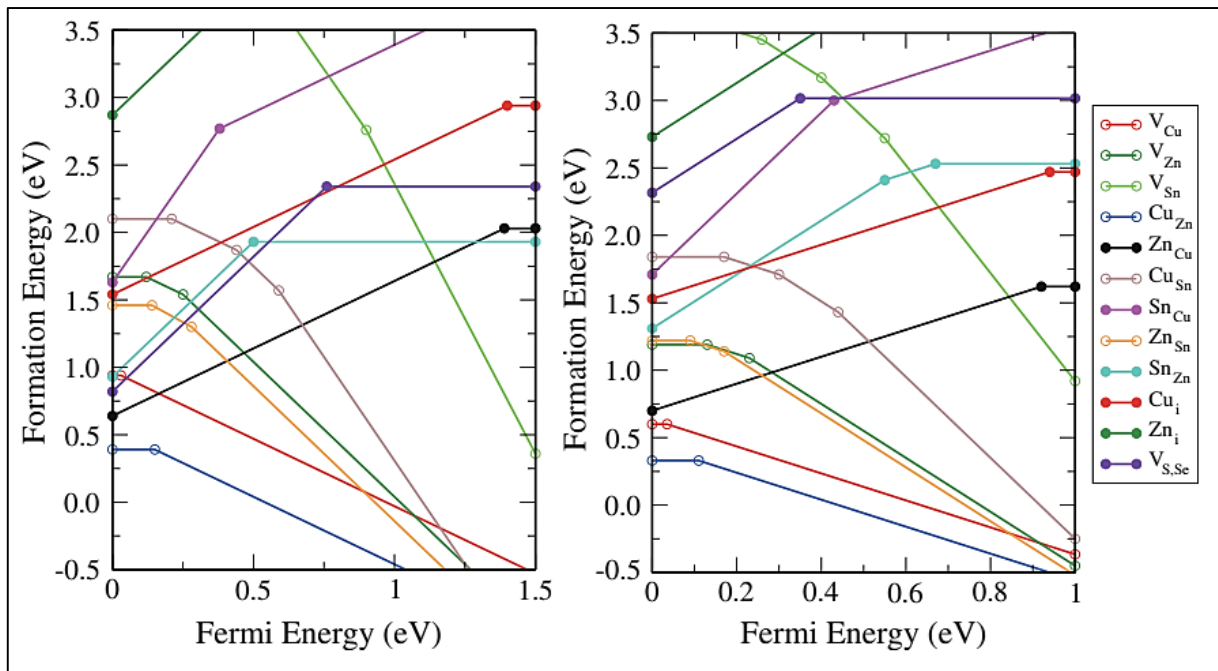
Les défauts jouent un rôle important dans les propriétés optoélectroniques résultantes des matériaux semi-conducteurs. Il existe treize défauts ponctuels intrinsèques isolés possibles dans la structure de la kesterite qui peuvent se former pendant la croissance du film mince/cristal massif de CZTS(Se), notamment des lacunes ( $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{Zn}}$ ,  $V_{\text{Sn}}$  et  $V_{\text{S}}$ ), des antisites ( $\text{CuZn}$ ,  $\text{ZnCu}$ ,  $\text{CuSn}$ ,  $\text{SnCu}$ ,  $\text{ZnSn}$  et  $\text{SnZn}$ ) et des défauts interstitiels ( $\text{Cu}_i$ ,  $\text{Zn}_i$  et  $\text{Sn}_i$ ). L'existence de défauts ponctuels et l'écart par rapport à la stoechiométrie idéale conduisent à l'autodopage et à la conductivité intrinsèque de type **P** de CZTS(Se).

Plusieurs études théoriques sur les défauts basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)/les calculs de premier principe ont été utilisées pour étudier le mécanisme des défauts et les énergies de formation de différents défauts ponctuels possibles dans les kesterites [45, 48, 46, 49, 51, 61–62]. Chen et ses collègues ont étudié en profondeur les caractéristiques des défauts de CZTS(Se) [63, 49, 64, 65]. Le polyèdre de la région stable de CZTS et CZTSe dans l'espace tridimensionnel ( $\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Sn}}$ ) avec  $\mu_{\text{Cu}} = -0,2 \text{ eV}$  est représenté sur **la Figure. 3.9** [64], et les énergies de formation de défauts calculées de divers défauts ponctuels isolés (lacunes, antisites et interstitiels) en fonction de l'énergie de Fermi au point de potentiel chimique **P** du polyèdre sont représentées sur **la Figure.3.10**. Parmi les 13 défauts ponctuels possibles mentionnés ci-dessus, les cinq énergies de formation les plus basses par ordre croissant correspondent respectivement à  $\text{CuZn}$ ,  $V_{\text{Cu}}$ ,  $\text{ZnSn}$ ,  $V_{\text{Zn}}$  et  $\text{CuSn}$ , pour la kesterite pauvre en Cu comme représenté sur **la Figure.3.10**



**Figure. 3.9** Région stable du potentiel chimique calculé de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) dans les plans  $\mu_{\text{Cu}} = -0,20 \text{ eV}$  (la zone noire et les points montrent la région stable).[64]

Toutes les études convergent vers l'accord général selon lequel les défauts accepteurs tels que les antisites  $\text{CuZn}$  ou  $\text{CuSn}$  et la lacune  $\text{Cu}$  ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ) ont une énergie de formation plus faible, l'énergie de formation la plus faible étant celle du défaut antisite  $\text{CuZn}$  (**Figure.3.10**). Les défauts donneurs tels que la lacune  $\text{S}$  ( $\text{V}_{\text{S}}$ ) et l'antisite  $\text{ZnCu}$  ont une énergie de formation beaucoup plus élevée. De telles faibles énergies de formation des niveaux de défauts accepteurs, en particulier l'antisite  $\text{CuZn}$ , suggèrent la formation favorable d'accepteurs et sont généralement attribuées à l'évolution des caractéristiques de type P de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [66–67] et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  [68–69]. Cela explique pourquoi le CZTS(Se) a toujours été signalé comme étant de type P quelle que soit la méthode de dépôt, et les films CZTS(Se) pour cellules solaires à haut rendement ont montré une stœchiométrie pauvre en Cu et riche en Zn.



**Figure 3.10.** Évolution des énergies de formation des défauts dans  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (à gauche) et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (à droite) en fonction de l'énergie de Fermi au point de potentiel chimique  $P$  (voir **Figure 3.9**). Pour la même énergie de Fermi, seul l'état de charge le plus stable est représenté, et l'état de charge change au niveau des cercles (ouvert pour les accepteurs et rempli pour les donneurs), qui montrent les niveaux d'énergie de transition. [64]

Le niveau d'accepteur  $\text{CuZn}$  devrait se situer à environ 0,1 eV au-dessus du maximum de la bande de valence (VBM) par rapport à l'accepteur  $\text{V}_{\text{Cu}}$  plus superficiel à  $\sim 0,02$  eV au-dessus du VBM [49]. Il est suggéré que la lacune  $\text{Cu}$  ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ) soit préférée à l'antisite  $\text{CuZn}$  pour les cellules solaires à haute performance, car l'antisite  $\text{CuZn}$  produit un niveau d'accepteur plus profond que celui du  $\text{V}_{\text{Cu}}$  [49]. Le niveau d'énergie de l'antisite  $\text{CuSn}$  situé près de la bande médiane ( $\sim 0,6$  eV au-dessus du VBM) devrait être le centre de recombinaison profonde le plus actif pour les porteurs de charge [49, 70].

La substitution  $\text{CuZn}$  se produit sur le site 2d et les substitutions  $\text{ZnCu}$  se produisent sur le site 2c [71, 72]. L'existence de complexes de défauts neutres et à charge compensée tels que  $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$  et  $[\text{V}_{\text{Cu}}^+ + \text{V}_{\text{Zn}}^+]^0$  est également prédite pour les CZTS riches en Cu, pauvres en Zn et pauvres en Cu, riches en Zn, respectivement [48]. Cependant, on pense que de telles paires de défauts électriquement bénins aident au criblage et à la passivation électronique des niveaux profonds, réduisant ainsi la recombinaison des porteurs de charge, ce qui améliore les performances du dispositif [45, 49, 51].

De plus, deux niveaux de défauts profonds correspondant à des énergies d'activation de 0,12 et 0,167 eV ont été identifiés expérimentalement via la spectroscopie d'admittance de cellules solaires CZTS monograins qui ont été attribuées au niveau d'accepteur profond CuZn et aux états d'interface, respectivement [73].

### **III. Conclusion**

L'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux CuInSe<sub>2</sub> et kesterite (CZTSSe et Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>) a permis de mettre en évidence leurs atouts et leurs défis dans le domaine des cellules solaires à couches minces. Le CuInSe<sub>2</sub> se distingue par ses excellentes propriétés optiques et électriques, tandis que les matériaux kesterite, bien que légèrement moins performants, offrent une alternative durable grâce à l'utilisation d'éléments abondants et non toxiques.

Cette analyse approfondie constitue une étape clé pour la compréhension des performances des matériaux simulés et ouvre la voie à des optimisations futures, visant à améliorer le rendement et la stabilité des dispositifs photovoltaïques.

## Références

- [1]. Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., & Sugimoto, H. (2019). Cd- Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9, 1863–1867.
- [2]. Reinhard, P., Chirila, A., Blösch, P., Pianezzi, F., Nishiwaki, S., Buechel, S., & Tiwari, A. N. (2013). Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3, 572–580.
- [3]. Chirila, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., et al. (2013). Potassium-induced surface modification of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films for high-efficiency solar cells. *Nature Materials*, 12, 1107–1111.
- [4]. Zhang, C., Qi, T., Wang, W., Zhao, C., Xu, S., Ma, M., Feng, Y., Li, W., Chen, M., Yang, C., & Li, W. (2021). High efficiency CIGS solar cells on flexible stainless steel substrate with SiO<sub>2</sub> diffusion barrier layer. *Solar Energy*, 230, 1033–1039.
- [5]. Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A., & Strger, G. (1953) Fiber einige ternäre Chalkogenid mit Chalkopyritstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 271, 153.
- [6]. Wagner, S., Shay, J. L., Migliorato, P., & Kasper, H. M. (1974). CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25, 434.
- [7]. Kazmerski, L. L., White, F. R., & Morgan, G. K. (1976). Thin film CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 29, 268–270.
- [8]. Mickelsen, R. A., & Chen, W. S. (1981). Development of a 9.4% efficient thin-film CuInSe<sub>2</sub>/CdS solar cell. In *15th photovoltaic specialists conference* (pp. 800–804).
- [9]. T. Nakada, *Electron. Mater. Lett.* **8**, 179–185 (2012)
- [10]. A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Wiley, Com, 2011)
- [11]. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\\_indium\\_gallium\\_selenide\\_solar\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper_indium_gallium_selenide_solar_cell)

- [12]. Schock, H.-W. (2004). Properties of chalcopyrite-based materials and film deposition for thin-film solar cells. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [13]. Ramanujam, J., & Singh, U. P. (2017). Copper indium gallium selenide based solar cells—a review. *Energy & Environmental Science*, 10, 1306–1319.
- [14]. Kumar, V., Prasad, R., Chaure, N.B., Singh, U.P. (2022). Advancement in Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS)-Based Thin-Film Solar Cells. In: Singh, U.P., Chaure, N.B. (eds) *Recent Advances in Thin Film Photovoltaics. Advances in Sustainability Science and Technology*. Springer
- [15]. Y. Zhong, *Study on the application of surface copper indium gallium selenium thin films in solar cells*, the Master Degree Dissertation of National Cheng Kung University, 2009
- [16]. Kodigala, SubbaRamaiah. (2010). Cu(InGa)Se based thin film solar structural properties of I–III–VI<sub>2</sub> absorbers. *Thin Films and Nanostructures*, 35, 115–194.
- [17]. Tinoco, T., Rincón, C., Quintero, M., & Sánchez Pérez, G. (1991). Phase diagram and optical energy gaps for  $CuIn_yGa_{1-y}Se_2$  alloys. *Physica Status Solidi A*, 124, 427
- [18]. Zhai, J., Cao, H., Zhao, M., Wang, C., Li, Y., Tong, H., Li, Z., Yin, S., & Zhuang, D. (2021). Smooth and highly-crystalline Ag-doped CIGS films sputtered from quaternary ceramic targets. *Ceramics International*, 47, 2288–2293.
- [19]. Yang, X.-Y. (2019). Photoenergy and thin film materials, brief review on Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells. In *Photoenergy and thin film materials* (Chap. 4, pp. 157–192).
- [20]. Ramanujam, J., & Singh, U. P. (2017). Copper indium gallium selenide based solar cells-a review. *Energy & Environmental Science*, 10, 1306–1319
- [21]. Y. Xue, B. Yang, Evolution of (In, Ga)  $2Se_3$ -rich-In (Ga) rich of CIGS thin film. *J. Optoelectron. Laser* 19, 348–351 (2008) (in Chinese)
- [22]. P. Reinhard et al., *IEEE J. Photovoltaics* 3, 572–580 (2013)
- [23]. H. Neumann et al., *Solar Cells* 16, 317–333 (1986)

- [24]. Repins, I., Glynn, S., Duenow, J., Coutts, T. J., Metzger, W., & Contreras, M. A. (2009). Required materials properties for high-efficiency CIGS modules, NREL/CP-520 46235.
- [25]. U. Rau, *Appl. Phys. A* 69, 131–147 (1999)
- [26]. Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W. Solar cell efficiency tables (version 37). *Progress in Photovoltaics* 2011; 19: 84.
- [27]. S. Siebentritt and S. Schorr, “Kesterites—a challenging material for solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 5, pp. 512–519, Aug. 2012, doi: 10.1002/pip.2156.
- [28]. Green MA. Estimates of Te and In prices from direct mining of known ores. *Progress in Photovoltaics: Research and Application* 2009; 17: 347.
- [29]. W. Ki, H. W. Hillhouse, *Adv. Energy Mater.*, 1(2011), pp. 732–735
- [30]. Schorr S. Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films* 2007; 515: 5985.
- [31]. Barkhouse DAR, Gunawan O, Gokmen T, Todorov TK, Mitzi DB. 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* 2011; in press, doi: 10.1002/pip.1160
- [32]. Mitzi D, Gunawan O, Todorov T, Wang K, Guha S. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2011; 95: 1421.
- [33]. Redinger A, Berg DM, Dale PJ, et al. Route towards high efficiency single phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin film solar cells: model experiments and literature review. *Journal of Photovoltaics* 2011; accepted.
- [34]. W. Aron, C. Shiyou, W. Su-Huai, and G. Xin-Gao, “Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,” *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 400–409, 2012.
- [35]. S. Siebentritt and S. Schorr, “Kesterites—a challenging material for solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 5, pp. 512–519, 2012.

- [36]. S. Schorr, "The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and x-ray diffraction study," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1482 – 1488, 2011. Special Issue : Thin film and nanostructured solar cells.
- [37]. S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  ( $x=\text{s}$  and  $\text{se}$ ) photovoltaic absorbers: First-principles insights," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 4, p. 041903, 2009.
- [38]. A. Lafond, L. Choubzac, C. Guillot Deudon, P. Fertey, M. Evain, and S. Jobic, "X-ray resonant single-crystal diffraction technique, a powerful tool to investigate the kesterite structure of the photovoltaic  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  compound," *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 70, no. 2, pp. 390–394, 2014 04-01.
- [39]. K. Rudisch, Y. Ren, C. Platzer-Björkman, and J. Scragg, "Order-disorder transition in B-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and limitations of ordering through thermal treatments," *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 23, p. 231902, 2016.
- [40]. J. J. Scragg, L. Choubzac, A. Lafond, T. Ericson, and C. Platzer Björkman, "A low-temperature order-disorder transition in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 4, p. 041911, 2014.
- [41]. G. Rey, A. Redinger, J. Sandler, T. P. Weiss, M. Thevenin, M. Guennou, B. El Adib, and S. Siebentritt, "The band gap of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ : Effect of order-disorder," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 11, p. 112106, 2014.
- [42]. S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, and G. Dennler, "Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells?," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 12, p. 1502276, 2016.
- [43]. Oleksyuk, I.D., Dudchar, I.V., Piskach, L.V.: Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{ZnS}$ – $\text{SnS}_2$  system. *J. Alloy. Compd.* 368, 135–143 (2004)
- [44]. Das, S., Mandal, K.C.:  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  photovoltaic absorber grown by vertical gradient freeze technique. *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 125502 (2013)

- [45]. Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R., Kresse, G.: Defect formation and phase stability of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic material. *Phys. Rev. B* 81, 113202 (2010)
- [46]. Maeda, T., Nakamura, S., Wada, T.: First-principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *Thin Solid Films* 519, 7513–7516 (2011)
- [47]. Gödecke, T., Haalboom, T., Ernst, F.: Phase equilibria of Cu–In–Se. I. Stable states and non-equilibrium states of the  $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{Cu}_2\text{Se}$  subsystem. *Zeitschrift für Metallkunde*, 91, 622– 634 (2000)
- [48]. Chen, S.Y., Gong, X.G., Walsh, A., Wei, S.H.: *Appl. Phys. Lett.* 96, 021902 (2010)
- [49]. Chen, S., Yang, J.-H., Gong, X.G., Walsh, A., Wei, S.-H.: Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Phys. Rev. B* 81, 245204 (2010)
- [50]. Persson, C., Lany, S., Zhao, Y.-J., Zunger, A.: n-type doping of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuGaSe}_2$ . *Phys.Rev. B* 72, 035211 (2005)
- [51]. Maeda, T., Nakamura, S., Wada, T.: First principles calculations of defect formation in In-free photovoltaic semiconductors  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 04DP07 (2011)
- [52]. Redinger, A., Berg, D.M., Dale, P.J., Djemour, R., Gütay, L., Eisenbarth, T., Valle, N., Siebentritt, S.: Route toward high-efficiency single-phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin film solar cells: model experiments and literature review. *IEEE J. Photovoltaics* 1, 200–206 (2011)
- [53]. Redinger, A., Hönes, K., Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Valle, N., Pérez-Rodríguez, A., Siebentritt, S.: Detection of a  $\text{sZnSe}$  secondary phase in coevaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* 98, 101907 (2011)
- [54]. Mitzi, D.B., Gunawan, O., Todorov, T.K., Wang, K., Guha, S.: The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1421–1436 (2011)
- [55]. Siebentritt, S., Schorr, S.: Kesterites—a challenging material for solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 20, 512–519 (2012)

- [56]. A. Walsh, S. Chen, S.-H Wei, X.-G. Gong, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012), pp.400-409
- [57]. S. Chen, A. Walsh, J. Yang, X. G. Gong, L. Sun, P. X. Yang, J. H. Chu, S.H.Wei, *PHYSICAL REVIEW B* 83(2011), pp. 125201
- [58]. G. Altamura, Development of CZTSSe thin films based solar cells. PhD thesis, grenoble, Grenoble, 2014
- [59]. J. He, L. Sun, S. Chen, Y. Chen, P. Yang, J. Chu, *J. Alloys Compd.* 511 (2012), pp. 129
- [60]. S. Levchenko, D. Dumcenco, Y.P.Wang, Y.S. Huang, C.H. Ho, E. Arushanov, V. Tezlevan, K.K. Tiong, *Opt. Mater.* 34 (2012), pp. 1362
- [61]. Biswas, K., Lany, S., Zunger, A.: The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: multivalency of Sn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Appl. Phys. Lett.* 96, 201902 (2010)
- [62]. Nagoya, A., Asahi, R., Kresse, G.: First-principles study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and the related band offsets for photovoltaic applications. *J. Phys. Condens. Matter* 23, 404203 (2011)
- [63]. Walsh, A., Chen, S., Wei, S., Gong, X.: Kesterite thin film solar cells: advances in materials modelling of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Adv. Energy Mater.* 2, 400–409 (2012)
- [64]. Chen, S., Walsh, A., Gong, X.-G., Wei, S.-H.: 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. *Adv. Mater.* 25, 1522– 1539 (2013)
- [65]. Zhai, Y.-T., Chen, S., Yang, J.-H., Xiang, H.-J., Gong, X.-G., Walsh, A., Kang, J., Wei, S.- H.: Structural diversity and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{Sn}_x\text{S}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ): a first-principles investigation. *Phys. Rev. B* 84, 075213 (2011)
- [66]. Friedlmeier, T.M., Wieser, N., Walter, T., Dittrich, H., Schock, H.W.: 14th European photovoltaic solar energy conference, vol. 1, p. 1242 (1997)
- [67]. Katagiri, H., Ishigaki, N., Ishida, T., Saito, K.: Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by vapor phase sulfurization. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 500–504 (2001)

- [68]. Matsushita, H., Maeda, T., Katsui, A., Takizawa, T.: Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds  $\text{Cu-III-IV-VI}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (II = Zn, Cd; III = Ga, In; IV = Ge, Sn; VI = Se). *J. Cryst. Growth* 208, 416–422 (2000)
- [69]. Friedlmeier, T.M., Dittrich, H., Schock, H.W.: 11th international conference on ternary and multinary compounds. ICTMC-11 Institute of Physics Publishing, Salford, UK (1998)
- [70]. Repins, I., Vora, N., Beall, C., Wei, S.-H., Yan, Y., Romero, M., Teeter, G., Du, H., To, B., Young, M., Noufi, R.: Kesterites and chalcopyrites: a comparison of close cousins. In: *MRS proceedings*, vol. 1324 (2011)
- [71]. Schorr, S., Hoebler, H.J., Tovar, M.: A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *Eur. J. Mineral.* 19, 65–73 (2007)
- [72]. Washio, T., Nozaki, H., Fukano, T., Motohiro, T., Jimbo, K., Katagiri, H.: Analysis of lattice site occupancy in kesterite structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films using synchrotron radiation X-ray diffraction. *J. Appl. Phys.* 110, 074511 (2011)
- [73]. Kask, E., Raadik, T., Grossberg, M., Josepson, R., Krustok, J.: Deep defects in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  monograin solar cells. *Energy Procedia* 10, 261–265 (2011)
- [74]. S. Das, K. C. Mandal, and R. N. Bhattacharya, “Earth-Abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) solar cells,” in *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*, Springer International Publishing, 2015, pp. 25–74. doi: 10.1007/978-3-319-20331-7\_2.

## **Chapitre 04**

***Simulation, Résultats Et Discussion***

### I. Introduction

Dans un contexte mondial marqué par une demande énergétique croissante et une prise de conscience accrue des enjeux environnementaux, les énergies renouvelables se présentent comme une alternative prometteuse aux sources d'énergie traditionnelles [1]. Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie solaire occupe une place de choix en raison de son abondance et de son potentiel important de production d'énergie [2]. Les cellules solaires, dispositifs qui convertissent directement la lumière du soleil en électricité, jouent un rôle crucial dans cette transition énergétique [3].

Parmi les différentes technologies photovoltaïques, les cellules solaires à couches minces se distinguent par leur capacité à offrir des solutions plus économiques et plus efficaces. En particulier, les cellules composées de CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ), CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), CZTSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) et CZTSSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ) ont suscité un intérêt considérable en raison de leur potentiel à améliorer l'efficacité énergétique par rapport aux cellules solaires traditionnelles au silicium [4–7]. Ces technologies utilisent des matériaux semi-conducteurs aux propriétés uniques pour la conversion photovoltaïque, ce qui en fait des alternatives prometteuses pour la production à grande échelle.

Cependant, malgré des avancées significatives dans le domaine des cellules solaires à couches minces, leur efficacité reste inférieure à celle des cellules à base de silicium [8]. De nombreuses études ont été entreprises pour améliorer encore l'efficacité de ces dispositifs en optimisant les matériaux, les structures et les techniques de fabrication [9–11]. L'utilisation d'outils de modélisation et de simulation joue un rôle crucial dans cette recherche, permettant l'exploration de diverses configurations et l'identification de paramètres clés pour maximiser l'efficacité de conversion photovoltaïque [12]. Ces approches visent à surmonter les défis techniques et à proposer des solutions innovantes pour améliorer les performances des cellules solaires à couches minces [13].

Parmi ces outils, Solar Cell Capacitance Simulator in One Dimension (SCAPS-1D) se distingue par sa capacité à simuler les performances des dispositifs photovoltaïques à couches minces [14, 15]. Il permet d'évaluer l'impact des variations de matériaux et de structures sur l'efficacité de conversion, fournissant ainsi des informations précieuses pour l'optimisation des cellules solaires. Grâce à SCAPS-1D et à d'autres outils de simulation (AFORS-HET, AMPS-1D, Silvaco, etc.) [16, 17], les chercheurs peuvent explorer différentes configurations et paramètres avant de procéder à la fabrication du prototype.

En s'appuyant sur ces simulations, de nombreuses études ont été menées pour améliorer les performances des cellules solaires à couches minces. Bhowmik et al. ont étudié une cellule solaire avec du séléniure d'étain (SnSe) comme absorbeur, incorporant des couches n-CdS/p-SnSe/p<sup>+</sup>-CuInSe<sub>2</sub>/p<sup>++</sup>-WSe<sub>2</sub>. Les conditions optimales ont donné lieu à un rendement de conversion de puissance (PCE) de 26,12 %, qui est passé à 33,88 % avec la couche de champ de surface arrière (BSF) WSe<sub>2</sub>. La combinaison de la couche CIS avec SnSe a permis d'obtenir un PCE plus élevé de 36,45 % et un J<sub>SC</sub> (courant de court-circuit) de 42,54 mA cm<sup>-2</sup>, affichant le potentiel de l'absorbeur SnSe avec CIS pour des cellules solaires à couche mince efficaces et rentables [18]. Zhang et al. ont simulé des cellules solaires à couche d'absorbeur unique Mo/p-CIS/n-CdS/Al-ZnO et Mo/p-CISse/n-CdS/Al-ZnO à l'aide de SCAPS-1D pour étudier l'effet de l'épaisseur de la couche d'absorbeur sur les performances photovoltaïques. Ils ont trouvé des rendements de conversion photoélectrique optimaux de 23,23 % avec CdS et de 23,52 % avec des couches tampons SnS<sub>2</sub> à un rapport d'épaisseur CIS/CISse de 1 µm /1,5 µm. La structure Mo/p-CISse/p-CIS/n-SnS<sub>2</sub>/Al-ZnO a atteint les meilleurs paramètres de performance avec une V<sub>OC</sub> (tension en circuit ouvert) de 0,7809 V, un J<sub>SC</sub> de 35,31 mA cm<sup>-2</sup>, un FF (facteur de remplissage) de 85,29 % et η (efficacité) de 23,52 % à 300 K et une concentration de porteurs de 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> [19]. Dabbabi et al. ont développé une approche utilisant le logiciel Silvaco-Atlas pour optimiser les cellules solaires à hétérojonction FTO/InS/CIS, avec des films minces préparés par pyrolyse par pulvérisation. Des analyses structurales et morphologiques ont confirmé le dépôt de films SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et CuInS<sub>2</sub> dopés au F, leurs propriétés physiques étant utilisées comme données d'entrée pour les simulations. Les paramètres optimaux ont permis d'obtenir une efficacité de cellule solaire de 38,20 %, ce qui met en évidence le potentiel des cellules solaires à haute efficacité basées sur le CIS [20].

Chen et al. ont étudié les cellules solaires Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) en utilisant TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et CrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> comme couches tampons pour répondre aux préoccupations environnementales des tampons à base de cadmium. Des simulations numériques avec SCAPS-1D ont indiqué que les deux couches tampons pouvaient atteindre une efficacité de conversion photovoltaïque de 22 % dans des conditions optimales. Il a été constaté que TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> offrait un décalage de bande plus compatible avec la couche CZTS par rapport à CrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, améliorant ainsi le potentiel de cellules solaires efficaces et respectueuses de l'environnement [21]. Dinakaran et al. ont étudié les performances des cellules photovoltaïques à base de CZTS en utilisant une couche tampon ZTO (oxyde de zinc et d'étain) non toxique via un simulateur de capacité de cellule solaire. Ils ont analysé divers paramètres tels que l'épaisseur, la concentration du donneur et la bande interdite

de la couche ZTO, obtenant une efficacité cellulaire maximale de 17,48 % avec un FF de 82,53 %.

L'étude a également abordé les distorsions courant-tension comme le comportement de croisement et de pliage rouge, offrant des informations sur le développement de cellules solaires CZTS efficaces et sans cadmium [22]. Achour et al ont utilisé des simulations numériques pour étudier l'impact de l'épaisseur et de l'énergie de la bande interdite de l'absorbeur CZTS et de la couche tampon Zn(O,S) sur les performances d'une cellule solaire Mo/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Zn(O,S)/i-ZnO/ZnO. Au départ, ils ont trouvé une efficacité de conversion de 15,61 % avec des valeurs expérimentales, qui s'est améliorée à 21,64 % après avoir optimisé l'épaisseur de la couche absorbante à 2400 nm et l'énergie de la bande interdite à 1,48 eV. L'étude a conclu que les performances de la cellule solaire restaient stables avec des variations de l'épaisseur de la couche tampon Zn(O,S) et de l'énergie de la bande interdite [23]. Dakua et al. ont réalisé une évaluation numérique des cellules solaires CZTS avec une couche BSF CZTSe à l'aide du simulateur SCAPS 1D. Ils ont découvert que la couche BSF améliore considérablement l'efficacité en réduisant la recombinaison des porteurs à la surface arrière, atteignant une efficacité de 24,7 %, soit 8 % de plus que sans la couche BSF. Cette étude fournit des informations pour faciliter la fabrication de cellules solaires CZTS hautement efficaces [24].

Gulomov et al. ont optimisé les cellules solaires à base de CZTSe en évaluant ZnO, TiO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub> comme couches de transport d'électrons (ETL) et NiO<sub>x</sub> comme couche de transport de trous. Ils ont constaté que les épaisseurs optimales pour atteindre des rendements maximum étaient de 2 μm / 80 nm pour n-ZnO/p-CZTSe/p-NiO<sub>x</sub> (21,35 %), 1,5 μm / 60 nm pour n-TiO<sub>2</sub>/p-CZTSe/p-NiO<sub>x</sub> (21,76 %) et 1 μm / 60 nm pour n-MoO<sub>3</sub>/p-CZTSe/p-NiO<sub>x</sub> (24,14 %). Le MoO<sub>3</sub> a été identifié comme l'ETL (Electron Transport Layer) optimal en raison de sa capacité à créer un champ électrique élevé et une différence de potentiel électrostatique significative, ce qui améliore la séparation des paires électron-trou photogénérées [25]. Deepthi Jayan a réalisé une étude de simulation à l'aide de SCAPS 1D pour évaluer les cellules solaires tandem monolithiques à deux bornes (2-T) et à quatre bornes empilées mécaniquement (4-T) avec de la pérovskite et du Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe) comme matériaux de captage de la lumière. Le dispositif tandem 2-T a atteint un PCE de 31,15 % avec un VOC de 1,81 V, un J<sub>SC</sub> de 18,18 mA cm<sup>-2</sup> et un FF de 66,18 %. Le dispositif 4-T a atteint un PCE plus élevé de 37,84 % après optimisation des paramètres d'entrée, démontrant le potentiel d'une cellule solaire tandem hautement efficace [26]. Saha et al (2021) ont conçu une cellule solaire à jonction unique

utilisant CdS(n)/(Ag<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (p) / Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (p+) avec ACZTSe comme absorbeur principal pour améliorer les performances des cellules solaires CZTSe. En optimisant les épaisseurs de couche et les densités de porteurs, ils ont atteint une efficacité maximale de 18,63 %, surmontant des problèmes tels que les défauts de volume et la courte durée de vie des porteurs minoritaires. Cette conception a amélioré l'efficacité de la photoconversion de 6 % par rapport aux meilleures cellules solaires CZTSe riches en sélénium rapportées, offrant une approche prometteuse pour la récupération d'énergie solaire de nouvelle génération [27].

Wei et al ont étudié l'impact du rapport Se/(S + Se), de l'épaisseur de l'absorbeur et des résistances sur les cellules solaires CZTSSe à l'aide de SCAPS-1D. Ils ont trouvé l'efficacité la plus élevée de 17,38 % à un rapport Se/(S + Se) de 0,2 et une optimisation supplémentaire a conduit à une efficacité de 17,91 % avec une épaisseur d'absorbeur de 1,5 µm. L'étude a souligné que le contrôle de la résistance série en dessous de 2 Ω cm<sup>2</sup> et de la résistance shunt au-dessus de 600 Ω cm<sup>2</sup> est crucial pour obtenir des cellules solaires CZTSSe à haut rendement [28]. Zuniga et al ont utilisé le simulateur SILVACO ATLAS pour modéliser et optimiser les cellules solaires à couche mince Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (CZTSSe), en se concentrant sur les paramètres électriques et optiques. Ils ont atteint un deuxième record d'efficacité de 12,6 %, qui a été légèrement amélioré à 13,02 % après avoir analysé des paramètres tels que la température, la bande interdite et la rugosité de l'interface à l'aide de la fonction Haze. Cette approche de modélisation théorique met en évidence le potentiel de conception de cellules solaires à haut rendement sans ressources expérimentales étendues [29]. Eghbalifar et al ont démontré l'amélioration des performances des cellules solaires CZTSSe en utilisant In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> au lieu de CdS comme couche tampon, en étudiant des paramètres tels que la mobilité des électrons, le décalage de la bande de conduction et la densité des donneurs. Leur étude a montré que l'optimisation de ces propriétés électro-optiques de la couche tampon augmentait l'efficacité de 4,4 % à 12,14 %. Les résultats soulignent l'impact significatif des propriétés de la couche tampon sur les performances des cellules solaires [30].

Moghadam Ziabari et al ont simulé une cellule solaire multicouche BSF CIGS avec une couche CZTSSe ajoutée comme seconde couche absorbante entre les couches BSF et CIGS en utilisant SCAPS 1D. En optimisant l'épaisseur et la concentration de porteurs de différentes couches, ils ont découvert qu'une épaisseur de 1 µm pour CZTSSe et de 0,05 µm pour CIGS donnait les meilleures performances. La cellule solaire optimisée a atteint un PCE de 35,1 %, soulignant l'impact de la seconde couche absorbante sur l'efficacité du dispositif [31]. Bibi et al ont étudié une conception de cellule solaire tandem utilisant des matériaux kesterite non toxiques et

abondants, CZTS et CZTSSe, pour capturer un large spectre de lumière solaire. La structure tandem se compose d'une sous-cellule supérieure CZTS à large bande interdite et d'une sous-cellule inférieure CZTSSe à bande interdite étroite, simulées et validées avec des résultats expérimentaux. L'optimisation des sous-cellules, y compris une couche BSF  $Zn_3P_2$  et un dopage, a permis d'obtenir une tension en circuit ouvert de 1,5 V et une efficacité de 23,99 %. L'étude a également examiné l'impact de la puissance de rayonnement lumineux et des variations de température sur les performances, offrant des informations sur la conception efficace de cellules solaires en tandem [32]. Kumar a analysé une configuration en tandem d'absorbants de kesterite à l'aide de SCAPS-1D, avec  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) comme cellule supérieure et  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  (CZTSSe) comme cellule inférieure. En optimisant les paramètres de l'appareil pour obtenir un courant de court-circuit identique dans les deux cellules, ils ont estimé que cette configuration en tandem à deux jonctions pourrait atteindre une efficacité minimale de 15 %. Cette recherche souligne le potentiel des configurations CZTS/CZTSSe à jonctions multiples pour améliorer l'efficacité des cellules solaires à base de CZTS abondantes sur Terre [33]. S'appuyant sur les connaissances acquises à partir des études présentées, notre étude présente une nouvelle structure de cellule solaire qui intègre des couches d'absorbant doubles avec une couche BSF CZTSSe. La structure proposée,  $ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe_2/CZTSSe/Mo$ , comprend un absorbant supérieur CZTSe et un absorbant principal  $CuInSe_2$ , la couche CZTSSe étant conçue pour réduire les pertes de recombinaison et améliorer l'efficacité de la collecte de charge. À notre connaissance, cette configuration spécifique n'a pas été rapportée auparavant dans la littérature, ce qui en fait une nouvelle approche dans le développement de cellules solaires à haute efficacité à base de  $CuInSe_2$ . Ce travail exploite les avantages d'une configuration à double absorbant ainsi que la présence d'une couche BSF pour obtenir une cellule solaire hautement efficace.

Dans un premier temps, nous analyserons les caractéristiques  $J-V$  de trois configurations différentes pour comparer leurs performances. Pour la structure la plus efficace, nous étudierons également le spectre d'efficacité quantique externe (EQE). Nous étudierons les effets du changement de matériaux pour les couches de fenêtre et tampon, et explorerons l'impact de la variation des épaisseurs des couches  $CuInSe_2$ , CZTSe et CZTSSe. De plus, l'influence de la densité d'accepteurs dans les couches CZTSe et CZTSSe, les effets de la température et une comparaison entre les structures initiales et optimisées seront examinés. De plus, nous comparerons nos résultats avec la littérature existante pour mettre en évidence les avancées

réalisées dans cette étude. Ces recherches approfondies visent à maximiser l'efficacité de cette conception innovante de cellule solaire.

### II. Structure du dispositif et paramètres des matériaux

SCAPS-1D est un programme de simulation dimensionnelle de cellules solaires disponible pour la communauté de recherche photovoltaïque. Il a été développé au Département d'électronique et de systèmes d'information de l'Université de Gand, en Belgique. Le programme est largement utilisé pour simuler et analyser les performances de divers types de cellules solaires. Une description détaillée du programme et des algorithmes qu'il utilise peut être trouvée dans la littérature [14, 15, 34, 35].

La structure de cellule solaire proposée, telle qu'illustrée dans *la figure 4.1*, se compose de plusieurs couches conçues pour optimiser les performances. Les couches comprennent du ZnO (oxyde de zinc, 0,1  $\mu\text{m}$ ) servant de contact frontal transparent (couche de fenêtre) ; du ZnSe (séléniure de zinc ; 0,05  $\mu\text{m}$ ) fonctionnant comme couche tampon ; du CZTSe (séléniure de cuivre-zinc-étain, 1  $\mu\text{m}$ ) comme couche absorbante supérieure pour l'absorption de la lumière ; CuInSe<sub>2</sub> (Copper Indium Diselenide, 3  $\mu\text{m}$ ) comme couche d'absorption principale pour améliorer l'absorption de la lumière ; CZTSSe (Copper Zinc Tin Sulfide Selenide, 1  $\mu\text{m}$ ) agissant comme couche BSF pour réduire la recombinaison ; et Mo (Molybdène, 1  $\mu\text{m}$ ) comme contact arrière pour la collecte de charge.

*Les tableaux 4.1 à 4.3* présentent les paramètres de simulation initiaux, notamment les propriétés de l'absorbeur, de la fenêtre et de la couche tampon, qui ont été dérivés de valeurs couramment rapportées dans la littérature pour refléter l'efficacité de pointe de ces matériaux [36–48]. Les épaisseurs initiales de l'absorbeur, en particulier 1  $\mu\text{m}$  pour CZTSe et 3  $\mu\text{m}$  pour CuInSe<sub>2</sub>, correspondent aux valeurs fréquemment utilisées dans les études de cellules solaires à couches minces hautes performances, servant de base à une optimisation supplémentaire dans nos simulations. Les simulations ont été réalisées sous un éclairage AM 1.5 à 300 K.

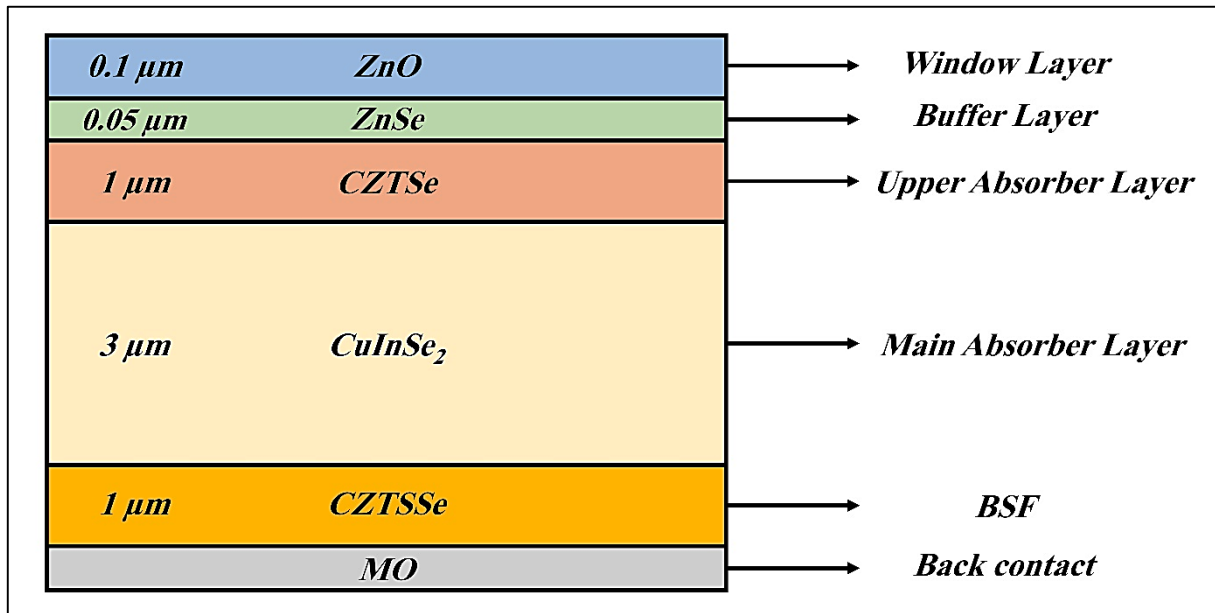


Figure 4.1 : Structure de la cellule solaire proposée

Tableau 4.1. Paramètres d'entrée pour les couches absorbantes.

Parameters	CZTSe	CuInSe <sub>2</sub>	CZTSSe
References	[36]	[37]	[38]
Thikness(μm)	1	3	1
Bandgap E <sub>g</sub> (eV)	1	1.02	1.3
Dielectric ε <sub>r</sub>	9.1	13.6	13.6
Affinity χ (eV)	4.46	4.3	4.1
Electon mobility μ <sub>n</sub> (cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	100	100	100
Hole mobility μ <sub>p</sub> (cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	25	25	25
Electron thermal velocity V <sub>n</sub> (cm/s)	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7
Hole thermal velocity V <sub>p</sub> (cm/s)	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7
Conduction band density N <sub>C</sub> (cm <sup>-3</sup> )	2.200E+18	2.200E+18	2.200E+18
valence band density N <sub>V</sub> (cm <sup>-3</sup> )	1.800E+19	1.800E+19	1.800E+19
Donor density N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )			
Acceptor density N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	1.000E+16	1.000E+20	1.000E+16
Defect density N <sub>i</sub> (cm <sup>-3</sup> )	1.000E+14	1.000E+14	1.000E+14

**Tableau 4.2.** Paramètres d'entrée pour les couches fenêtres.

<b>Parameters</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZnMgO</b>	<b>SnO<sub>2</sub></b>	<b>Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub></b>
<i>References</i>	[46]	[47]	[48]	[46]
<i>Thickness</i> ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.1	0.1	0.1
<i>Bandgap</i> $E_g$ (eV )	3.3	3.3	3.6	3.35
<i>Dielectric</i> $\epsilon_r$	9	10	9	9
<i>Affinity</i> $\chi$ (eV)	4.6	4.4	4.5	4.5
<i>Electon mobility</i> $\mu_n$ ( $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	100	100	100	32
<i>Hole mobility</i> $\mu_p$ ( $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	25	25	25	3
<i>Electron thermal velocity</i> $V_n$ (cm/s)	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7
<i>Hole thermal velocity</i> $V_p$ (cm/s)	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7
<i>Conduction band density</i> $N_C$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	2.200E+18	2.200E+18	2.200E+18	2.200E+18
<i>valence band density</i> $N_V$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1.800E+19	1.800E+19	1.800E+19	1.800E+19
<i>Donor density</i> $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1.000E+16	1.000E+16	1.000E+16	1.000E+16
<i>Acceptor density</i> $N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )				
<i>Defect density</i> $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1.000E+14	1.000E+14	1.000E+14	1.000E+14

**Tableau 4.3.** Paramètres d'entrée pour les couches tampons.

<b>Parameters</b>	<b>ZnSe</b>	<b>ZrS<sub>2</sub></b>	<b>SnS<sub>2</sub></b>	<b>In<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>
<i>References</i>	[39,40]	[41,42]	[43,44]	[45]
<i>Thickness</i> ( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.05	0.05	0.05
<i>Bandgap</i> $E_g$ (eV )	2.7	1.5	2.24	2.9
<i>Dielectric</i> $\epsilon_r$	10	16.4	10	13.6
<i>Affinity</i> $\chi$ (eV)	4.2	4.7	4.24	4.25
<i>Electon mobility</i> $\mu_n$ ( $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	100	2300	32	100
<i>Hole mobility</i> $\mu_p$ ( $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	25	1300	3	25
<i>Electron thermal velocity</i> $V_n$ (cm/s)	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7
<i>Hole thermal velocity</i> $V_p$ (cm/s)	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7
<i>Conduction band density</i> $N_C$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	2.200E+18	2.200E+18	2.200E+18	2.200E+18
<i>valence band density</i> $N_V$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1.800E+19	1.800E+19	1.800E+19	1.800E+19
<i>Donor density</i> $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1.000E+16	1.000E+16	1.000E+16	1.000E+16
<i>Acceptor density</i> $N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )				
<i>Defect density</i> $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	1.000E+14	1.000E+14	1.000E+14	1.000E+14

### III. Résultats et discussion

Le **tableau 4.4** illustre les mesures de performance de diverses structures de cellules solaires, mettant en évidence les améliorations obtenues grâce à l'incorporation de couches supplémentaires. Il présente les performances comparatives de trois configurations différentes :

- *ZnO / ZnSe / CuInSe<sub>2</sub> / Mo*.....(A)
- *ZnO / ZnSe / CZTSe / CuInSe<sub>2</sub> / Mo*.....(B)
- *ZnO / ZnSe / CZTSe / CuInSe<sub>2</sub> / CZTSSe / Mo*.....(C)

**Tableau 4.** Mesures de performance de diverses structures de cellules solaires

Structure	$J_{CC}$ (mA /cm <sup>2</sup> )	$V_{CO}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>A</b>	47.48	0.72	56.77	19.65
<b>B</b>	49.83	0.64	65.55	21.08
<b>C</b>	<b>50.21</b>	<b>0.65</b>	<b>73.21</b>	<b>24.04</b>

$J_{CC}$  : Densité de courant de court-circuit ;  $V_{CO}$  : Tension en circuit ouvert ;  
 $FF$  : Facteur de remplissage ;  $\eta$  : Efficacité.

Les données indiquent une nette progression des performances de la structure de base aux configurations plus complexes. L'ajout de la couche CZTSe entraîne une augmentation de l'efficacité globale, tandis que l'incorporation des couches CZTSe et CZTSSe améliore encore cette efficacité, mettant en évidence les avantages de la conception à double absorbeur et à couche BSF [49]. La **figure 4.2** fournit une représentation visuelle des caractéristiques  $J-V$  pour ces structures de cellules solaires. De plus, pour toutes les configurations, l'analyse inclut une attention particulière à la région où  $J < 0$ , qui se produit lorsque la tension de polarisation dépasse la tension en circuit ouvert, garantissant une évaluation complète des performances de chaque structure de cellule solaire.

La courbe de la configuration *ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/ CZTSSe/Mo* montre la densité de courant la plus élevée et une pente plus raide par rapport aux autres structures, indiquant des performances photovoltaïques supérieures. Cette amélioration est attribuée à l'absorption de lumière améliorée et aux pertes de recombinaison réduites fournies par les couches supplémentaires CZTSe et CZTSSe [50].

L'inclusion de ces couches augmente efficacement la séparation des charges et l'efficacité de la collecte, conduisant à l'efficacité la plus élevée parmi les structures testées. Les données graphiques confirment ainsi les mesures de performance supérieures observées dans le tableau 4, soulignant le potentiel important de la conception de cellule solaire proposée.

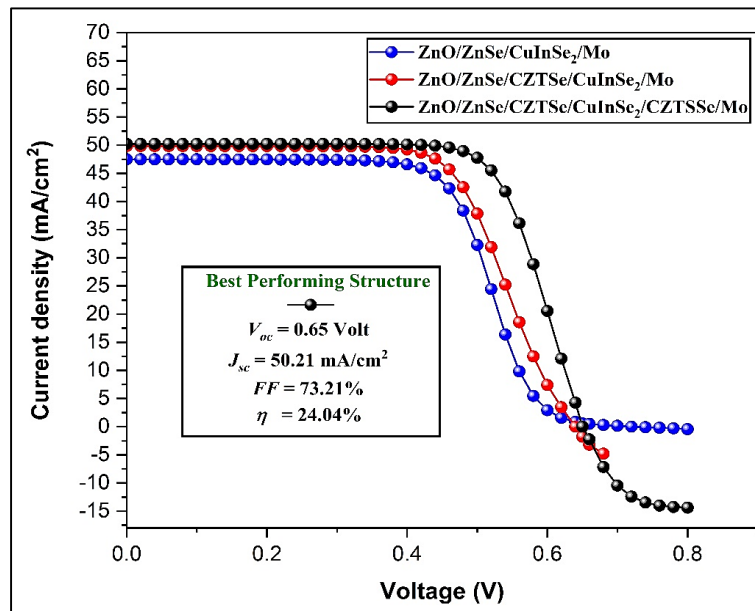


Figure 4.2. Caractéristiques J-V de diverses structures de cellules solaires.

La figure 4.3 montre le spectre d'efficacité quantique externe (EQE) pour les trois structures de cellules solaires : A, B et C.

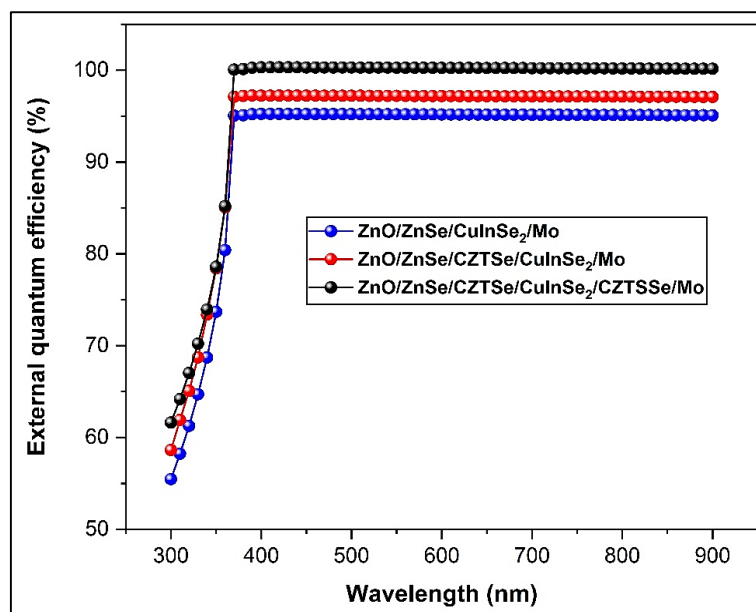
Le graphique illustre l'efficacité avec laquelle chaque structure convertit les photons incidents en porteurs de charge sur différentes longueurs d'onde [51].

La structure ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo, la plus performante, atteint l'EQE la plus élevée sur toute la gamme de longueurs d'onde, commençant à environ 62 % à 300 nm et atteignant un pic proche de 100 % à partir de 370 nm. Cet EQE élevé indique une excellente absorption de la lumière et des pertes de recombinaison minimales [52], confirmant les performances supérieures de cette structure multicouche. L'augmentation rapide de l'efficacité autour de 350 nm et le plateau stable de 370 nm à 900 nm soulignent l'efficacité de la cellule dans la capture de photons et ses performances constantes sur tout le spectre visible à proche infrarouge.

En revanche, la structure ZnO/ZnSe/CuInSe<sub>2</sub>/Mo affiche un EQE plus faible, commençant à environ 55 % à 300 nm et atteignant un pic d'environ 95 % à partir de 370 nm. L'ajout de la

couche CZTSe dans la structure ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/Mo améliore l'EQE, en particulier dans la plage de 300 à 360 nm, commençant à 58 % et atteignant un pic à 97 %.

Dans l'ensemble, l'analyse EQE démontre que l'ajout des couches CZTSe et CZTSSe améliore considérablement l'absorption de la lumière et la génération de porteurs de charge, en particulier dans la gamme proche de l'UV au visible. Ces améliorations soulignent les avantages de la configuration à double absorbeur et de la couche BSF dans la structure ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo, conduisant à l'EQE le plus élevé parmi les trois configurations.



*Figure 4.3. Spectre d'efficacité quantique externe (EQE) de diverses structures de cellules solaires*

Les figures 4.4 et 4.5 fournissent une analyse complète des performances des cellules solaires avec différentes couches de fenêtre : ZnO, ZnMgO, SnO<sub>2</sub> et Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. La figure 4.4 illustre les caractéristiques  $J-V$ , indiquant que la cellule solaire avec la couche de fenêtre en ZnO atteint la densité de courant la plus élevée, suivie de près par ZnMgO, SnO<sub>2</sub> et Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Cela démontre que le ZnO facilite l'absorption de photons et la génération de porteurs de charge les plus efficaces [53] parmi les matériaux testés.

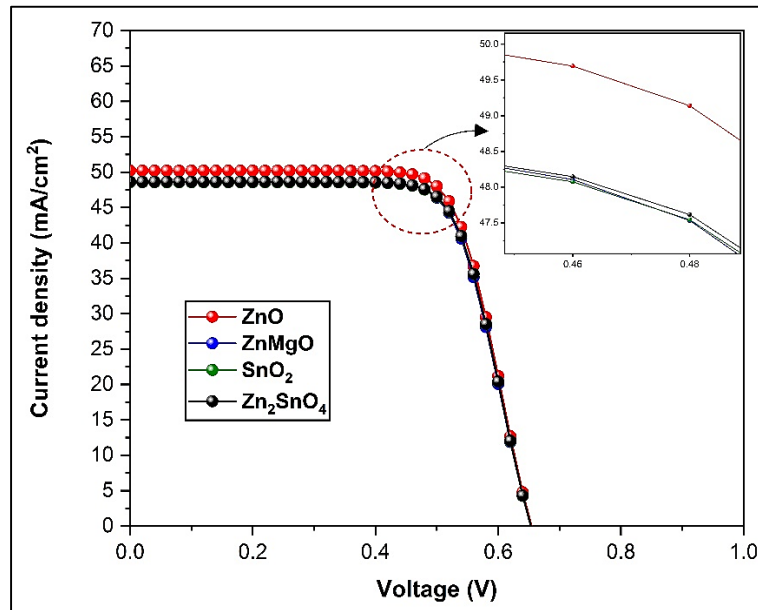


Figure 4.4. Caractéristiques J-V des cellules solaires avec différentes couches de fenêtre.

La figure 4.5 compare l'efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires, révélant que la cellule à base de ZnO atteint l'efficacité la plus élevée avec environ 24,04 %.  $Zn_2SnO_4$ ,  $SnO_2$  et ZnMgO suivent avec des efficacités de 23,31 %, 23,28 % et 23,22 %, respectivement. Ces résultats confirment que le ZnO est le matériau de couche de fenêtre le plus efficace, offrant une transparence optique et une conductivité électrique optimales, ce qui se traduit par des pertes de recombinaison minimales et une efficacité globale plus élevée [54]. L'analyse combinée des figures 4.4 et 4.5 met en évidence les performances supérieures du ZnO en termes de densité de courant et de mesures d'efficacité, démontrant son efficacité et l'établissant comme couche de fenêtre pour la structure proposée.

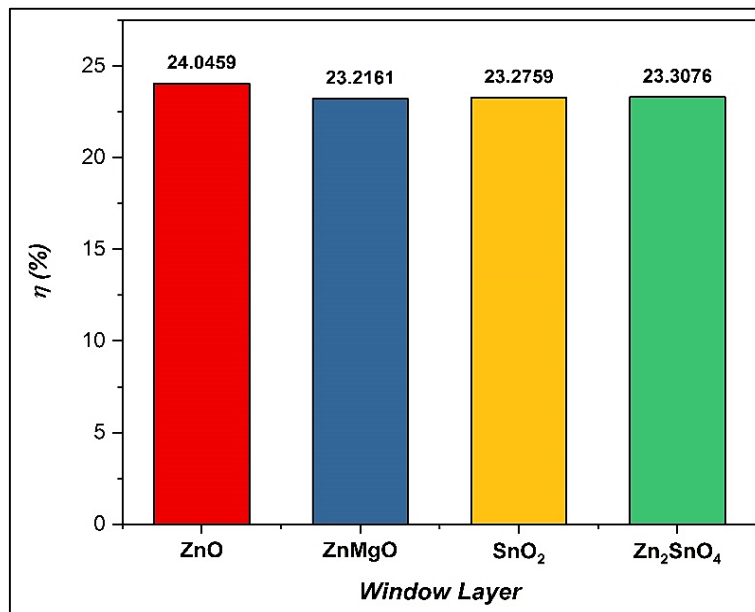


Figure 4.5. Efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires avec différentes couches de fenêtre.

Les figures 4.6 et 4.7 présentent une évaluation détaillée des cellules solaires avec différentes couches tampons : ZnSe, ZrS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La figure 4.6 montre les caractéristiques  $J-V$ , montrant que les cellules solaires avec des couches tampons en ZrS<sub>2</sub> et ZnSe atteignent la densité de courant la plus élevée, suivies de près par In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et SnS<sub>2</sub>. Les pentes et formes similaires des courbes démontrent que tous ces matériaux offrent de bonnes propriétés de transport de charge, mais ZrS<sub>2</sub> et ZnSe se distinguent en facilitant le passage efficace des porteurs de charge vers la couche absorbante [55].

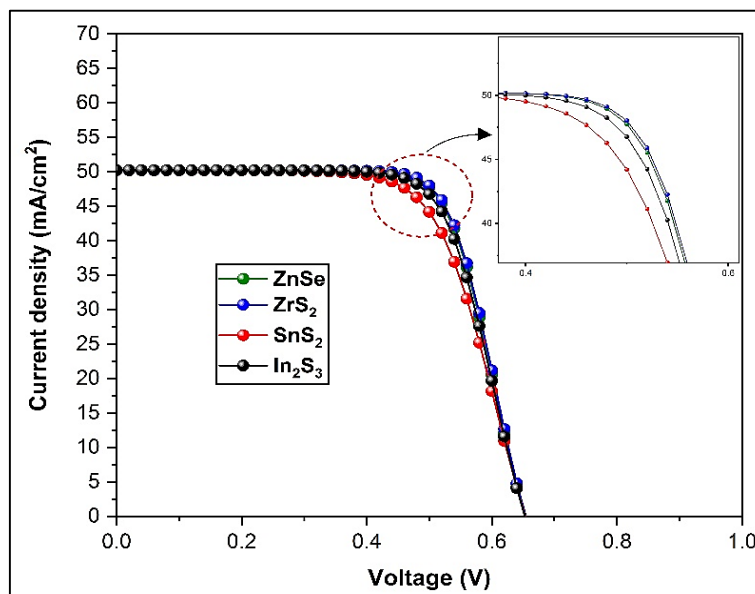
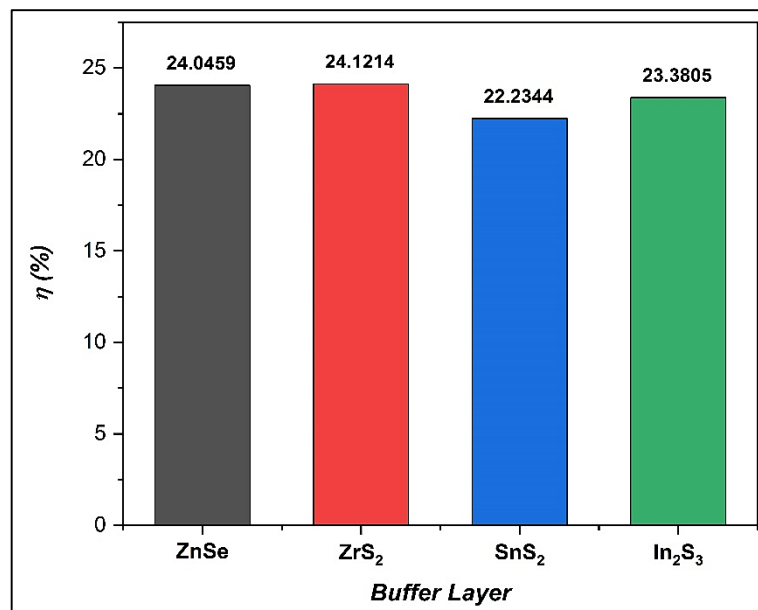


Figure 4.6. Caractéristiques  $J-V$  des cellules solaires avec différentes couches tampons.

La *figure 4.7* compare l'efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires, montrant que la cellule à base de  $\text{ZrS}_2$  atteint l'efficacité la plus élevée à 24,12 %, suivie par  $\text{ZnSe}$  à 24,05 %,  $\text{In}_2\text{S}_3$  à 23,38 % et  $\text{SnS}_2$  à 22,23 %. Ces résultats confirment que  $\text{ZrS}_2$  est le matériau de couche tampon le plus efficace, offrant un alignement de bande optimal et minimisant les pertes de recombinaison d'interface, ce qui conduit à une efficacité globale plus élevée [56].  $\text{ZnSe}$  fonctionne également bien, ce qui en fait un candidat de choix pour la couche tampon. L'analyse combinée des *figures 4.6 et 4.7* met en évidence les performances supérieures du  $\text{ZrS}_2$  en termes de densité de courant et d'efficacité, démontrant son efficacité et l'établissant comme couche tampon pour la structure proposée.

Bien que les différences d'efficacité entre les différentes couches de fenêtre et de tampon puissent sembler relativement faibles, elles sont suffisamment importantes pour être significatives dans le contexte de nos simulations. Pour garantir la fiabilité de nos résultats, plusieurs simulations ont été réalisées et les tendances observées ont été reproduites de manière cohérente. Par conséquent, nous sommes convaincus que ces différences d'efficacité reflètent avec précision les variations de performances entre les matériaux testés, au-delà des incertitudes typiques associées aux simulations SCAPS-1D.



*Figure 4.7.* Efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires avec différentes couches tampons.

Les figures 4.8 et 4.9 détaillent l'impact de la variation de l'épaisseur de la couche BSF de CZTSSe sur les performances des cellules solaires. La figure 4.8 présente les caractéristiques de densité de courant en fonction de la tension ( $J-V$ ) pour des épaisseurs de CZTSSe de 0,1  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ . Les courbes  $J-V$  révèlent que l'épaisseur de CZTSSe influence considérablement la densité de courant et les performances globales de la cellule. Des couches de CZTSSe plus fines entraînent des densités de courant et des tensions en circuit ouvert plus élevées, indiquant une recombinaison réduite et une meilleure collecte de charge [57].

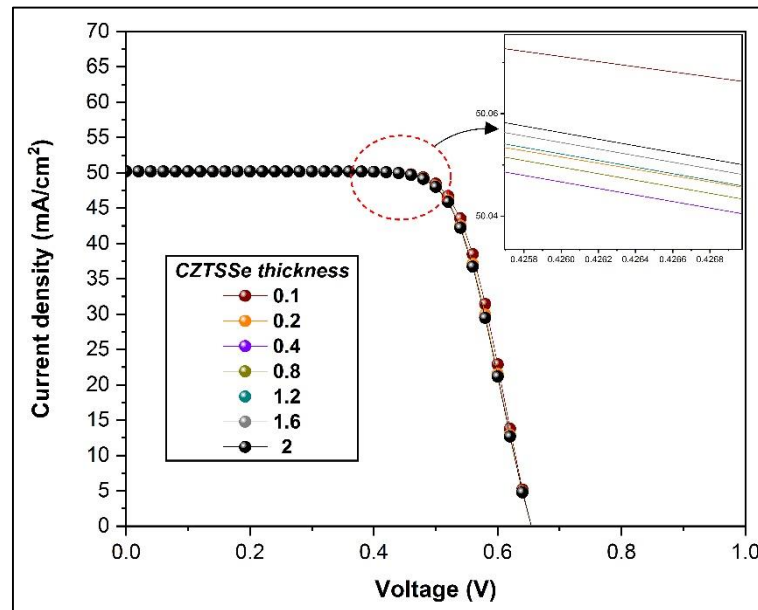


Figure 4.8. Caractéristiques  $J-V$  des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSSe.

La figure 4.9 représente l'efficacité ( $\eta$ ) en fonction de l'épaisseur de CZTSSe, montrant une efficacité maximale à 0,2  $\mu\text{m}$  avec environ 24,34 %. Les résultats préliminaires ont indiqué que 0,2  $\mu\text{m}$  est l'épaisseur optimale. Pour garantir l'exactitude de cette constatation, nous avons effectué des simulations supplémentaires avec davantage de points de données entre 0,05  $\mu\text{m}$  et 0,4  $\mu\text{m}$ . Cette analyse complète confirme que 0,2  $\mu\text{m}$  est en effet l'épaisseur optimale, car des augmentations supplémentaires de l'épaisseur entraînent une forte diminution de l'efficacité, suivie d'un plateau. Ces résultats révèlent que des couches de CZTSSe plus épaisses n'améliorent pas les performances et peuvent augmenter les pertes par recombinaison. L'analyse indique qu'une couche de CZTSSe de 0,2  $\mu\text{m}$ , servant de BSF, offre le meilleur équilibre pour une absorption optimale de la lumière, des pertes par recombinaison minimisées et un transport de charge efficace [58, 59]. Ces résultats soulignent l'importance d'optimiser l'épaisseur de la couche BSF pour améliorer les performances des cellules solaires.

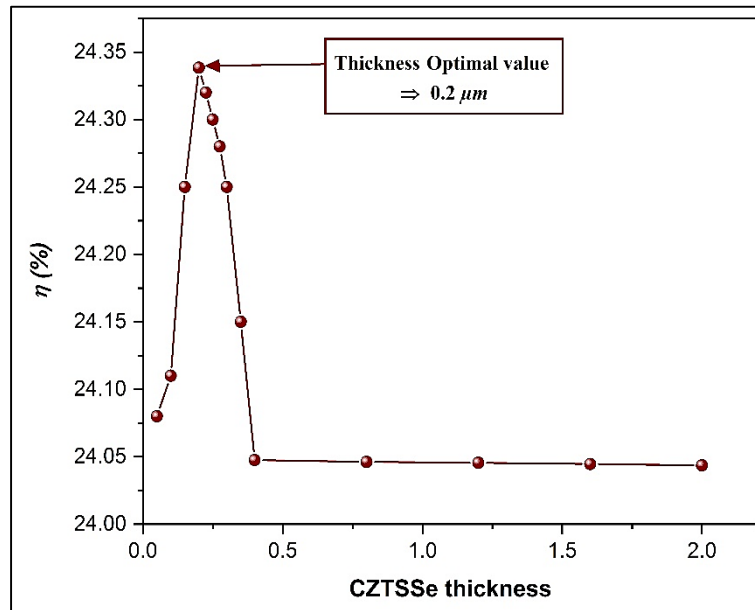


Figure 4.9. Efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSSe.

Les figures 4.10 et 4.11 donnent un aperçu de l'effet de l'épaisseur de la couche de CZTSe sur les performances des cellules solaires, où le CZTSe sert d'absorbeur supérieur. La figure 4.10 présente les caractéristiques  $J-V$  pour différentes épaisseurs de CZTSe, allant de 0,2  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ . Les résultats montrent que la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) reste constante sur toute la plage d'épaisseur, ce qui indique que la couche de CZTSe atteint rapidement un point d'absorption optimale des photons. Cependant, à mesure que l'épaisseur augmente, la tension en circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) diminue en raison de pertes de recombinaison accrues. Alors que les couches plus épaisses absorbent plus de photons, les taux de recombinaison plus élevés contrecarrent cet avantage, conduisant à un  $J_{sc}$  stable mais à une  $V_{CO}$  diminuée [60]. Cette découverte souligne la nécessité d'optimiser soigneusement l'épaisseur du CZTSe pour équilibrer la collecte et la recombinaison des porteurs.

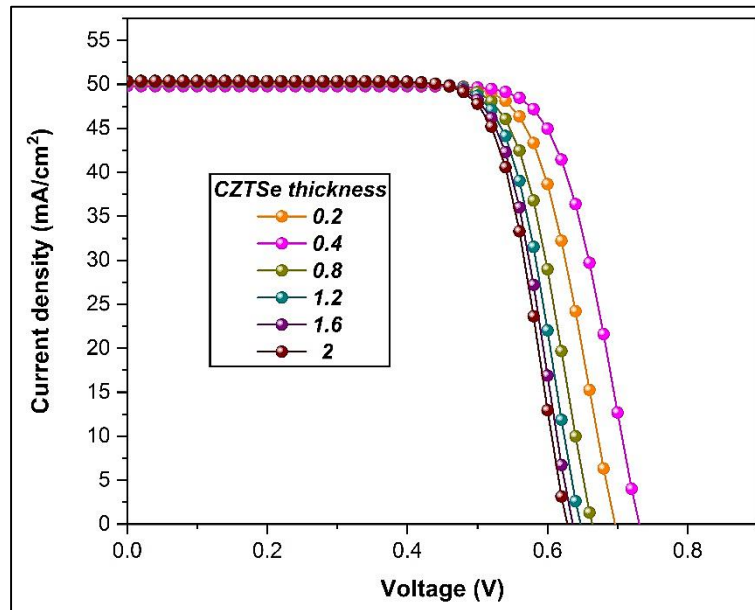


Figure 4.10. Caractéristiques J–V des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSe.

La figure 4.11 illustre l'efficacité ( $\eta$ ) en fonction de l'épaisseur du CZTSe, avec une valeur optimale à 0,4  $\mu\text{m}$ . Au-delà de cette épaisseur, l'efficacité diminue, avec une efficacité maximale de 26,05 %, ce qui indique qu'une épaisseur optimale de CZTSe maximise l'absorption de la lumière tout en minimisant les pertes de recombinaison et en maintenant un transport de charge efficace. L'analyse confirme que 0,4  $\mu\text{m}$  est l'épaisseur idéale pour la couche absorbante supérieure de CZTSe, équilibrant l'absorption de la lumière et l'efficacité de collecte de charge pour les performances globales les plus élevées [61].

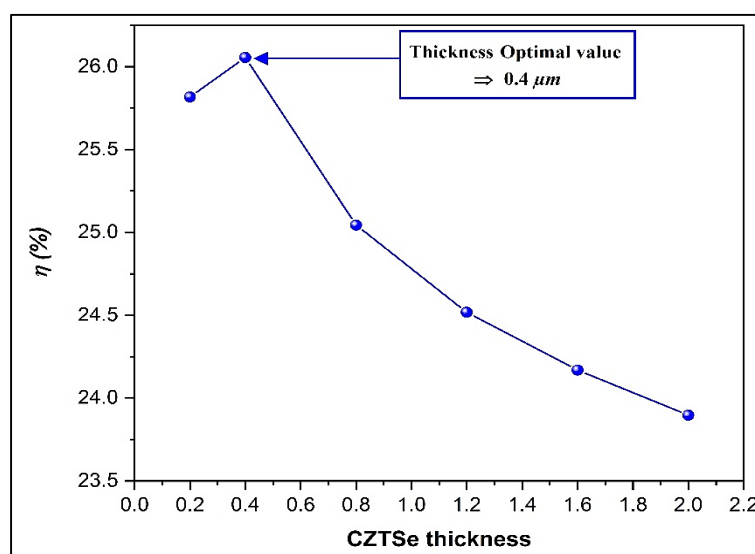


Figure 4.11. Efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de CZTSe

Les figures 4.12 et 4.13 présentent une analyse complète de l'impact de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante principale  $\text{CuInSe}_2$  sur les performances des cellules solaires. La figure 4.12 illustre les caractéristiques de densité de courant en fonction de la tension (J-V) pour les cellules solaires avec des épaisseurs de  $\text{CuInSe}_2$  allant de  $1\ \mu\text{m}$  à  $3,5\ \mu\text{m}$ . Les courbes J-V montrent que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de  $\text{CuInSe}_2$  entraîne une légère augmentation de la densité de courant. Cela est attribué au fait que les couches absorbantes plus épaisses capturent plus de photons, générant ainsi plus de paires électron-trou [62]. Malgré cela, les tensions en circuit ouvert restent relativement constantes sur toutes les épaisseurs, ce qui indique que les taux de recombinaison ne sont pas significativement affectés par les changements d'épaisseur [63].

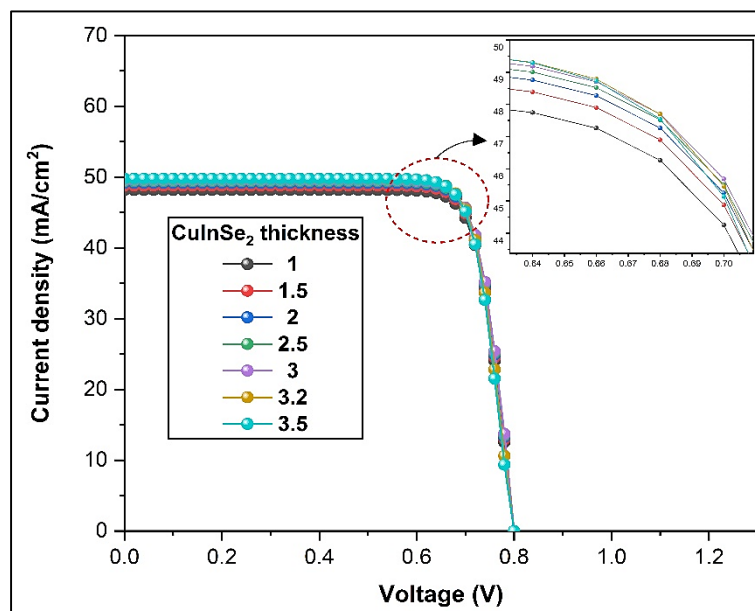
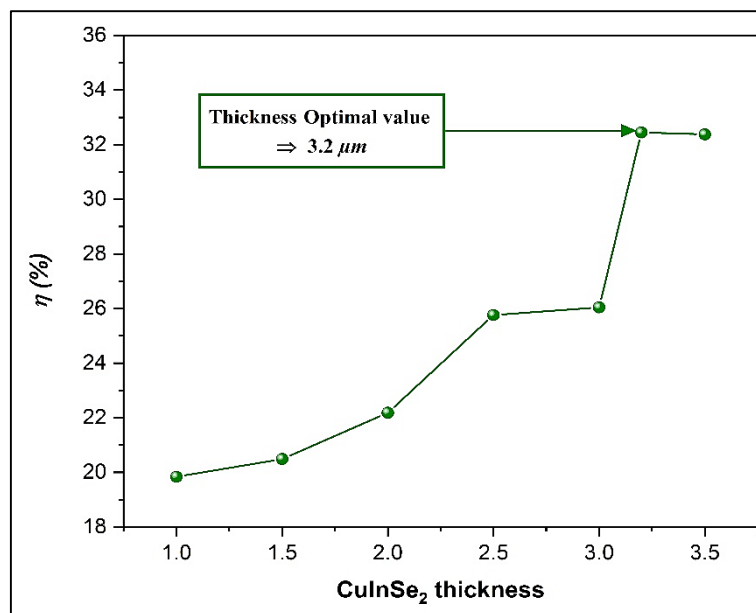


Figure 4.12. Caractéristiques J-V de cellules solaires avec différentes épaisseurs de  $\text{CuInSe}_2$

La figure 4.13 présente l'efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de  $\text{CuInSe}_2$ . L'efficacité s'améliore progressivement à mesure que l'épaisseur augmente, atteignant une valeur optimale à  $3,2\ \mu\text{m}$ . Ce point optimal marque l'efficacité la plus élevée d'environ 32,45 %. L'augmentation de l'efficacité est due à une meilleure absorption de la lumière et à une meilleure collecte de charge à mesure que la couche de  $\text{CuInSe}_2$  s'épaissit. Une forte augmentation de l'efficacité est observée entre  $3,0\ \mu\text{m}$  et  $3,2\ \mu\text{m}$ , attribuée à la région d'appauvrissement élargie à ces épaisseurs, qui renforce le champ électrique, améliorant ainsi la séparation et la collecte des porteurs de charge [64]. Au-delà de  $3,2\ \mu\text{m}$ , l'efficacité atteint un plateau, ce qui indique que de nouvelles augmentations d'épaisseur n'améliorent pas

significativement les performances. Cette analyse met en évidence que  $3,2 \mu\text{m}$  est l'épaisseur idéale pour la couche  $\text{CuInSe}_2$ , équilibrant l'absorption efficace de la lumière et le transport de charge pour atteindre l'efficacité globale la plus élevée pour la structure proposée.

Sur la base de ces résultats, il était crucial de s'assurer que l'optimisation des couches individuelles prenait en compte les interactions potentielles entre elles, en particulier dans une structure multicouche où les performances d'une couche peuvent influencer celles d'une autre. Pour résoudre ce problème, nous avons effectué des simulations supplémentaires dans lesquelles les épaisseurs des couches CZTSe et  $\text{CuInSe}_2$  ont été modifiées simultanément. Les simulations ont confirmé que les épaisseurs optimales sont restées inchangées, ne nécessitant aucun ajustement. Ce résultat démontre que notre processus d'optimisation prend en compte efficacement les interactions entre les composants clés, garantissant que les couches fonctionnent de manière optimale à la fois individuellement et lorsqu'elles sont modifiées ensemble.



**Figure 4.13.** Efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires avec différentes épaisseurs de  $\text{CuInSe}_2$ .

Les figures 4.14 à 4.16 analysent l'impact de la variation de la densité d'accepteurs ( $N_A$ ) sur les performances des cellules solaires avec CZTSe comme couche d'absorption supérieure et CZTSSe comme couche BSF. Les figures 4.14 et 4.15 montrent les caractéristiques de densité de courant en fonction de la tension ( $J-V$ ) pour les cellules solaires avec des densités d'accepteurs allant de  $10^{16}$  à  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ . À mesure que la densité d'accepteurs augmente, les couches CZTSe et CZTSSe présentent toutes deux une tension en circuit ouvert accrue. Cependant, le CZTSSe présente un  $V_{CO}$  plus élevé que le CZTSe à des densités d'accepteurs similaires, indiquant une meilleure séparation des porteurs de charge et une recombinaison réduite dans le CZTSSe. L'analyse combinée des figures 4.14 et 4.15 démontre que l'augmentation de la densité d'accepteurs dans les deux couches améliore leur  $V_{CO}$  en raison d'une meilleure dynamique des porteurs de charge [65]. Cette amélioration culmine à  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ , au-delà de laquelle les performances plafonnent, indiquant l'absence d'autres avantages et des problèmes potentiels tels qu'une recombinaison Auger accrue, la diffusion des impuretés et la dégradation de la qualité du matériau [66, 67].

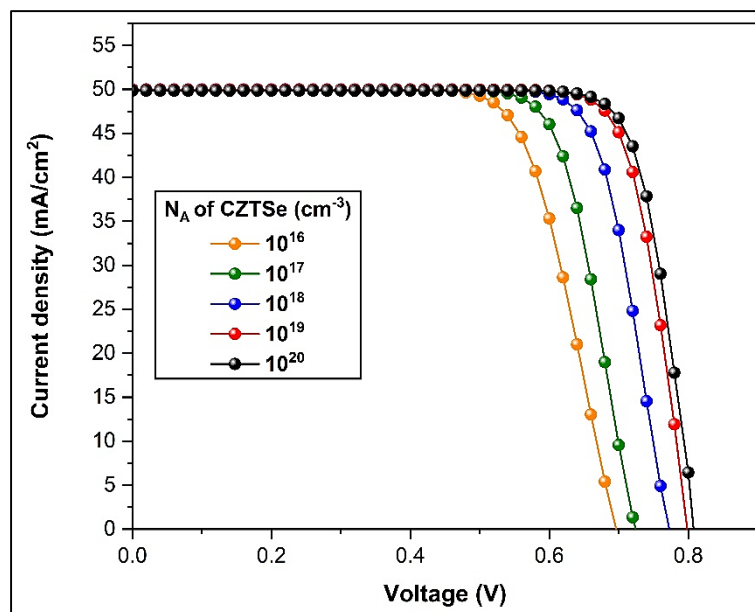


Figure 4.14. Caractéristiques  $J-V$  pour différentes valeurs de  $N_A$  dans CZTSe

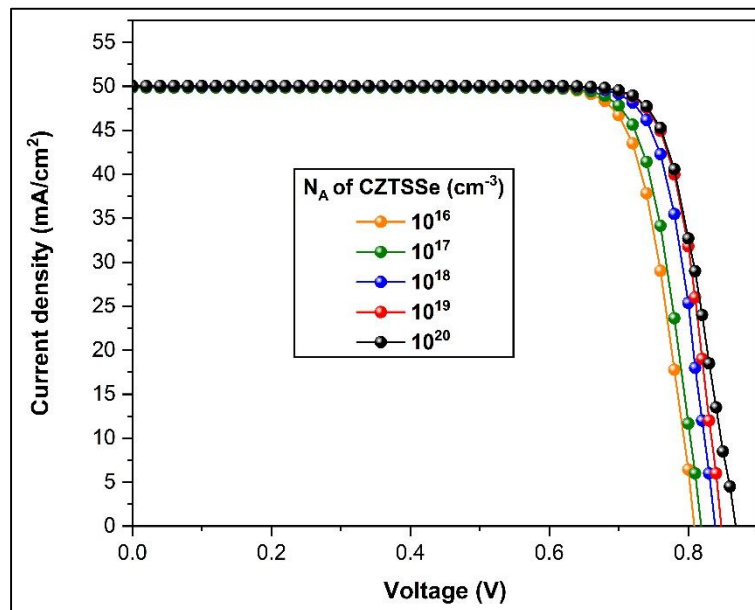


Figure 4.15. Caractéristiques  $J-V$  pour différentes valeurs de  $N_A$  dans CZTSSe.

La figure 4.16 montre l'efficacité ( $\eta$ ) des cellules solaires avec des couches CZTSe et CZTSSe en fonction de  $N_A$ . Nous avons simulé notre structure en faisant d'abord varier le  $N_A$  du CZTSe et avons trouvé que la valeur optimale était de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui a permis d'obtenir une efficacité de 32,90 %. En utilisant ce  $N_A$  optimal pour le CZTSe, nous avons ensuite simulé pour trouver le  $N_A$  optimal pour le CZTSSe, qui était également de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui a donné une efficacité de 35,38 %. Dans l'ensemble, ces figures démontrent que l'optimisation de la densité d'accepteurs dans la couche absorbante supérieure du CZTSe et la couche BSF du CZTSSe est cruciale pour maximiser l'efficacité des cellules solaires. Cette optimisation conduit à une meilleure dynamique des porteurs de charge, à une recombinaison réduite [68] et à une efficacité globale améliorée.

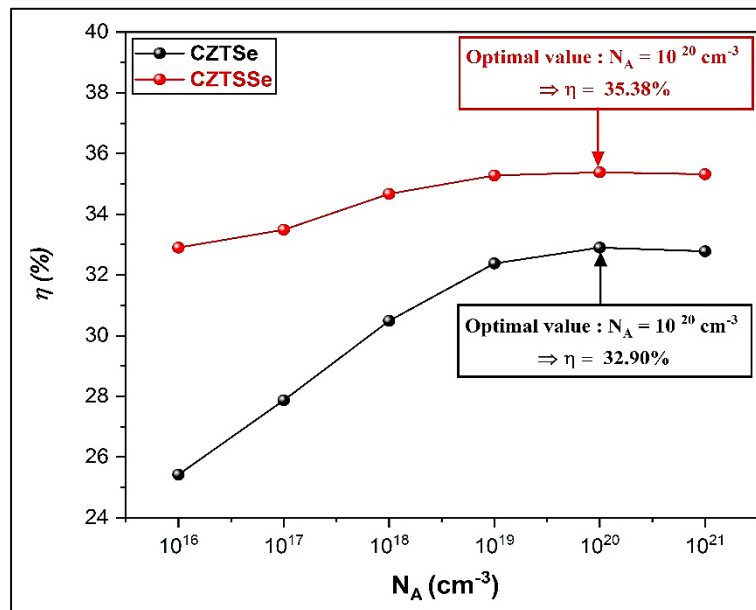


Figure 4.16. Efficacité ( $\eta$ ) en fonction de  $N_A$  pour CZTSe et CZTSSe.

Les figures 4.17 et 4.18 examinent l'effet de la température sur les performances des cellules solaires. La figure 4.17 montre les caractéristiques de densité de courant en fonction de la tension ( $J-V$ ) pour les cellules solaires à des températures allant de 260 K à 400 K. À mesure que la température augmente, les courbes  $J-V$  changent, indiquant des variations de performance. À des températures plus basses (260 K à 300 K), les cellules solaires maintiennent des tensions en circuit ouvert et des densités de courant plus élevées. Cependant, au-dessus de 300 K, le  $V_{CO}$  et la densité de courant diminuent en raison de taux de recombinaison de porteurs accrus [69].

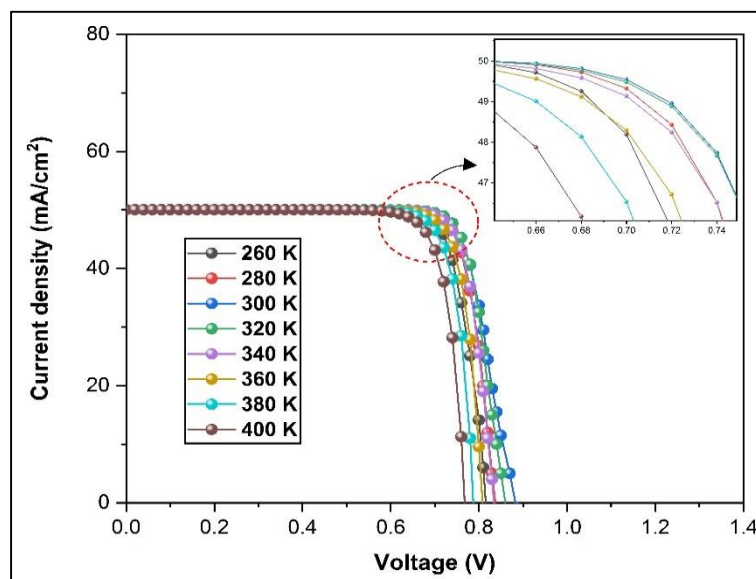


Figure 4.17. Caractéristiques  $J-V$  à différentes températures.

La figure 4.18 présente l'efficacité des cellules solaires en fonction de la température, révélant que l'efficacité atteint une valeur optimale de 35,38 % à 300 K. En dessous de cette température, l'efficacité augmente avec l'augmentation de la température en raison d'une meilleure mobilité des porteurs de charge et d'une résistance série réduite. Inversement, au-dessus de 300 K, l'efficacité diminue fortement, principalement parce que l'augmentation de l'énergie thermique augmente les pertes par recombinaison et réduit la tension en circuit ouvert [70]. Ces résultats soulignent l'importance cruciale de la gestion thermique, car le maintien des cellules solaires à ou près de la température optimale de 300 K maximise l'efficacité et les performances globales, tandis qu'un chauffage excessif entraîne des pertes d'efficacité importantes.

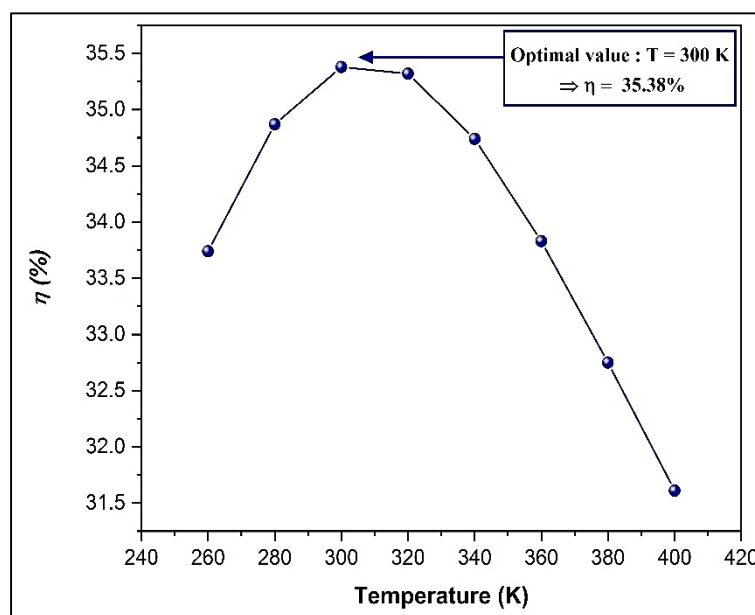
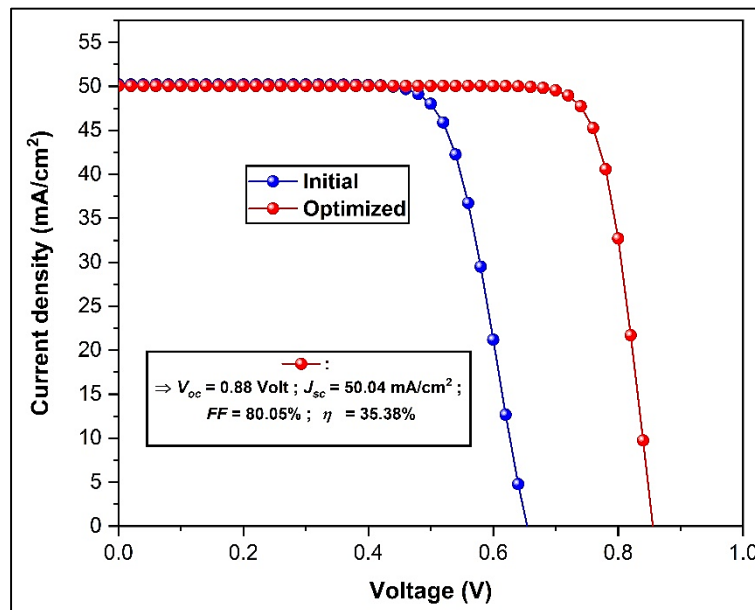


Figure 4.18. Efficacité ( $\eta$ ) en fonction de la température.

La figure 4.19 présente les caractéristiques de densité de courant par rapport à la tension ( $J-V$ ) pour les structures de cellules solaires initiales et optimisées. Les valeurs initiales sont  $J_{CC} = 50,21 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{CO} = 0,65 \text{ V}$ ,  $FF = 73,21 \%$  et  $\eta = 24,04 \%$ . Les valeurs optimisées montrent une amélioration significative avec  $J_{CC} = 50,04 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{CO} = 0,88 \text{ V}$ ,  $FF = 80,05 \%$  et  $\eta = 35,38 \%$ .

Les courbes  $J-V$  indiquent que la structure optimisée atteint une tension en circuit ouvert et un FF plus élevés, ce qui conduit à une augmentation globale de l'efficacité. Par conséquent, l'efficacité de la cellule solaire s'améliore considérablement de 24,04 % à 35,38 %. Ces résultats démontrent l'efficacité du processus d'optimisation pour améliorer les performances de la

cellule solaire, soulignant l'importance d'ajuster soigneusement les paramètres structurels et matériels pour obtenir une efficacité photovoltaïque plus élevée.



*Figure 4.19. Caractéristiques J–V pour les conceptions initiales et optimisées de la structure de cellule solaire proposée.*

*Le tableau 4.5* compare l'efficacité de diverses structures de cellules solaires issues de différentes études [31, 32, 71–73], en se concentrant sur différentes configurations et leurs efficacités respectives. Le tableau souligne que notre structure proposée (**ZnO/ZrS<sub>2</sub>/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo**) atteint une efficacité de **35,38 %**, ce qui est la plus élevée parmi les structures comparées. Cette amélioration significative de l'efficacité souligne l'efficacité de l'incorporation de couches absorbantes doubles et d'une couche BSF CZTSSe. Notre étude démontre que l'optimisation du choix des matériaux et de la conception structurelle peut améliorer considérablement les performances des cellules solaires, ce qui se traduit par une efficacité supérieure.

**Tableau 4.5.** Comparaison de l'efficacité des structures de cellules solaires : Littérature vs notre étude.

<i>Structures</i>	<i>Ref</i>	<i>Absorber layers</i>	<i>BSF layers</i>	<i><math>\eta</math> (%)</i>
<i>Al/ITO/AZO/iZnO/CdS/ CIGS/CZTSSe/PbS/Mo</i>	<i>[31]</i>	<i>CIGS &amp; CZTSSe</i>	<i>PbS</i>	<i>35.10</i>
<i>n-ZnO:Al/i-ZnO/ZTO/CZTS/CZTSSe/Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>/Mo</i>	<i>[32]</i>	<i>CZTS &amp; CZTSSe</i>	<i>Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub></i>	<i>23.99</i>
<i>ZnO/ZnS/CZTS/CZTS</i>	<i>[71]</i>	<i>CZTS</i>	<i>CZTS</i>	<i>14.4</i>
<i>ZnO/CdS/CZTSSe/Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>/Mo</i>	<i>[72]</i>	<i>CZTSSe</i>	<i>Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub></i>	<i>19.70</i>
<i>ZnO/ZnS/CZTS/Si</i>	<i>[73]</i>	<i>CZTS</i>	<i>Si</i>	<i>20.79</i>
<i>ZnO/ZrS<sub>2</sub>/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo</i>	<b><i>This Work</i></b>	<b><i>CZTSe &amp; CuInSe<sub>2</sub></i></b>	<b><i>CZTSSe</i></b>	<b><i>35.38</i></b>

#### IV. Conclusion

Cette étude examine de manière approfondie l'optimisation de la structure des cellules solaires ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo. L'incorporation de CZTSe comme couche absorbante supérieure, de CuInSe<sub>2</sub> comme couche absorbante principale et de CZTSSe comme couche BSF améliore considérablement l'efficacité des cellules solaires. L'optimisation de l'épaisseur de la couche CZTSSe à 0,2  $\mu\text{m}$ , de la couche CZTSe à 0,4  $\mu\text{m}$  et de la couche CuInSe<sub>2</sub> à 3,2  $\mu\text{m}$  offre le meilleur équilibre entre absorption de la lumière, séparation des charges et pertes de recombinaison minimisées. L'analyse de différents matériaux de fenêtre et de tampon établit que ZnO et ZrS<sub>2</sub> sont respectivement les choix les plus efficaces pour obtenir une densité de courant et une efficacité élevées. La variation de la densité de l'accepteur révèle une valeur optimale de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , améliorant considérablement les performances des couches CZTSe et CZTSSe. La gestion de la température est cruciale, avec une efficacité optimale des cellules solaires observée à 300 K, au-delà de laquelle les performances diminuent en raison de pertes de recombinaison accrues. La structure optimisée des cellules solaires atteint une efficacité finale de 35,38 %. Une comparaison avec la littérature existante démontre que notre

structure offre une efficacité supérieure, soulignant l'importance d'une sélection rigoureuse des matériaux et d'une optimisation structurelle dans le développement de cellules solaires à haut rendement.

## Références

- [1]. Hassan Q et al 2024 The renewable energy role in the global energy transformations *Renew. Energy Focus* 48 100545
- [2]. Castellano N N et al 2024 Renewable energy: the future of photovoltaic energy *Living with Climate Change* ed T M Letcher (Elsevier) ch 12, pp 373–96
- [3]. Ajarostaghi S S M and Mousavi S S 2022 Solar energy conversion technologies: principles and advancements *Solar Energy Advancements in Agriculture and Food Production Systems* ed S Gorjian and P E Campana (Academic) ch 2, pp 29–76
- [4]. Esman A K, Zykov G L, Potachits V A and Kuleshov V K 2020 Simulation of Thin-Film solar cells with a CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite structure *ENERGETIKA Proc. CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations* vol 63 pp 5–13
- [5]. Merzouk C E H, Bensmaine S, Ghalmi L and Aissat A 2024 Comparative study by simulation between two structures CdS/CZTS and ZnS/CZTS via SCAPS-1D software *Chalcogenide Lett.* 21 113–24
- [6]. Ghalmi L 2022 Simulation study of CZTS/CZTSe tandem solar cell by using SCAPS-1D software *J. Nano-Electron. Phys.* 14 06033
- [7]. Hwang S K, Yoon J H and Kim J Y 2024 Current status and future prospects of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (CZTSSe) thin film solar cells prepared via electrochemical deposition *ChemElectroChem* 11 e202300729
- [8]. Elsabahy M M, Emam M, Sekiguchi H and Ahmed M 2024 Performance mapping of silicon-based solar cell for efficient power generation and thermal utilization: effect of cell encapsulation, temperature coefficient, and reference efficiency *Appl. Energy* 356 122385
- [9]. Shah N, Shah A A, Leung P K, Khan S, Sun K, Zhu X and Liao Q 2023 A review of third generation solar cells *Processes* 11 1852
- [10]. Soonmin H et al 2023 Overview on different types of solar cells: an update *Appl. Sci.* 13 2051
- [11]. Yimeng L, Wei H, Cui C, Wang X, Shao Z, Pang S and Cui G 2023 CZTSSe solar cells: insights into interface engineering *J. Mater. Chem.* 11 4836–49
- [12]. Al-Ezzi A S and Ansari M N M 2022 Photovoltaic solar cells: a review *Appl. Syst. Innov.* 5 67

- [13]. Sivaraj S, Rathanasamy R, Kaliyannan GV, Panchal H, Jawad Alrubaie A, Musa Jaber M, Said Z and Memon S 2022 A comprehensive review on current performance, challenges and progress in thin-film solar cells *Energies* 15 8688
- [14]. Burgelman M, Nollet P and Degraeve S 2000 Modelling polycrystalline semiconductor solar cells *Thin Solid Films* 361–362 527–32
- [15]. Burgelman M et al 2013 Advanced electrical simulation of thin film solar cells *Thin Solid Films* 535 296–301
- [16]. Kowsar A et al 2019 Comparative study on solar cell simulators 2nd Int. Conf. on Innovation in Engineering and Technology (ICIET) (Dhaka, Bangladesh) pp 1–6
- [17]. Shakoor A et al 2023 Performance evaluation of solar cells by different simulating softwares *Solar PV Panels—Recent Advances and Future Prospects* ed B I Ismail (IntechOpen) (<https://doi.org/10.5772/intechopen.111639>)
- [18]. Bhowmik A et al 2024 Modeling and efficiency enhancement of SnSe thin film solar cell with a thin CIS layer *Results Mater.* 21 100521
- [19]. Zhang F et al 2023 The numerical simulation of CIS/CISSe graded band gap solar cell using SCAPS-1D software *J.Nanopart. Res.* 25 256
- [20]. Dabbabi S, Seboui Z, Tlili M, Jebbari N, Garcia-Loureiro A and Kamoun N 2021 A new optimization approach for high efficiency of FTO/InS/CIS heterojunction solar cells *Int. J.Modelling Simul.* 42 561–9
- [21]. Chen Y, Yuan Y, Xinzhi W, Wang Q and Liu Y 2024 Novel buffer layer on the performance of CZTS solar cells by numerical simulation *Mater. Today Commun.* 38 108164
- [22]. Dinakaran S, Swarnavalli G C J, Jino A A C and Meher S R 2024 Numerical simulation approach for an investigation of critical parameters of ZTO buffer layer for CZTS photovoltaic cell performance: a one-dimensional Modeling *J. Electron. Mater.* 53 5314–25
- [23]. Achour L, Khemiri N and Kanzari M 2024 Numerical optimization of thickness and optical band gap of absorber and buffer layers in earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin-film solar cells *J. Electron. Mater.* 53 4188–96
- [24]. Dakua P K et al 2024 Simulation and numerical modeling of high-efficiency CZTS solar cells with a BSF layer *Int. J.Numer. Model.* 37 e3188

- [25]. Gulomov J, Accouche O, Ziyoidinov J and Mirzaalimov A 2024 Optimizing CZTSe solar cell architecture: comparative study of ZnO, TiO<sub>2</sub>, and MoO<sub>3</sub> as electron transport layers IEEE Access 12 8313–24
- [26]. Deepthi Jayan K 2022 Theoretical modelling of perovskite-kesterite tandem solar cells for optimal photovoltaic performance Energy Technol. 10 2200635
- [27]. Saha U et al 2021 Efficiency enhancement of CZTSe solar cell using CdS(n)/(Ag<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (p) /Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (p+) structure Sol. Energy 221 314–22
- [28]. Wei Y, Zhao M, Zhao X, Yin J, Yingying W, Zhang L and Zhao M 2024 Improving the performance of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> thin film solar cells by SCAPS simulation Mater. Sci. Eng. B 303 117296
- [29]. Zuñiga I et al 2024 Analysis of optical and electrical properties in CZTSSe thin film solar cells through the 2d theoretical modeling Mater. Today Commun. 39 109124
- [30]. Eghbalifar B, Izadneshan H, Solookinejad G and Separdar L 2022 Investigating In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as the buffer layer in CZTSSe solar cells using simulation and experimental approaches Solid State Commun. 343 114654
- [31]. Moghadam Ziabari S A et al 2022 Efficiency enhancement of thin-film solar cell by implementation of double-absorber and BSF layers: the effect of thickness and carrier concentration J. Comput. Electron. 21 675–83
- [32]. Bibi B et al 2023 Effect and optimization of the Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> back surface field on the efficiency of CZTS/CZTSSe tandem solar cell: a computational approach J. Appl. Phys. 56 025502
- [33]. Kumar A 2021 Theoretical analysis of CZTS/CZTSSe tandem solar cell Opt. Quantum Electron. 53 528
- [34]. Niemegeers A and Burgelman M 1996 Numerical modeling of AC-characteristics of CdTe and CIS solar cells Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (Washington, DC) pp 901–4
- [35]. Burgelman M, Verschraegen J, Degrave S and Nollet P 2004 Modeling thin-film PV devices Prog. Photovolt.: Res. Appl. 12 143–53
- [36]. Mathur A S et al 2020 Study of role of different defects on the performance of CZTSe solar cells using SCAPS Optik 206 163245

- [37]. Ulloa S, Mollar M, Mari B, Ullah H, Ghannam H and Chahboun A 2017 The effect of defects on the overall performance of CuInSe<sub>2</sub>/CdS/ZnO thin film solar cells Int. Renewable and Sustainable Energy Conf. (IRSEC) (Tangier, Morocco) pp 1–4
- [38]. Kannan P K and Anandkumar M 2023 A theoretical investigation to boost the efficiency of CZTS solar cells using SCAPS-1D Optik 288 171214
- [39]. Belarbi M et al 2022 Efficiency enhancement of triple absorber layer perovskite solar cells with the best materials for electron and hole transport layers: numerical study Semicond. Sci. Technol. 9 095016
- [40]. Priya A et al 2022 Impact of ZnMnO buffer and SnMnO<sub>2</sub> window layer on enhancing the performance of CIGSSe thin-film solar cell Opt. Mater. 123 111690
- [41]. Cui X, Sun K, Huang J, Sun H, Wang A, Yuan X, Green M, Hoex B and Hao X 2023 Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of ZnMgO for efficient CZTS solar cells ACS Mater. Lett. 5 1456–65
- [42]. Dinakaran S and Swarnavalli G C J 2019 One-dimensional modeling for an investigation into parameter optimization, crossover and red-kink behavior of ZnMgO buffer layer Cd-free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cell Appl. Phys. A 125 1–15
- [43]. Belarbi M, Zeggai O and Louhibi-Fasla S 2022 Numerical study of methylammonium lead iodide perovskite solar cells using SCAPS-1D simulation program Mater. Today Proc. 51 2115–9
- [44]. Kowsar A et al 2023 Enhanced photoconversion efficiency of Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> solar cells by Sn-/Zn-based oxides and chalcogenides buffer and electron transport layers Sol. Energy 265 112096
- [45]. Belarbi F, Rahal W, Rached D, Benghabrit S and Adnane M 2020 A comparative study of different buffer layers for CZTS solar cell using Scaps-1D simulation program Optik 216 164743
- [46]. Rahmoune A and Babahani O 2023 Numerical analysis of Al/Gr/ETL/MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ni solar cell using non-toxic In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub>/ZnSe electron transport layer Optik 283 170875
- [47]. Moustafa M, Al Zoubi T and Yasin S 2022 Exploration of CZTS-based solar using the ZrS<sub>2</sub> as a novel buffer layer by SCAPS simulation Opt. Mater. 124 112001
- [48]. Naceri L and Belarbi M 2024 Theoretical analysis of introducing CeO<sub>x</sub> as a passivation layer: an innovative approach to boosting CIGS solar cell efficiency Phys. Scr. 99 035028

- [49]. Al Mahmud J et al 2023 Design and analysis of a SnS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> double-heterojunction toward high-performance photovoltaics Energy Adv. 2 1843–58
- [50]. Kumar A 2021 Efficiency enhancement of CZTS solar cells using structural engineering Superlattices Microstruct. 153 106872
- [51]. Almawgani A H M, Al-Athwary A A H, Elsayed H A, Mehaney A, Hajjiah A and Sayed H 2024 Enhancement the optical properties of thin film solar cells using new materials and designs of anti-reflection coating J. Mater.Sci., Mater. Electron 35 1279
- [52]. Gunavathy K V, Rangasami C, Arulanantham A M S, Merlin B F, Reddy C P and Khan A 2024 Enhancing the optoelectronic performance of CZTS thin films through cobalt doping via nebulizer-assisted spray pyrolysis technique Sens. Actuators A 366 114941
- [53]. Chen J et al 2024 Enhanced the performance of CZTSSe solar cells by optimized i:ZnO window layer Mater. Sci.Semicond. Process. 171 107993
- [54]. Hosen R et al 2023 Effect of various layers on improving the photovoltaic efficiency of Al/ZnO/CdS/CdTe/Cu<sub>2</sub>O/Ni solar cells J. Alloys Metall. Syst. 4 100041
- [55]. Zhang H et al 2023 Modeling of copper zinc tin sulfide solar cells with various buffers using SCAPS-1D Phys. Status Solidi b 260 2300270
- [56]. Gupta S, Shishodia G and Shishodia P K 2023 A comparative study of ZrS<sub>2</sub>-based thin film solar cells using the SCAPS solar cell capacitance simulator Semicond. Sci. Technol. 38 025012
- [57]. Ahmad F, Civiletti B J, Monk P B and Lakhtakia A 2023 Effects of defect density, minority carrier lifetime, doping density, and absorber-layer thickness in CIGS and CZTSSe thin-film solar cells J. Photonics Energy 13 025502
- [58]. Mohamed H A, Taya Y A, Ali S S and Mohamed W S 2023 Optical and electrical modeling of CZTSSe based thin-film solar cells Phys. Scr. 98 085516
- [59]. Yadav T et al 2023 Comparative performance analysis of perovskite/CIGS-based double absorber layer solar cell with BaSi<sub>2</sub> as a BSF layer J. Opt. 1–8
- [60]. Charghandeh R and Abbasi A 2023 Effect of In(O,S) buffer layer on the band alignment and the performance of CZT(S,Se) thin film solar cells Mater. Today Commun. 37 107299
- [61]. Khadir A et al 2023 Design of CZTS/CZTSe tandem solar cells with enhanced performance Mater. Today Commun. 37 107094

- [62]. Allam Z et al 2022 Numerical study of cis solar cell with cuinse2-undoped layer Phys. Status Solidi a 220 2200566
- [63]. Ying M, Wen J and Zhao Y 2022 Numerical simulation of CuInSe<sub>2</sub> solar cells using wxAMPS software Chin. J. Phys. 76 24–34
- [64]. Moujoud S, Hartiti B, Touhtouh S, Faddouli A, Fadili S and Stitou M 2022 Performance analysis of CuInSe<sub>2</sub> based solar cells using SCAPS-1D Mater. Today Proc. 66 17–21
- [65]. Abdelkadir A A 2022 Numerical simulation and optimization of n-Al-ZnO/n-CdS/p-CZTSe/p-NiO (HTL)/Mo solar cell system using SCAPS-1D Results Opt. 8 100257
- [66]. Sravani L et al 2021 Loss mechanisms in CZTS and CZTSe Kesterite thin-film solar cells: understanding the complexity of defect density Sol. Energy 227 56–66
- [67]. Noor Sameera J et al 2020 Numerical approach to optimizing the doping concentration of the absorber layer to enhance the performance of a CdTe solar cell Semicond. Sci.Technol. 36 015022
- [68]. Maklavani S E and Mohammadnejad S 2020 Reduction of interface recombination current for higher performance of p<sup>+</sup>-CZTS<sub>x</sub>Se(1-x)/p-CZTS/n-CdS thin-film solar cells using Kesterite intermediate layers Sol. Energy 204 489–500
- [69]. Benyoucef A, Belarbi M, Zeggai O, Goumri-Said S, Kanoun M B, Benyoucef B and Louhibi-Fasla S 2023 Numerical investigation of octakis (4-methoxyphenyl) spiro [fluorene-9, 9' xanthene] 2, 2', 7, 7'-tetraamine(X60) as hole transport layer in solid-state dye-sensitized solar cell Phys. Scr. 98 095009
- [70]. Yadav J and Singh M 2023 Effect of heat treatment temperature on preparation and characterization of CuInSe<sub>2</sub> thin films J. Mater. Sci., Mater. Electron. 34 692
- [71]. El Halim Benzetta A and Abderrezek M 2020 A comparative study on generation and recombination process of kesterite CZTS based thin film solar cells for different designs Optik 219 165300
- [72]. Sadanand P S B et al 2021 Optimization of photovoltaic solar cell performance via the earth abundant Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> back surface field Optik 229 166235
- [73]. Kumar Dakua P, Trabelsi Y, Dudekula U, Tripathi R, Sadanand A L, Pal A, Kumar Panda D, Kumar Misra R and Bhattarai S 2024 Optimization of efficiency of CZTS-based solar cell through exclusive BSF layer engineering method J. Phys. Chem. Solids 193 112156

***Conclusion  
Générale***

## Conclusion Générale

L'objectif principal de cette thèse était de contribuer à l'amélioration des performances des cellules solaires à couches minces à base de  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) en explorant deux approches complémentaires : l'intégration de la kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ) comme matériau prometteur et de la couche de champ de surface arrière.

Les travaux menés ont permis d'atteindre plusieurs objectifs clés. Dans un premier temps, une revue approfondie des principes fondamentaux des cellules solaires et des avantages des dispositifs à couches minces a mis en évidence les défis majeurs liés à la performance et à la durabilité de ces technologies. Par la suite, l'analyse des méthodes d'élaboration des couches minces a montré l'impact critique des paramètres de dépôt sur la qualité des matériaux et leur contribution à l'efficacité globale des dispositifs photovoltaïques.

L'étude des propriétés des matériaux  $\text{CuInSe}_2$  et kesterites a permis de mieux comprendre leurs atouts respectifs. Alors que le CIS reste un matériau performant et bien établi, la kesterite, grâce à sa composition abondante et écologique, se positionne comme une alternative crédible pour pallier les limites des matériaux classiques. Cette combinaison de matériaux ouvre des perspectives prometteuses pour des dispositifs.

Enfin, les simulations numériques ont permis de valider les hypothèses formulées en mettant en évidence l'effet positif de l'intégration et l'optimisation de la couche de champ arrière et de la kesterite sur l'efficacité des cellules solaires. Ces simulations ont montré une réduction significative des pertes électriques et une amélioration de la collecte des porteurs de charge, conduisant à des performances accrues.

Dans l'ensemble, cette thèse a contribué à élargir les connaissances sur l'utilisation des matériaux CIS et kesterites dans les cellules solaires à couches minces et à proposer des solutions pour surmonter certains des obstacles techniques actuels. Les résultats obtenus sont encourageants et ouvrent la voie à des études expérimentales plus poussées pour confirmer les simulations et pour adapter ces concepts à une production à grande échelle.

Cependant, plusieurs questions restent à approfondir, parmi elles, l'optimisation des interfaces entre les différentes couches, la durabilité des cellules dans des conditions réelles et le développement de procédés de fabrication à faible coût et respectueux de l'environnement méritent une attention particulière. Ces perspectives constituent des pistes prometteuses pour des recherches futures dans le domaine des cellules solaires à couches minces, contribuant ainsi à leur intégration à grande échelle dans le paysage énergétique mondial.



***Publications***  
***Et***  
***Communications***

# Optimizing CuInSe<sub>2</sub> solar cells with kesterite-based upper absorber and back surface field layers for enhanced efficiency: a numerical study

Izzeddine Belkacem<sup>1</sup>, Souhila Bensmaine<sup>1</sup>, Mousaab Belarbi<sup>2,\*</sup>   
and Chams El Hayat Merzouk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Research Unit Materials and Renewable Energy, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, BP: 119, Tlemcen 13000, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Micro and Nanophysics—LaMiN, Department of FPST, Ecole Nationale Polytechnique d'Oran-Maurice Audin, BP 1523, Oran, 31000, Algeria

E-mail: [moussaab.belarbi@enp-oran.dz](mailto:moussaab.belarbi@enp-oran.dz)

Received 13 July 2024, revised 30 August 2024

Accepted for publication 16 September 2024

Published 26 September 2024



CrossMark

## Abstract

This study explores the performance enhancement of an innovative multi-layer solar cell structure using the SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in One Dimension) software. We aim to improve the efficiency of a solar cell structure comprising ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo by incorporating CZTSe as the upper absorber layer, CuInSe<sub>2</sub> as the main absorber layer, and CZTSSe as a back surface field layer. Initially, we compare the performance of three different configurations by analyzing their *J-V* characteristics. For the best performing structure, we further examine the external quantum efficiency spectrum. We then evaluate various window (ZnO, ZnMgO, SnO<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) and buffer (ZnSe, ZrS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) materials, identifying ZnO and ZrS<sub>2</sub> as the most effective for achieving high current density and efficiency. Through detailed simulations, we determine the optimal thicknesses for CZTSSe (0.2 μm), CZTSe (0.4 μm), and CuInSe<sub>2</sub> (3.2 μm). Additionally, by optimizing the acceptor density to 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, we significantly enhance the performance of both CZTSe and CZTSSe layers. Temperature management is shown to be crucial, with the highest efficiency observed at 300 K. As a result of these optimizations, the solar cell structure achieves a remarkable efficiency of 35.38%. Furthermore, we compare our results with existing literature to highlight the advancements made in this study. These findings underscore the importance of material selection and structural optimization in developing high-efficiency solar cells and provide a framework for future advancements in photovoltaic technology.

Keywords: CuInSe<sub>2</sub>, kesterites, dual absorber layers, back surface field, SCAPS-1D, efficiency

## 1. Introduction

In a global context marked by an increasing energy demand and heightened awareness of environmental issues, renewable energies present themselves as a promising alternative to

traditional energy sources [1]. Among these renewable energies, solar energy occupies a prominent position due to its abundance and significant potential for energy production [2]. Solar cells, devices that directly convert sunlight into electricity, play a crucial role in this energy transition [3].

Among the various photovoltaic technologies, thin-film solar cells stand out for their ability to offer more economical and efficient solutions. In particular, cells composed of

\* Author to whom any correspondence should be addressed.

CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ), CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), CZTSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ), and CZTSSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ) have garnered considerable interest due to their potential to enhance energy efficiency compared to traditional silicon solar cells [4–7]. These technologies utilize semiconductor materials with unique properties for photovoltaic conversion, making them promising alternatives for large-scale production.

However, despite significant advances in the field of thin-film solar cells, their efficiency remains lower than that of silicon-based cells [8]. Numerous studies have been undertaken to further improve the efficiency of these devices by optimizing materials, structures, and manufacturing techniques [9–11]. The use of modeling and simulation tools plays a crucial role in this research, allowing for the exploration of various configurations and the identification of key parameters to maximize photovoltaic conversion efficiency [12]. These approaches aim to overcome technical challenges and propose innovative solutions to enhance the performance of thin-film solar cells [13].

Among these tools, Solar Cell Capacitance Simulator in One Dimension (SCAPS-1D) stands out for its capability to simulate the performance of thin-film photovoltaic devices [14, 15]. It enables the evaluation of the impact of material and structural variations on conversion efficiency, thereby providing valuable insights for the optimization of solar cells. Through SCAPS-1D and other simulation tools (AFORS-HET, AMPS-1D, Silvaco, etc) [16, 17], researchers can explore different configurations and parameters before proceeding to prototype fabrication.

Building on these simulations, numerous studies have been conducted to improve the performance of thin-film solar cells. Bhowmik *et al* researched a solar cell with Tin Selenide ( $\text{SnSe}$ ) as the absorber, incorporating n-CdS/p-SnSe/p<sup>+</sup>-CuInSe<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-WSe<sub>2</sub> layers. Optimal conditions resulted in a power conversion efficiency (PCE) of 26.12%, which increased to 33.88% with the WSe<sub>2</sub> back surface field (BSF) layer. Combining the CIS layer with SnSe achieved a higher PCE of 36.45% and a  $J_{\text{SC}}$  (short-circuit current) of 42.54 mA cm<sup>-2</sup>, displaying the potential of SnSe absorber with CIS for efficient and cost-effective thin-film solar cells [18]. Zhang *et al* simulated Mo/p-CIS/n-CdS/Al-ZnO and Mo/p-CISSe/n-CdS/Al-ZnO single absorber layer solar cells using SCAPS-1D to study the effect of absorber layer thickness on photovoltaic performance. They found optimal photoelectric conversion efficiencies of 23.23% with CdS and 23.52% with SnS<sub>2</sub> buffer layers at a CIS/CISse thickness ratio of 1 μm/1.5 μm. The Mo/p-CISse/p-CIS/n-SnS<sub>2</sub>/Al-ZnO structure achieved the best performance parameters with a  $V_{\text{OC}}$  (open-circuit voltage) of 0.7809 V,  $J_{\text{SC}}$  (short-circuit current) of 35.31 mA cm<sup>-2</sup>, FF (fill factor) of 85.29%, and  $\eta$  (efficiency) of 23.52% at 300 K and a carrier concentration of 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> [19]. Dabbabi *et al* developed an approach using Silvaco–Atlas software to optimize FTO/InS/CIS heterojunction solar cells, with thin films prepared via spray pyrolysis. Structural and morphological analyses confirmed the deposition of F-doped SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and CuInS<sub>2</sub> films, with

their physical properties used as input for simulations. Optimal parameters resulted in a solar cell efficiency of 38.20%, highlighting potential for high-efficiency CIS-based solar cells [20].

Chen *et al* investigated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) solar cells using TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and CrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> as buffer layers to address the environmental concerns of cadmium-based buffers. Numerical simulations with SCAPS-1D indicated that both buffer layers could achieve a photovoltaic conversion efficiency of 22% under optimal conditions. TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> was found to provide a more compatible band offset with the CZTS layer compared to CrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, enhancing the potential for efficient and environmentally friendly solar cells [21]. Dinakaran *et al* investigated the performance of CZTS-based photovoltaic cells using a non-toxic ZTO (Zinc Tin Oxide) buffer layer via a solar cell capacitance simulator. They analyzed various parameters such as thickness, donor concentration, and bandgap of the ZTO layer, achieving a maximum cell efficiency of 17.48% with a FF of 82.53%. The study also discussed current-voltage distortions like crossover and red-kink behavior, providing insights into the development of efficient, cadmium-free CZTS solar cells [22]. Achour *et al* used numerical simulations to study the impact of thickness and band gap energy of the CZTS absorber and Zn(O,S) buffer layer on the performance of a Mo/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Zn(O,S)/i-ZnO/ZnO solar cell. Initially, they found a conversion efficiency of 15.61% with experimental values, which improved to 21.64% after optimizing the absorber layer thickness to 2400 nm and band gap energy to 1.48 eV. The study concluded that the solar cell performance remained stable with variations in the Zn(O,S) buffer layer's thickness and gap energy [23]. Dakua *et al* conducted a numerical evaluation of CZTS solar cells with a CZTSe BSF layer using the SCAPS 1D simulator. They found that the BSF layer significantly boosts efficiency by reducing carrier recombination at the back surface, achieving a 24.7% efficiency, which is 8% higher than without the BSF layer. This study provides insights to facilitate the fabrication of highly efficient CZTS solar cells [24].

Gulomov *et al* optimized CZTSe-based solar cells by evaluating ZnO, TiO<sub>2</sub>, and MoO<sub>3</sub> as electron transport layers (ETLs) and NiO<sub>x</sub> as the hole transport layer. They found that the optimal thicknesses for achieving maximum efficiencies were 2 μm/80 nm for n-ZnO/p-CZTSe/p-NiO<sub>x</sub> (21.35%), 1.5 μm/60 nm for n-TiO<sub>2</sub>/p-CZTSe/p-NiO<sub>x</sub> (21.76%), and 1 μm/60 nm for n-MoO<sub>3</sub>/p-CZTSe/p-NiO<sub>x</sub> (24.14%). MoO<sub>3</sub> was identified as the optimal ETL due to its ability to create a high electric field and significant electrostatic potential difference, which enhances the separation of photogenerated electron–hole pairs [25]. Deepthi Jayan performed a simulation study using SCAPS 1D to evaluate monolithic two-terminal (2-T) and mechanically stacked four-terminal (4-T) tandem solar cells with perovskite and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe) as light-harvesting materials. The 2-T tandem device achieved a PCE of 31.15% with a  $V_{\text{OC}}$  of 1.81 V,  $J_{\text{SC}}$  of 18.18 mA cm<sup>-2</sup>, and FF of 66.18%. The 4-T device achieved a higher PCE of 37.84% after optimizing the input parameters,

demonstrating the potential for highly efficient tandem solar cell [26]. Saha *et al* (2021) designed a single junction solar cell using CdS(n)/  $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnSe}_4$  (p) /  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (p<sup>+</sup>) with ACZTSe as the main absorber to enhance CZTSe solar cell performance. By optimizing layer thicknesses and carrier densities, they achieved a maximum efficiency of 18.63%, overcoming issues like bulk defects and short minority carrier lifetime. This design improved the photo conversion efficiency by 6% compared to the best reported selenium-rich CZTSe solar cells, offering a promising approach for next-generation solar energy harvesting [27].

Wei *et al* investigated the impact of Se/(S + Se) ratio, absorber thickness, and resistances on CZTSSe solar cells using SCAPS-1D. They found the highest efficiency of 17.38% at a Se/(S + Se) ratio of 0.2 and further optimization led to an efficiency of 17.91% with an absorber thickness of 1.5  $\mu\text{m}$ . The study emphasized that controlling series resistance below 2  $\Omega\text{ cm}^2$  and shunt resistance above 600  $\Omega\text{ cm}^2$  is crucial for achieving high-efficiency CZTSSe solar cells [28]. Zuñiga *et al* used the SILVACO ATLAS simulator to model and optimize  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) thin film solar cells, focusing on electrical and optical parameters. They achieved a second record efficiency of 12.6%, which was slightly improved to 13.02% after analyzing parameters such as temperature, bandgap, and interface roughness using the Haze function. This theoretical modeling approach highlights the potential for designing highly efficient solar cells without extensive experimental resources [29]. Eghbalifar *et al* demonstrated the enhancement of CZTSSe solar cell performance by using  $\text{In}_2\text{S}_3$  instead of CdS as the buffer layer, investigating parameters such as electron mobility, conduction band offset, and donor density. Their study showed that optimizing these electro-optical properties of the buffer layer increased the efficiency from 4.4% to 12.14%. The results highlight the significant impact of buffer layer properties on solar cell performance [30].

Moghadam Ziabari *et al* simulated a BSF CIGS multilayer solar cell with a CZTSSe layer added as a second absorber layer between the BSF and CIGS layers using SCAPS 1D. By optimizing the thickness and carrier concentration of different layers, they found that a 1  $\mu\text{m}$  thickness for CZTSSe and 0.05  $\mu\text{m}$  for CIGS yielded the best performance. The optimized solar cell achieved a PCE of 35.1%, highlighting the impact of the second absorber layer on device efficiency [31]. Bibi *et al* investigated a tandem solar cell design using non-toxic and abundant kesterite materials, CZTS and CZTSSe, to capture a broad spectrum of sunlight. The tandem structure consists of a wide bandgap CZTS upper subcell and a narrow bandgap CZTSSe lower subcell, simulated and validated with experimental results. Optimization of subcells, including a  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  BSF layer and doping, achieved an open-circuit voltage of 1.5 V and an efficiency of 23.99%. The study also examined the impact of light radiation power and temperature variations on performance, offering insights into efficient tandem solar cell design [32]. Kumar analyzed a tandem configuration of kesterite absorbers using SCAPS-1D, with  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) as the top cell and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (CZTSSe) as

the bottom cell. By optimizing device parameters to achieve identical short-circuit current in both cells, they estimated that this two-junction tandem configuration could achieve a minimum efficiency of 15%. This research underscores the potential of multi-junction CZTS/CZTSSe configurations to enhance the efficiency of earth-abundant CZTS-based solar cells [33].

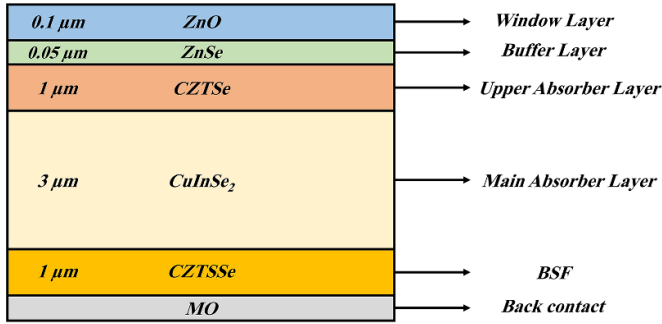
Building on the insights gained from the studies presented, our study introduces a novel solar cell structure that integrates dual absorber layers with a CZTSSe BSF layer. The proposed structure,  $\text{ZnO}/\text{ZnSe}/\text{CZTSe}/\text{CuInSe}_2/\text{CZTSSe}/\text{Mo}$ , includes a CZTSe upper absorber and a  $\text{CuInSe}_2$  main absorber, with the CZTSSe layer designed to reduce recombination losses and enhance charge collection efficiency. To the best of our knowledge, this specific configuration has not been previously reported in the literature, making it a novel approach in the development of high-efficiency  $\text{CuInSe}_2$ -based solar cells. This work leverages the advantages of a dual absorber configuration along with the presence of a BSF layer to achieve a highly efficient solar cell.

Initially, we will analyze the  $J$ - $V$  characteristics of three different configurations to compare their performance. For the most effective structure, we will also investigate the external quantum efficiency (EQE) spectrum. We will investigate the effects of changing materials for the window and buffer layers, and explore the impact of varying the thicknesses of the  $\text{CuInSe}_2$ , CZTSe, and CZTSSe layers. Additionally, the influence of acceptor density in the CZTSe and CZTSSe layers, temperature effects, and a comparison between the initial and optimized structures will be examined. Furthermore, we will compare our results with existing literature to highlight the advancements made in this study. These comprehensive investigations aim to maximize the efficiency of this innovative solar cell design.

## 2. Device structure and material parameters

SCAPS-1D is a solar cell dimensional simulation program available to the photovoltaic research community. It was developed at the Department of Electronics and Information Systems at Ghent University, Belgium. The program is widely used for simulating and analyzing the performance of various types of solar cells. A detailed description of the program and the algorithms it uses can be found in the literature [14, 15, 34, 35].

The proposed solar cell structure, as illustrated in figure 1, consists of multiple layers designed to optimize performance. The layers include ZnO (Zinc Oxide, 0.1  $\mu\text{m}$ ) serving as the transparent front contact (window layer); ZnSe (Zinc Selenide, 0.05  $\mu\text{m}$ ) functioning as the buffer layer; CZTSe (Copper Zinc Tin Selenide, 1  $\mu\text{m}$ ) as the upper absorber layer for light absorption;  $\text{CuInSe}_2$  (Copper Indium Diselenide, 3  $\mu\text{m}$ ) as the main absorber layer to enhance light absorption; CZTSSe (Copper Zinc Tin Sulfide Selenide, 1  $\mu\text{m}$ ) acting as the BSF layer to reduce recombination; and Mo (Molybdenum, 1  $\mu\text{m}$ ) as the rear contact for charge collection.



**Figure 1.** Schematic diagram of the proposed solar cell structure.

**Table 1.** Input parameters for absorber layers.

Parameters	CZTSe	CuInSe <sub>2</sub>	CZTSSe
References	[36]	[37]	[38]
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	1	3	1
Bandgap (eV)	1	1.02	1.3
Dielectric	9.1	13.6	13.6
Affinity (eV)	4.46	4.3	4.1
Conduction band density $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$
Valence band density $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
Electron mobility $\mu_e$ ( $\text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ )	100	100	100
Hole mobility $\mu_h$ ( $\text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ )	25	25	25
Acceptor density $N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{20}$	$1 \times 10^{16}$
Donor density $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	/	/	/
Defect density $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{14}$

Tables 1–3 present the initial simulation parameters, including absorber, window, and buffer layer properties, which were derived from values commonly reported in the literature to reflect the state-of-the-art efficiency of these materials [36–48]. The initial absorber thicknesses, specifically 1  $\mu\text{m}$  for CZTSe and 3  $\mu\text{m}$  for CuInSe<sub>2</sub>, align with values frequently employed in high-performance thin-film solar cell studies, serving as the foundation for further optimization in our simulations. Simulations were conducted under AM1.5 illumination at 300 K.

### 3. Results & discussion

Table 4 illustrates the performance metrics of various solar cell structures, highlighting the improvements achieved through the incorporation of additional layers. It presents the comparative performance of three different configurations: ZnO/ZnSe/CuInSe<sub>2</sub>/Mo, ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/Mo, and ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo. The data indicate a clear progression in performance from the basic structure to the more complex configurations. The addition of the CZTSe layer results in an increase in overall efficiency,

**Table 2.** Input parameters for window layers.

Parameters	ZnO	ZnMgO	SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
References	[39, 40]	[41, 42]	[43, 44]	[45]
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.05	0.05	0.05
Bandgap (eV)	3.3	1.5	2.24	3.35
Dielectric	9	16.4	10	9
Affinity (eV)	4.6	4.7	4.24	4.5
Conduction band density $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$
Valence band density $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
Electron mobility $\mu_e$ ( $\text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ )	100	2300	32	32
Hole mobility $\mu_h$ ( $\text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ )	25	1300	3	3
Acceptor density $N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	/	/	/	/
Donor density $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$
Defect density $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$

**Table 3.** Input parameters for buffer layers.

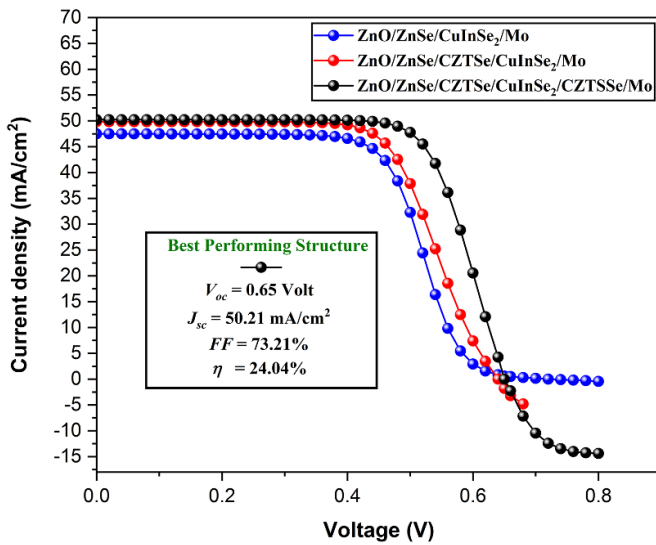
Parameters	ZnSe	ZrS <sub>2</sub>	SnS <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
References	[46]	[47]	[48]	[46]
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.05	0.05	0.05
Bandgap (eV)	2.7	1.5	2.24	2.9
Dielectric	10	16.4	10	13.6
Affinity (eV)	4.2	4.7	4.24	4.25
Conduction band density $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$
Valence band density $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
Electron mobility $\mu_e$ ( $\text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ )	100	2300	32	100
Hole mobility $\mu_h$ ( $\text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ )	25	1300	3	25
Acceptor density $N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	/	/	/	/
Donor density $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$
Defect density $N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$

while the incorporation of both CZTSe and CZTSSe layers further enhances this efficiency, showcasing the benefits of the dual absorber and BSF layer design [49]. Figure 2 provides a visual representation of the  $J$ - $V$  characteristics for these solar cell structures. Additionally, for all the configurations, the analysis includes careful consideration of the region where  $J < 0$ , which occurs when the bias voltage exceeds the open-circuit voltage, ensuring a comprehensive

**Table 4.** Performance metrics of various solar cell structures.

Structures	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
ZnO/ZnSe/ CuInSe <sub>2</sub> /Mo	47.48	0.72	56.77	19.65
ZnO/ZnSe/ CZTSe/CuInSe <sub>2</sub> /Mo	49.83	0.64	65.55	21.08
ZnO/ZnSe/ CZTSe/CuInSe <sub>2</sub> / CZTSSe/Mo	50.21	0.65	73.21	<b>24.04</b>

$J_{SC}$ : Short-circuit current density;  $V_{OC}$ : Open-circuit voltage; FF: Fill factor;  $\eta$ : Efficiency.

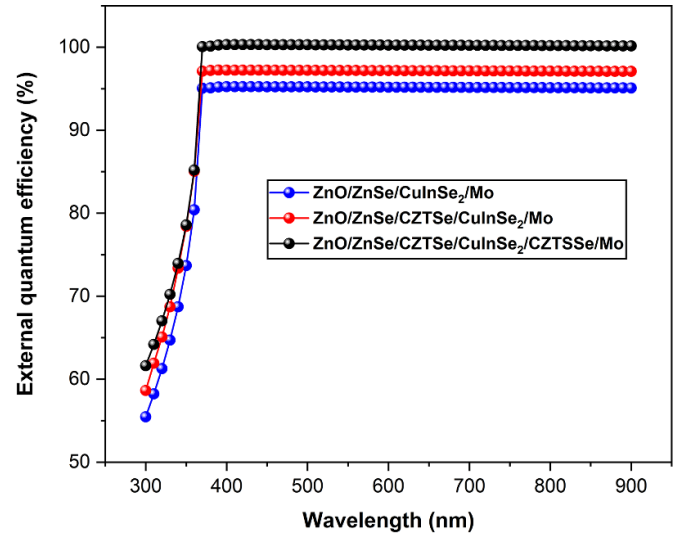
**Figure 2.**  $J$ - $V$  characteristics of various solar cell structures.

evaluation of each solar cell structure's performance. The curve for the ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo configuration shows the highest current density and a steeper slope compared to the other structures, indicating superior photovoltaic performance. This improvement is attributed to the enhanced light absorption and reduced recombination losses provided by the additional CZTSe and CZTSSe layers [50].

The inclusion of these layers effectively increases charge separation and collection efficiency, leading to the highest efficiency among the tested structures. The graphical data thus confirm the superior performance metrics observed in table 4, highlighting the significant potential of the proposed solar cell design.

Figure 3 shows the external quantum efficiency (EQE) spectrum for the three solar cell structures: ZnO/ZnSe/CuInSe<sub>2</sub>/Mo, ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/Mo, and ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo. The graph illustrates how efficiently each structure converts incident photons into charge carriers across different wavelengths [51].

The ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo structure, the best performer, achieves the highest EQE across the wavelength range, starting at approximately 62% at 300 nm and peaking near 100% from 370 nm onward. This high EQE indicates excellent light absorption and minimal recombination losses [52], confirming the superior performance of

**Figure 3.** External quantum efficiency (EQE) spectrum of the best performing solar cell structure.

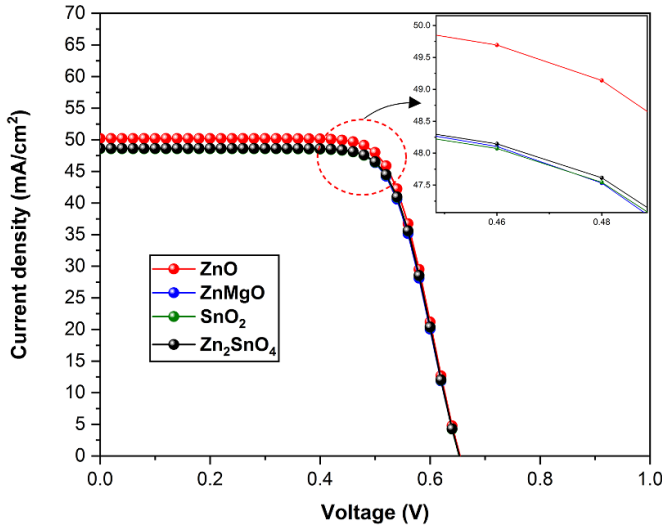
this multi-layer structure. The steep rise in efficiency around 350 nm and the stable plateau from 370 nm to 900 nm underscore the cell's effectiveness in photon capture and consistent performance across the visible to near-infrared spectrum.

In contrast, the ZnO/ZnSe/CuInSe<sub>2</sub>/Mo structure displays a lower EQE, beginning at about 55% at 300 nm and peaking around 95% from 370 nm onward. The addition of the CZTSe layer in the ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/Mo structure improves EQE, particularly in the 300–360 nm range, starting at 58% and peaking at 97%.

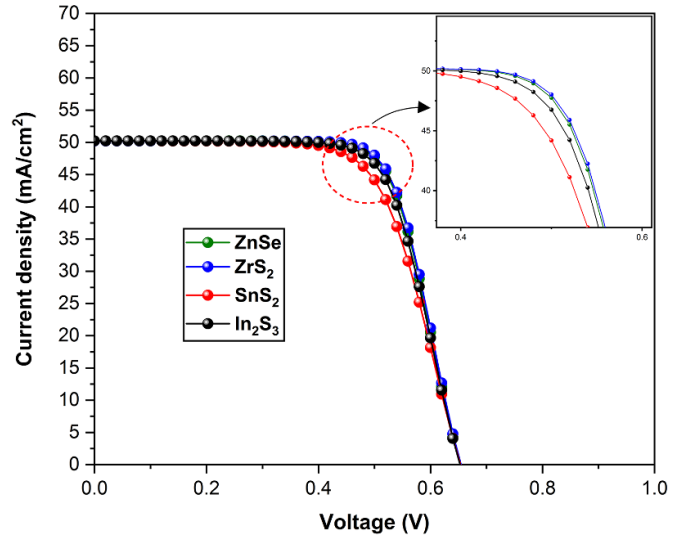
Overall, the EQE analysis demonstrates that adding the CZTSe and CZTSSe layers significantly enhances light absorption and charge carrier generation, particularly in the near-UV to visible range. These enhancements underscore the advantages of the dual absorber configuration and the BSF layer in the ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo structure, leading to the highest EQE among the three configurations.

Figures 4 and 5 provide a comprehensive analysis of the performance of solar cells with different window layers: ZnO, ZnMgO, SnO<sub>2</sub>, and Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Figure 4 illustrates the  $J$ - $V$  characteristics, indicating that the solar cell with the ZnO window layer achieves the highest current density, closely followed by ZnMgO, SnO<sub>2</sub>, and Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. This demonstrates that ZnO facilitates the most efficient photon absorption and charge carrier generation [53] among the materials tested.

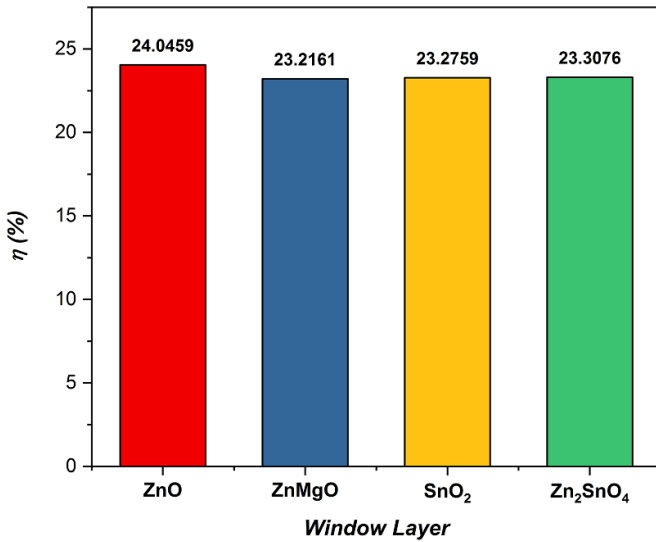
Figure 5 compares the efficiency ( $\eta$ ) of the solar cells, revealing that the ZnO-based cell achieves the highest efficiency at approximately 24.04%. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, and ZnMgO follow with efficiencies of 23.31%, 23.28%, and 23.22%, respectively. These results confirm that ZnO is the most effective window layer material, providing optimal optical transparency and electrical conductivity, which result in minimal recombination losses and higher overall efficiency [54]. The combined analysis of figures 4 and 5 highlights ZnO's superior performance in both current density



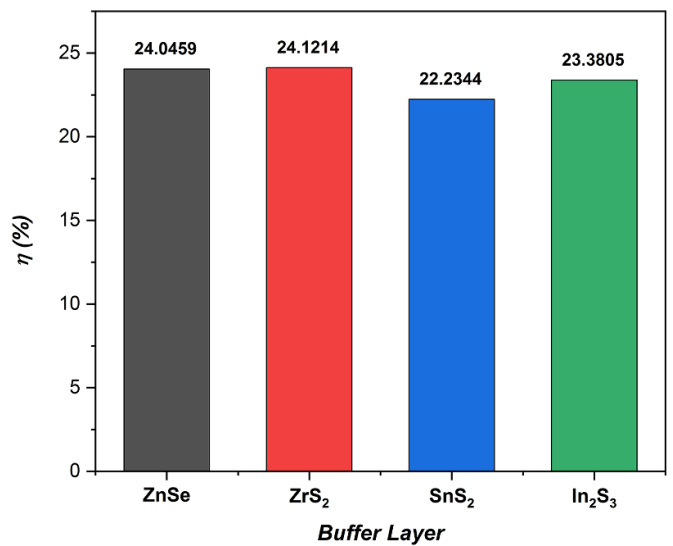
**Figure 4.**  $J$ - $V$  characteristics of solar cells with different window layers.



**Figure 6.**  $J$ - $V$  characteristics of solar cells with different buffer layers.



**Figure 5.** Efficiency ( $\eta$ ) of solar cells with different window layers.



**Figure 7.** Efficiency ( $\eta$ ) of solar cells with different buffer layers.

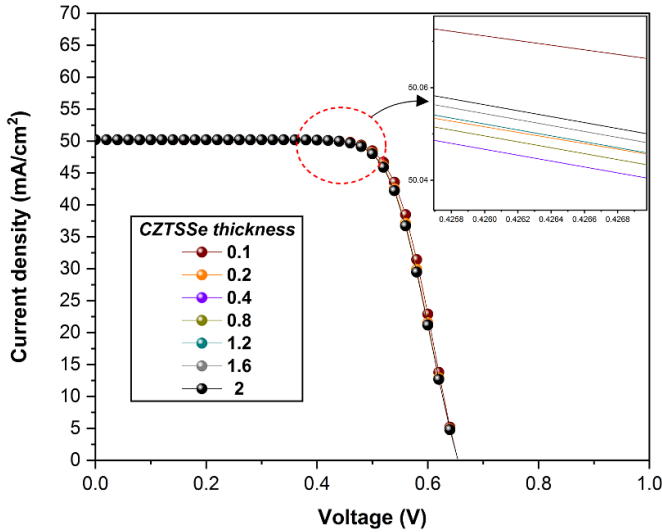
and efficiency metrics, demonstrating its effectiveness and establishing it as the window layer for the proposed structure.

Figures 6 and 7 present a detailed evaluation of solar cells with different buffer layers: ZnSe, ZrS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub>, and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Figure 6 shows the  $J$ - $V$  characteristics, showing that the solar cells with ZrS<sub>2</sub> and ZnSe buffer layers achieve the highest current density, followed closely by In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS<sub>2</sub>. The similar slopes and shapes of the curves demonstrate that all these materials provide good charge transport properties, but ZrS<sub>2</sub> and ZnSe stand out in facilitating the efficient passage of charge carriers to the absorber layer [55].

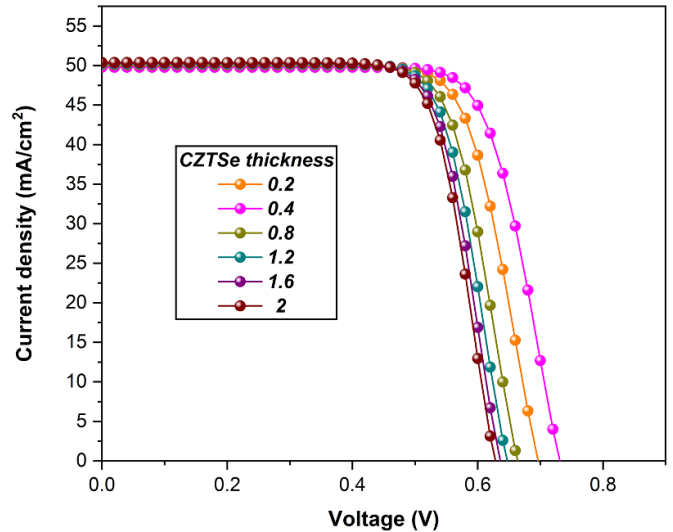
Figure 7 compares the efficiency ( $\eta$ ) of the solar cells, showing that the ZrS<sub>2</sub>-based cell achieves the highest efficiency at 24.12%, followed by ZnSe at 24.05%, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> at 23.38%, and SnS<sub>2</sub> at 22.23%. These results confirm that ZrS<sub>2</sub> is the most effective buffer layer material, providing

optimal band alignment and minimizing interface recombination losses, which leads to higher overall efficiency [56]. ZnSe also performs well, making it a strong candidate for the buffer layer. The combined analysis of figures 6 and 7 highlights ZrS<sub>2</sub>'s superior performance in both current density and efficiency metrics, demonstrating its effectiveness and establishing it as the buffer layer for the proposed structure.

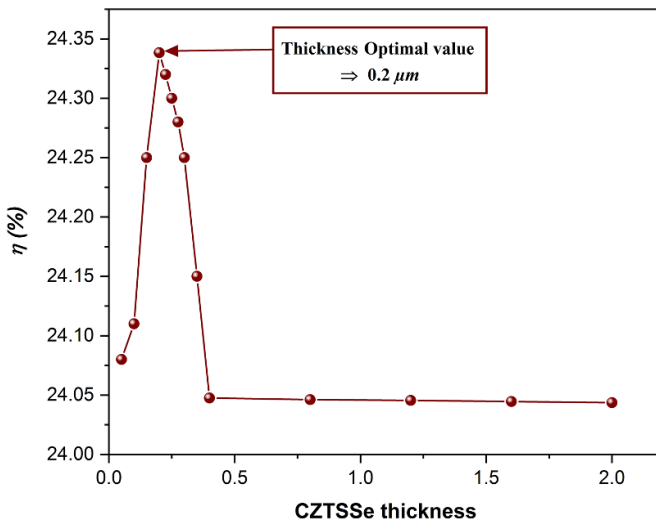
Although the differences in efficiency between the various window and buffer layers may appear relatively small, they are substantial enough to be meaningful in the context of our simulations. To ensure the reliability of our findings, multiple simulation runs were conducted, and the trends observed were consistently reproduced. Therefore, we are confident that these efficiency differences accurately reflect the performance variations among the tested materials, beyond the typical uncertainties associated with SCAPS-1D simulations.



**Figure 8.**  $J$ - $V$  characteristics of solar cells with different CZTSSe thicknesses.



**Figure 10.**  $J$ - $V$  characteristics of solar cells with different CZTSSe thicknesses.



**Figure 9.** Efficiency ( $\eta$ ) of solar cells with different CZTSSe thicknesses.

Figures 8 and 9 detail the impact of varying the thickness of the CZTSSe BSF layer on solar cell performance. Figure 8 displays the current density versus voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics for CZTSSe thicknesses from 0.1  $\mu\text{m}$  to 2  $\mu\text{m}$ . The  $J$ - $V$  curves reveal that the CZTSSe thickness significantly influences current density and overall cell performance. Thinner CZTSSe layers result in higher current densities and open-circuit voltages, indicating reduced recombination and improved charge collection [57].

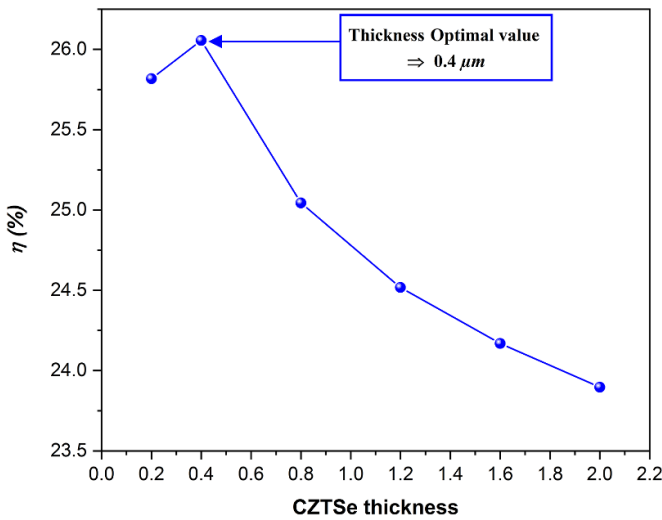
Figure 9 plots the efficiency ( $\eta$ ) against CZTSSe thickness, showing peak efficiency at 0.2  $\mu\text{m}$  with approximately 24.34%. Preliminary results indicated that 0.2  $\mu\text{m}$  is the optimal thickness. To ensure the accuracy of this finding, we conducted additional simulations with more data points between 0.05  $\mu\text{m}$  and 0.4  $\mu\text{m}$ . This comprehensive analysis confirms that 0.2  $\mu\text{m}$  is indeed the optimal thickness, as

further increases in thickness lead to a sharp decrease in efficiency, followed by a plateau. These results reveal that thicker CZTSSe layers do not enhance performance and may increase recombination losses. The analysis indicates that a 0.2  $\mu\text{m}$  CZTSSe layer, serving as the BSF, offers the best balance for optimal light absorption, minimized recombination losses, and efficient charge transport [58, 59]. These findings underscore the importance of optimizing the thickness of the BSF layer to enhance the performance of solar cells.

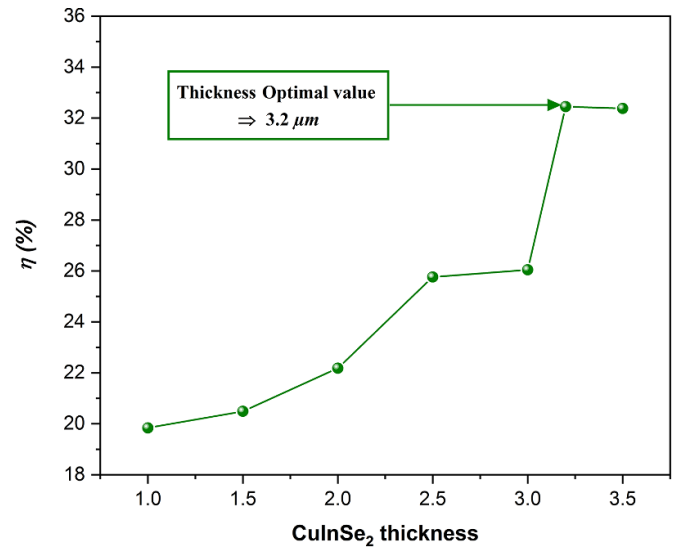
Figures 10 and 11 provide insights into the effect of CZTSSe layer thickness on solar cell performance, where CZTSSe serves as the upper absorber. Figure 10 presents the  $J$ - $V$  characteristics for different CZTSSe thicknesses, ranging from 0.2  $\mu\text{m}$  to 2  $\mu\text{m}$ . The results show that the short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) remains consistent across the thickness range, indicating that the CZTSSe layer quickly reaches a point of optimal photon absorption. However, as the thickness increases, the open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) declines due to increased recombination losses. While thicker layers absorb more photons, the higher recombination rates counteract this benefit, leading to a stable  $J_{sc}$  but diminished  $V_{oc}$  [60]. This finding underscores the need to carefully optimize CZTSSe thickness to balance carrier collection and recombination.

Figure 11 illustrates efficiency ( $\eta$ ) as a function of CZTSSe thickness, with an optimal value at 0.4  $\mu\text{m}$ . Beyond this thickness, efficiency declines, with a peak efficiency of 26.05%, indicating an optimal CZTSSe thickness maximizes light absorption while minimizing recombination losses and maintaining effective charge transport. The analysis confirms that 0.4  $\mu\text{m}$  is the ideal thickness for the CZTSSe upper absorber layer, balancing light absorption and charge collection efficiency for the highest overall performance [61].

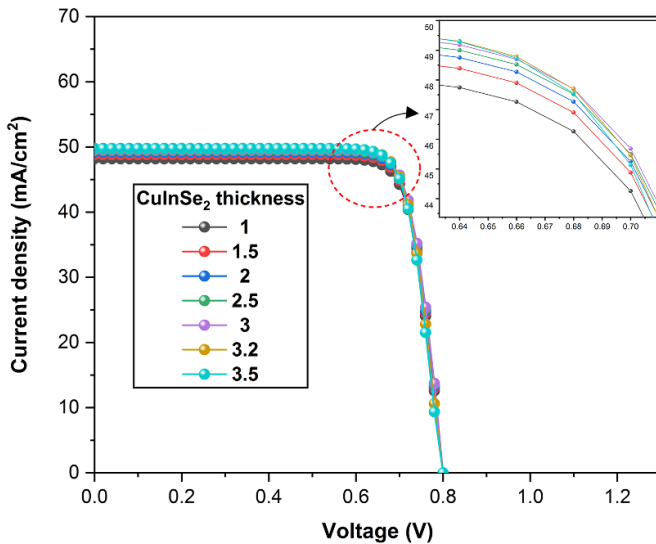
Figures 12 and 13 present a comprehensive analysis of the impact of varying the thickness of the  $\text{CuInSe}_2$  main absorber layer on the performance of solar cells. Figure 12 illustrates the current density versus voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics for solar cells with  $\text{CuInSe}_2$  thicknesses ranging from 1  $\mu\text{m}$  to



**Figure 11.** Efficiency ( $\eta$ ) of solar cells with different CZTSe thicknesses.



**Figure 13.** Efficiency ( $\eta$ ) of solar cells with different CuInSe<sub>2</sub> thicknesses.



**Figure 12.**  $J$ - $V$  characteristics of solar cells with different CuInSe<sub>2</sub> thicknesses.

3.5  $\mu\text{m}$ . The  $J$ - $V$  curves show that increasing the thickness of the CuInSe<sub>2</sub> layer leads to a slight increase in current density. This is attributed to the thicker absorber layers capturing more photons, thereby generating more electron-hole pairs [62]. Despite this, the open-circuit voltages remain relatively constant across all thicknesses, indicating that recombination rates are not significantly affected by the changes in thickness [63].

Figure 13 displays the efficiency ( $\eta$ ) of solar cells as a function of CuInSe<sub>2</sub> thickness. The efficiency gradually improves as the thickness increases, reaching an optimal value at 3.2  $\mu\text{m}$ . This optimal point marks the highest efficiency of approximately 32.45%. The increase in efficiency is due to enhanced light absorption and improved charge collection as the CuInSe<sub>2</sub> layer thickens. A sharp increase in efficiency is observed between 3.0  $\mu\text{m}$  and 3.2  $\mu\text{m}$ , attributed

to the expanded depletion region at these thicknesses, which strengthens the electric field, thereby enhancing charge carrier separation and collection [64]. Beyond 3.2  $\mu\text{m}$ , the efficiency plateaus, indicating that further increases in thickness do not significantly improve performance. This analysis highlights 3.2  $\mu\text{m}$  as the ideal thickness for the CuInSe<sub>2</sub> layer, balancing effective light absorption and charge transport to achieve the highest overall efficiency for the proposed structure.

Building on these findings, it was crucial to ensure that the optimization of individual layers accounted for potential interactions between them, particularly in a multi-layer structure where one layer's performance might influence another's. To address this, we conducted additional simulations where the thicknesses of the CZTSe and CuInSe<sub>2</sub> layers were varied simultaneously. The simulations confirmed that the optimal thicknesses remained unchanged, requiring no adjustments. This outcome demonstrates that our optimization process effectively considers the interactions between key components, ensuring that the layers perform optimally both individually and when varied together.

Figures 14–16 analyze the impact of varying the acceptor density ( $N_A$ ) on the performance of solar cells with CZTSe as the upper absorber layer and CZTSSe as the BSF layer. Figures 14 and 15 show the current density versus voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics for solar cells with acceptor densities ranging from  $10^{16}$  to  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ . As the acceptor density increases, both CZTSe and CZTSSe layers exhibit increased open-circuit voltage. However, CZTSSe demonstrates a higher  $V_{OC}$  compared to CZTSe at similar acceptor densities, indicating better charge carrier separation and reduced recombination in CZTSSe. The combined analysis of figures 14 and 15 demonstrates that increasing the acceptor density in both layers enhances their  $V_{OC}$  due to improved charge carrier dynamics [65]. This improvement peaks at  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ , beyond which performance plateaus, indicating no further benefits and

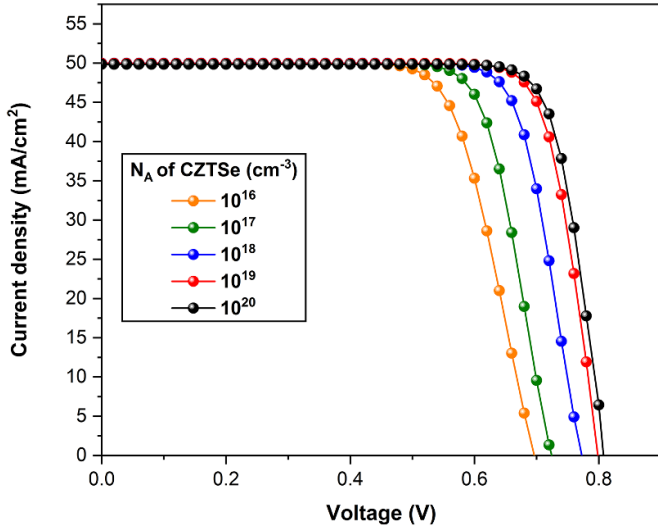


Figure 14.  $J$ - $V$  characteristics for different  $N_A$  values in CZTSe.

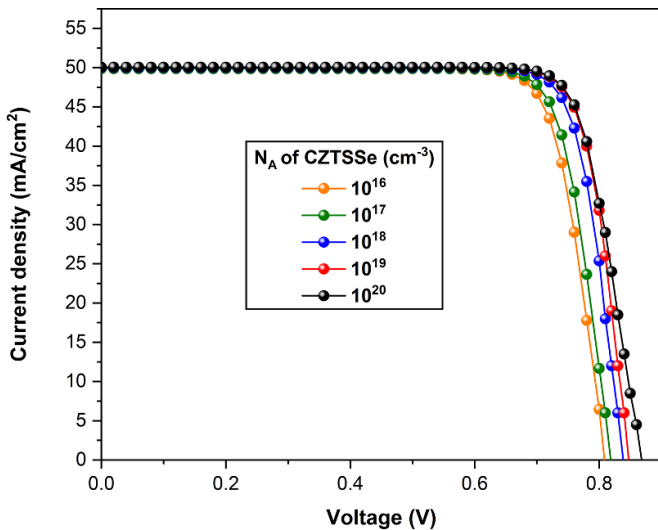


Figure 15.  $J$ - $V$  characteristics for different  $N_A$  values in CZTSSe.

potential issues like increased Auger recombination, impurity diffusion, and degradation of material quality [66, 67].

Figure 16 shows the efficiency ( $\eta$ ) of solar cells with CZTSe and CZTSSe layers as a function of  $N_A$ . We simulated our structure by first varying the  $N_A$  of CZTSe and found the optimal value to be  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , achieving an efficiency of 32.90%. Using this optimal  $N_A$  for CZTSe, we then simulated to find the optimal  $N_A$  for CZTSSe, which was also  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , resulting in an efficiency of 35.38%. Overall, these figures demonstrate that optimizing the acceptor density in the CZTSe upper absorber layer and CZTSSe BSF layer is crucial for maximizing solar cell efficiency. This optimization leads to better charge carrier dynamics, reduced recombination [68], and enhanced overall efficiency.

Figures 17 and 18 examine the effect of temperature on solar cell performance. Figure 17 shows the current density versus voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics for solar cells at temperatures ranging from 260 K to 400 K. As temperature

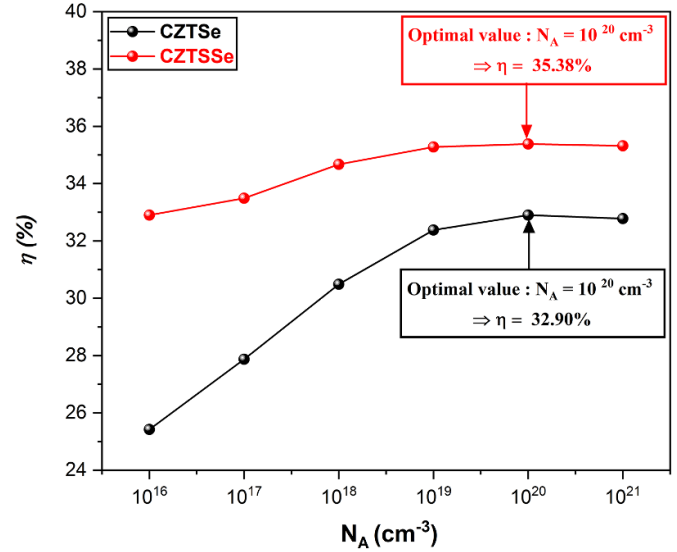


Figure 16. Efficiency ( $\eta$ ) as a function of  $N_A$  for CZTSe and CZTSSe.

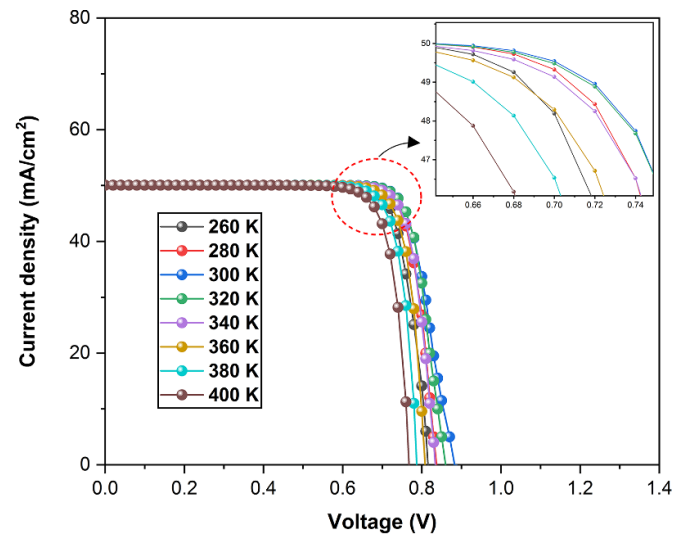


Figure 17.  $J$ - $V$  characteristics at different temperatures.

increases, the  $J$ - $V$  curves change, indicating variations in performance. At lower temperatures (260 K to 300 K), the solar cells maintain higher open-circuit voltages and current densities. However, above 300 K, both  $V_{OC}$  and current density decrease due to increased carrier recombination rates [69].

Figure 18 presents the efficiency of the solar cells as a function of temperature, revealing that the efficiency reaches an optimal value of 35.38% at 300 K. Below this temperature, efficiency increases with rising temperature due to improved charge carrier mobility and reduced series resistance. Conversely, above 300 K, the efficiency declines sharply, primarily because increased thermal energy enhances recombination losses and reduces open-circuit voltage [70]. These findings highlight the critical importance of thermal management, as maintaining solar cells at or near the optimal

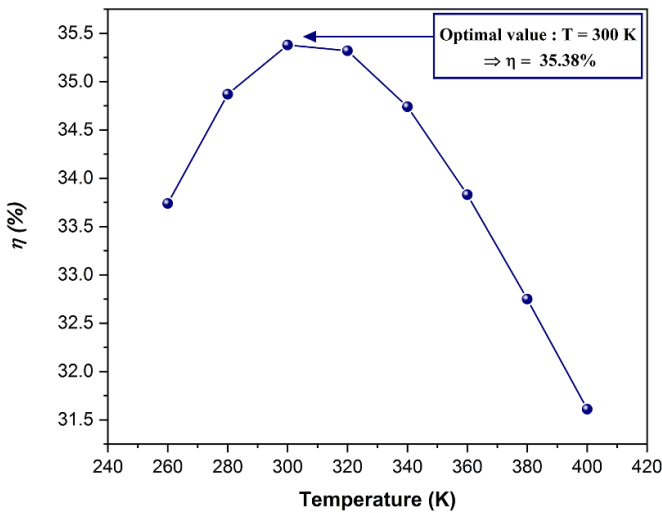


Figure 18. Efficiency ( $\eta$ ) as a function of temperature.

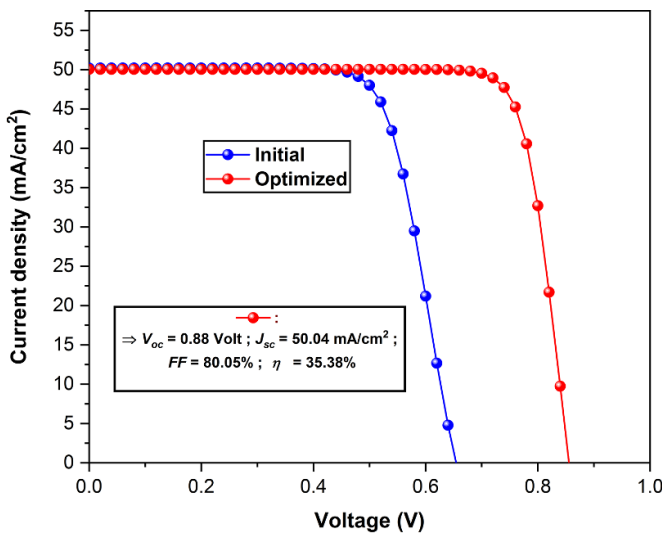


Figure 19.  $J$ - $V$  characteristics for initial and optimized designs of the proposed solar cell structure.

temperature of 300 K maximizes efficiency and overall performance, while excessive heating leads to significant efficiency losses.

Figure 19 presents the current density versus voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics for the initial and optimized solar cell structures. The initial values are  $J_{SC} = 50.21$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC} = 0.65$  V, FF = 73.21%, and  $\eta = 24.04\%$ . The optimized values show significant improvement with  $J_{SC} = 50.04$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC} = 0.88$  V, FF = 80.05%, and  $\eta = 35.38\%$ .

The  $J$ - $V$  curves indicate that the optimized structure achieves higher open-circuit voltage and FF, leading to an overall increase in efficiency. Consequently, the efficiency of the solar cell improves significantly from 24.04% to 35.38%. These results demonstrate the effectiveness of the optimization process in enhancing the performance of the solar cell, highlighting the importance of carefully tuning the structural and material parameters to achieve higher photovoltaic efficiency.

Table 5. Efficiency comparison of solar cell structures: literature vs our study.

Structures	References	Absorber layers	BSF layers	$\eta$ (%)
Al/ITO/AZO/i-ZnO/CdS/ CIGS/ CZTSSe/PbS/Mo	[31]	CIGS & CZTSSe	PbS	35.10
n-ZnO: Al/i-ZnO/ZTO/ CZTS/CZTSSe/ Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> /Mo	[32]	CZTS & CZTSSe	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	23.99
ZnO/ZnS/CZTS/ CZTS	[71]	CZTS	CZTS	14.14
ZnO/CdS/CZTSS e/Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> /Mo	[72]	CZTSSe	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	19.70
ZnO/ZnS/CZTS/ Si	[73]	CZTS	Si	20.79
ZnO/ZrS <sub>2</sub> /CZTS e/CuInSe <sub>2</sub> / CZTSSe/Mo	This Work	CZTSe & CuInSe <sub>2</sub>	CZTSSe	<b>35.38</b>

Table 5 compares the efficiency of various solar cell structures from different studies [31, 32, 71–73], focusing on different configurations and their respective efficiencies. The table highlights that our proposed structure (ZnO/ZrS<sub>2</sub>/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/ CZTSSe/Mo) achieves an efficiency of 35.38%, which is the highest among the compared structures. This significant efficiency improvement underscores the effectiveness of incorporating dual absorber layers and a CZTSSe BSF layer. Our study demonstrates that optimizing material selection and structural design can substantially enhance solar cell performance, resulting in superior efficiency.

#### 4. Conclusion

This study comprehensively investigates the optimization of the ZnO/ZnSe/CZTSe/ CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo solar cell structure. The incorporation of CZTSe as the upper absorber layer, CuInSe<sub>2</sub> as the main absorber layer, and CZTSSe as the BSF layer significantly enhances the efficiency of the solar cells. Optimizing the thickness of the CZTSSe layer at 0.2  $\mu$ m, the CZTSe layer at 0.4  $\mu$ m, and the CuInSe<sub>2</sub> layer at 3.2  $\mu$ m provides the best balance of light absorption, charge separation, and minimized recombination losses. The analysis of different window and buffer materials establishes ZnO and ZrS<sub>2</sub> as the most effective choices, respectively, for achieving high current density and efficiency. Varying the acceptor density reveals an optimal value  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, significantly enhancing the performance of both CZTSe and CZTSSe layers. Temperature management is crucial, with optimal solar cell efficiency observed at 300 K, beyond which performance declines due to increased recombination losses. The optimized solar cell structure achieves a final efficiency of 35.38%. A comparison with existing literature demonstrates that our structure offers superior efficiency, underscoring the importance of careful material selection and structural optimization in developing high-efficiency solar cells.

## Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

## Acknowledgment

We gratefully acknowledge Professor Marc Burgelman and his team at Ghent University, Belgium, for making the SCAPS-1D simulation software available.

## Conflict of interest

We declare that there are no competing financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this paper.

## Authors' contributions

**Azzeddine Belkacem:** Conceptualization (lead); Methodology (lead); Data curation (lead); Investigation (lead); Formal analysis (lead); Software (lead); Visualization (lead); Writing—original draft (equal); Writing—review and editing (equal).  
**Souhila Bensmaine:** Conceptualization (lead); Methodology (equal); Data curation (equal); Investigation (lead); Formal analysis (equal); Software (equal); Supervision (lead).  
**Moussaab Belarbi:** Conceptualization (lead); Methodology (equal); Project administration (lead); Data curation (equal); Investigation (equal); Formal analysis (lead); Software (lead); Visualization (lead); Writing—original draft (lead); Writing—review and editing (lead); Supervision (lead).  
**Chams El Hayat Merzouk:** Investigation (supporting); Visualization (equal); Supervision (equal).

## ORCID iD

Moussaab Belarbi  <https://orcid.org/0000-0002-9036-200X>

## References

- [1] Hassan Q *et al* 2024 The renewable energy role in the global energy transformations *Renew. Energy Focus* **48** 100545
- [2] Castellano N N *et al* 2024 Renewable energy: the future of photovoltaic energy *Living with Climate Change* ed T M Letcher (Elsevier) ch 12, pp 373–96
- [3] Ajarostaghi S S M and Mousavi S S 2022 Solar energy conversion technologies: principles and advancements *Solar Energy Advancements in Agriculture and Food Production Systems* ed S Gorjian and P E Campana (Academic) ch 2, pp 29–76
- [4] Esman A K, Zikov G L, Potachits V A and Kuleshov V K 2020 Simulation of Thin-Film solar cells with a CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite structure *ENERGETIKA Proc. CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations* vol 63 pp 5–13
- [5] Merzouk C E H, Bensmaine S, Ghalmi L and Aissat A 2024 Comparative study by simulation between two structures CdS/CZTS and ZnS/CZTS via SCAPS-1D software *Chalcogenide Lett.* **21** 113–24
- [6] Ghalmi L 2022 Simulation study of CZTS/CZTSe tandem solar cell by using SCAPS-1D software *J. Nano-Electron. Phys.* **14** 06033
- [7] Hwang S K, Yoon J H and Kim J Y 2024 Current status and future prospects of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (CZTSSe) thin film solar cells prepared via electrochemical deposition *ChemElectroChem* **11** e202300729
- [8] Elsabahy M M, Emam M, Sekiguchi H and Ahmed M 2024 Performance mapping of silicon-based solar cell for efficient power generation and thermal utilization: effect of cell encapsulation, temperature coefficient, and reference efficiency *Appl. Energy* **356** 122385
- [9] Shah N, Shah A A, Leung P K, Khan S, Sun K, Zhu X and Liao Q 2023 A review of third generation solar cells *Processes* **11** 1852
- [10] Soonmin H *et al* 2023 Overview on different types of solar cells: an update *Appl. Sci.* **13** 2051
- [11] Yimeng L, Wei H, Cui C, Wang X, Shao Z, Pang S and Cui G 2023 CZTSSe solar cells: insights into interface engineering *J. Mater. Chem.* **11** 4836–49
- [12] Al-Ezzi A S and Ansari M N M 2022 Photovoltaic solar cells: a review *Appl. Syst. Innov.* **5** 67
- [13] Sivaraj S, Rathanasamy R, Kaliyannan GV, Panchal H, Jawad Alrubaie A, Musa Jaber M, Said Z and Memon S 2022 A comprehensive review on current performance, challenges and progress in thin-film solar cells *Energies* **15** 8688
- [14] Burgelman M, Nollet P and Degraeve S 2000 Modelling polycrystalline semiconductor solar cells *Thin Solid Films* **361–362** 527–32
- [15] Burgelman M *et al* 2013 Advanced electrical simulation of thin film solar cells *Thin Solid Films* **535** 296–301
- [16] Kowsar A *et al* 2019 Comparative study on solar cell simulators *2nd Int. Conf. on Innovation in Engineering and Technology (ICIET) (Dhaka, Bangladesh)* pp 1–6
- [17] Shakoor A *et al* 2023 Performance evaluation of solar cells by different simulating softwares *Solar PV Panels—Recent Advances and Future Prospects* ed B I Ismail (IntechOpen) (<https://doi.org/10.5772/intechopen.111639>)
- [18] Bhowmik A *et al* 2024 Modeling and efficiency enhancement of SnSe thin film solar cell with a thin CIS layer *Results Mater.* **21** 100521
- [19] Zhang F *et al* 2023 The numerical simulation of CIS/CISSE graded band gap solar cell using SCAPS-1D software *J. Nanopart. Res.* **25** 256
- [20] Dabbabi S, Seboui Z, Tlili M, Jebbari N, Garcia-Loureiro A and Kamoun N 2021 A new optimization approach for high efficiency of FTO/InS/CIS heterojunction solar cells *Int. J. Modelling Simul.* **42** 561–9
- [21] Chen Y, Yuan Y, Xinzhi W, Wang Q and Liu Y 2024 Novel buffer layer on the performance of CZTS solar cells by numerical simulation *Mater. Today Commun.* **38** 108164
- [22] Dinakaran S, Swarnavalli G C J, Jino A A C and Meher S R 2024 Numerical simulation approach for an investigation of critical parameters of ZTO buffer layer for CZTS photovoltaic cell performance: a one-dimensional *Modeling J. Electron. Mater.* **53** 5314–25
- [23] Achour L, Khemiri N and Kanzari M 2024 Numerical optimization of thickness and optical band gap of absorber and buffer layers in earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin-film solar cells *J. Electron. Mater.* **53** 4188–96
- [24] Dakua P K *et al* 2024 Simulation and numerical modeling of high-efficiency CZTS solar cells with a BSF layer *Int. J. Numer. Model.* **37** e3188
- [25] Gulomov J, Accouche O, Ziyoyitdinov J and Mirzaalimov A 2024 Optimizing CZTSe solar cell architecture:

- comparative study of ZnO, TiO<sub>2</sub>, and MoO<sub>3</sub> as electron transport layers *IEEE Access* **12** 8313–24
- [26] Deepthi Jayan K 2022 Theoretical modelling of perovskite-kesterite tandem solar cells for optimal photovoltaic performance *Energy Technol.* **10** 2200635
- [27] Saha U *et al* 2021 Efficiency enhancement of CZTSe solar cell using CdS(n)/(Ag<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (p) /Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (p<sup>+</sup>) structure *Sol. Energy* **221** 314–22
- [28] Wei Y, Zhao M, Zhao X, Yin J, Yingying W, Zhang L and Zhao M 2024 Improving the performance of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> thin film solar cells by SCAPS simulation *Mater. Sci. Eng. B* **303** 117296
- [29] Zuñiga I *et al* 2024 Analysis of optical and electrical properties in CZTSSe thin film solar cells through the 2d theoretical modeling *Mater. Today Commun.* **39** 109124
- [30] Eghbalifar B, Izadneshan H, Solookinejad G and Separdar L 2022 Investigating In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as the buffer layer in CZTSSe solar cells using simulation and experimental approaches *Solid State Commun.* **343** 114654
- [31] Moghadam Ziabari S A *et al* 2022 Efficiency enhancement of thin-film solar cell by implementation of double-absorber and BSF layers: the effect of thickness and carrier concentration *J. Comput. Electron.* **21** 675–83
- [32] Bibi B *et al* 2023 Effect and optimization of the Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> back surface field on the efficiency of CZTS/CZTSSe tandem solar cell: a computational approach *J. Appl. Phys.* **56** 025502
- [33] Kumar A 2021 Theoretical analysis of CZTS/CZTSSe tandem solar cell *Opt. Quantum Electron.* **53** 528
- [34] Niemegeers A and Burgelman M 1996 Numerical modeling of AC-characteristics of CdTe and CIS solar cells *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (Washington, DC)* pp 901–4
- [35] Burgelman M, Verschraegen J, Degraeve S and Nollet P 2004 Modeling thin-film PV devices *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **12** 143–53
- [36] Mathur A S *et al* 2020 Study of role of different defects on the performance of CZTSe solar cells using SCAPS *Optik* **206** 163245
- [37] Ulloa S, Mollar M, Mari B, Ullah H, Ghannam H and Chahboun A 2017 The effect of defects on the overall performance of CuInSe<sub>2</sub>/CdS/ZnO thin film solar cells *Int. Renewable and Sustainable Energy Conf. (IRSEC) (Tangier, Morocco)* pp 1–4
- [38] Kannan P K and Anandkumar M 2023 A theoretical investigation to boost the efficiency of CZTS solar cells using SCAPS-1D *Optik* **288** 171214
- [39] Belarbi M *et al* 2022 Efficiency enhancement of triple absorber layer perovskite solar cells with the best materials for electron and hole transport layers: numerical study *Semicond. Sci. Technol.* **9** 095016
- [40] Priya A *et al* 2022 Impact of ZnMnO buffer and SnMnO<sub>2</sub> window layer on enhancing the performance of CIGSSe thin-film solar cell *Opt. Mater.* **123** 111690
- [41] Cui X, Sun K, Huang J, Sun H, Wang A, Yuan X, Green M, Hoex B and Hao X 2023 Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of ZnMgO for efficient CZTS solar cells *ACS Mater. Lett.* **5** 1456–65
- [42] Dinakaran S and Swarnavalli G C J 2019 One-dimensional modeling for an investigation into parameter optimization, crossover and red-kink behavior of ZnMgO buffer layer Cd-free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cell *Appl. Phys. A* **125** 1–15
- [43] Belarbi M, Zeggai O and Louhibi-Fasla S 2022 Numerical study of methylammonium lead iodide perovskite solar cells using SCAPS-1D simulation program *Mater. Today Proc.* **51** 2115–9
- [44] Kowsar A *et al* 2023 Enhanced photoconversion efficiency of Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> solar cells by Sn-/Zn-based oxides and chalcogenides buffer and electron transport layers *Sol. Energy* **265** 112096
- [45] Belarbi F, Rahal W, Rached D, Benghabrit S and Adnane M 2020 A comparative study of different buffer layers for CZTS solar cell using Scaps-1D simulation program *Optik* **216** 164743
- [46] Rahmoune A and Babahani O 2023 Numerical analysis of Al/Gr/ETL/MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ni solar cell using non-toxic In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub>/ZnSe electron transport layer *Optik* **283** 170875
- [47] Moustafa M, Al Zoubi T and Yasin S 2022 Exploration of CZTS-based solar using the ZrS<sub>2</sub> as a novel buffer layer by SCAPS simulation *Opt. Mater.* **124** 112001
- [48] Naceri L and Belarbi M 2024 Theoretical analysis of introducing CeOx as a passivation layer: an innovative approach to boosting CIGS solar cell efficiency *Phys. Scr.* **99** 035028
- [49] Al Mahmud J *et al* 2023 Design and analysis of a SnS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> double-heterojunction toward high-performance photovoltaics *Energy Adv.* **2** 1843–58
- [50] Kumar A 2021 Efficiency enhancement of CZTS solar cells using structural engineering *Superlattices Microstruct.* **153** 106872
- [51] Almagani A H M, Al-Athwary A A H, Elsayed H A, Mehaneq A, Hajjiah A and Sayed H 2024 Enhancement the optical properties of thin film solar cells using new materials and designs of anti-reflection coating *J. Mater. Sci., Mater. Electron* **35** 1279
- [52] Gunavathy K V, Rangasami C, Arulanantham A M S, Merlin B F, Reddy C P and Khan A 2024 Enhancing the optoelectronic performance of CZTS thin films through cobalt doping via nebulizer-assisted spray pyrolysis technique *Sens. Actuators A* **366** 114941
- [53] Chen J *et al* 2024 Enhanced the performance of CZTSSe solar cells by optimized i:ZnO window layer *Mater. Sci. Semicond. Process.* **171** 107993
- [54] Hosen R *et al* 2023 Effect of various layers on improving the photovoltaic efficiency of Al/ZnO/CdS/CdTe/Cu<sub>2</sub>O/Ni solar cells *J. Alloys Metall. Syst.* **4** 100041
- [55] Zhang H *et al* 2023 Modeling of copper zinc tin sulfide solar cells with various buffers using SCAPS-1D *Phys. Status Solidi b* **260** 2300270
- [56] Gupta S, Shishodia G and Shishodia P K 2023 A comparative study of ZrS<sub>2</sub>-based thin film solar cells using the SCAPS solar cell capacitance simulator *Semicond. Sci. Technol.* **38** 025012
- [57] Ahmad F, Civiletti B J, Monk P B and Lakhtakia A 2023 Effects of defect density, minority carrier lifetime, doping density, and absorber-layer thickness in CIGS and CZTSSe thin-film solar cells *J. Photonics Energy* **13** 025502
- [58] Mohamed H A, Taya Y A, Ali S S and Mohamed W S 2023 Optical and electrical modeling of CZTSSe based thin-film solar cells *Phys. Scr.* **98** 085516
- [59] Yadav T *et al* 2023 Comparative performance analysis of perovskite/CIGS-based double absorber layer solar cell with BaSi<sub>2</sub> as a BSF layer *J. Opt.* **1–8**
- [60] Charghandeh R and Abbasi A 2023 Effect of In(O,S) buffer layer on the band alignment and the performance of CZT(S,Se) thin film solar cells *Mater. Today Commun.* **37** 107299
- [61] Khadir A *et al* 2023 Design of CZTS/CZTSe tandem solar cells with enhanced performance *Mater. Today Commun.* **37** 107094
- [62] Allam Z *et al* 2022 Numerical study of cis solar cell with cuinse<sub>2</sub>-undoped layer *Phys. Status Solidi a* **220** 2200566
- [63] Ying M, Wen J and Zhao Y 2022 Numerical simulation of CuInSe<sub>2</sub> solar cells using wxAMPS software *Chin. J. Phys.* **76** 24–34

- [64] Moujoud S, Hartiti B, Touhtouh S, Faddouli A, Fadili S and Stitou M 2022 Performance analysis of CuInSe<sub>2</sub> based solar cells using SCAPS-1D *Mater. Today Proc.* **66** 17–21
- [65] Abdelkadir A A 2022 Numerical simulation and optimization of n-Al-ZnO/n-CdS/p-CZTSe/p-NiO (HTL)/Mo solar cell system using SCAPS-1D *Results Opt.* **8** 100257
- [66] Sravani L et al 2021 Loss mechanisms in CZTS and CZTSe Kesterite thin-film solar cells: understanding the complexity of defect density *Sol. Energy* **227** 56–66
- [67] Noor Sameera J et al 2020 Numerical approach to optimizing the doping concentration of the absorber layer to enhance the performance of a CdTe solar cell *Semicond. Sci. Technol.* **36** 015022
- [68] Maklavani S E and Mohammadnejad S 2020 Reduction of interface recombination current for higher performance of p<sup>+</sup>-CZTS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub>/p-CZTS/n-CdS thin-film solar cells using Kesterite intermediate layers *Sol. Energy* **204** 489–500
- [69] Benyoucef A, Belarbi M, Zeggai O, Goumri-Said S, Kanoun M B, Benyoucef B and Louhibi-Fasla S 2023 Numerical investigation of octakis (4-methoxyphenyl) spiro [fluorene-9, 9' xanthene]– 2, 2', 7, 7'-tetraamine(X60) as hole transport layer in solid-state dye-sensitized solar cell *Phys. Scr.* **98** 095009
- [70] Yadav J and Singh M 2023 Effect of heat treatment temperature on preparation and characterization of CuInSe<sub>2</sub> thin films *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **34** 692
- [71] El Halim Benzetta A and Abderrezek M 2020 A comparative study on generation and recombination process of kesterite CZTS based thin film solar cells for different designs *Optik* **219** 165300
- [72] Sadanand P S B et al 2021 Optimization of photovoltaic solar cell performance via the earth abundant Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> back surface field *Optik* **229** 166235
- [73] Kumar Dakua P, Trabelsi Y, Dudekula U, Tripathi R, Sadanand A L, Pal A, Kumar Panda D, Kumar Misra R and Bhattarai S 2024 Optimization of efficiency of CZTS-based solar cell through exclusive BSF layer engineering method *J. Phys. Chem. Solids* **193** 112156

**CERTIFICATE**

*Of*

**PARTICIPATION**

**Izzeddine Belkacem**

has participated in 4th International Conference on Scientific and Academic Research on 19-20 July in 2024  
at Konya/Turkey.

**PAPER TITLE**

*Enhanced Performance of CZTSe Solar Cells with Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Back  
Surface Field Layer: A SCAPS-1D Simulation Study*

**PRESENTATION TYPE**

*Oral*



## Enhanced Performance of CZTSe Solar Cells with Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Back Surface Field Layer: A SCAPS-1D Simulation Study

Izzeddine Belkacem<sup>1</sup>, Souhila Bensmaine<sup>1</sup>, Mousaab Belarbi<sup>2</sup>, Chams El Hayat Merzouk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Unit Materials and Renewable Energy, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, BP: 119, Tlemcen 13000, Algeria

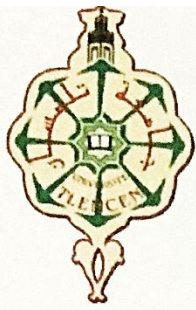
<sup>2</sup>Laboratory of Micro and Nanophysics — LaMiN, Department of FPST-Ecole Nationale Polytechnique d'Oran-Maurice Audin, BP 1523, Oran 31000, Algeria

*\*([izzeddine1991@gmail.com](mailto:izzeddine1991@gmail.com)) Email of the corresponding author*

**Abstract** – This study investigates a novel solar cell structure using SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in One Dimension) software. The designed solar cell consists of a zinc oxide (ZnO) window layer (0.2  $\mu\text{m}$ ), a zirconium disulfide (ZrS<sub>2</sub>) buffer layer (0.05  $\mu\text{m}$ ), a copper zinc tin selenide (CZTSe) absorber layer (3  $\mu\text{m}$ ), and an antimony triselenide (Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) back surface field (BSF) layer (0.1  $\mu\text{m}$ ). The research first compares the *J-V* characteristics and performance of the structure with and without the BSF layer. The efficiency without the BSF layer was found to be 31.5420%, while the efficiency with the BSF layer was significantly higher at 35.6127%. Subsequently, the external quantum efficiency (EQE) is analyzed, followed by the examination of the effects of doping density, absorber layer thickness, and temperature. The results demonstrate that the inclusion of the antimony triselenide (Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) BSF layer significantly enhances the cell's performance. After optimizing these parameters, the solar cell achieved an open-circuit voltage (*V<sub>oc</sub>*) of 1.20 V, a short-circuit current density (*J<sub>sc</sub>*) of 51.60 mA/cm<sup>2</sup>, a fill factor (*FF*) of 61.5501%, and an overall efficiency ( $\eta$ ) of 38.1732%. These findings provide a promising pathway for the development and optimization of high-efficiency solar cells.

**Keywords** – SCAPS-1D; CZTSe; Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> BSF; *J-V*; Efficiency optimization.

---



University Abou Bakr Belkaid of Tlemcen - Algeria  
Faculty of Sciences  
Unit Research in Materials and Renewable Energy, URMER



# CERTIFICATE OF ATTENDANCE

The General Chair of The *National Conference on Renewable Energy, Materials, and Microelectronics*

**NCREMM'2024**

which was held in Tlemcen, 2-3 December 2024 certifies that

**BELKACEM Izzeddine**

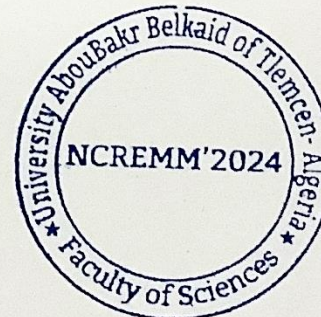
has participated on **POSTER** communication entitled:

**“Enhanced Performance of CZTSe Solar Cells with Cu<sub>2</sub>O Back Surface Field Layer: A SCAPS-1D Simulation Study”**

**Co-authors:** Souhila Bensmaine, Mousaab Belarbi

Tlemcen, December 2-3, 2024

**NCREMM'2024**



The General Chair

**RAHMOUN Khadidja**  
Docteur d'Etat Es-Sciences  
Professeur des Universités

Prof. Khadidja RAHMOUN

Unit Research in Materials and Renewable Energy, URMER – Algeria

*National Conference on Renewable Energy, Materials,  
and Microelectronics***2- 3 December 2024, Tlemcen - Algeria**<https://ncremm2024.univ-tlemcen.dz/ncremm2024/>

---

## Enhanced Performance of CZTSe Solar Cells with Cu<sub>2</sub>O Back Surface Field Layer: A SCAPS-1D Simulation Study

Izzeddine Belkacem<sup>1</sup>, Souhila Bensmaine<sup>1</sup>, Mousaab Belarbi<sup>2</sup>,<sup>1</sup>Research Unit Materials and Renewable Energy, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, BP: 119, Tlemcen 13000, Algeria<sup>2</sup>Laboratory of Micro and Nanophysics — LaMiN, Department of FPST-Ecole Nationale Polytechnique d'Oran-Maurice Audin, BP 1523, Oran 31000, Algeria\*[izzeddine1991@gmail.com](mailto:izzeddine1991@gmail.com) Email of the corresponding author

**Abstract** – This study investigates a novel solar cell structure using SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in One Dimension) software. The designed solar cell consists of a zinc oxide (ZnO) window layer (0.2 μm), a Zinc selenide (ZnSe) buffer layer (0.05 μm), a copper zinc tin selenide (CZTSe) absorber layer (3 μm), and an cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) back surface field (BSF) layer (0.1 μm). The research first compares the J-V characteristics and performance of the structure with and without the BSF layer. The efficiency without the BSF layer was found to be 27.4781%, while the efficiency with the BSF layer was significantly higher at 33.7327%. Subsequently, the external quantum efficiency (EQE) is analyzed, followed by a detailed evaluation of solar cells with different buffer layers and the examination of temperature effect. The results demonstrate that the inclusion of the cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) BSF layer significantly enhances the cell's performance. The solar cell achieved an open-circuit voltage (Voc) of 0.846925 V, a short-circuit current density (Jsc) of 48.5883 mA/cm<sup>2</sup>, a fill factor (FF) of 81.9735 %, and an overall efficiency (η) of 33.7327%. These findings provide a promising pathway for the development and optimization of high-efficiency solar cells.

**Keywords** : SCAPS-1D; CZTSe ; Cu<sub>2</sub>O ; BSF ; J-V; Efficiency optimization.

---

## Abstract

In a global context marked by growing energy demand and increasingly pressing environmental concerns, renewable energies play a central role in the energy transition. Among them, solar energy occupies a strategic position due to its abundance, its inexhaustibility and its low environmental impact. Photovoltaic cells, which enable the direct conversion of solar energy into electricity, constitute an essential technological solution to meet these challenges. Among photovoltaic technologies, thin-film solar cells stand out for their advantages, including low material consumption, mechanical flexibility and potential for reducing production costs. CuInSe<sub>2</sub> (CIS)-based solar cells are among the most promising thanks to their excellent optoelectronic properties, such as a wide tunable bandgap and a high absorption coefficient. Despite these advantages, their large-scale development is hampered by several limitations, including electrical losses due to the recombination of charge carriers and insufficient optimization of certain functional layers. This study focuses on improving the performance of a multilayer solar cell using SCAPS-1D software. The structure studied consists of ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo layers, with CZTSe as the top absorber layer, CuInSe<sub>2</sub> as the main layer, and CZTSSe as the back surface field layer. After comparing different configurations, the study focuses on the best performing structure by analyzing its external quantum efficiency spectrum. The study evaluates several window and buffer materials, identifying ZnO and ZrS<sub>2</sub> as the most efficient to maximize current density and efficiency. By optimizing the thicknesses of the layers (CZTSe, CZTSSe, CuInSe<sub>2</sub>) and adjusting the acceptor density, the performance is significantly improved. Thermal management, with an optimal efficiency at 300 K, plays a crucial role. Thanks to these optimizations, the cell achieves an efficiency of 35,38%. These results are compared with those in the literature, highlighting significant advances in the field of high efficiency solar cells.

## Résumé

Dans un contexte mondial marqué par une demande énergétique croissante et des préoccupations environnementales de plus en plus pressantes, les énergies renouvelables jouent un rôle central dans la transition énergétique. Parmi elles, l'énergie solaire occupe une position stratégique en raison de son abondance, de son caractère inépuisable et de son faible impact environnemental. Les cellules photovoltaïques, qui permettent de convertir directement l'énergie solaire en électricité, constituent une solution technologique incontournable pour répondre à ces enjeux.

Parmi les technologies photovoltaïques, les cellules solaires à couches minces se distinguent par leurs avantages, notamment une faible consommation de matériaux, une flexibilité mécanique et un potentiel de réduction des coûts de production. Les cellules à base de CuInSe<sub>2</sub>(CIS) figurent parmi les plus prometteuses grâce à leurs excellentes propriétés optoélectroniques, telles qu'une large bande interdite ajustable et un coefficient d'absorption élevé. Malgré ces atouts, leur développement à grande échelle est freiné par plusieurs limitations, notamment des pertes électriques dues à la recombinaison des porteurs de charge et une optimisation insuffisante de certaines couches fonctionnelles. Cette étude se concentre sur l'amélioration des performances d'une cellule solaire multicouche en utilisant le logiciel SCAPS-1D. La structure étudiée comprend les couches ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo, avec CZTSe comme couche absorbante supérieure, CuInSe<sub>2</sub> comme couche principale, et CZTSSe comme couche de champ de surface arrière. Après avoir comparé différentes configurations, l'étude se focalise sur la structure la plus performante en analysant son spectre d'efficacité quantique externe. L'étude évalue plusieurs matériaux de fenêtre et de tampon, identifiant ZnO et ZrS<sub>2</sub> comme les plus efficaces pour maximiser la densité de courant et l'efficacité. En optimisant les épaisseurs des couches (CZTSe, CZTSSe, CuInSe<sub>2</sub>) et en ajustant la densité d'accepteurs, les performances sont considérablement améliorées. La gestion thermique, avec une efficacité optimale à 300 K, joue un rôle crucial. Grâce à ces optimisations, la cellule atteint une efficacité de 35,38 %. Ces résultats sont comparés avec ceux de la littérature, mettant en évidence des avancées significatives dans le domaine des cellules solaires à haut rendement.

## ملخص

في سياق عالمي يتسم بتزايد الطلب على الطاقة والمخاوف البيئية الملحة بشكل متزايد، تلعب الطاقات المتجددة دوراً مركزياً في تحول الطاقة. ومن بينها، تحتل الطاقة الشمسية مكانة استراتيجية بسبب وفرتها وطبيعتها التي لا تنضب وتأثيرها البيئي المنخفض. وتشكل الخلايا الكهروضوئية، التي تحول الطاقة الشمسية مباشرة إلى كهرباء، حلاً تكنولوجياً أساسياً لمواجهة هذه التحديات. من بين التقنيات الكهروضوئية، تتميز الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة بمزاياها، بما في ذلك انخفاض استهلاك المواد، والمرونة الميكانيكية، وإمكانية تقليل تكاليف الإنتاج. تعد الخلايا المعتمدة على CuInSe<sub>2</sub>(CIS) من بين أكثر الخلايا الواعدة بفضل خصائصها الإلكترونية الضوئية الممتازة، مثل فجوة نطاق واسعة قابلة للضبط ومعامل امتصاص عالي. على الرغم من هذه المزايا، فإن تطويرها على نطاق واسع يعرقله العديد من القيود، لا سيما الخسائر الكهربائية الناتجة عن إعادة تركيب حاملات الشحنة وعدم كفاية تحسين طبقات وظيفية معينة. تركز هذه الدراسة على تحسين أداء الخلية الشمسية متعددة الطبقات ZnO/ZnSe/CZTSe/CuInSe<sub>2</sub>/CZTSSe/Mo باستخدام برنامج SCAPS 1D يتضمن الهيكل المدروس طبقات كطبقة الإمتصاص العليا CZTSe، CuInSe<sub>2</sub> كطبقة رئيسية، و CZTSSe كطبقة حقل السطح الخلفي. وبعد مقارنة التكوينات المختلفة، تركز الدراسة على البنية الأكثر كفاءة من خلال تحليل طيف الكفاءة الكمومية الخارجي الخاص بها. تقوم الدراسة بتقييم العديد من مواد الطبقات النافذة والعازلة، وتحديد ZnO و ZrS<sub>2</sub> باعتبارهما الأكثر فعالية لزيادة كثافة التيار وكفاءته. من خلال تحسين سمك الطبقات CZTSe، CZTSSe، CuInSe<sub>2</sub> وضبط كثافة المستقبلات، تم تحسين الأداء بشكل كبير. تلعب الإدارة الحرارية، بكفاءة مثالية عند 330 كلفن، دوراً حاسماً. وبفضل هذه التحسينات، تحقق الخلية كفاءة بنسبة 35,38%. وتتم مقارنة هذه النتائج مع تلك الموجودة في المراجع العلمية، مما يسلط الضوء على التقدم الكبير في مجال الخلايا الشمسية عالية الكفاءة