
Étude des propriétés opto-électroniques de cellules solaires composées d'alliages de type kësterite en films minces

Auteur : Foidart, Valentin

Promoteur(s) : Nguyen, Ngoc Duy

Faculté : Faculté des Sciences

Diplôme : Master en sciences physiques, à finalité approfondie

Année académique : 2019-2020

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/9955>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative" (BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.



UNIVERSITÉ DE LIÈGE

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Étude des propriétés opto-électroniques de cellules solaires composées d'alliages de type kësterite en films minces

Présenté par :
Valentin FOIDART

Promoteur :
Pr. Ngoc Duy NGUYEN

Membres du jury :
Pr. Philippe GHOEZ **Président**
Dr. Stéphane DORBOLO **Examinateur**
Dr. Jean-Yves RATY **Examinateur**
Pr. Peter SCHLAGHECK **Examinateur**

Travail réalisé en vue de l'obtention du titre de Master en Sciences Physiques, à finalité approfondie.

Année académique : 2019-2020

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier profondément le Professeur Ngoc Duy Nguyen pour m'avoir autorisé à réaliser mon TFE au sein de son laboratoire, ainsi que pour le temps qu'il m'a consacré et les conseils avisés dont il m'a fait part.

De plus, j'aimerais remercier les différents membres du comité de lecture : Les professeurs Stéphane Dorbolo, Jean-Yves Raty et Peter Schlagheck pour le temps qu'ils accorderont à la lecture de ce travail.

Je souhaiterais ensuite remercier particulièrement Thomas Ratz pour le partage de son expérience dans l'utilisation des divers instruments de caractérisation ainsi que pour tous les conseils qu'il m'a transmis tout au long de mon travail.

Je voudrais également remercier le groupe de recherche Greenmat pour la confiance qu'il m'a accordée afin que je puisse utiliser leurs diverses machines comme le spectrophotomètre Shimadzu ou l'infrastructure de mesure Phystech.

Je voudrais adresser mes remerciements à tous les autres membres des laboratoires SPIN et EPNM, messieurs Emile Fourneau, Sylvain Blanco Alvarez et Simon Colienne, pour l'ambiance qu'ils ont mis en place afin de rendre cette expérience la plus agréable possible.

Un grand merci à tous ceux avec qui j'ai partagé de très bons moments tout au long de mes études avec une attention particulière à Boris, Éliott, François, Guillaume, Louis et Nikita.

Ensuite, j'aimerais remercier mes parents ainsi que toute ma famille pour le support, la confiance et l'aide qu'ils m'ont accordés durant toutes ces années.

Enfin, un merci particulier à Romane qui me soutient depuis bientôt dix ans et qui n'a cessé de croire en moi depuis lors.

Table des matières

1	Préface	14
2	État de l'art	19
2.1	Profil du rayonnement solaire	19
2.2	Composition et principe de fonctionnement	20
2.3	Description théorique du solide semi-conducteur	20
2.4	La courbe caractéristique I-V	29
2.5	Processus de synthèse des films minces en kësterite	32
2.6	Structure de la cellule solaire en films minces à base de kësterite	32
2.7	Performances atteintes par les cellules solaires de type kësterite	34
3	Étude expérimentale	35
3.1	Présentation des échantillons	35
3.2	Caractérisation morphologique par imagerie microscopique	38
3.2.1	Application de la microscopie électronique dans l'étude des films minces	38
3.2.2	Analyse des images de microscopie électronique	38
3.3	Caractérisations électriques	41
3.3.1	Mesure de résistivité d'un film mince	41
3.3.2	Détermination des propriétés d'un film mince par effet Hall	42
3.3.3	Caractéristiques électriques des films analysés	43
3.3.4	Remarques vis à vis des résultats de résistivité	44
3.4	Détermination du gap d'un semi-conducteur	44
3.4.1	La mesure de transmittance	45
3.4.2	Analyse des résultats obtenus via le spectrophotomètre	48
3.5	Analyse de la structure du film de kësterite	50
3.5.1	La mesure de diffraction de rayon X	50
3.5.2	Spectres de diffraction mesurés.	52
3.6	Discussions	54
4	Simulations numériques	57
4.1	Présentation de l'outil COMSOL Multiphysics	57
4.1.1	Méthode des éléments finis	57
4.1.2	Algorithme de résolution	58
4.2	Rôle de la simulation dans l'étude des propriétés optoélectroniques et présentation de la cellule	58

4.3	Étude d'une cellule solaire non-éclairée	60
4.3.1	Présentation des paramètres de base utilisés (simulation de référence)	60
4.3.2	Caractéristiques de la cellule de référence non-éclairée.	61
4.3.3	Influence du dopage au sein de la couche absorbante sur les propriétés de la cellule	67
4.3.4	Influence de la mobilité des trous au sein de la couche absorbante.	72
4.3.5	Influence de la mobilité des électrons au sein de la couche absorbante.	73
4.3.6	Influence de la densité en défauts au sein de la couche absorbante.	74
4.3.7	Influence de l'épaisseur de la couche absorbante	75
4.3.8	Conclusion sur l'étude de la cellule solaire non éclairée.	76
4.4	Étude variationnelle sur une cellule solaire éclairée	77
4.4.1	Caractéristique I-V de la cellule de référence éclairée	77
4.4.2	Influence du dopage au sein de la couche absorbante sur la caractéristique I-V de la cellule solaire éclairée	81
4.4.3	Influence de la mobilité des porteurs de charges au sein de la couche absorbante sur la caractéristique I-V de la cellule solaire éclairée	82
4.4.4	Influence de la concentration en défauts au sein de la couche absorbante sur la caractéristique I-V de la cellule solaire éclairée	83
4.4.5	Discussions sur les simulations de cellule solaire éclairée	85
5	Spectroscopie d'impédance	86
5.1	Les bases de la spectroscopie d'impédance.	86
5.2	Modèle de circuit électrique	87
5.3	Étude de la cellule de référence par spectroscopie d'impédance	89
6	Conclusions et perspectives	93
A	Appendices	96
A	Microscopie électronique	97

Table des figures

1.1	Gerald Pearson, Daryl Chapin et Caltin Fuller (de gauche à droite) aux laboratoires Bell.	15
1.2	Graphique présentant la puissance mondiale ajoutée pour différentes énergies renouvelables chaque année entre 2012 et 2018. Obtenu via Renewables 2019 Global Status Report de REN21 [4]. Les données des énergies solaires, éoliennes, hydrauliques ainsi que géothermiques y sont reprises.	15
1.3	Taux de conversion les plus élevés obtenus pour une multitude de technologies photovoltaïques depuis 1976 présentés par le NREL.	16
2.1	Spectre solaire pour un corps noir parfait ainsi que pour le rayonnement solaire extraterrestre (AM0) et terrestre (AM1.5).	20
2.2	Schéma d'une cellule solaire classique avec création d'électrons et de trous. Cette cellule est constituée d'un semi-conducteur de type P (en vert), d'un semi-conducteur de type N (en jaune), un contact arrière métallique, un contact avant métallique sous forme de grille ainsi qu'une couche anti-reflet permettant une transmission optimale de la lumière au semi-conducteur [15].	21
2.3	Schéma de la structure de bandes d'un isolant avec une large bande d'énergie interdite ; d'un semi-conducteur avec une énergie de gap aux alentours de 1 ou 2 eV et enfin d'un métal avec ses bandes d'énergie de valence et de conduction partiellement recouvertes.	22
2.4	Distribution de Fermi-Dirac représentée ici pour 3 températures différentes avec $T < T_1 < T_2$	22
2.5	Diagramme de bandes, densité d'états, distribution de Fermi-Dirac et densité de charges résultante pour un semi-conducteur non dopé.	23
2.6	Représentation du dopage d'un semi-conducteur composé de silicium (Si) dopé avec (à gauche) un atome accepteur de bore (B) impliquant un dopage P et avec (à droite) un atome donneur d'arsenic (As) impliquant un dopage N. Les traits représentant des liaisons covalentes au sein d'une structure cristalline représentée à 2 dimensions	24
2.7	Absorption d'un photon d'énergie E_g par un semi-conducteur direct (a). Absorption d'un photon d'énergie E_t inférieure à E_g par un semi-conducteur indirect accompagnée de l'absorption d'un phonon (b)	25

2.8	Diagramme de bande d'une jonction P-N avec un dopage N_A du semi-conducteur P (en vert) et un dopage N_D du semi-conducteur N (en jaune) tel que $N_A < N_D$ ayant une largeur de bande de déplétion $W = x_p + x_n$. Sont représentés : le niveau d'énergie du vide (E_0) servant de repère, celui du bas de la bande de conduction (E_c), le niveau d'énergie intrinsèque (E_i), le niveau de Fermi (E_f) et le niveau d'énergie du haut de la bande de valence (E_v). Tous sont représentés en terme de la position au sein de la jonction.	27
2.9	Schéma représentant le profil du champ électrique (a), de la densité en porteurs de charge (b) et de la largeur de la bande de déplétion d'une jonction P-N formée d'un semi-conducteur P (en vert) avec un dopage N_A et un semi-conducteur N (en jaune) avec un dopage N_D (c).	28
2.10	Courbe I-V non linéaire d'une jonction P-N idéale. Le courant a une dépendance selon $\exp(qV/k_B T)$ pour des tensions positives importantes et une limite I_0 (négatif) pour des tensions négatives importantes. Figure reproduite d'après [16].	29
2.11	Caractéristique I-V d'une cellule solaire éclairée (en rouge) avec la tension en circuit ouvert V_{OC} et le courant de court-circuit I_{SC} . En noir, est représentée la courbe de puissance ($P=IV$) d'une cellule solaire dont le sommet définit le point de puissance maximale.	30
2.12	En (a), représentation de la cellule solaire réelle avec un photocourant I_{SC} généré en parallèle d'une diode. En (b), la même cellule accompagnée d'une résistance en série (R_S) ainsi qu'une résistance en parallèle (R_{sh}).	31
2.13	Schéma représentatif des différentes couches d'une cellule solaire à film mince composée de kësterite comme matériau absorbant.	33
3.1	Suivi de la température (en rouge) et de la pression (en vert) au sein de la chambre lors de la sélénisation de l'échantillon PV20-11-1a.	36
3.2	Film de kësterite déposé sur Mo, lui même déposé sur verre (gauche). Film de kësterite directement déposé sur verre (droite).	37
3.3	Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-1a pour trois grossissements : (a) 500x, (b) 1000x et (c) 5000x	39
3.4	Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-1b pour trois grossissements : (a) 500x, (b) 1000x et (c) 5000x	39
3.5	Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-5a pour trois grossissements : (a) 66x, (b) 730x et (c) 5000x	40
3.6	Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-5b pour trois grossissements : (a) 1000x, (b) 2000x et (c) 10000x	40
3.7	Schéma d'une mesure en quatre points par la méthode de Van der Pauw. En rouge est représentée la mesure de l'intensité du courant par un ampèremètre ; en bleu, la mesure de la tension au moyen d'un voltmètre et en gris, les différents contacts électriques numérotés pour une meilleure distinction.	41
3.8	Schéma de l'effet Hall avec la présence d'un champ magnétique \vec{B}_z , d'un courant I induisant une force de Lorentz dans le sens des x négatifs ici pour les électrons ce qui génère une différence de potentiel de Hall V_H	43

3.9	Mesure de résistance en 4 points sur un espace restreint de l'échantillon PV20-11-1b réalisée en laboratoire.	44
3.10	(a) Shimadzu UV-3600i avec la sphère d'intégration. (b) Les trois Gammes de sensibilité des détecteurs du spectrophotomètre relatives aux trois détecteurs : PMT, InGaAs, et PbS.	45
3.11	Schéma d'un spectromètre classique avec les différents composants majeurs.	46
3.12	Schéma des intensités de faisceaux lumineux lors de l'interaction avec un échantillon.	47
3.13	Obtention de l'énergie de gap sur base des mesures de transmittance et du graphe du coefficient d'absorption au carré en fonction de l'énergie	48
3.14	Figures de transmittance obtenues pour chaque échantillon entre PV20-11-1a et PV20-11-5a. Chaque échantillon étant mesuré 4 fois avec une rotation de 90° entre chaque mesure. Voir la table 3.1 pour les conditions expérimentales associées.	49
3.15	Représentation du diagramme de Tauc pour les échantillons allant de PV20-11-1a à PV20-11-5a avec, en gris, l'ajustement permettant d'obtenir la valeur de l'énergie de gap.	51
3.16	Spectre de diffraction des échantillons PV20-11-1a, PV20-11-1b, PV20-11-5a et PV20-11-5b	52
3.17	Détermination de l'angle 2θ lié aux pics de diffraction avec un zoom sur les pics à 27.15° en (a), 45.1° en (b), 53.4° en (c) et les pics à 30.45° et 31.05° en (d)	53
3.18	Micrographie électronique à balayage des échantillons ayant les mêmes conditions de sélénisation que les échantillons PV20-11-5a (a) et PV20-11-5b (b) mais cette fois-ci déposés sur Mo.	55
4.1	Modélisation à une dimension de la cellule solaire à base de kesterite dans le cadre des simulations numériques, avec, de gauche à droite, les couches d'AZO (200 nm), de ZnO (50 nm), de CdS (50 nm) et de CZTSe (2 μ m).	59
4.2	Courbe caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairement pour une gamme de tensions allant de -3V à +3 avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). l'image (c) est un modèle électrique de la cellule solaire réelle dans le noir.	63
4.3	Graphique de la résistance différentielle sur une gamme de tensions de polarisation allant de -1 V à +1 V.	63
4.4	Détermination du facteur d'idéalité par ajustement linéaire (rouge) de la courbe I-V en représentation logarithmique (gris).	64
4.5	Concentration en électrons et en trous le long de la cellule pour des valeurs de tensions de polarisation différentes : -3V (a), 0V(b), 0.6V (c) et 3V(d). Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert).	66
4.6	(a) Potentiel électrique et (b) champ électrique le long de la cellule pour différentes valeurs de tensions de polarisation avec une focalisation au niveau de la jonction CdS/CZTSe. Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert)	67

4.7	Diagramme de bande le long de la cellule avec une focalisation au niveau de la jonction CdS/CZTSe pour des valeurs de tensions de polarisation différentes : -3V (a), 0V(b), 0.6V (c) et 3V(d). Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert).	68
4.8	Impact du niveau de dopage au sein de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). La courbe grise reprend la courbe obtenue pour la valeur de dopage de référence : $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La courbe bleue est obtenue avec une valeur de dopage inférieure : 10^{16} cm^{-3} . La courbe rouge est obtenue avec une valeur de dopage supérieure : 10^{17} cm^{-3}	69
4.9	Courbe caractéristique I-V obtenue pour un dopage de la couche absorbante de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ par comparaison à la situation de référence.	70
4.10	Influence du dopage sur le champ électrique ainsi que sur la largeur de la bande de déplétion pour 3 valeurs de dopage distinctes : (a) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (b) $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	71
4.11	Impact de la mobilité des trous au sein de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). La courbe grise reprend la courbe obtenue pour la valeur de référence : $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La courbe bleue est obtenue avec une valeur de mobilité inférieure : $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La courbe rouge est obtenue avec une valeur de mobilité supérieure : $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	72
4.12	Impact de la mobilité des électrons au sein de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). La courbe grise reprend la courbe obtenue pour la valeur de référence : $145 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La courbe bleue est obtenue avec une valeur de mobilité inférieure : $14.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La courbe rouge est obtenue avec une valeur de mobilité supérieure : $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	73
4.13	Impact de la densité en défauts au sein de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). La courbe grise reprend la courbe obtenue pour la valeur de référence : $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La courbe bleue est obtenue avec une valeur de mobilité inférieure : $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La courbe rouge est obtenue avec une valeur de mobilité supérieure : $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	74
4.14	Impact de l'épaisseur de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V. En (a), le courant est représenté avec une échelle linéaire et en (b), valeur absolue avec une échelle logarithmique.	75
4.15	Courbe caractéristique I-V (en noir) et courbe de puissance (en rouge) de la cellule solaire lorsque celle-ci est éclairée. La caractéristique I-V est représentée dans le premier cadran.	78

4.16 Diagramme de bande de la cellule solaire éclairée avec une tension de polarisation nulle. Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO(en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert)	79
4.17 Concentration en électrons et en trous le long de la cellule lorsque celle-ci est soumise à un flux de photons pour des valeurs de tensions de polarisation différentes : -3V (a), 0V(b), 0.6V (c) et 3V(d). Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert).	80
4.18 (a) Potentiel électrique et (b) champ électrique le long de la cellule soumise à un flux de photons pour différentes valeurs de tensions de polarisation avec une focalisation au niveau de la jonction CdS/CZTSe. Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert)	80
4.19 Courbes I-V et P-V de la cellule solaire éclairée pour différentes valeurs de dopage de la couche absorbante.	81
4.20 Courbes I-V (trait plein) et P-V (trait discontinu) de la cellule solaire éclairée pour différentes valeurs de la mobilité des trous (a) et des électrons (b) au sein de la couche de CZTSe.	82
4.21 Courbes I-V (trait plein) et P-V (trait discontinu) de la cellule solaire éclairée pour différentes valeurs de concentration en défauts au sein de la couche de CZTSe.	84
4.22 Courbes I-V (trait plein) et P-V (trait discontinu) de la cellule solaire éclairée pour différentes épaisseurs de la couche de CZTSe.	85
5.1 Modélisation d'une cellule solaire au moyen d'un circuit électrique à 3 paramètres : une résistance en série (R_s), une capacité (C_d) et une résistance en parallèle (R_d).	88
5.2 (a) Représentation de Bode et (b) représentation de Nyquist du spectre d'impédance, toutes deux obtenues pour la cellule de référence du chapitre 4 avec une tension de polarisation nulle.	90
5.3 (a) Représentation de Bode et (b) représentation de Nyquist du spectre d'impédance obtenues pour la cellule de référence du chapitre 4 pour des tensions de polarisation de 0.25V et 0.3V.	91
6.1 Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-5a pour trois grossissements : (a) 66x, (b) 730x et (c) 5000x	94
6.2 Courbes I-V (trait plein) et P-V (trait discontinu) de la cellule solaire éclairée pour différentes valeurs de dopage (gauche) et de concentration en défauts (droite) de la couche de CZTSe.	94
A.1 Schéma de microscope électronique à balayage muni de capteurs d'électrons rétrodiffusés d'électrons secondaires ainsi que de rayons X. Un système de pompage assure un vide poussé au sein des différents compartiments du microscope. Reproduit d'après [67].	98

Liste des tableaux

3.1	Liste des échantillons de films minces de kësterite sur substrat de verre.	37
3.2	Paramètres expérimentaux définissant la mesure de transmittance	48
3.3	Énergies de gap calculées sur base des mesures de transmittance pour les échantillons entre PV20-11-1a et PV20-11-5a	50
4.1	Paramètres de base utilisés pour simuler une cellule solaire dans le noir pour la couche de AZO et de ZnO avec, en rouge, la valeur sélectionnée pour la simulation de base.	61
4.2	Paramètres de base utilisés pour simuler une cellule solaire dans le noir pour la couche de CdS et de CZTSe avec, en rouge, la valeur sélectionnée pour la simulation de base.	62
4.3	Tension de saturation inverse, résistance en série et résistance en parallèle de la cellule solaire simulée avec les paramètres de base.	64
4.4	Tension de saturation inverse, résistance en parallèle, résistance en série et facteur d'idéalité de la cellule solaire simulée en fonction du niveau de dopage au sein de la couche de kësterite.	69
4.5	Tension de saturation inverse, résistance en parallèle, résistance en série et facteur d'idéalité de la cellule solaire simulée en fonction de la mobilité des trous au sein de la couche de kësterite.	72
4.6	Tension de saturation inverse, résistance en parallèle, résistance en série et facteur d'idéalité de la cellule solaire simulée en fonction de la mobilité des électrons au sein de la couche de kësterite.	73
4.7	Tension de saturation inverse, résistance en parallèle et résistance en série et facteur d'idéalité de la cellule solaire simulée en fonction de la concentration en défauts au sein de la couche de kësterite.	75
4.8	Tension de saturation inverse, résistance en série et résistance en parallèle de la cellule solaire simulée en fonction de l'épaisseur de la couche de kësterite. . .	76
4.9	Valeurs des différents paramètres caractéristiques des courbes I-V et P-V dans le cadre d'une simulation avec la cellule de référence éclairée. Avec V_{OC} , la tension en circuit ouvert, I_{SC} le courant en court-circuit, V_m la tension au point de puissance maximale, I_m le courant au point de puissance maximale, FF le facteur de forme et η le rendement de conversion de la cellule.	78
4.10	Valeurs des différentes grandeurs caractéristiques des courbes I-V et P-V pour différents niveaux de dopage.	81

4.11	Valeurs des différentes grandeurs caractéristiques des courbes I-V et P-V pour différentes valeurs pour la mobilité des électrons.	83
4.12	Valeurs des différentes grandeurs caractéristiques des courbes I-V et P-V pour différentes valeurs de concentration en défauts.	83
4.13	Valeurs des différentes grandeurs caractéristiques des courbes I-V et P-V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante.	84
5.1	Valeurs des paramètres R_s , R_d et C_d pour différentes valeurs de tension de polarisation pour le modèle de la cellule de référence.	91
5.2	Influence de la tension de polarisation sur le temps caractéristique τ	91
5.3	Influence du dopage sur les paramètres R_s , R_d et C_d pour une tension de polarisation alternative "petit signal" fixée à 0.25V	92

Liste des abréviations et des notations

Symbol	Description
α	Coefficient d'absorption
A	Absorptance
<i>Abs</i>	Absorbance
AZO	Zinc dopé en aluminium
\vec{B}	Champ magnétique
χ	Affinité électronique
C	Capacité
C_d	Capacité de déplétion
CIGS	Notation désignant la structure chalcopyrite composée de Cu,I,Ge,S
CZTSe	Notation désignant la structure kësterite composée de Cu,Zn,Sn,Se
DOF	Degré de liberté
D_n	Coefficient de diffusion des électrons
D_p	Coefficient de diffusion des trous
η	Efficacité de conversion
ϵ	Permittivité électrique
ϵ_0	Permittivité électrique du vide
ϵ_r	Permittivité électrique relative
\vec{E}	Champ électrique
E	Énergie
E_0	Énergie du vide
E_c	Énergie de la bande de conduction
E_f	Énergie de Fermi
E_i	Énergie intrinsèque
E_v	Énergie de la bande de valence
$f(\lambda)$	Flux de photons
$F(\lambda)$	Spectre solaire
FF	Facteur de forme
\vec{F}_L	Force de Lorentz

Symbol	Description
G	Taux de génération
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck réduite
I	Intensité lumineuse
I	Intensité de courant électrique
I_0	Intensité du courant de saturation inverse
I_m	Intensité du courant au point de puissance maximale
I_{ph}	Photocourant
I_{SC}	Intensité du courant en court-circuit
J	Densité de courant
\vec{J}_n^{drift}	Densité de courant de dérive des électrons
\vec{J}_p^{drift}	Densité de courant de dérive des trous
\vec{J}_n^{diff}	Densité de courant de diffusion des électrons
\vec{J}_p^{diff}	Densité de courant de diffusion des trous
κ	Partie imaginaire de l'indice de réfraction
k_B	Constante de Boltzmann
λ	Longueur d'onde
μ_e	Mobilité d'un électron
μ_h	Mobilité d'un trou
m_n^*	Masse effective d'un électron
m_p^*	Masse effective d'un trou
ν	Fréquence d'onde
n	Concentration en électrons
n_i	Concentration intrinsèque
N_a	Concentration en ions accepteurs
N_c	Densité effective d'état dans la bande de conduction
N_d	Concentration en ions donneurs
N_v	Densité effective d'état dans la bande de valence
p	Concentration en trous
P	Puissance électrique
q	Charge élémentaire
ρ	Résistivité
$r(\lambda)$	Indice lié à la réflexion
R	Résistance
R	Réflectance
R_d	Résistance différentielle
R_H	Résistance de Hall
R_s	Résistance en série
R_{sh}	Résistance de shunt
R_{\square}	Résistance de feuille
τ	Temps caractéristique

Symbol	Description
τ_{SRH}	Temps de vie de Shockley-Read-Hall
σ	Section efficace
t	Épaisseur
T	Transmittance
T	Température
v_{th}	Vitesse thermique des porteurs de charge
V	Tension électrique
V_{bi}	Potentiel de contact d'une jonction P-N
V_H	Tension de Hall
V_m	Tension au point de puissance maximale
V_{OC}	Tension en circuit ouvert
Z	Impédance

Chapitre 1

Préface

Ce mémoire a pour sujet l'étude des propriétés opto-électroniques d'une cellule solaire à films minces et en particulier les propriétés de la couche absorbante de celle-ci. Avant de présenter et de discuter des différents résultats obtenus, cette section situe le contexte dans lequel s'inscrit ce travail de recherche ainsi que la présentation des motivations derrière cette caractérisation des propriétés opto-électroniques.

D'un point de vue historique, la cellule solaire repose sur l'effet photoélectrique découvert, en 1830, par Alexandre Edmond Becquerel, en analysant l'effet de la lumière sur des électrodes immergées dans du liquide. Cependant, les mesures obtenues par expérience ne s'expliquaient pas au moyen de la mécanique classique. En 1905, sur base du concept de quantum d'énergie et de quantum de lumière (photon) introduit par Max Planck en 1900, Albert Einstein expliqua l'interaction entre lumière et matériaux [1].

C'est dans les années 1950 que deux scientifiques des laboratoires Bell, Calvin Fuller et Gerald Pearson, créèrent une jonction P-N en plongeant une barre de silicium contenant une faible concentration de gallium alors positivement chargée dans un bain de lithium [2]. La jonction P-N sera détaillée dans le chapitre suivant. Il fallut attendre environ 10 ans pour voir les premières applications terrestres ; cependant, les installations étaient encore trop coûteuses pour en faire profiter tout un chacun. En 1973, la compagnie Solar One fût la première à équiper une maison en panneaux photovoltaïques. Les prix décroissant avec les années, plusieurs sociétés ont vu le jour de par le monde [2].

Les cellules solaires sont des composants électroniques ayant reçu énormément d'intérêt de la part de la communauté scientifique ces dernières années. La recherche qui leur est consacrée se focalise aussi bien sur leurs performances que sur leur fabrication.

Tandis que la consommation en énergie mondiale est aujourd'hui aux alentours de 20 térawatts (TW), il est estimé qu'elle atteigne 30 TW d'ici 2050 [3]. De nos jours, la majorité de ce besoin en énergie est satisfait par les énergies fossiles ; les énergies renouvelables prennent cependant une part de plus en plus importante. En effet, il est prévu que l'énergie solaire représente plus de 35% de la production d'électricité obtenue par technologie renouvelable d'ici 2050. La figure 1.2 montre l'intérêt mondial croissant pour les technologies solaires avec pour l'année 2018 une augmentation de la production mondiale de 100 gigawatts (GW). Elle devance les énergies hydrauliques en terme d'augmentation annuelle bien que cette dernière reste supérieure en terme de production avec, pour l'année 2018, une puissance de 591 GW contre 505 GW pour l'énergie solaire [4].



Figure 1.1 – Gerald Pearson, Daryl Chapin et Caltin Fuller (de gauche à droite) aux laboratoires Bell.

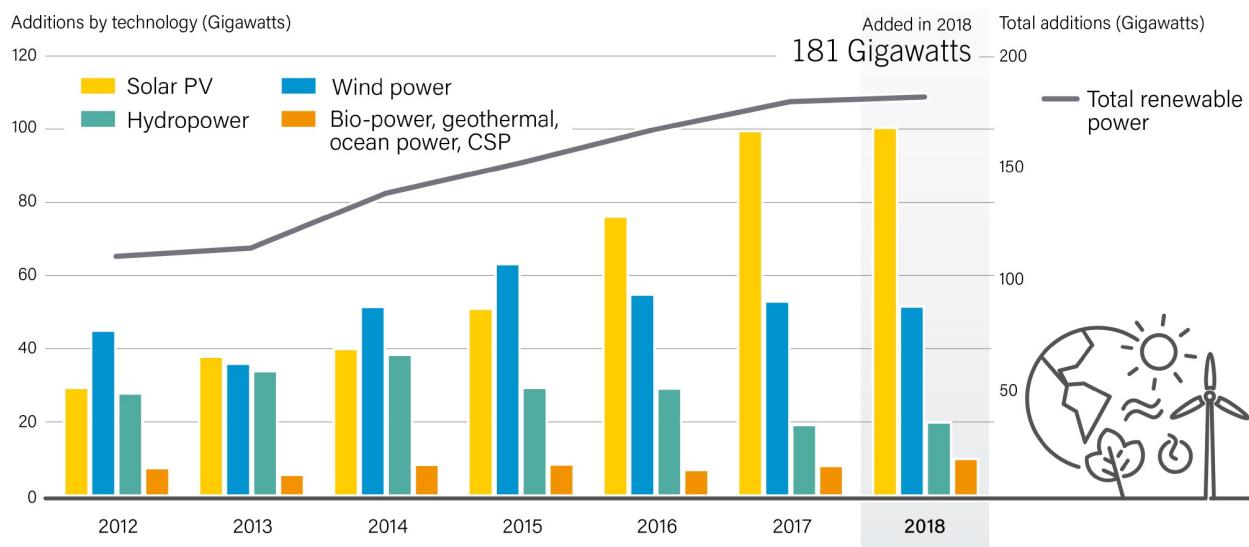


Figure 1.2 – Graphique présentant la puissance mondiale ajoutée pour différentes énergies renouvelables chaque année entre 2012 et 2018. Obtenu via Renewables 2019 Global Status Report de REN21 [4]. Les données des énergies solaires, éoliennes, hydrauliques ainsi que géothermiques y sont reprises.

En théorie, l'énergie solaire à elle seule serait capable de subvenir aux besoins énergétiques mondiaux pour autant que sa récolte et son approvisionnement soient optimaux [5].

Il est intéressant de distinguer les différents types de cellules solaires. Aujourd’hui, les cellules les plus répandues sur les toits restent les cellules de première génération, composées de silicium. Il existe également des cellules solaires en couches minces, dites de seconde génération, celles-ci présentent certains avantages vis-à-vis des cellules de première génération malgré un rendement plus faible et une durée de vie plus limitée. Enfin une troisième génération de cellules a vu le jour au début du *XXI^e* siècle, les cellules pérovskites [6].

En comparaison avec les cellules de première génération épaisses d'environ 200 microns, les cellules de seconde génération ont une épaisseur variant entre quelques nanomètres et quelques microns. Cette différence leur permet des applications précises comme la fabrication de panneaux solaires souples et légers mais également leur utilisation en tant que couche semi-transparente et leur intégration adéquate sur des fenêtres ou autres éléments de nos bâtiments.

En parallèle de cette classification, il existe une multitude de technologies que le NREL (National Renewable Energy Laboratory) recense chaque année [7]. Le graphique présenté à la Figure 1.3, expose l'ensemble de ces technologies et les compare vis-à-vis de leur taux de conversion. Nous pouvons notamment y retrouver, avec un losange orange, les taux obtenus pour les cellules à base de kësterite avec un record détenu par l'industrie IBM à 12.6%.

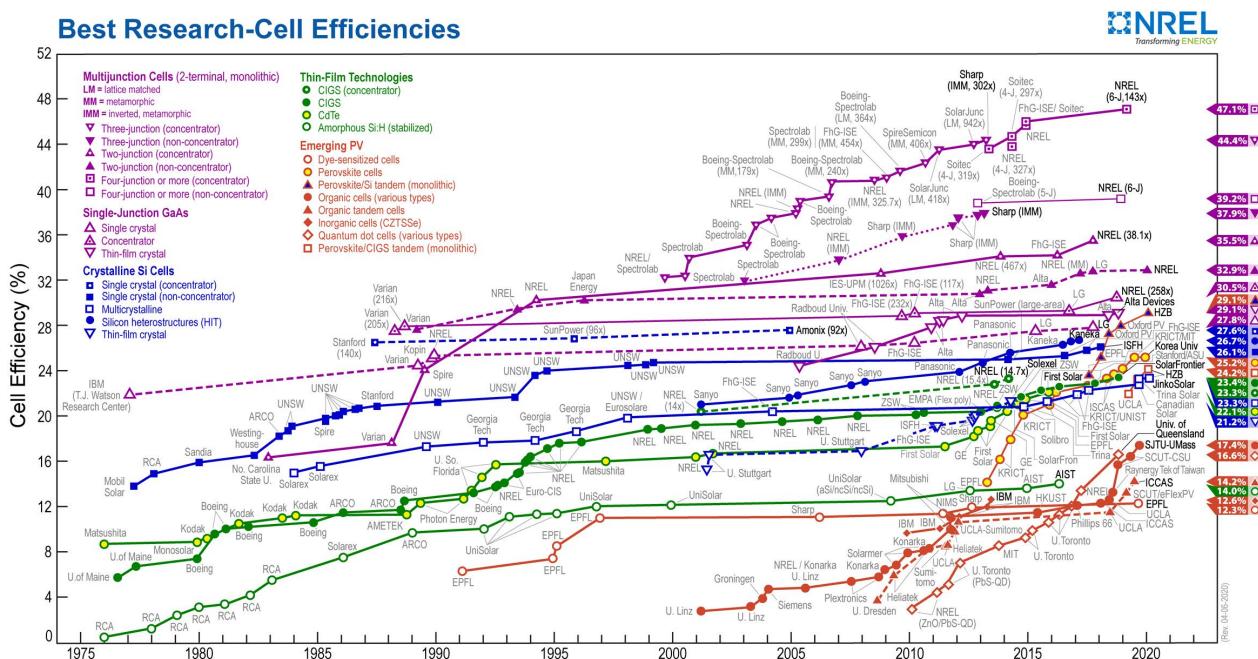


Figure 1.3 – Taux de conversion les plus élevés obtenus pour une multitude de technologies photovoltaïques depuis 1976 présentés par le NREL.

Les cellules à jonctions multiples (en violet sur la figure 1.3) sont composées d'un empilement de cellules solaires à jonction P-N, cette catégorie regroupe les cellules à 2, 3, 4 et plus jonctions. La fabrication de ce genre de cellules repose sur une superposition de cellules solaires dont la couche absorbante est constituée de semi-conducteurs ayant des énergies de

gap différentes. Cette technique permet ainsi une absorption de la plus grande gamme possible du spectre solaire. Cependant, ces cellules sont difficiles à réaliser dans la pratique, car chaque couche doit être proprement connectée, mécaniquement et électriquement, à ses deux couches adjacentes. Le transfert de charges entre deux cellules successives se fait par effet tunnel pour limiter les pertes [8].

Les cellules solaires à base d'arséniure de gallium (GaAs) (représentés par des triangles violets vides sur la figure 1.3) sont des cellules installées depuis 1976 sur le marché. Le GaAs a un gap d'énergie direct de 1.42 eV approprié au spectre solaire et son avantage le plus notable est sa résistance à des températures bien plus élevées que le silicium [9].

Les cellules solaires à base de silicium cristallin (en bleu sur la figure 1.3) sont certainement les cellules les plus répandues sur les toits. Cependant, malgré la multitude de technologies permettant de produire ce type de cellules, elles restent relativement épaisses comparées notamment aux cellules à films minces. [10].

La catégorie des technologies de films minces (en vert sur le figure 1.3), où se retrouvent les cellules à base de CIGS ($\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$) et CdTe notamment, serait la catégorie la plus appropriée pour les cellules photovoltaïques à base de kësterite [11]. En effet, les cellules solaires à base de CIGS contiennent des matières premières dites critiques telles que l'indium et le gallium. Ces matériaux sont qualifiés de critique par la Commission européenne compte tenu de leur importance économique et des difficultés d'approvisionnement. Ces réserves sont évaluées sur l'étude de l'importation et de la production européenne dudit matériau.

Ceci explique pourquoi les cellules à base de kësterite présentent un avantage notable vis-à-vis des cellules à base de CIGS puisque fabriquées au moyen de matières premières non critiques.

Dans ce mémoire, seront présentés des résultats obtenus par mesures expérimentales sur des échantillons et d'autres obtenus par simulation. Ces approches permettront d'étudier les propriétés opto-électroniques d'une cellule solaire dont la couche absorbante est constituée d'un alliage de cuivre, d'étain, de zinc et de sélénium appelé kësterite. Mais qu'est-ce que l'opto-électronique ?

L'opto-électronique se définit comme l'étude et l'application de dispositifs électroniques interagissant avec la lumière. On retrouve parmi ces dispositifs : les cellules photovoltaïques, les LEDs, les capteurs CCD et bien d'autres. Les propriétés opto-électroniques d'une cellule solaire sont les différentes grandeurs physiques qui caractérisent le semi-conducteur ayant un lien avec les propriétés optiques de la lumière. On peut notamment citer : la mobilité des porteurs de charges, leur densité spatiale, l'énergie de gap du semi-conducteur, les niveaux de dopage, etc... La compréhension de tous ces paramètres est fondamentale pour étudier et optimiser le rendement d'une cellule photovoltaïque [12].

Dans un premier temps, l'objectif de ce travail est de caractériser des échantillons produits en laboratoire par l'analyse de mesures optiques et électriques. Les différents résultats obtenus durant cette étude expérimentale alimenteront dans un second temps des simulations numériques qui permettront ensuite d'évaluer de façon plus poussée les performances des cellules produites.

Afin de présenter le travail réalisé dans le but d'atteindre ces objectifs, ce document sera organisé en plusieurs parties :

- La première présentera l'avancée dans le domaine des cellules solaires à base de kësterite

ainsi que les différentes problématiques liées à leurs performances. Elle décrira également les différents points techniques utiles lors de la discussion de la composition et des performances d'une cellule solaire en général.

- La deuxième partie précisera les méthodes de caractérisations utilisées ainsi que les résultats obtenus pour chacune d'elles.
- Une troisième partie présentera les résultats de l'étude faite via les simulations numériques ainsi que l'outil utilisé afin d'étudier la cellule.
- Une quatrième partie sera dédiée à l'étude par spectroscopie d'impédance d'une cellule solaire et comment relier les résultats de simulation à des mesures expérimentales.
- Enfin la dernière partie résumera les conclusions sur cette étude des propriétés opto-électroniques des films minces à base de kësterite.

Chapitre 2

État de l'art

Dans ce chapitre seront tout d'abord détaillés les points théoriques importants à maîtriser lors de l'étude d'une cellule solaire. Tout d'abord, une présentation du rayonnement solaire disponible à la surface de la Terre, suivi d'une présentation de la cellule solaire en général sera effectuée. Par après, les caractéristiques des semi-conducteurs et leur lien avec la cellule solaire seront présentées. Un descriptif de la courbe caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque, courbe importante lors de l'étude de l'efficacité d'une cellule, sera effectué. Enfin, les techniques de synthèse des films de kësterite et particulièrement celle utilisée dans ce travail seront discutées. La structure de la cellule solaire à base de kësterite sera établie et enfin les différents problèmes liés à l'utilisation de cet alliage seront exposés.

2.1 Profil du rayonnement solaire

L'apport d'énergie nécessaire à une cellule solaire provient de photons issus du rayonnement solaire. Le rayonnement solaire est correctement modélisé par la théorie du rayonnement d'un corps noir chauffé à une température de 5800 K. Cependant, en traversant les différentes couches de l'atmosphère, certaines longueurs d'ondes du spectre solaire sont diffusées ou même absorbées [13]. Le rayonnement atteignant la surface de la Terre n'est donc pas égal au rayonnement dans l'espace. De plus, le rayonnement reçu à la surface de la Terre dépend également de l'inclinaison de cette dernière vis-à-vis du Soleil, du moment de la journée ainsi que de la latitude à laquelle le rayonnement est évalué.

On dénote les différents spectres solaires par un coefficient "Air Mass" (Masse d'Air) ; ce coefficient est défini au moyen de l'angle θ entre la direction du zénith et la position du soleil tel que le spectre AM x est donné par $x = \frac{1}{\cos \theta}$. La Figure 2.1 représente les spectres solaires AM 0 ($\theta = 0^\circ$) et AM 1.5 ($\theta = 48^\circ$) [14].

Le rayonnement solaire AM 1.5 est régulièrement utilisé lors de l'étude de cellule solaire sous nos latitudes. La majorité de l'énergie solaire est transportée par du rayonnement ayant des longueurs d'onde appartenant au spectre visible et au proche infrarouge. Ce rayonnement a une densité de puissance de 1000 W m^{-2} [13].

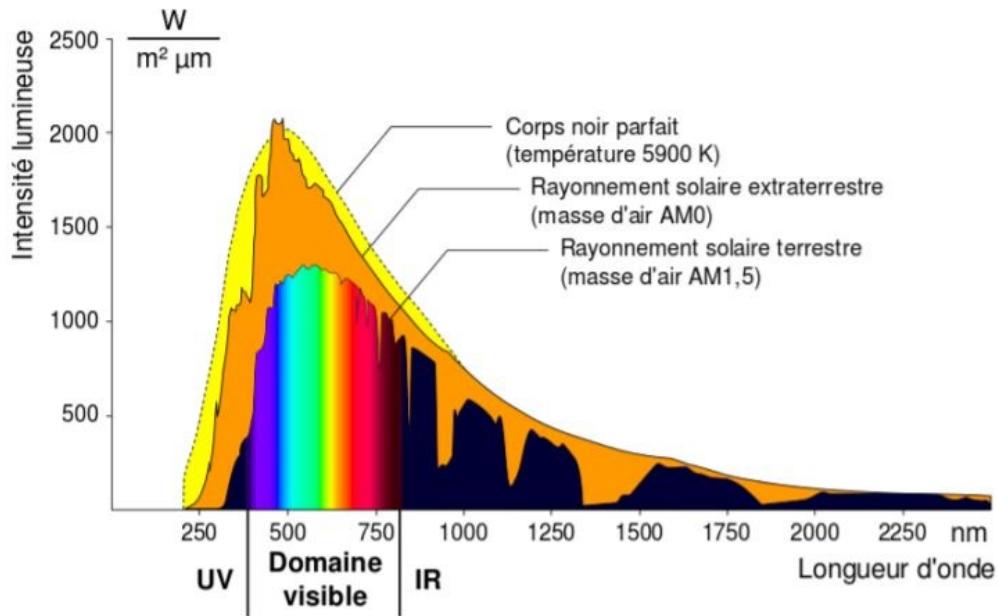


Figure 2.1 – Spectre solaire pour un corps noir parfait ainsi que pour le rayonnement solaire extraterrestre (AM0) et terrestre (AM1.5).

2.2 Composition et principe de fonctionnement

Les cellules solaires sont des dispositifs capables d'absorber une partie du rayonnement solaire et de fournir une partie de l'énergie des photons absorbés à des porteurs de charge électrique. Une cellule solaire a été schématiquement représentée à la figure 2.2 avec un rayonnement solaire incident venant du haut.

Les cellules solaires sont le siège de l'effet photoélectrique composé de 3 étapes principales [15] :

- Une absorption de lumière qui permet une transition d'énergie au sein de la couche absorbante depuis l'état fondamental vers un état excité.
- La conversion de cette excitation avec la création d'une paire de porteurs de charges positive et négative.
- Un mécanisme de transport permettant aux porteurs de charges négatives de transiter dans une direction et aux porteurs de charge positives de transiter dans la direction opposée. Ce mécanisme est régulièrement une différence de potentiel de polarisation.

2.3 Description théorique du solide semi-conducteur

Bande d'énergie

La dynamique des électrons au sein d'un matériau semi-conducteur peut être établie par sa fonction d'onde ψ qui est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{r})] \psi = 0 \quad (2.1)$$

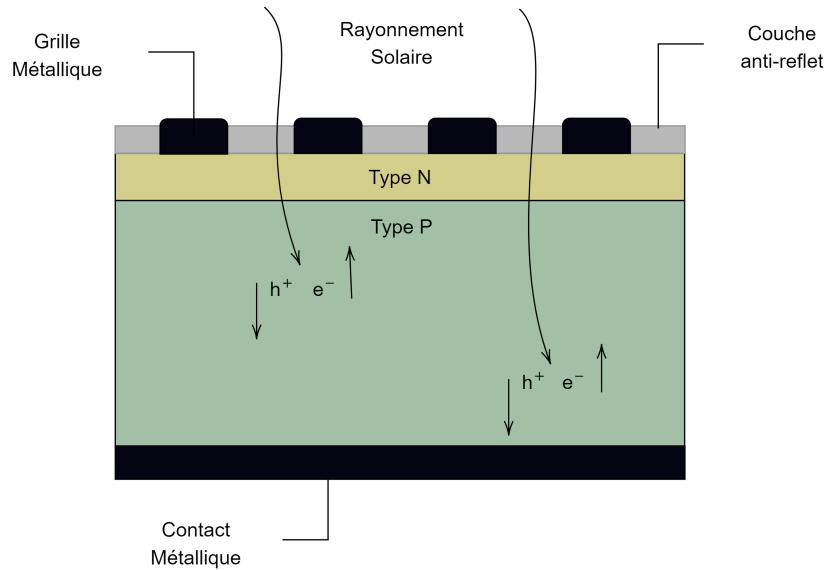


Figure 2.2 – Schéma d'une cellule solaire classique avec création d'électrons et de trous. Cette cellule est constituée d'un semi-conducteur de type P (en vert), d'un semi-conducteur de type N (en jaune), un contact arrière métallique, un contact avant métallique sous forme de grille ainsi qu'une couche anti-reflet permettant une transmission optimale de la lumière au semi-conducteur [15].

où m est la masse de l'électron, E l'énergie de l'électron et $U(\vec{r})$ le potentiel périodique à l'intérieur du semi-conducteur. La résolution de cette équation permet d'obtenir les énergies possibles pour les électrons ainsi que la relation entre l'énergie de l'électron et sa quantité de mouvement. Cette solution permet d'établir la structure de bandes.

Un matériau semi-conducteur a la particularité d'avoir une bande d'énergie dite de conduction, dont les niveaux d'énergie sont vides ou partiellement remplis d'électrons. Il a également une bande d'énergie de valence qui est la dernière bande d'énergie occupée complètement à 0 K. La différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est une valeur caractéristique du semi-conducteur appelée énergie de gap (E_g) et définit une bande d'énergie interdite.

Sur la figure 2.3, sont repris pour comparaison les schémas de bande typiques des isolants, des semi-conducteurs et des métaux. Nous pouvons voir que, dans le cas de l'isolant, les bandes de conduction et de valence sont espacées d'une énergie importante ($>3\text{eV}$) tandis que dans le cas du semi-conducteur, l'espacement entre les bandes est moindre et souvent compris entre 0.5 et 2eV. Un métal n'a pas de bande d'énergie interdite. Il s'en suit un recouvrement des bandes de conduction et de valence.

Niveau de Fermi

Au sein des matériaux solides, de par leur origine ondulatoire, leur indiscernabilité et le principe d'exclusion de Pauli, les électrons obéissent à une fonction de distribution appelée : distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_f)}{k_B T}}} \quad (2.2)$$

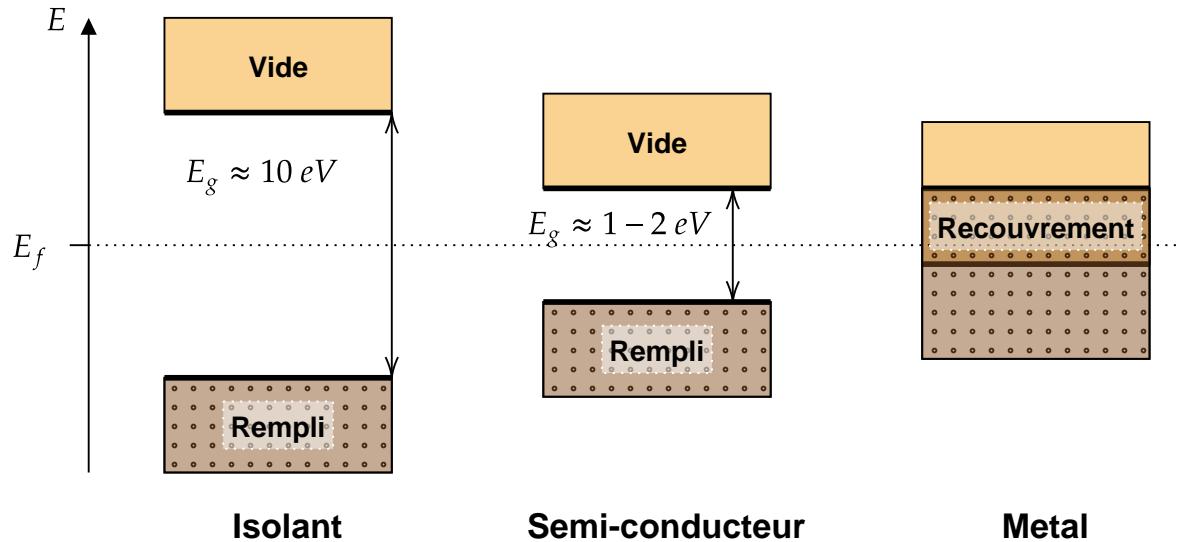


Figure 2.3 – Schéma de la structure de bandes d'un isolant avec une large bande d'énergie interdite ; d'un semi-conducteur avec une énergie de gap aux alentours de 1 ou 2 eV et enfin d'un métal avec ses bandes d'énergie de valence et de conduction partiellement recouvertes.

où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) et est représentée sur la Figure 2.4. La distribution de Fermi-Dirac donne la probabilité qu'un niveau d'énergie E soit occupé par un électron à la température T . La quantité E_f est appelée le niveau de Fermi et représente un paramètre important dans l'étude du comportement d'un semi-conducteur.

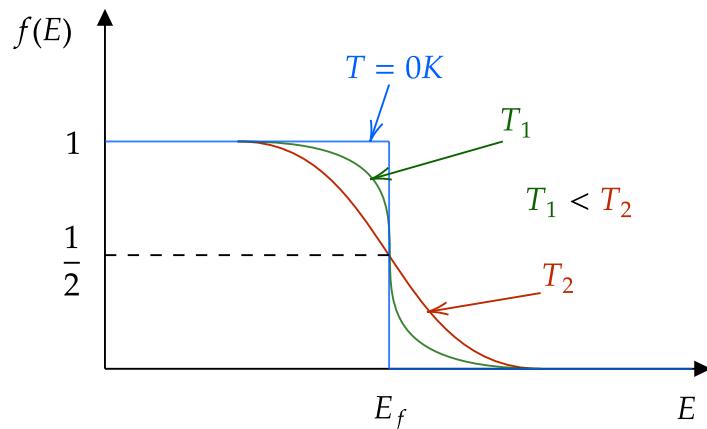


Figure 2.4 – Distribution de Fermi-Dirac représentée ici pour 3 températures différentes avec $T < T_1 < T_2$.

Concentration en porteurs de charges

L'établissement de cette distribution de Fermi-Dirac permet d'étudier la concentration en électrons et en trous au sein d'un matériau semi-conducteur. En effet, en liant la densité d'états obtenue via la résolution de l'équation de Shrödinger ($N(E)$) ainsi que la distribution de Fermi-Dirac ($f(E)$), la concentration en électrons et en trous à l'équilibre est donnée par [16] :

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} f(E)N(E)dE \stackrel{\text{MB}}{\approx} N_c e^{-(E_C - E_F)/k_B T} \text{ avec } N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.3)$$

$$p_0 = \int_0^{E_V} (1 - f(E))N(E)dE \stackrel{\text{MB}}{\approx} N_v e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \text{ avec } N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.4)$$

avec N_c , la densité effective d'états dans la bande de conduction, N_v la densité effective d'états dans la bande de valence et $\stackrel{\text{MB}}{\approx}$ correspond à une approximation de Maxwell-Boltzmann tel que :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{E - E_F}{k_B T} \right]} \stackrel{\text{MB}}{\approx} \exp \left[\frac{-(E - E_F)}{k_B T} \right] \quad (2.5)$$

valable pour autant que le niveau de Fermi soit éloigné des extrémités des bandes de conduction et de valence d'une valeur supérieure à $k_B T$, avec $k_B T \approx 0.026\text{eV}$ à 300K. Dans ce cas, on dit que le semi-conducteur est non-dégénéré.

La figure 2.5 représente les profils des densités d'états, de la distribution de Fermi-Dirac ainsi que de la concentration en porteurs de charge dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque.

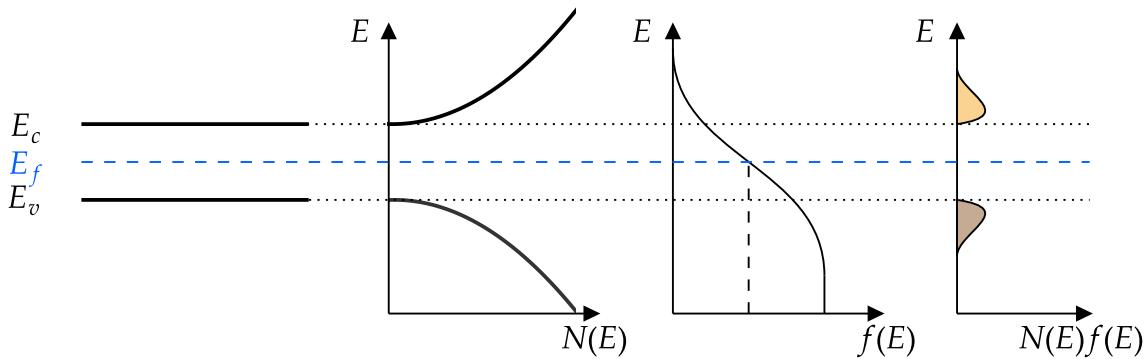


Figure 2.5 – Diagramme de bandes, densité d'états, distribution de Fermi-Dirac et densité de charges résultante pour un semi-conducteur non dopé.

Dopage

Le dopage consiste à modifier la concentration en porteurs de charges au sein d'un matériau semi-conducteur. Il faut pour cela incorporer au matériau des éléments chimiques contenant plus d'électrons (dopage N) ou moins d'électrons (dopage P) que l'élément constituant ledit matériau comme présenté sur la figure 2.6.

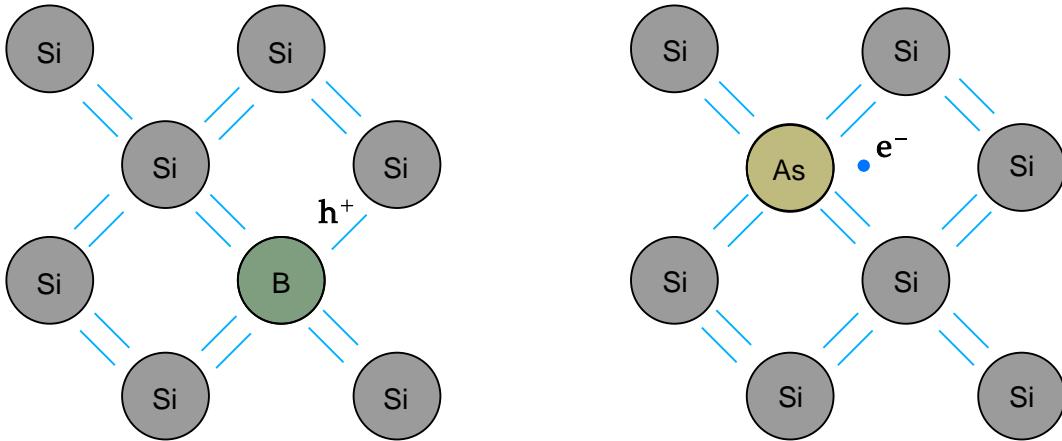


Figure 2.6 – Représentation du dopage d'un semi-conducteur composé de silicium (Si) dopé avec (à gauche) un atome accepteur de bore (B) impliquant un dopage P et avec (à droite) un atome donneur d'arsenic (As) impliquant un dopage N. Les traits représentant des liaisons covalentes au sein d'une structure cristalline représentée à 2 dimensions

Selon le type de dopage, il apparaît un niveau d'énergie donneur dont la différence d'énergie avec la bande de conduction vaut quelques fois la valeur $k_B T$ ou un niveau d'énergie accepteur dont la différence d'énergie avec la bande de valence vaut quelques fois la valeur $k_B T$.

Cette possibilité de modifier les niveaux de dopage au sein des matériaux constitue la base des différents dispositifs fonctionnant au moyen de semi-conducteurs comme les cellules solaires.

Absorption optique

Le phénomène d'absorption et la création de paires électron-trou est un principe essentiel au fonctionnement des panneaux solaires. L'énergie d'un photon peut être transmise à un électron de la bande de valence pour autant qu'il existe un état libre dans la bande de conduction tel que :

$$E_l - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \text{ et } E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.6)$$

Dans l'équation 2.6, E_i représente le niveau d'énergie initial, E_l représente le niveau d'énergie atteint après l'absorption du photon et les membres de droite de chaque équation sont les expressions déterminant le profil des bandes de conduction et de valence [17]. En corollaire,

il est possible de définir le coefficient d'absorption α au moyen d'une constante A_{SC} liée au semi-conducteur et de la différence d'énergie entre le photon incident et l'énergie de gap :

$$\alpha = A_{SC}(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.7)$$

Cette expression est valable pour les semi-conducteurs à gap direct, pour lesquels les extrema des bandes de conduction et de valence se situent au à la même abscisse dans la structure de bandes (voir fig. 2.7). Cela signifie qu'une transition entre les niveaux E_i et E_l implique une conservation de la quantité de mouvement de l'électron.

Il existe des semi-conducteurs au sein desquels cette conservation ne peut être respectée et pour lesquels une absorption de photon implique également l'émission ou l'absorption d'un phonon (quantum d'énergie de vibration). On dit que ces semi-conducteurs ont un gap indirect caractérisé par une différence de quantité de mouvement entre les extrema de ses bandes de conduction et de valence (voir fig2.7).

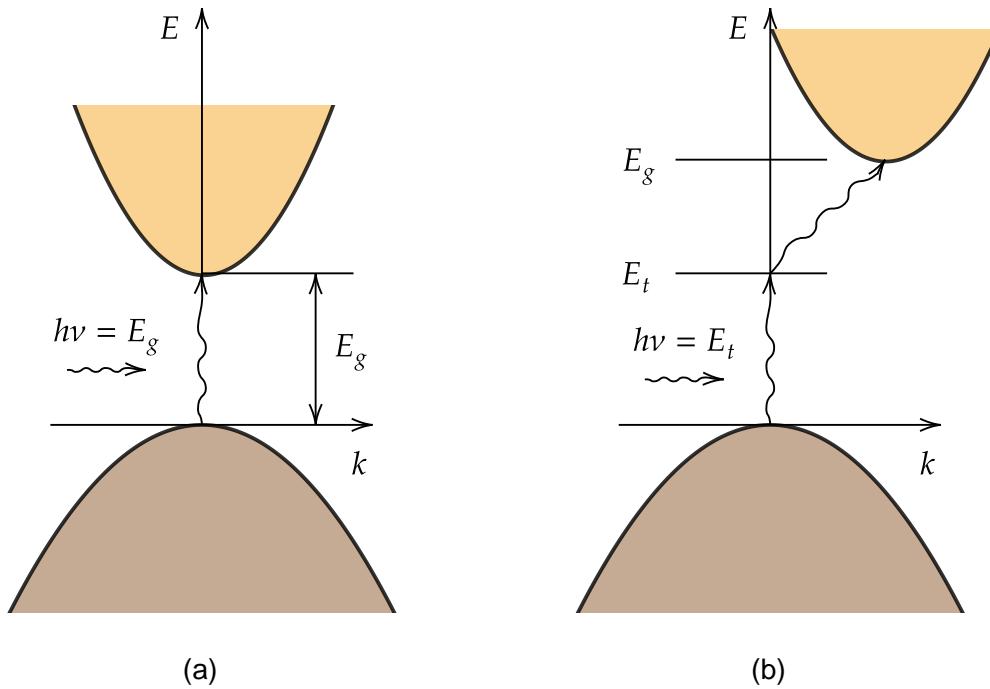


Figure 2.7 – Absorption d'un photon d'énergie E_g par un semi-conducteur direct (a). Absorption d'un photon d'énergie E_t inférieure à E_g par un semi-conducteur indirect accompagnée de l'absorption d'un phonon (b)

On définit de ce coefficient d'absorption, un taux de création de paires électron-trou $G(x)$ (en nombre de paires par cm^3) dépendant de la position au sein de la cellule :

$$G(x) = (1 - s) \int_{\lambda} (1 - r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda \quad (2.8)$$

avec s , un paramètre lié à l'ombre apporté par la grille effectuant le contact métallique à l'avant de la cellule, $r(\lambda)$ la réflectance et $f(\lambda)$ le flux de photon incident pouvant être obtenu en divisant la densité de puissance solaire incidente par l'énergie d'un photon pour chaque longueur d'onde.

Mécanismes de recombinaison des porteurs de charge

Une fois les paires électron-trou formées, plusieurs mécanismes vont avoir tendance à recombiner l'électron et le trou. Ces recombinaisons peuvent s'effectuer soit au moyen de niveaux d'énergie intermédiaire au sein de la bande d'énergie interdite soit directement d'une bande à l'autre. Chaque type de recombinaison est caractérisé par un certain temps τ permettant de quantifier la durée de vie des porteurs de charge avant une telle recombinaison. On appelle ce temps τ , le temps de vie. Lorsque des niveaux d'énergie de défaut sont présents, il est possible que des recombinaisons aient lieu avec ces niveaux. Le temps de vie de Shockley-Read-Hall : τ_{SRH} caractérise ce type de recombinaison au moyen de la relation :

$$\tau_{SRH} = \frac{1}{v_{th}\sigma N_t} \quad (2.9)$$

avec v_{th} , la vitesse thermique du porteur de charge, σ la section efficace de capture du porteur de charge et N_t la densité en défaut. La section efficace de capture peut être vue comme la taille d'une cible présentée au porteur de charge se déplaçant au sein d'un semi-conducteur à la vitesse v_{th} , si cette section est importante, le porteur a plus de chance de se recombiner et le temps de recombinaison est donc plus faible.

Les équations des semi-conducteurs

La physique au sein d'un matériau semi-conducteur est défini au moyen des équations de continuité des porteurs de charge ainsi qu'au moyen de l'équation de Poisson.

L'équation de Poisson détermine la valeur du champ électrique $E(x)$ et du potentiel électrique $V(x)$ au sein d'un matériau au moyen de la densité de charge $\rho(x)$. Dans un semi-conducteur la densité de charge dépend des porteurs de charge libres ainsi que des charges fixes l'équation de Poisson est donnée par [15] :

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{q}{\epsilon} (p - n + N_d + N_a) \text{ avec } \vec{E} = -\vec{\nabla}V \quad (2.10)$$

Les équations de continuité définissent l'évolution de la concentration en porteurs de charge à un endroit donné au sein du semi-conducteur au cours du temps. Elles sont reprises aux équations 2.11 et 2.12.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial \vec{J}_n(x)}{\partial x} - R_n + G_L \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial \vec{J}_p(x)}{\partial x} - R_p + G_L \quad (2.12)$$

Dans ces équations de continuité, deux termes liés aux mécanismes de recombinaison entre porteurs de charge : R_n et R_p ainsi qu'un terme lié à la génération de porteurs de charge : G_L sont identifiés. Les deux derniers termes liés à $\vec{J}_n(x)$ et à $\vec{J}_p(x)$ sont le résultat de deux phénomènes physiques : la diffusion ainsi que la dérive des porteurs de charge. En raison de gradients de concentration, les électrons et les trous au sein des semi-conducteurs ont tendance à diffuser. Cela crée une densité de courant de diffusion :

$$\vec{J}_p^{diff} = -qD_p \nabla p \quad (2.13)$$

$$\vec{J}_n^{diff} = qD_n \nabla n \quad (2.14)$$

où D_p et D_n sont des coefficients de diffusion.

De plus, lorsque des porteurs de charge se retrouvent au sein d'un champ électrique, il apparaît une densité de courant de dérive (drift en anglais) dépendant de la mobilité μ des porteurs de charge :

$$\vec{J}_p^{drift} = q\mu_p p \vec{E} \quad (2.15)$$

$$\vec{J}_n^{drift} = q\mu_n n \vec{E} \quad (2.16)$$

La densité de courant résultante est la somme de sa composante liée à la diffusion ainsi que sa composante liée à la dérive des porteurs de charge.

La jonction P-N

Lorsqu'un semi-conducteur de type P est mis en contact avec un semi-conducteur de type N, en raison des différences de concentration, les porteurs de charge diffusent au sein de la jonction. Cette diffusion crée une zone chargée négativement du côté P de la jonction et positivement du côté N de la jonction. La présence de ces deux zones chargées crée un champ électrique s'opposant à la diffusion des porteurs de charge. On appelle cette zone la zone de déplétion ou zone de charge d'espace ; elle est représentée sur la figure 2.8 par une largeur W , une extension au sein du semi-conducteur P valant x_p et une extension au sein du semi-conducteur N valant x_n .

La structure de bandes d'une jonction P-N est représentée à la figure 2.8.

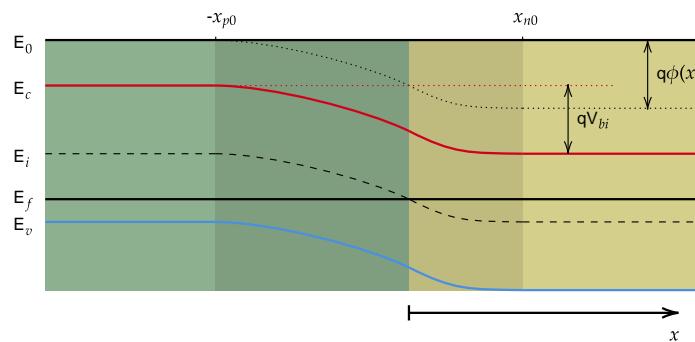


Figure 2.8 – Diagramme de bande d'une jonction P-N avec un dopage N_A du semi-conducteur P (en vert) et un dopage N_D du semi-conducteur N (en jaune) tel que $N_A < N_D$ ayant une largeur de bande de déplétion $W=x_p + x_n$. Sont représentés : le niveau d'énergie du vide (E_0) servant de repère, celui du bas de la bande de conduction (E_c), le niveau d'énergie intrinsèque (E_i), le niveau de Fermi (E_f) et le niveau d'énergie du haut de la bande de valence (E_v). Tous sont représentés en terme de la position au sein de la jonction.

Le profil du champ électrique, du potentiel ainsi que de la distribution des charges est fonction du dopage des deux semi-conducteurs en présence. Une représentation de ceux-ci est effectuée à la figure 2.9.

Si les deux semi-conducteurs en présence sont de natures différentes, on parle alors d'hétérojonction. Une hétérojonction implique une discontinuité dans les niveaux d'énergie de

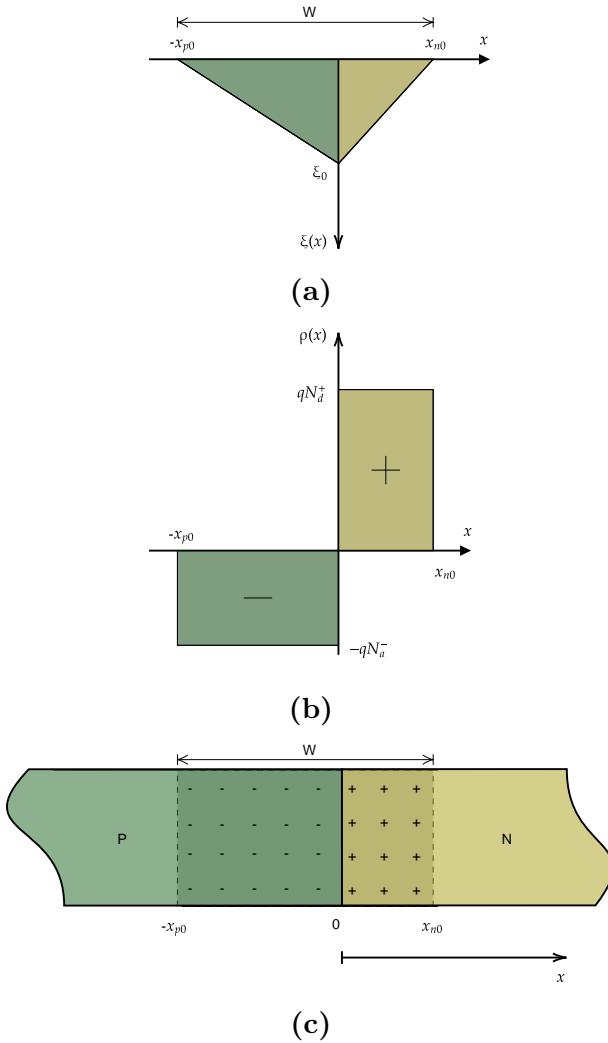


Figure 2.9 – Schéma représentant le profil du champ électrique (a), de la densité en porteurs de charge (b) et de la largeur de la bande de déplétion d'une jonction P-N formée d'un semi-conducteur P (en vert) avec un dopage N_A et un semi-conducteur N (en jaune) avec un dopage N_D (c).

conduction et de valence de la structure de bandes, dessinée à la figure 2.8, d'autant plus importante que la différence d'affinité électronique (χ) de chacun des semi-conducteurs est importante.

Un particularité de la jonction P-N est sa réponse à une tension de polarisation externe (bias en anglais). D'une part, cette tension modifie la structure de bandes en séparant le niveau de Fermi en deux niveaux distincts appelés quasi-niveaux de Fermi. D'autre part la tension modifie la hauteur de la barrière de potentiel séparant la région P de la région N. Cela étant, si on applique une tension positive du côté P de la jonction relativement au côté N, on parle alors de polarisation en sens direct ; dans ce cas, le courant circule relativement librement au sein de la jonction. Dans le cas contraire, on parle de polarisation en sens inverse.

2.4 La courbe caractéristique I-V

Étant donné que la tension de polarisation influence la barrière de potentiel entre le semi-conducteur P et le semi-conducteur N. La probabilité qu'un électron ou qu'un trou diffuse au travers de la jonction lorsque celle-ci est soumise à une tension de polarisation V_f positive est modifiée d'un facteur $\exp(qV_f/k_B T)$. Lorsque la tension de polarisation est négative, les porteurs de charge majoritaires de chaque région ne peuvent diffuser au sein de la jonction. Il reste tout de même une quantité non nulle de porteurs de charge minoritaires générés thermiquement qui diffusent [16]. Ce courant est très faible et est appelé courant de saturation inverse ; il est noté I_0 . La courbe caractéristique de la jonction P-N est donc non linéaire et son expression est donnée par l'équation 2.17 et représentée à la figure 2.10.

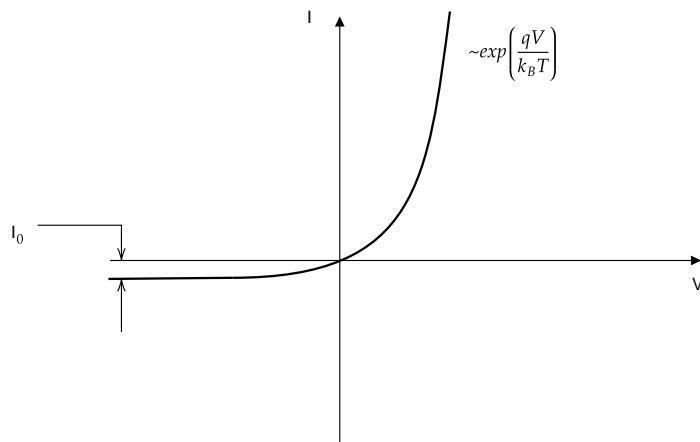


Figure 2.10 – Courbe I-V non linéaire d'une jonction P-N idéale. Le courant a une dépendance selon $\exp(qV/k_B T)$ pour des tensions positives importantes et une limite I_0 (négatif) pour des tensions négatives importantes. Figure reproduite d'après [16].

$$I = I_0(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (2.17)$$

Lorsque la cellule solaire est exposée au rayonnement solaire, vu la génération des porteurs de charge ($G(x)$) exprimée à l'expression 2.8, il apparaît alors une autre composante, I_L , dans l'expression du courant au bornes de la jonction P-N [18]. Cette nouvelle composante appelée photocourant va déplacer la courbe I-V vers le bas ce qui permet d'extraire une puissance de la courbe I-V obtenue. D'un point de vue pratique, on représente la courbe avec son axe des ordonnées retourné (en rouge à la figure 2.11) telle que l'expression de la caractéristique I-V est donnée par :

$$I = I_L - I_0(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (2.18)$$

Depuis la caractéristique courant-tension de la figure 2.11, différentes valeurs de courant et de tension peuvent être retirées :

- V_{OC} , la tension en circuit ouvert représentée par la tension obtenue lorsqu'aucun courant ne circule au sein de la cellule.

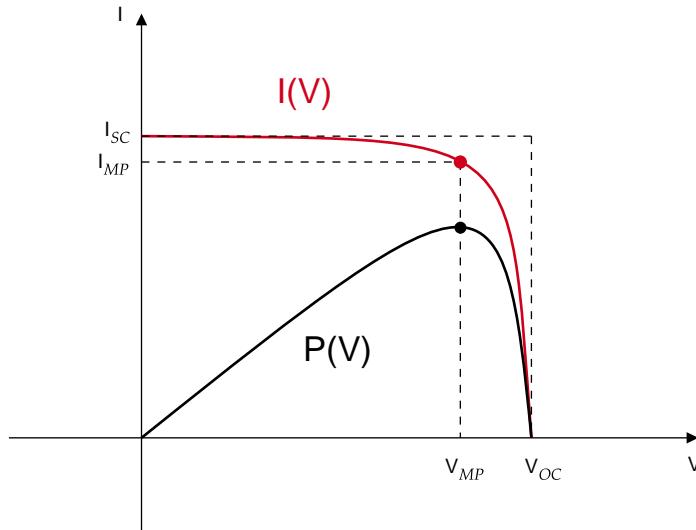


Figure 2.11 – Caractéristique I-V d'une cellule solaire éclairée (en rouge) avec la tension en circuit ouvert V_{OC} et le courant de court-circuit I_{SC} . En noir, est représentée la courbe de puissance ($P=IV$) d'une cellule solaire dont le sommet définit le point de puissance maximale.

- I_{SC} , le courant de court-circuit représenté par le courant circulant dans la cellule sans application de potentiel extérieur qui vaut la valeur du photocourant I_L .
- V_{MP} , la tension lorsque le point de puissance maximale est atteint.
- I_{MP} , le courant circulant dans la cellule lorsque la tension V_{MP} est appliquée.

Le point de puissance maximale est le sommet de la courbe P-V, soit, le point définissant la tension à appliquer à la cellule pour que le courant fourni par celle-ci soit maximal.

Ces valeurs vont permettre de définir différents paramètres permettant de caractériser la qualité de la cellule photovoltaïque. On définit tout d'abord le facteur de forme (FF) ; celui-ci définit à quelle point la courbe I-V définit un carré.

$$FF = \frac{V_{MP}I_{MP}}{V_{OC}I_{SC}} \quad (2.19)$$

On définit également l'efficacité de conversion de puissance, ou rendement de conversion (η) comme le rapport de la puissance fournie par la cellule solaire sur la puissance fournie par le spectre solaire (P_{in}) sur cette cellule.

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{FFV_{OC}I_{SC}}{P_{in}} \quad (2.20)$$

Afin d'obtenir une cellule photovoltaïque efficace, différents paramètres devront donc être optimisés [15] :

- Étant donné que la génération de porteurs dépend de l'énergie de gap du semi-conducteur utilisé, il faut un semi-conducteur ayant un gap en adéquation avec le spectre solaire. Compris entre 1 eV et 1.8 eV.
- Obtenir un facteur de forme le plus proche de 1, en minimisant les pertes possibles au sein de la cellule.

- Minimiser au maximum les taux de recombinaison aux interfaces comme au sein des semi-conducteurs et ainsi maximiser la tension en circuit ouvert (V_{OC}) ainsi que le courant en court-circuit (I_{SC}).
- Limiter l'ombrage du contact métallique avant ainsi que toutes les réflexions possibles qui pourraient avoir une influence sur le flux de photons atteignant le semi-conducteur.

Déviation de la cellule solaire idéale

Une cellule solaire idéale peut être représentée par un circuit électrique composé d'une diode classique à laquelle est connectée en parallèle une source de courant dont la valeur équivaut au photocourant (I_{ph}) (voir fig.2.12a). Cependant ce modèle n'est pas représentatif d'une cellule solaire réelle. En effet, pour tenir compte d'une part des résistances des semi-conducteurs ainsi qu'aux interfaces avec les contacts métalliques, il y a lieu d'introduire une résistance en série (R_s) avec ce modèle. Et d'autre part, il convient de représenter les éventuels défauts au sein de la cellule offrant une voie alternative au photocourant (courants de surface, défauts au sein des matériaux, ...). Cette représentation s'effectue au moyen d'une deuxième résistance (R_{sh}) placée en parallèle par rapport à la diode et à la source de photocourant. Enfin, la diode est définie au moyen d'un indice d'idéalité (n). Pour une jonction P-N idéale, l'indice d'idéalité a une valeur de 1. Cependant, si on considère les phénomènes de recombinaison par niveau d'énergie de défaut, l'indice d'idéalité de la diode peut atteindre une valeur de 2. Le modèle ainsi obtenu est représenté à la figure 2.12b et représente plus fidèlement une cellule solaire réelle [19].

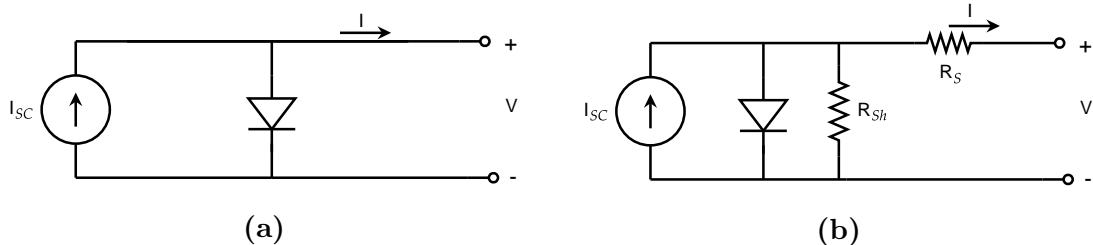


Figure 2.12 – En (a), représentation de la cellule solaire réelle avec un photocourant I_{SC} généré en parallèle d'une diode. En (b), la même cellule accompagnée d'une résistance en série (R_s) ainsi qu'une résistance en parallèle (R_{sh}).

Ces deux résistances ont un impact sur l'allure de la courbe I-V ; la résistance en série se reflète par la pente de la courbe I-V pour les tensions importantes tandis que la résistance en parallèle se reflète par la pente de la courbe I-V lorsqu'aucune tension n'est appliquée. Pour une cellule solaire efficace, on cherchera à avoir une résistance en série la plus petite possible et une résistance en parallèle la plus importante possible afin de maximiser le facteur de forme de la courbe I-V.

L'expression de la caractéristique I-V s'écrit alors :

$$I(V) = I_{SC} - I_s \left[e^{\frac{q(V+IR_s)}{k_B T}} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (2.21)$$

2.5 Processus de synthèse des films minces en kësterite

La kësterite est un alliage composé de cuivre, de zinc, d'étain et d'un quatrième élément qui peut être, soit du souffre, soit du sélénium, soit un mélange de souffre et de sélénium. L'étude qui a été réalisée dans le cadre de ce travail porte sur des kësterites composés de sélénium uniquement. On le nomme régulièrement par les lettres CZTSe pour les noms anglais des composés chimiques le constituant (Copper, Zinc, Tin, Selenide). Comme mentionné précédemment, l'intérêt pour cet alliage est motivé par les performances d'autres cellules solaires à films minces à base de $(\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2)$ et par l'intérêt de remplacer l'indium et le gallium présents dans ces cellules par des matières premières qualifiées d'abondantes telles que le zinc et l'étain.

La technique de synthèse utilisée pour fabriquer les films minces en kësterite provient principalement des techniques utilisées pour la synthèse de films minces de chalcogénure [20]. Dans cet article, sont détaillées les 3 principales techniques de synthèse des films minces en kësterite ainsi que les résultats obtenus pour chacune d'elles au cours de ces dernières années :

- Les processus en une étape. Ce processus consiste à incorporer simultanément, dans une chambre, les différents réactifs à des débits précis permettant la synthèse de films minces en kësterite. Ce processus est à priori limité par le caractère volatile du composé SnSe se formant durant cette unique étape [20].
- Les processus en deux étapes.
- La croissance en monograine spécifique à la synthèse de poudres cristallines.

Les échantillons caractérisés dans ce travail sont obtenus au moyen d'un processus en deux étapes. Ce processus est constitué d'une première étape consistant en la formation d'un film précurseur composé de cuivre, de zinc et d'étain, déposé sur un film de molybdène (Mo) lui-même déposé sur un substrat de verre. La deuxième étape, la sélénisation, consiste à chauffer l'échantillon dans des conditions précises de pression en sélénium.

Dans le cadre de ce travail et dans le but d'effectuer des mesures particulières détaillées à la section 3.4.1, des échantillons ont également été produits sans film de Mo par sélénisation du précurseur (cuivre, zinc et étain) directement déposé sur le verre. En effet, lors de mesures optiques il est nécessaire que la couche de molybdène opaque ne soit pas présente afin de caractériser les caractéristiques du film de kësterite seul.

2.6 Structure de la cellule solaire en films minces à base de kësterite

Dans cette section, les différentes couches constituant la cellule solaire de type kësterite seront présentées et que le rôle de chacune d'elles sera détaillée.

Les cellules solaires à base de kësterite ont une configuration substrat ; cela se traduit par une pénétration du rayonnement solaire via le haut de la cellule par opposition aux cellules superstrat pour lesquelles le rayonnement pénètre par le bas [21].

La première couche est donc le substrat (en turquoise sur la figure 2.13). Celui-ci est régulièrement en verre en raison de son faible coût et de ses propriétés mécaniques adéquates.

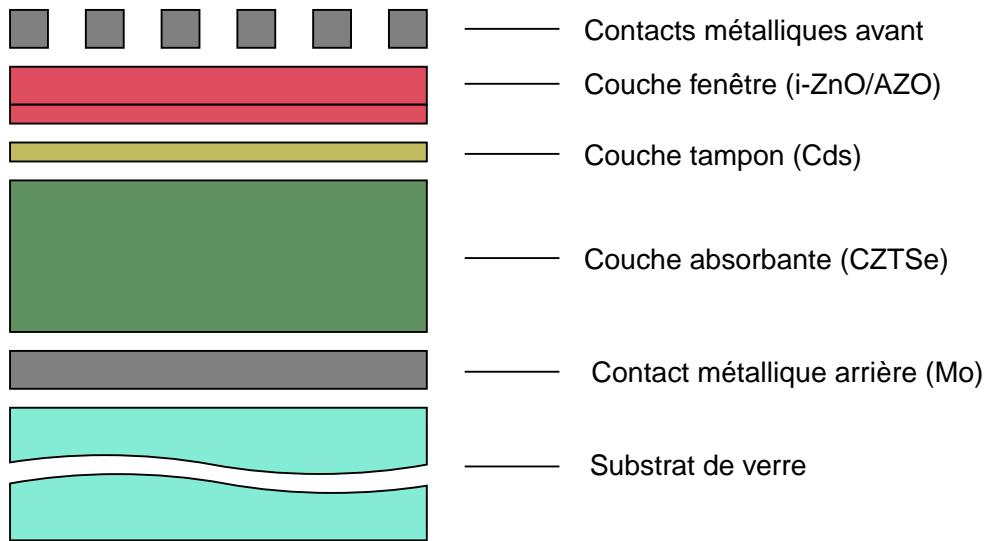


Figure 2.13 – Schéma représentatif des différentes couches d'une cellule solaire à film mince composée de kësterite comme matériau absorbant.

Le substrat peut également être composé de plastique pour certaines applications spécifiques telles que des panneaux solaires flexibles.

La seconde couche sert de contact métallique (en gris sur la figure 2.13). Elle est régulièrement composée de Mo. Il est le candidat idéal pour jouer le rôle de contact arrière en raison, d'une part, de son coefficient de dilatation thermique proche de celui du verre et du film absorbeur et d'autre part, parce qu'il forme un contact ohmique avec la couche absorbante assurant ainsi une résistivité minimale. Cette couche a une épaisseur entre $0.5\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$.

Ensuite vient la couche absorbante. Cette strate est la plus importante afin d'optimiser les performances de la cellule [22]. Elle est constituée d'un semi-conducteur de type P. Dans le cadre de ce travail, le matériau absorbant est la kësterite. L'épaisseur de cette couche est régulièrement comprise entre $1\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$. À l'interface entre la couche absorbante et le contact de Mo, une fine épaisseur de sélénium de molybdène (MoSe_2) se forme naturellement lors de la sélénisation.

Sur la couche absorbante est déposée une fine couche tampon constituée habituellement de CdS (entre 50 et 100 nm) [21]. Elle est le semi-conducteur de type N constituant avec la kësterite la jonction P-N. Son indice de réfraction situé entre celui de la kësterite et celui de l'oxyde de zinc composant la couche suivante permet de limiter les pertes optiques liées aux rérefctions aux interfaces [23].

Au dessus de la couche tampon est déposée la couche fenêtre. Elle est composée de :

- Une couche de haute résistance d'environ 50 nm telle que l'oxyde de zinc intrinsèque permettant d'éviter les court-circuits dû à des défauts de recouvrement entre les couches absorbante et tampon [24].
- Une couche de conductivité importante. Cette deuxième sous-couche est composée d'oxydes conducteurs transparents (TCO) tel que l'oxyde de zinc dopé en aluminium (Al :ZnO ou AZO). Ces oxydes ont une largeur de bande d'énergie interdite importante

afin d'établir des contacts ohmiques à l'avant de la cellule.

Pour terminer, les contacts métalliques avant sont déposés. Ceux-ci sont régulièrement sous la forme d'une grille d'aluminium, de nickel ou d'un alliage de ces deux derniers [20]. Enfin, une couche anti-reflet peut être posée pour réduire les réflexions au sommet de la cellule et maximiser son efficacité.

2.7 Performances atteintes par les cellules solaires de type kösterite

Tandis que les cellules solaires à films minces les plus performantes (CIGS et CdTe) ont des efficacités de conversion pouvant atteindre 21% [25], la structure kösterite ne permet d'obtenir, jusqu'à présent, des efficacités limitées à 12.6%, valeur atteinte en 2013 [26]. Cette différence d'efficacité provient principalement d'une tension en circuit ouvert (V_{OC}) en deçà de ce qui est attendu au vu du matériau absorbeur utilisé (la kösterite) [27]. Ce déficit peut être dû à différents facteurs [28] :

- Un contact imparfait à l'interface molybdène/kösterite impliquant un taux de recombinaison important.
- Une interface avec la couche tampon non-optimale impliquant également des recombinaisons importantes.
- Une qualité de couche absorbante limitée impliquant une grande quantité de défauts.

Par nature, les deux premiers facteurs pouvant causer un déficit pour la tension en circuit ouvert montrent une importance très limitée dans le cadre des cellules solaires à base de kösterite [29]. Cela implique que la majorité du déficit provient de la qualité de la couche absorbante.

La tension en circuit ouvert dépend directement de l'énergie de gap du matériau semi-conducteur constituant la couche absorbante de la cellule. Cependant, des défauts dans la structure cristalline induisent la création de niveaux d'énergie discrets au sein de la bande d'énergie interdite. Une multitude de défauts aura pour conséquence une réduction de la largeur de bande de gap par la formation de queues au bas de la bande de conduction et au sommet de la bande de valence. Cette modification de l'énergie de gap écarte alors le matériau de l'énergie nécessaire à une conversion optimale au vu du spectre solaire à la surface terrestre (voir section 2.4). Les défauts au sein de la structure peuvent être de différentes natures :

- Des défauts profonds en zinc ou en étain créant des niveaux d'énergie écartés de plusieurs fois l'énergie thermique caractéristique $k_b T$ des bandes de conduction et de valence. Cela implique une augmentation du taux de recombinaison des porteurs de charge minoritaires [11].
- Un désordre au niveau des éléments Cu et Zn dû à leurs propriétés chimiques similaires. Il a été montré que la formation de ce type de défaut est très probable d'un point de vue théorique [30].

Chapitre 3

Étude expérimentale

Dans cette section, seront d'abord présentés les différents échantillons étudiés et analysés. Ensuite, les différentes techniques de caractérisations du film de kësterite seront détaillées une à une. On commencera par une étude morphologique des films minces grâce à une observation au microscope électronique à balayage. En deuxième lieu, les résultats des mesures électriques, obtenus d'abord par la méthode de Van der Pauw et le cas échéant par mesure en quatre pointes, seront présentés. Après ces mesures électriques, une section sera dédiée aux mesures de transmittance et à la détermination de l'énergie de gap des échantillons. Ensuite viendra une caractérisation structurale par mesure de diffraction à rayons X. Enfin ce chapitre se terminera par une analyse des différents résultats obtenus et une comparaison entre ces derniers et les résultats obtenus dans d'autres études similaires effectuées par d'autres entités scientifiques.

3.1 Présentation des échantillons

Les échantillons sont réalisés à Energyville, en collaboration avec UHasselt dans le cadre du travail de la thèse de Doctorat de Thomas Ratz [31]. En effet, dans le cadre de ses travaux, Mr. Ratz effectue une étude sur la synthèse des films minces de kësterite et plus particulièrement sur la sélénisation d'un empilement de cuivre, zinc et étain, dernière étape afin d'obtenir la structure CZTSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$).

Différents paramètres sont étudiés lors de cette étude de sélénisation et l'impact de chacun d'eux sur la qualité morphologique et structurale du film obtenu est investigué.

Monsieur Ratz modifie notamment la valeur du plateau de température dans la chambre de sélénisation ainsi que la rampe pour obtenir cette dernière ; le moment où est injecté ainsi que le flux d'injection du sélénium d'hydrogène (H_2Se), la pression en H_2Se désirée dans la chambre durant le processus et la durée de la sélénisation à température constante.

Chacun de ces paramètres devrait apporter des modifications sur la qualité du film de kësterite obtenu au terme de la sélénisation. Ces modifications peuvent avoir un impact sur la forme des grains cristallins composant le film, sur leur homogénéité ainsi que sur la présence ou non de phases cristallines secondaires. Tous ces facteurs sont susceptibles d'engendrer des modifications sur les performances de la cellule solaire réalisée.

La figure 3.1 montre l'évolution de la température et de la pression lors de la sélénisation

d'un échantillon (ici le PV20-11-1b). On aperçoit que la pression en H_2Se a des valeurs proches de l'intervalle souhaité (550-600 mbar) depuis le début de la rampe en température. Cette dernière atteint la valeur de $425^\circ C$ et est maintenue constante pendant 7 minutes. La courbe nous montre que, pour maintenir une pression quasi constante durant le temps du plateau en température, la chambre est soumise à de légères injections en H_2Se . Il est à noter que les pics et plateaux atteignant des pressions de 1000 mbar correspondent à des injections d'azote.

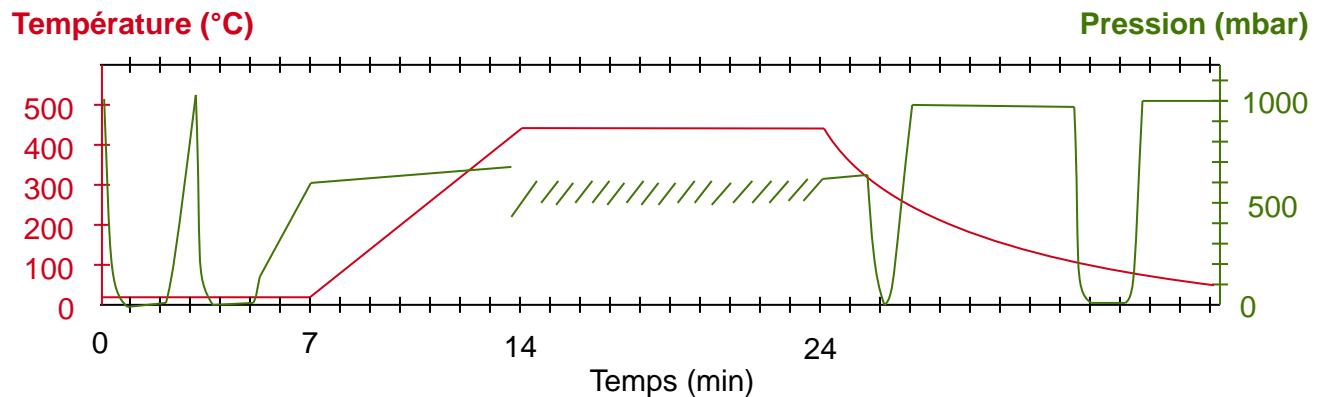


Figure 3.1 – Suivi de la température (en rouge) et de la pression (en vert) au sein de la chambre lors de la sélénisation de l'échantillon PV20-11-1a.

Afin de limiter la fenêtre expérimentale, l'étude est réalisée par étapes : l'influence d'un premier paramètre est analysée. Le film ayant, par comparaison avec les cellules les plus performantes réalisées par la communauté scientifique à ce jour, une composition et une apparence la plus prometteuse est ainsi sélectionné. La composition étant analysée par les rapports de quantités $Cu/(Zn+Sn)$, Zn/Sn , $Se/(Cu+Zn+Sn)$ au sein du film. Le paramètre étudié est alors fixé et l'étude du paramètre suivant peut débuter.

Comme mentionné à la section 2.5 chaque échantillon est réalisé en deux exemplaires (représentés schématiquement sur la figure 3.2) : d'une part le film est réalisé sur une couche de molybdène (Mo) elle-même déposée sur un substrat de verre et d'autre part le film est synthétisé directement sur le verre. Dans une cellule solaire opérationnelle, il est nécessaire d'avoir une couche de Mo qui a le rôle de contact métallique arrière ("back contact"). Cependant, pour les caractérisations optiques des films de kësterite, il est impératif que le faisceau lumineux ne soit pas intercepté par le Mo opaque. De plus, le Mo pose également des soucis lors des caractérisations électriques du film de kësterite seul. En effet, le Mo étant bien plus conducteur que la kësterite, il serait impossible de sonder la conductivité du film de kësterite car toutes les lignes de courant passeraient par le matériau le plus conducteur.

Dans un premier temps, les études sur le flux de sélénium ainsi que sur la rampe en température ne sont pas réalisées et ces paramètres sont alors considérés comme constants (rampe de $1^\circ C/s$ et flux de 200 SCCM). 17 échantillons sont alors obtenus avec la couche de Mo et 17 échantillons sans. Le tableau 3.1 reprend les 17 échantillons fabriqués et leurs conditions de fabrication.

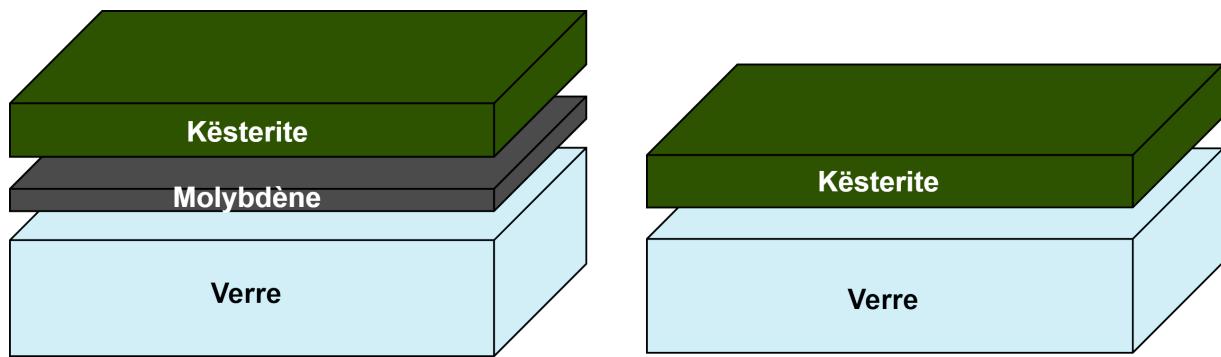


Figure 3.2 – Film de kësterite déposé sur Mo, lui même déposé sur verre (gauche). Film de kësterite directement déposé sur verre (droite).

Température [°C]	Instant d'injection d'H ₂ Se ¹	Pression [mbar]	Temps [min]	Nom de l'échantillon
425				PV20-11-1a
450				PV20-11-1b
475	0	550-600	10	PV20-11-2a
500				PV20-11-2b
525				PV20-11-3a
	0			PV20-11-2a
	1/4			PV20-11-3b
475	1/2	550-600	10	PV20-11-4a
	3/4			PV20-11-4b
	1			PV20-11-5a
		150-200		PV20-11-5b
		350-400		PV20-11-6a
475	0	550-600	10	PV20-11-2a
		750-800		PV20-11-6b
		950-1000		PV20-11-7a
			1	PV20-11-7b
			5	PV20-11-8a
475	0	550-600	10	PV20-11-2a
			15	PV20-11-8b
			30	PV20-11-9a

Table 3.1 – Liste des échantillons de films minces de kësterite sur substrat de verre.

1. Il faut comprendre ici : fraction de la rampe en température effectué lors de l'injection de sélénium. Par exemple une valeur de 0 correspond à une injection au début de la rampe en température tandis qu'une valeur de 1 correspond à une injection à la fin de la rampe en température.

Il est à noter que les noms des échantillons sont ceux attribués par le projet de collaboration [31] et seront préservés afin d'assurer une continuité entre les deux travaux. Ces noms ont pour signification : PV pour photovoltaïque, 20 pour 2020, 11 le numéro du projet et les deux derniers caractères, les indices liés à l'échantillon. Par la suite, chaque échantillon sera coupé en deux carrés de dimensions égales pour permettre des mesures nécessitant un contact avec le film (mesures électriques) sur un des deux morceaux et des mesures sans contact (mesures optiques) sur le second.

3.2 Caractérisation morphologique par imagerie microscopique

La caractérisation morphologique a été réalisée au sein du laboratoire grâce au PIONEERTM Two, un microscope électronique à balayage pouvant également réaliser de la lithographie par faisceau d'électrons. Ce dernier a permis d'observer des images du film de kësterite déposé sur le substrat de verre et d'observer la qualité de celui-ci. Une description plus détaillée de la microscopie électronique est effectuée en annexe A.

3.2.1 Application de la microscopie électronique dans l'étude des films minces

L'analyse des films minces par microscopie électronique est effectuée par vue de dessus. Cette étude repose principalement sur l'observation du signal émis par les électrons secondaires. Ces électrons sont de faible énergie (<50eV) et éjectés de la bande de valence par collision inélastique avec le faisceau d'électrons. Le signal reçu dépend alors du nombre d'électrons secondaires émis par l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électron impacte la surface de l'échantillon perpendiculairement, une certaine quantité d'électrons secondaires est émis. Si la surface est inclinée, l'asymétrie de l'interaction entre le faisceau d'électron et l'échantillon résulte en un nombre d'électrons secondaires plus important. Le signal fourni est plus clair et un contraste apparaît selon l'orientation de la surface de l'échantillon. De manière générale, une corrélation entre les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés est effectuée pour fournir une meilleure résolution de l'image [32]. L'apparition de ce contraste permet alors de distinguer l'orientation et la forme des différents grains constituant le film observé ainsi que les joints entre chacun d'eux. L'analyse des différents grains permet de mieux comprendre le développement et les potentiels défauts de fabrication du film observé [33].

3.2.2 Analyse des images de microscopie électronique

Quatre échantillons ont été analysés au microscope, les échantillons PV20-11-1a ; PV20-11-1b ; PV20-11-5a ; PV20-11-5b (voir Table 3.1), permettant respectivement d'étudier l'influence de la température pour les deux premiers (425°C et 450°C), d'une injection tardive de sélénium pour le troisième ainsi que d'une injection de sélénium à basse pression pour le 4e (150-200 mbar). Ces échantillons ont été sélectionnés, d'une part, pour essayer d'identifier les différences entre les échantillons PV20-11-1a et PV20-11-1b éventuellement coupables d'une divergence dans les mesures électriques présentées à la section 3.3. D'autre part, les

échantillons PV20-11-5a et PV20-11-5b ont été sélectionnés car leurs homologues sur substrat de verre recouvert de Mo présentent des apparences et des compositions prometteuses par analyse de leur composition (rapports Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn, Se/(Cu+Zn+Sn)).

La figure 3.3 présente les différentes images obtenues pour le 1^{er} échantillon (PV20-11-1a). Sur ces images, nous pouvons observer que, bien qu'il présente différents grains, le film reste assez uniforme en épaisseur. Nous pouvons également noter la présence d'agrégats entourés de zones moins denses.

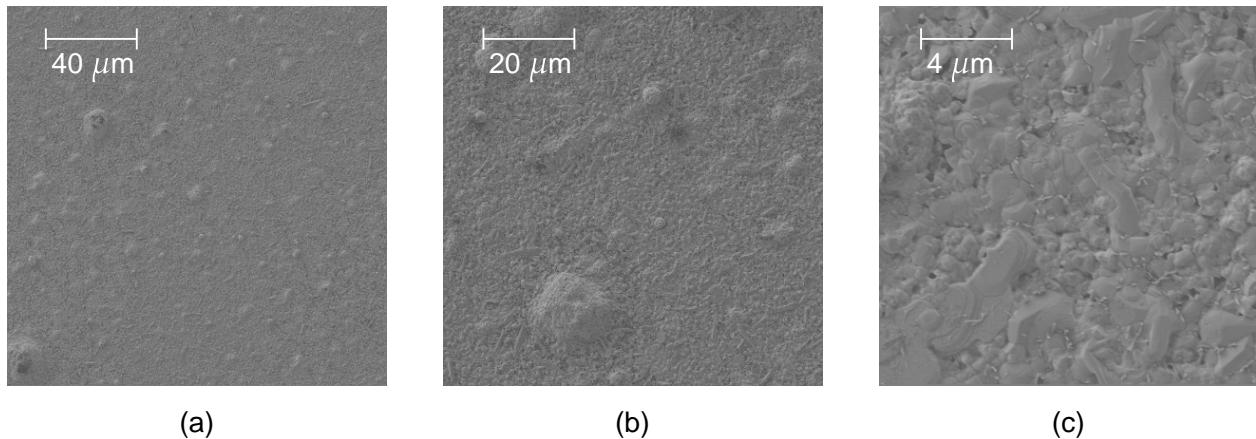


Figure 3.3 – Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-1a pour trois grossissements : (a) 500x, (b) 1000x et (c) 5000x

La figure 3.4 fait l'état de l'échantillon PV20-11-1b. Nous pouvons observer également la formation d'agrégats ainsi que la diversité géométrique des grains composant le film.

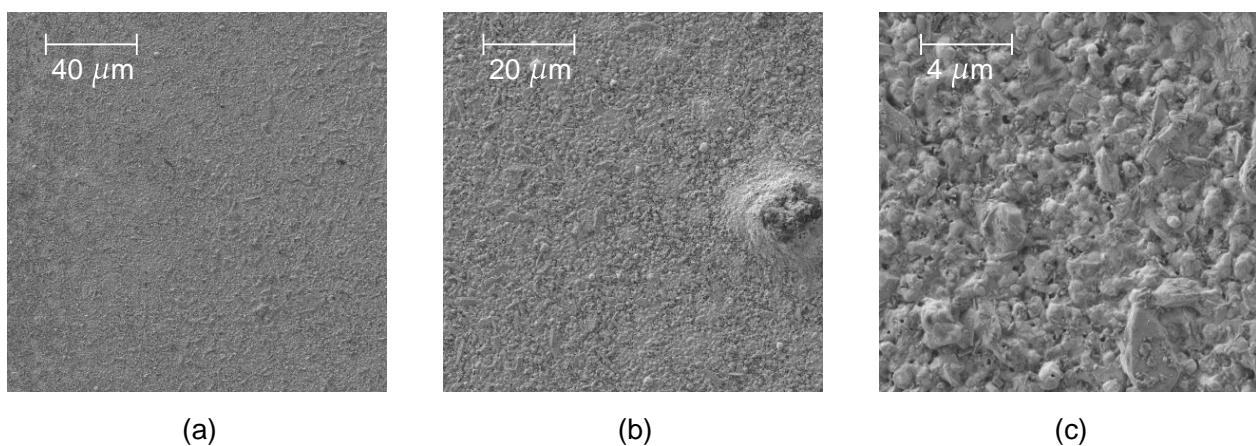


Figure 3.4 – Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-1b pour trois grossissements : (a) 500x, (b) 1000x et (c) 5000x

Sur la figure 3.5, nous pouvons observer la qualité de l'échantillon PV20-11-5a. Nous pouvons noter une nette transition avec les échantillons précédents vis-à-vis de la qualité des

grains. Sur l'image 3.5(c) nous pouvons voir que le film est composé de grains plus uniformes et réguliers. À plus grande échelle cependant (3.5(a)), nous pouvons voir l'apparition de pores le long du film en densité relativement importante. Nous pouvons également remarquer la présence de grains d'aspects différents aux abords de ces pores sur l'image 3.5(b).

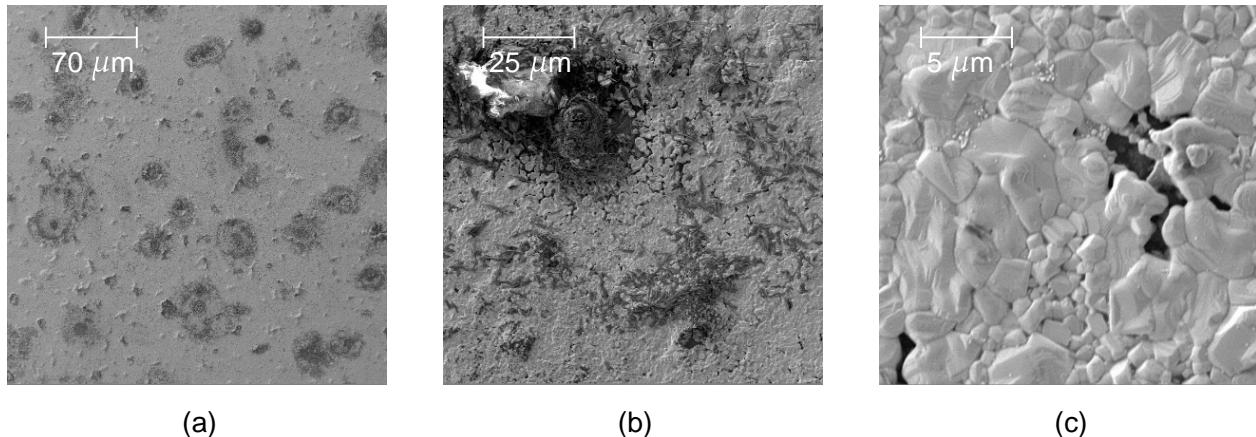


Figure 3.5 – Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-5a pour trois grossissements : (a) 66x, (b) 730x et (c) 5000x

La figure 3.6 permet d'observer la qualité du dernier film analysé (PV20-11-5b). Sur ce dernier, nous pouvons observer une taille de grain comparable à l'échantillon précédent (PV20-11-5a). Nous pouvons apercevoir également que les pores ne sont plus présents à grande échelle. Cependant, la figure 3.6(b) montre la présence de grains ayant des rapports d'aspect plus importants.

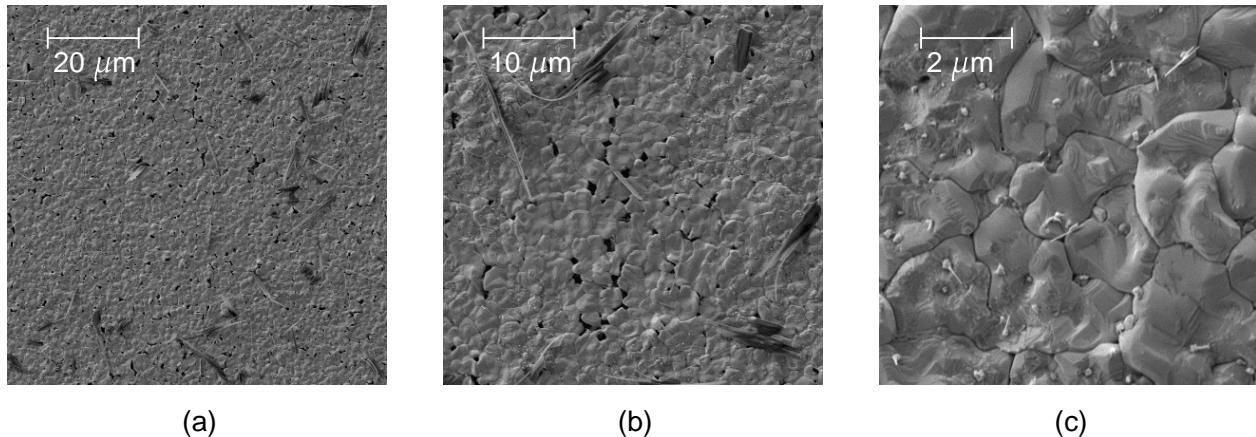


Figure 3.6 – Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-5b pour trois grossissements : (a) 1000x, (b) 2000x et (c) 10000x

Les observations qui ont été effectuées sur les échantillons analysés par microscopie électronique témoignent que la sélénisation à des températures supérieures à 450°C se manifeste par

par la formation de grains de tailles plus importantes et de géométries moins variables ainsi qu'une uniformité dans l'épaisseur du film. Ces images montrent également qu'une injection tardive en sélénium implique la formation de pores à grande échelle (fig.3.5(a)). Enfin, nous ne pouvons voir clairement l'impact de la pression en H_2Se sur la qualité du film si ce n'est l'apparition de grains ayant un rapport d'aspect différent des autres grains composant le film (fig.3.6(b)) .

3.3 Caractérisations électriques

Cette section comprendra une présentation de la technique utilisée pour caractériser un film mince d'un point de vue électrique. Elle combine une mesure de résistance de feuille par la méthode de Van der Pauw suivie d'une analyse par effet Hall permettant d'obtenir la mobilité et la concentration des porteurs de charge.

3.3.1 Mesure de résistivité d'un film mince

En 1958 Leo J. Van der Pauw établit une technique capable de mesurer la résistivité d'une fine couche de semi-conducteur d'épaisseur constante [34]. La technique est basée sur une mesure de résistance en quatre points utile pour la mesure de résistances faibles accompagnée d'une alternance des bornes d'injection de courant et de prises de potentiel afin de mesurer la résistance de feuille du film étudié. La résistance de feuille, notée R_{\square} est une caractéristique des films minces et témoigne une résistance en deux dimensions en considérant que les lignes de courant au sein du film sont contraintes à deux dimensions. Elle est exprimée en Ω/\square .

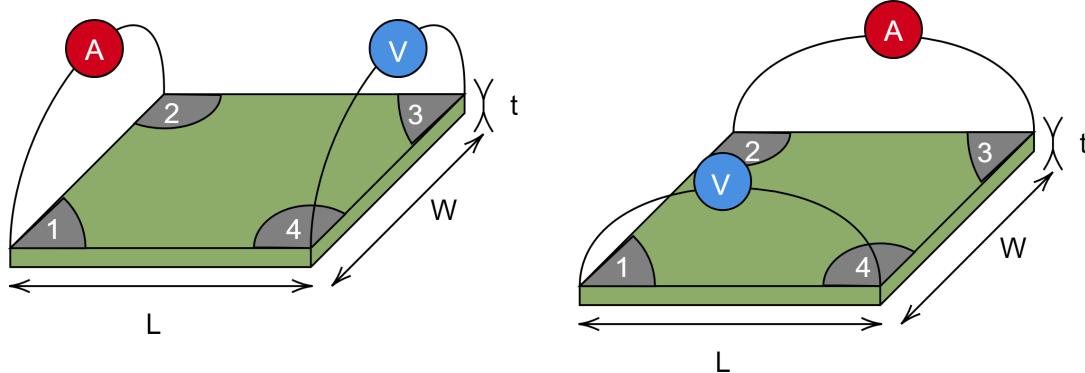


Figure 3.7 – Schéma d'une mesure en quatre points par la méthode de Van der Pauw. En rouge est représentée la mesure de l'intensité du courant par un ampèremètre ; en bleu, la mesure de la tension au moyen d'un voltmètre et en gris, les différents contacts électriques numérotés pour une meilleure distinction.

Dans ce type de mesure, le courant est injecté entre deux coins de l'échantillon et la tension est mesurée entre deux autres coins. On a alors, par la loi d'Ohm :

$$R_{12,34} = V_{34}/I_{12} \quad \text{et} \quad R_{23,41} = V_{41}/I_{23} \quad (3.1)$$

Avec comme notation : I_{12} étant un courant injecté au point 1 et retiré au point 2 ; V_{34} une différence de potentiel : $V_{34}=V_4-V_3$. Dans son article de 1958, L.J. Van der Pauw établit la relation suivante entre la résistance de feuille et ces deux résistances (voir eq.3.1).

$$e^{-\pi R_{12,34}/R_{\square}} + e^{-\pi R_{23,41}/R_{\square}} = 1 \quad (3.2)$$

Avec R_{\square} la résistance de feuille. Une fois cette valeur obtenue, il est possible de déterminer la résistivité de l'échantillon en multipliant la résistance de feuille par l'épaisseur de l'échantillon :

$$\rho = R_{\square}t \quad (3.3)$$

Pour réaliser ce type de mesure de manière optimale, il faut que l'échantillon respecte quelques conditions :

- les points de contact doivent être au moins un ordre de grandeur inférieur à la taille de l'échantillon.
- les points de contact doivent être équidistants et le plus proche des coins de l'échantillon.
- l'échantillon doit avoir une épaisseur constante et ne pas posséder de félures ou de pores.

3.3.2 Détermination des propriétés d'un film mince par effet Hall

La mesure par effet Hall s'effectue une fois que la résistivité de l'échantillon est déterminée par la mesure de Van der Pauw. Cette mesure repose sur l'effet Hall découvert par Edwin Herbert en 1879. Une fois que le porteur de charge (ici électron) pénètre dans le matériau, il est soumis à la force de Lorentz :

$$\vec{F}_L = q(\vec{E} - v \times \vec{B}) \quad (3.4)$$

Avec \vec{B} le champ magnétique appliqué et \vec{E} le champ électrique au sein du matériau du à la distribution des charges [16]. Une fois que ces deux contributions se sont équilibrées $E_y = v_x B_z$ la tension mesurée en V_h est la tension de Hall. En partant de l'expression de la densité de courant de diffusion :

$$\vec{J}_{drift,x} = -qnv_x \quad (3.5)$$

On obtient la relation :

$$E_y = \frac{-J_x}{qn} B_z = R_H J_x B_z \quad (3.6)$$

Avec R_H le coefficient de Hall tel que :

$$R_H = -1/qn \quad (3.7)$$

Une mesure de la tension de Hall pour des valeurs précises de courant et de champ magnétique permet ainsi de définir la concentration en électrons :

$$n = \frac{1}{qR_H} = \frac{J_x B_z}{qE_y} = \frac{(I_x/Wt)B_z}{q(V_h/W)} = \frac{I_x B_z}{qtV_h} \quad (3.8)$$

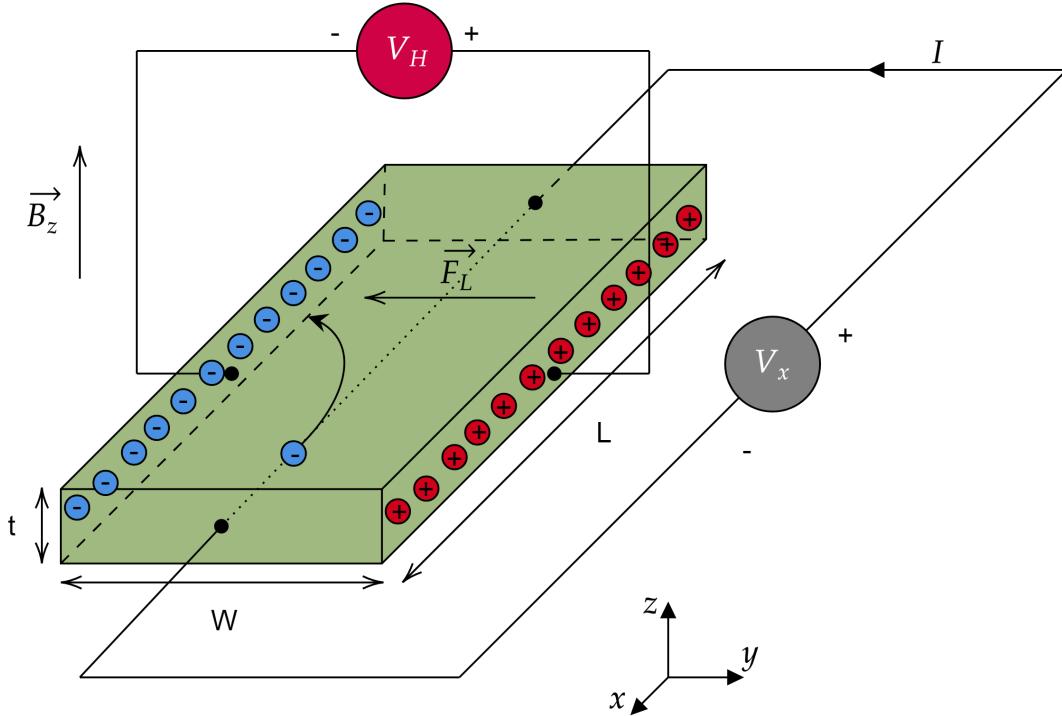


Figure 3.8 – Schéma de l'effet Hall avec la présence d'un champ magnétique \vec{B}_z , d'un courant I induisant une force de Lorentz dans le sens des x négatifs ici pour les électrons ce qui génère une différence de potentiel de Hall V_H

Il est également possible de mesurer la mobilité de ces porteurs de charges, vu les relations : $\sigma = 1/\rho$ et $-q\mu_n n = \sigma$ on a :

$$\mu_n = \frac{\sigma}{qn} = \frac{1/\rho}{q(-1/qR_H)} = \frac{-R_H}{\rho} \quad (3.9)$$

avec ρ la résistivité mesurée au préalable par la méthode de Van der Pauw.

Dans le cadre d'une caractérisation de film mince, les concentrations et les mobilités des porteurs de charge sont des grandeurs importantes afin de différencier la qualité d'un film lorsque celui-ci est soumis à une tension de polarisation.

3.3.3 Caractéristiques électriques des films analysés

En pratique, les échantillons sont rigoureusement attachés à des supports spécifiques afin d'effectuer une mesure de Van der Pauw optimale. Ensuite le support est placé dans une chambre où règne un champ magnétique afin de mesurer la concentration et la mobilité des porteurs de charges par effet Hall.

Lors de la mesure de Van der Pauw, si la configuration ne respecte pas les 3 conditions mentionnées à la section 3.3, le résultat de la mesure peut ne pas être correct ou ne pas être

obtenu.

Seul le premier échantillon (PV20-11-1a) nous a permis d'obtenir des résultats vis-à-vis des concentrations en porteurs de charge ainsi que de leur mobilité. Cependant, l'obtention de ce résultat unique ne permet pas une étude pertinente par la méthode décrite plus haut. Pour les autres échantillons, la résistance mesurée entre deux points lors du processus de Van der Pauw étant de l'ordre de $1 \times 10^6 \Omega$, le programme informatique associé est incapable, à juste titre, d'obtenir une valeur de résistivité pour l'échantillon étudié.

3.3.4 Remarques vis à vis des résultats de résistivité

Étant donné des résultats non concluants avec la méthode de Van der Pauw, différents moyens ont été mis en œuvre pour, dans un premier temps, améliorer les contacts : dépôt de laque d'argent, dépôt d'aluminium, dépôt de billes d'indium. Chaque matériau étant déposé avec un souci de précision pour maintenir les contacts équidistants et proches des coins de l'échantillon. Cependant, les résultats obtenus avec ces améliorations restaient similaires à ceux obtenus au préalable. Une autre mesure de résistance, toujours en quatre points, cette fois-ci linéaire (comme présenté à la figure 3.9) est alors mise en place pour sonder des zones plus précises de l'échantillon. Cette technique donne globalement des résultats non représentatifs de la résistance d'un film de kësterite, hormis sur certaines extrémités de l'échantillon. Sur ces espaces restreints les résistances entre deux points, espacés d'un mm, atteignent des valeurs inférieures à 100Ω .



Figure 3.9 – Mesure de résistance en 4 points sur un espace restreint de l'échantillon PV20-11-1b réalisée en laboratoire.

3.4 Détermination du gap d'un semi-conducteur

La caractérisation optique est principalement effectuée au moyen d'un spectrophotomètre "Shimadzu UV-3600i Plus UV-VIS-NIR" accompagné d'une sphère d'intégration (voir fig.3.10(a)). Elle permet de déterminer le gap d'un matériau sur base de l'analyse du spectre de transmittance fourni par le spectrophotomètre.

Grâce à ses trois détecteurs, ce spectrophotomètre permet une détection sur une large gamme de longueurs d'ondes. Cependant, le passage d'un détecteur à l'autre peut entraîner

des artefacts dans les mesures effectuées. La sensibilité de ces détecteurs est présentée à la figure 3.10(b). Les points pouvant amenés des erreurs se trouvent aux longueurs d'ondes proches de : 1600 nm pour le passage du détecteur PbS au détecteur GaAs et 800 nm pour le passage du détecteur InGaAs au détecteur PMT.

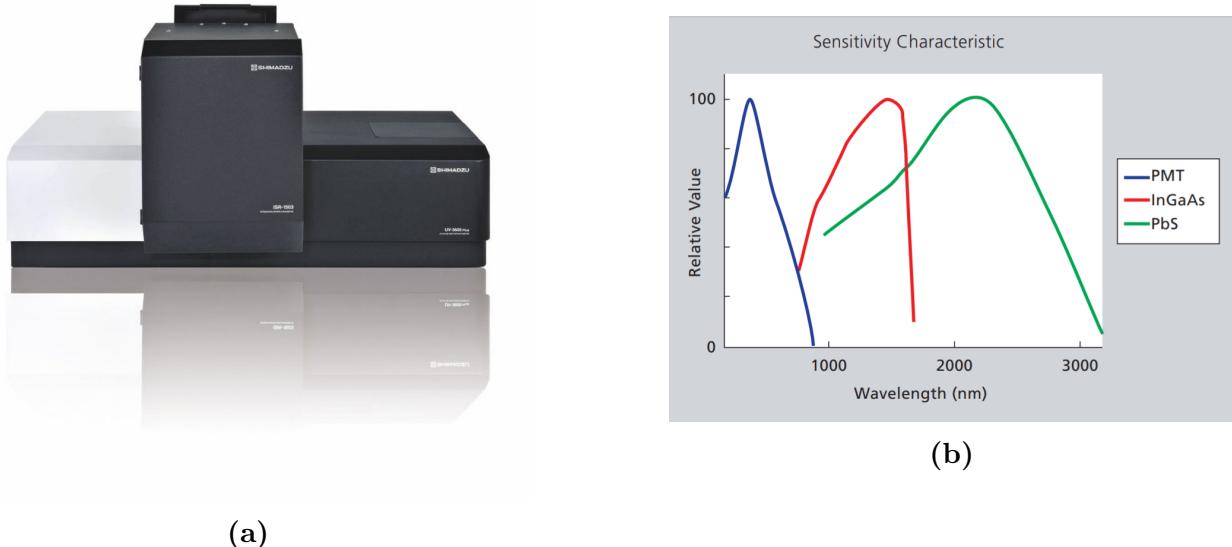


Figure 3.10 – (a) Shimadzu UV-3600i avec la sphère d'intégration. (b) Les trois Gammes de sensibilité des détecteurs du spectrophotomètre relatives aux trois détecteurs : PMT, InGaAs, et PbS.

3.4.1 La mesure de transmittance

La Figure 3.11 représente les principaux éléments d'un spectrophotomètre. En effet, celui-ci est composé tout d'abord d'une source de lumière émettant un faisceau lumineux. Celui-ci traverse tout d'abord une première fente afin de se collimater. Dans un second temps, le faisceau traverse un dispositif permettant de séparer les différentes composantes de la lumière blanche, souvent un prisme rotatif. Ensuite, le rayon lumineux diffusé sera partiellement arrêté par une seconde fente permettant de sélectionner la longueur d'onde souhaitée. Enfin, le rayon sélectionné traversera l'échantillon étudié et selon la loi de Beer-Lambert, une partie du rayon est transmise, une autre partie est réfléchie et une troisième est absorbée. Le détecteur permet d'étudier l'intensité du faisceau transmis.

La sphère d'intégration située juste derrière l'échantillon permet de récupérer à la fois le signal du faisceau directement transmis, mais également l'ensemble des faisceaux diffusés car l'intérieur de cette sphère est entièrement recouvert de *Spectralon*, matériau ayant la plus grande réflexion diffuse possible.

Dans la pratique, une mesure de transmittance sur un échantillon est toujours précédée d'une calibration sans échantillon. Un même échantillon est mesuré quatre fois, avec une rotation du porte-échantillon de 90° entre chaque mesure.

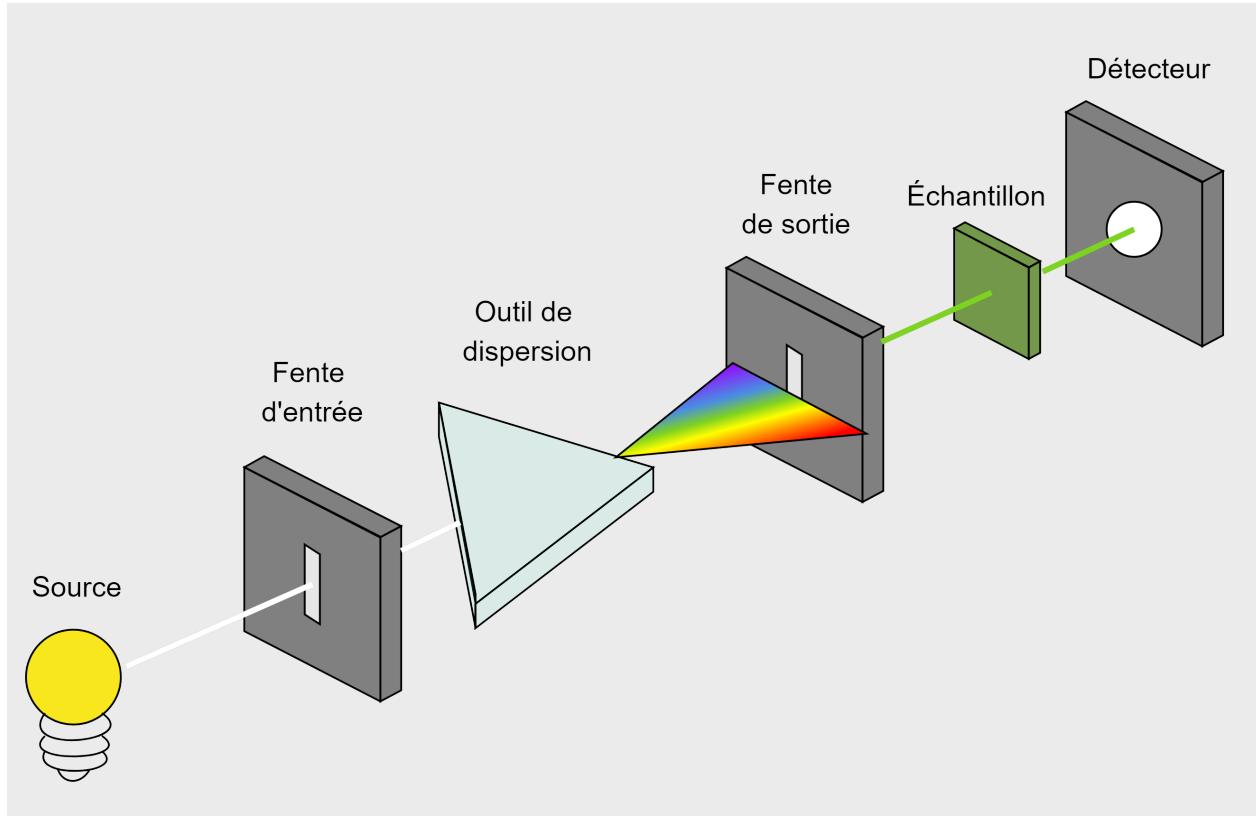


Figure 3.11 – Schéma d'un spectromètre classique avec les différents composants majeurs.

Lien entre transmittance et énergie de gap

L'information obtenue après une mesure de transmittance est l'intensité du faisceau lumineux transmis au travers de l'échantillon. En effet, lorsque le faisceau lumineux atteint l'échantillon, une partie de celui-ci est réfléchie, une partie est absorbée et une troisième est transmise (voir Fig.3.12).

La loi de Beer-Lambert nous informe de la variation de l'intensité lumineuse après pénétration d'un facteur dx au sein d'un matériau [16] ayant un coefficient d'absorption α :

$$-\frac{dI(x)}{dx} = \alpha I(x) \quad (3.10)$$

Ainsi l'intensité du faisceau transmis vaut :

$$I_t = I_e e^{-\alpha t} \quad (3.11)$$

Où I_e est l'intensité lumineuse pénétrant dans le solide tel que $I_e = I_0 - I_r$. I_0 est l'intensité totale de la source lumineuse impactant le solide et I_r est l'intensité du faisceau réfléchi. On définit alors la transmittance T et l'absorptance A :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \text{ et } A = \frac{I_a}{I_0} \quad (3.12)$$

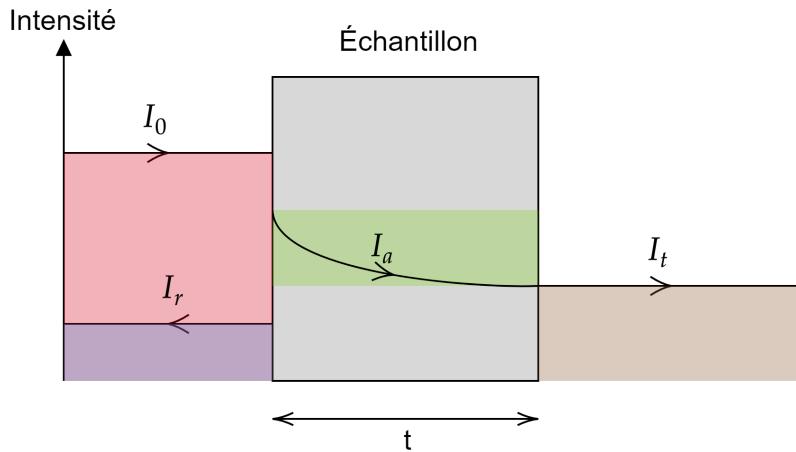


Figure 3.12 – Schéma des intensités de faisceaux lumineux lors de l'interaction avec un échantillon.

Avec I_a l'intensité lumineuse absorbée par le solide. La réflectance peut quant à elle être définie par les indices de réfraction du film et de l'air environnant :

$$R = \frac{I_r}{I_0} \text{ et } R = \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2 \quad (3.13)$$

Étant donné que la somme des intensités réfléchies, absorbées et transmises doivent être égales à l'intensité du faisceau initial (voir fig.3.12), on a :

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \text{ et } 1 = R + A + T \quad (3.14)$$

En divisant les deux membres par I_0 .

Grâce à la loi de Beer-Lambert 3.11, on peut réexprimer le coefficient d'absorption α par :

$$\alpha = \frac{\text{Log}_{10} \left(\frac{1-R}{T} \right)}{t \times \text{Log}_{10}(e)} \quad (3.15)$$

On définit alors l'absorbance (Abs) par

$$Abs = \text{Log}_{10} \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (3.16)$$

Finalement, on obtient une dernière expression pour le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{\text{Log}_{10} e} \frac{Abs}{t} \quad (3.17)$$

Enfin, comme mentionné dans le point théorique 2.3, le coefficient d'absorption est proportionnel à la racine de la différence entre l'énergie et l'énergie de gap.

$$\alpha = A_{SC} \sqrt{E - E_g} \quad (3.18)$$

Où A_{SC} est une constante liée au semi-conducteur. En dessinant le graphique de α^2 en fonction de l'énergie, il est donc possible de mesurer l'énergie de gap en étudiant l'ajustement de la partie linéaire du graphique et l'axe des abscisses comme présenté sur la figure 3.13.

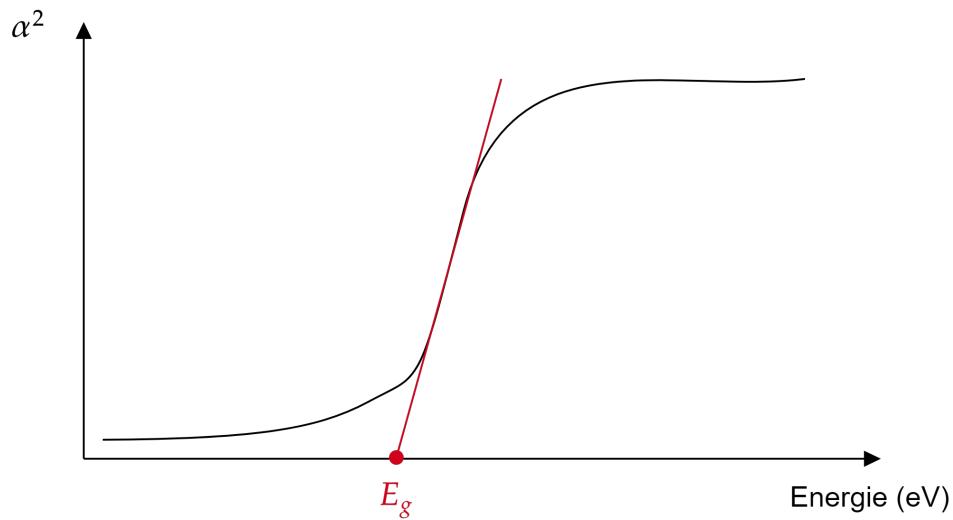


Figure 3.13 – Obtention de l'énergie de gap sur base des mesures de transmittance et du graphe du coefficient d'absorption au carré en fonction de l'énergie

3.4.2 Analyse des résultats obtenus via le spectrophotomètre

Cette partie sera dédiée à la présentation des résultats des mesures de transmittance obtenus par le spectrophotomètre, ainsi que les graphiques utilisés pour déterminer l'énergie de gap. Le spectrophotomètre effectue un balayage en longueur d'onde de 1600 nm à 950 nm. Les deux premières séries d'échantillons, obtenues via l'étude en température ainsi que l'étude sur l'instant d'injection de sélénium, seront caractérisées. Soit les échantillons allant de PV20-11-1a à PV20-11-5a du tableau 3.1.

Résultats de transmittance

La table 3.2 reprend l'ensemble des paramètres relatifs à la mesure de transmittance effectuée.

Paramètre	Expression
Vitesse de scan	Medium
Pas de longueur d'onde	2 nm
Gamme de longueur d'onde	[950 nm ; 1600 nm]
Mode de mesure	Avec sphère d'intégration
Épaisseur de fente	3nm

Table 3.2 – Paramètres expérimentaux définissant la mesure de transmittance

La figure 3.14 expose les différentes courbes de transmittance obtenues sur les 9 premiers échantillons (de PV20-11-1a à PV20-11-5a) relatifs à l'étude sur la température et sur le moment d'injection du H₂Se. Il est intéressant de remarquer que tous les échantillons commencent à absorber le rayonnement pour des valeurs de longueurs d'onde proches de 1450 nm.

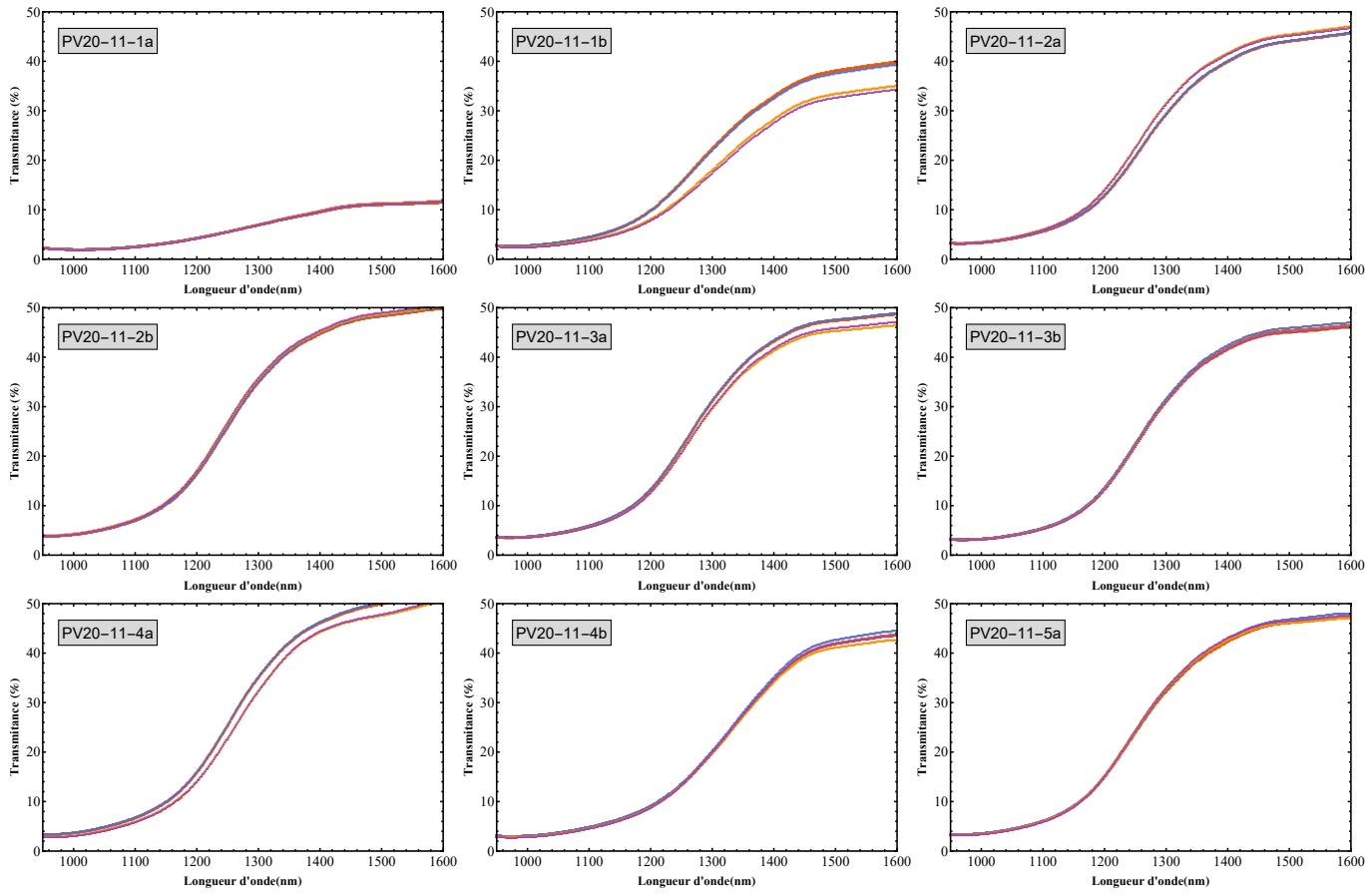


Figure 3.14 – Figures de transmittance obtenues pour chaque échantillon entre PV20-11-1a et PV20-11-5a. Chaque échantillon étant mesuré 4 fois avec une rotation de 90° entre chaque mesure. Voir la table 3.1 pour les conditions expérimentales associées.

De plus, nous pouvons remarquer que, pour les 7 derniers échantillons issus des 9 sélectionnés (de PV20-11-2a à PV20-11-5a), nous avons des courbes de transmittance assez équivalentes. Cependant, le premier échantillon PV20-11-1a montre, quant à lui, une valeur de transmittance nettement inférieure aux autres échantillons ce qui implique une pente plus faible lors de la transition entre les rayons à grande longueur d'onde et les rayons à plus faible longueur d'onde. Nous pouvons également noter que, sur le graphique relatif à l'échantillon PV20-11-1b, on observe une nette différence entre deux courbes obtenues et deux autres. Cette différence peut avoir un impact sur la précision de l'énergie de gap qui sera alors calculée.

Calcul des énergies de gap

Vu le développement effectué dans la section 3.4.1, il est possible de représenter les données de transmittance en terme de coefficient d'absorption au carré en fonction de l'énergie du faisceau incident. Cette représentation permet, graphiquement, d'obtenir la valeur de l'énergie de gap associée à l'échantillon étudié (voir fig3.13). La figure 3.15 représente l'ensemble des graphiques obtenus avec pour chaque graphique, en pointillé, la droite utilisée comme modèle de la partie linéaire du graphique. L'ensemble des valeurs d'énergie de gap sont répertoriées

dans la table 3.3.

Il faut noter que les discontinuités dans les hautes énergies proviennent d'erreurs de mesures liées au Shimadzu.

Échantillon	Énergie de gap (eV)
PV20-11-1a	0.8052 ± 0.0037
PV20-11-1b	0.9250 ± 0.1316
PV20-11-2a	0.9588 ± 0.0147
PV20-11-2b	0.9709 ± 0.0013
PV20-11-3a	0.9553 ± 0.0019
PV20-11-3b	0.9662 ± 0.0007
PV20-11-4a	0.9658 ± 0.003
PV20-11-4b	0.9117 ± 0.0016
PV20-11-5a	0.9715 ± 0.001

Table 3.3 – Énergies de gap calculées sur base des mesures de transmittance pour les échantillons entre PV20-11-1a et PV20-11-5a

De la table 3.3, nous pouvons voir que le premier échantillon (PV20-11-1a) a une énergie de gap nettement différente des autres échantillons : 0.8052 ± 0.0037 eV, cette différence étant attendue au vu des graphiques de transmittance obtenus. Nous pouvons également remarquer que l'énergie de gap de l'échantillon PV20-11-1b est entachée d'une erreur importante liée à la différence entre les courbes de transmittance obtenues. Enfin, hormis l'échantillon PV20-11-1a, les énergies de gap calculées se situent dans une gamme assez restreinte de valeurs.

3.5 Analyse de la structure du film de kësterite

Une dernière caractérisation a été effectuée sur les échantillons PV20-11-1a, PV20-11-1b, PV20-11-5a, PV20-11-5b. Cette caractérisation a pour but d'évaluer la qualité du film obtenu en étudiant la présence d'autres structures cristallines que la structure de kësterite au sein du film. Elle est effectuée ici par des mesures de diffraction de rayons X (DRX).

3.5.1 La mesure de diffraction de rayon X

Une mesure de diffraction de rayons X permet d'obtenir des informations sur les différents cristaux présents notamment dans un film. Cette méthode repose sur l'analyse d'un spectre d'intensité liée à la diffraction d'un rayon X par le film étudié. En effet, par la loi de diffraction de Bragg, si un faisceau lumineux de longueur d'onde λ traverse un réseau cristallin, ce faisceau est alors diffracté d'un angle θ_{hkl} tel que :

$$\theta_{hkl} = \arcsin \left(\frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \right) \quad (3.19)$$

Avec hkl les indices de Miller indexant le plan du réseau cristallin dont il est question, d_{hkl} la distance interréticulaire entre deux plans hkl du réseau et λ la longueur d'onde du rayon X incident.

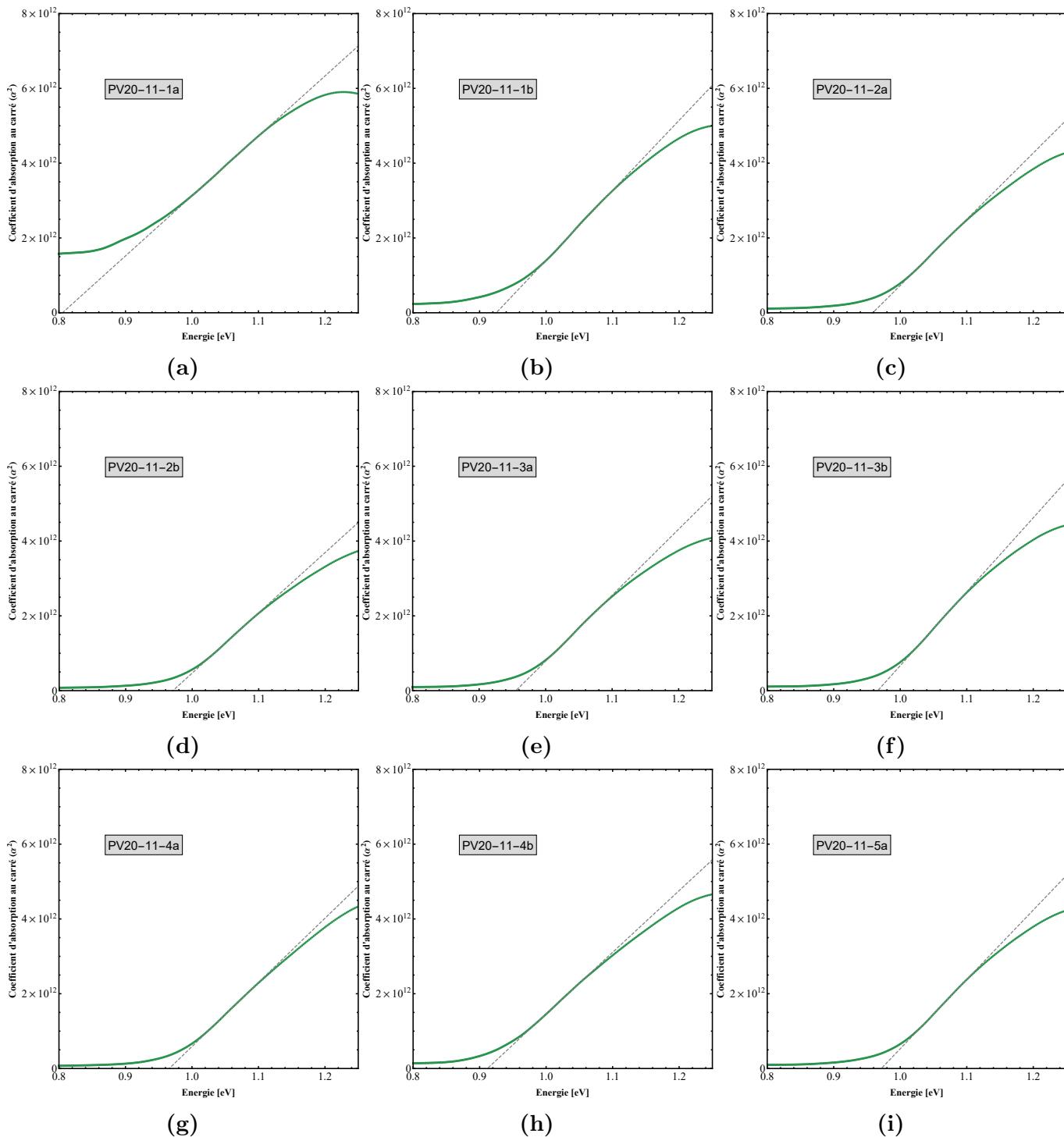


Figure 3.15 – Représentation du diagramme de Tauc pour les échantillons allant de PV20-11-1a à PV20-11-5a avec, en gris, l'ajustement permettant d'obtenir la valeur de l'énergie de gap.

Cela étant, la diffraction par rayon X permet une étude des entités cristallines présentes au sein du film. Après analyse de l'intensité du rayon diffracté pour une gamme d'angles d'incidence définie, une comparaison du spectre obtenu avec des spectres connus d'une base de données peut être effectuée. La représentation d'un spectre de diffraction s'effectue en fonction de 2 fois l'angle θ soit l'angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi par le plan cristallin. Pour un film mono-cristallin, le spectre obtenu est composé uniquement de pic du type delta de Dirac.

3.5.2 Spectres de diffraction mesurés.

La mesure de diffraction de rayons X a été effectuée avec le diffractomètre "Bruker D8 Discover Twin-Twin". Ce diffractomètre utilise des radiations Cu K_α . avec des angles 2θ allant de 25° à 55° par pas de 0.05° . La figure 3.16 représente le spectre obtenu pour les quatre échantillons mesurés.

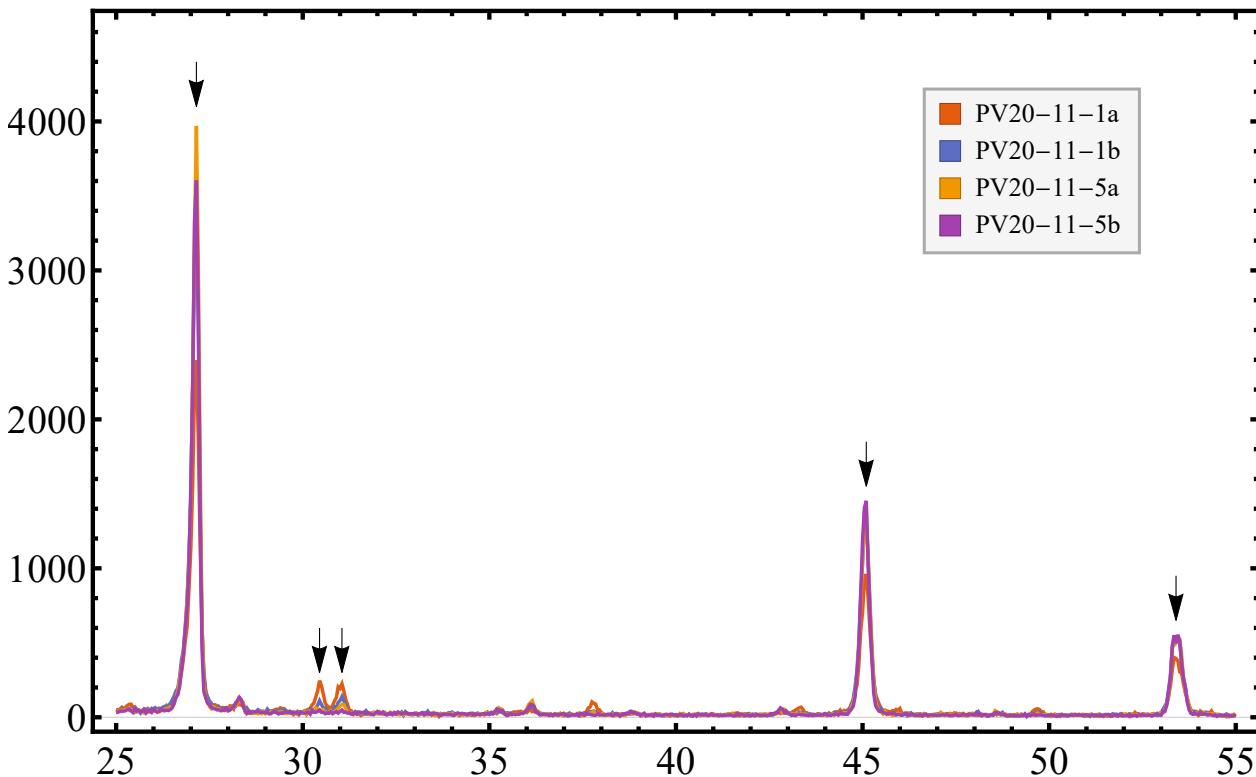


Figure 3.16 – Spectre de diffraction des échantillons PV20-11-1a, PV20-11-1b, PV20-11-5a et PV20-11-5b

De ces graphiques, Nous pouvons voir la présence de 3 pics nettement définis pour des angles 2θ de 27.15° , 45.1° et 53.4° . Nous pouvons également voir 2 pics moins intenses pour des angles de 30.375° et 31.05° ainsi que des pics d'intensité moindre à 36.15° et 37.85° principalement présents dans les spectres des échantillons PV20-11-1a et PV20-11-1b.

Une fois ces spectres obtenus, il est possible de les comparer à des bases de données afin de comparer plusieurs spectres entre eux. Ce travail a été effectué sur une version d'évaluation du logiciel "Match!" de la société *Crystal Impact*.

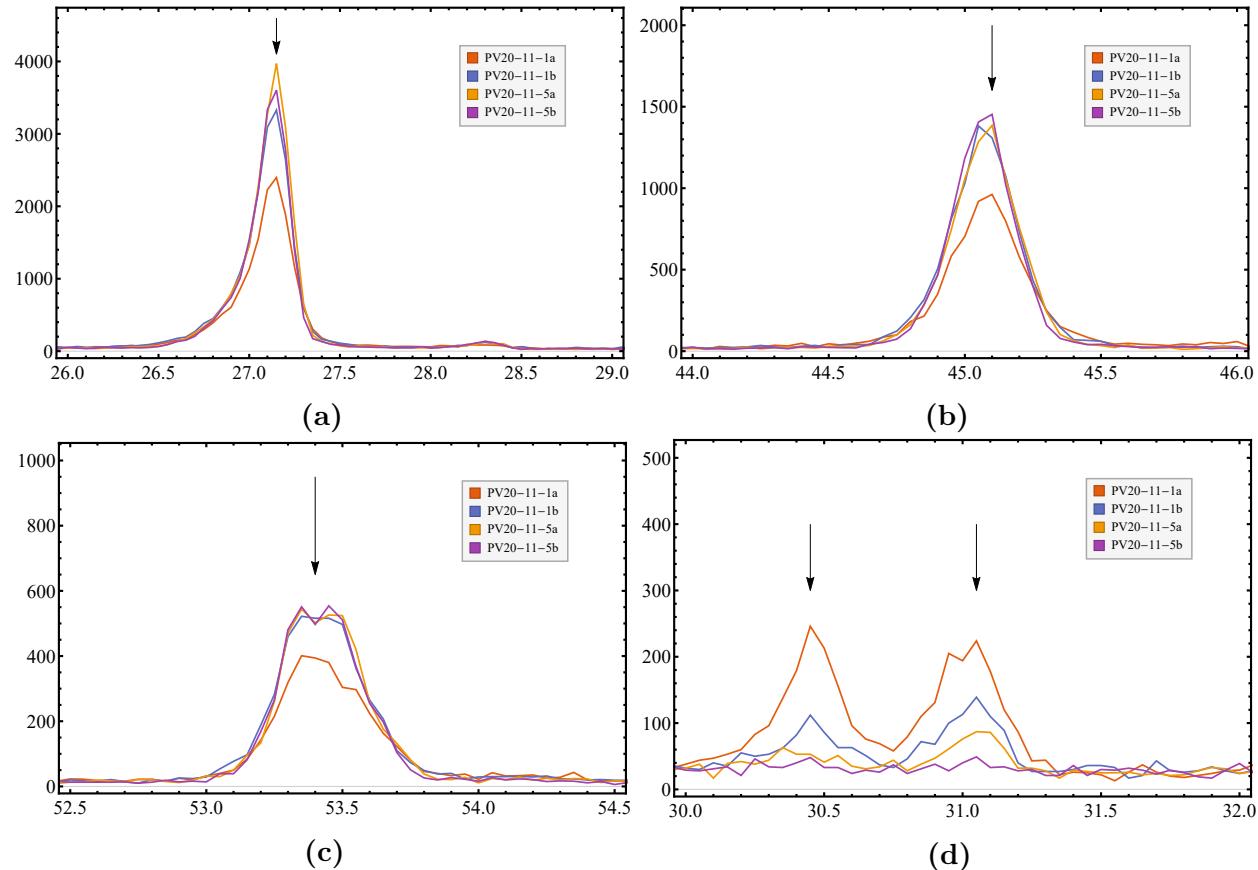


Figure 3.17 – Détermination de l’angle 2θ lié aux pics de diffraction avec un zoom sur les pics à 27.15° en (a), 45.1° en (b), 53.4° en (c) et les pics à 30.45° et 31.05° en (d)

Cette comparaison permet de mettre en évidence la présence de séléniure d'étain (*SnSe*) dans les deux premiers échantillons (PV20-11-1a et PV20-11-1b) vu la présence des pics à 30.45° et 31.05° propres à la structure cristalline du *SnSe*.

L'asymétrie du pic à 27.15° du coté des angles les plus faibles peut s'expliquer par la présence de séléniure de zinc qui possède également des pics de diffraction à 31.55°, 45.05° et 53.45° selon la base de données. Enfin, le composé Cu_2Se comprend également des raies à 26.75° et 31.05° dans son spectre de diffraction ce qui peut également justifier sa présence au sein du film.

Nous pouvons voir que les pics propres à la structure kësterite : en 27.15°, 45.1° et 53.4°, relatifs aux plans cristallins (112), (220) et (312) respectivement, sont plus importants pour les échantillons PV20-11-5a et PV20-11-5b que pour les deux autres échantillons ce qui témoigne d'une meilleure qualité de cristallisation pour ces deux échantillons. Nous pouvons voir également une distribution autour de ces valeurs d'angles présentant un film polycristallin.

3.6 Discussions

Dans cette section, une liaison entre les différents résultats sera présentée et discutée. Cette section servira également à justifier les résultats et les non-résultats qui ont été obtenus pour les différentes techniques de caractérisations utilisées.

Les résultats les plus interpellant obtenus proviennent principalement de la caractérisation électrique effectuée sur les films. De manière générale, un film de kësterite obtenu par sélénisation de la superposition des couches de cuivre, étain et zinc a une résistivité variant entre 10^{-2} et $10 \Omega\text{cm}$ ([35–37]). Les mesures effectuées dans le cadre de cette étude ne permettant pas d'obtenir de valeurs de résistivité, la première piste d'amélioration de la mesure investiguée fut la qualité des contacts. Différents types de contacts métalliques furent déposés sur les échantillons. En effet, les supports dédiés aux échantillons pour une mesure de Van der Pauw ne garantissent pas toujours un contact optimal sur le film étudié. Cependant, comme mentionné dans la remarque de la section dédiée aux mesures électriques section 3.3, les billes d'indium, la laque d'argent ou les contacts déposés en aluminium ne fournirent pas de meilleurs résultats. En analysant les images obtenues par microscopie électronique, nous pouvons alors voir apparaître des trous principalement sur les échantillons PV20-11-5a et PV20-11-5b (voir fig.3.5(a)). Il est bon alors de rappeler qu'une mesure de Van der Pauw est optimale lorsque l'échantillon est uniforme en épaisseur et que celui-ci est dépourvu de fissures ou de pores. Le point de discussion devient alors lié à la présence de ces pores. En effet, les échantillons étudiés ici sont, comme mentionné dans la section 3.1, issus de la croissance du film de kësterite sur un substrat de verre. Une cellule solaire est cependant quant à elle composée de cette couche de kësterite sur un substrat recouvert d'une couche de Mo (voir fig.3.2) La figure 3.18 présente les échantillons, obtenus par Thomas Ratz dans le cadre de son étude sur la sélénisation, ayant été obtenus dans les mêmes conditions que les échantillons PV20-11-5a et PV20-11-5b. Ces images ont été également obtenues par microscopie électronique au sein des laboratoires de *Energyville*. Sur ces images, nous pouvons voir la présence d'interstices entre les grains mais rien qui ressemblerait à des trous de la taille comparable à ceux obtenus sur l'échantillon PV20-11-5a notamment.

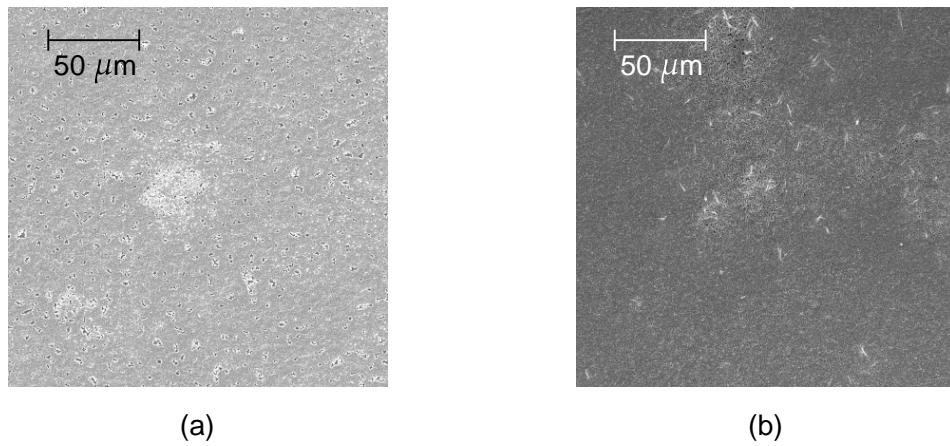


Figure 3.18 – Micrographie électronique à balayage des échantillons ayant les mêmes conditions de sélénisation que les échantillons PV20-11-5a (a) et PV20-11-5b (b) mais cette fois-ci déposés sur Mo.

Étant donné que les échantillons produits pour déterminer l'effet de la température ont tous été synthétisés à une température de 475°C, cela suggère alors qu'une réaction entre le verre du substrat et le film de kësterite déposé a lieu lorsque des températures supérieures à 450°C sont atteintes (température à laquelle l'échantillon PV20-11-1b a été synthétisé). Cette réaction dégraderait alors le film et empêcherait une mesure de la résistivité par les méthodes employées ici. C'est-à-dire une mesure de résistivité dans le plan du film. Cependant, il est possible qu'une mesure de résistivité dans une direction perpendiculaire au film de kësterite permette de passer outre les inhomogénéités et les défauts du film obtenu. Néanmoins, ce type de mesure n'est pas praticable sur les échantillons produits.

Les résultats de transmittance ainsi que la valeur d'énergie de gap obtenue pour le premier échantillon, PV20-11-1a (voir 3.3), sont assez différents des résultats obtenus pour les autres échantillons. Cela a tendance à mettre en évidence l'importance de la température nécessaire afin d'atteindre la structure CZTSe lors de la sélénisation. En effet, la température affecte la composition de la kësterite et une température inférieure à 475°C est trop faible pour obtenir la composition adéquate en cuivre zinc étain et sélénium [38].

L'échantillon PV20-11-1b présente l'apparition de deux tendances distinctes dans le graphique de transmittance (fig.3.14). Étant donné que chaque courbe représente un point de l'échantillon, cela suggère que la composition aux quatre points de mesures n'est pas identique. Cette différence pourrait justifier l'erreur importante sur l'énergie de gap calculée.

Enfin, l'ensemble des autres échantillons fournissent des valeurs de gap assez proches de ce qui pouvait être attendu. Elles restent cependant toutes inférieures à la valeur moyenne de 1 eV qui est régulièrement trouvée dans la littérature [28]. Cette différence pourrait se justifier par une sous-évaluation du gap lors de l'ajustement linéaire lors de la détermination du gap.

L'analyse des spectres XRD obtenus montre la présence de phases secondaires principalement dans les échantillons PV20-11-1a et PV20-11-1b vu la présence des pics à 30.45° et

31.05° .

Ces pics peuvent être attribués à des structures secondaires telles que du sélénium d'étain, du sélénium de zinc ou encore du sélénium de cuivre. La présence de ces composés secondaires justifierait également l'asymétrie du pic de diffraction obtenu à 27.15° . La présence de ces composés secondaires justifie la multitude de géométries des grains observés sur les images obtenues par microscopie électronique (fig.3.3 et 3.4).

Chapitre 4

Simulations numériques

Dans ce chapitre, seront présentées les différentes simulations numériques réalisées dans le cadre de l'étude des propriétés opto-électroniques d'une cellule photovoltaïque à films minces composée de kësterite. L'outil informatique peut s'avérer intéressant pour étudier des variations au sein d'un échantillon lorsque la reproduction expérimentale se révèle être coûteuse et prendre du temps. Au moyen d'une simulation, il est alors possible de balayer un champ de paramètre plus rapidement afin de pouvoir orienter l'étude expérimentale. L'idée derrière ces simulations est d'obtenir les courbes caractéristiques I-V présentées dans la section 2.4 propres aux échantillons étudiés, les différents paramètres relatifs aux films obtenus précédemment dans le chapitre 3 peuvent alors être insérer comme données à l'outil de simulation. Une fois la courbe caractéristique I-V obtenue, les valeurs de la résistance en série (R_s), de la résistance en parallèle (R_{sh}) ainsi que de le facteur d'idéalité de la diode (n) seront extraites afin de pouvoir comparer les performances théoriques des cellules modélisées. En parallèle de l'étude sur la courbe I-V, des commentaires seront également présentés sur les graphiques de diagramme de bande, de potentiel électrique, de champ électrique ainsi que de concentration en porteurs de charge le long de la cellule. Au préalable, le programme COMSOL Multiphysics utilisé afin de réaliser ces simulations sera présenté.

4.1 Présentation de l'outil COMSOL Multiphysics

Pour pouvoir discuter des différentes simulations effectuées dans le but d'étudier les cellules solaires à base de kësterite, il convient de présenter l'outil informatique utilisé. Il est alors judicieux de présenter que les techniques de résolutions numériques que le celui-ci utilise afin de résoudre au mieux les équations des semi-conducteurs présentées à la section .

4.1.1 Méthode des éléments finis

COMSOL Multiphysics est un programme d'étude de système physique utilisant la méthode des éléments finis. La méthode des éléments finis consiste en une résolution d'équations aux dérivées partielles appliquées à un nombre fini d'éléments discrets. La discrétisation d'un système physique est la première étape d'une telle résolution : elle s'appelle le maillage. Selon la dimension du problème étudié, le maillage se fait au moyen de segments pour des systèmes à une dimension, de triangles ou de quadrilatères pour des systèmes à deux dimensions et

enfin de pyramides, de tétraèdres, d'hexaèdres ou de prismes pour les problèmes à trois dimensions [39]. Une fois la discréétisation effectuée, le système est composé alors de noeuds et de mailles. Beaucoup de problèmes physiques peuvent s'exprimer en terme d'équations gouvernantes aux dérivées partielles accompagnées de conditions de bord. Pour l'étude d'une variable, cette dernière est décrite au moyen d'un nombre fini de paramètres : on les appelle degrés de liberté (DOF). La méthode des éléments fini évalue la valeur de cette variable aux noeuds créés par le maillage et défini l'expression de cette variable au moyen des valeurs obtenues et d'interpolations polynomiales par morceaux [40] [41]. Cette méthode génère alors un système d'équations simultanées qui peut s'écrire sous forme matricielle. Étant donné que chaque maille partage des conditions de bord avec les mailles voisines, il est impossible de résoudre chaque système de manière indépendante. Les matrices sont alors réunies au sein d'une matrice globale. Afin de retrouver l'expression de la variable étudiée sur l'ensemble du système physique, on effectue alors une inversion de cette matrice globale au moyen de méthodes numériques.

4.1.2 Algorithme de résolution

Afin de résoudre le système matriciel obtenu par la méthode des éléments finis, COMSOL Multiphysics évalue les différentes variables de manière itérative grâce à la méthode de Newton-Raphson. Cette méthode permet notamment de trouver les zéros d'une fonction en évaluant la pente de celle-ci en un point aléatoire x_0 et, par itérations successives telles que $x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}$ obtenir une valeur x_n suffisamment proche du zéro de la fonction étudiée. Dans le cadre de calculs matriciels, elle permet de trouver la solution du problème à plusieurs variables dont il est question. Le processus est itératif car, après chaque calcul, une évaluation de la différence entre la solution obtenue à l'étape précédente et la solution qui vient d'être obtenue est effectuée. Si cette différence est inférieure à une valeur définie préalablement, on parle alors de convergence, le processus est terminé et la solution du système d'équations peut être fournie.

4.2 Rôle de la simulation dans l'étude des propriétés optoélectroniques et présentation de la cellule

Il est important de préciser que la simulation numérique est employée comme étape suivant les analyses expérimentales sur les films de kësterite dans le but d'étudier l'impact des différentes propriétés microscopiques de ces films sur la cellule solaire.

Afin de résoudre un modèle utilisant des semi-conducteur, le programme COMSOL Multiphysics utilise la définition des densité de courant d'électrons et de trous repris respectivement aux équations 4.1 et 4.2 de concert avec l'équation de Poisson comme exprimé à l'équation 4.3 ainsi que les équations de continuité pour les électrons et les trous reprises aux équations 4.4 et 4.5 [39].

$$\mathbf{J}_n(\mathbf{r}, t) = n\mu_n \nabla E_c + \mu_n k_B T \nabla n + (r + 1)n\mu_n k_B \nabla T \quad (4.1)$$

$$\mathbf{J}_p(\mathbf{r}, t) = p\mu_p \nabla E_v - \mu_p k_B T \nabla p - (r + 1)p\mu_p k_B \nabla T \quad (4.2)$$

Dans les équations 4.1 et 4.2, le premier terme est la composante du courant liée à la dérive des porteurs de charge, le second est la composante du courant liée à la diffusion des porteurs de charge tandis que le troisième terme est relatif à des gradients de températures et pour lequel la valeur de r est définie à 1/2 par le logiciel. Cependant, l'étude effectuée dans ce travail ne considère pas de variations de températures ; cela implique donc l'annulation du dernier terme des équations 4.1 et 4.2.

$$\nabla \cdot (-\varepsilon_r \nabla V) = q (p - n + N_d^+ - N_a^-) \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} (\nabla \cdot \mathbf{J}_n) - U_n \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} (\nabla \cdot \mathbf{J}_p) - U_p \quad (4.5)$$

Les équations 4.4 et 4.5 utilisent respectivement le terme U_n et U_p . Ces termes reprennent l'ensemble des mécanismes de recombinaison et de génération d'électrons d'une part et l'ensemble des mécanismes de recombinaison et de génération de trous d'autre part.

La cellule modélisée

Dans le cadre des simulations qui ont été effectuées, la cellule solaire est modélisée à une dimension par la superposition de quatre couches de matériaux incluant :

- une couche de 2 μm de kësterite ;
- une couche de 50 nm de CdS ;
- une couche de 50 nm de ZnO ;
- une couche de 200 nm d'AZO.

Et représentée schématiquement à la figure 4.1.

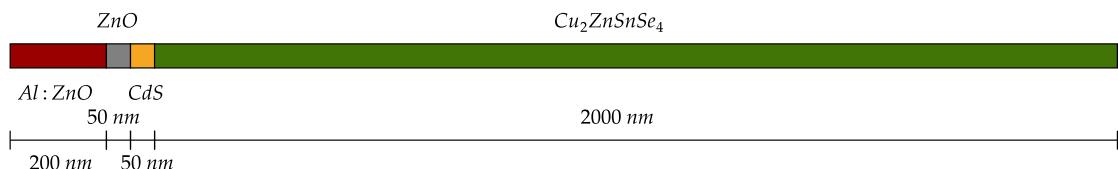


Figure 4.1 – Modélisation à une dimension de la cellule solaire à base de kësterite dans le cadre des simulations numériques, avec, de gauche à droite, les couches d'AZO (200 nm), de ZnO (50 nm), de CdS (50 nm) et de CZTSe (2 μm).

Par comparaison avec la figure 2.13 de la section 2.6, ces différentes couches reprennent l'ensemble de la cellule sans compter les contacts métalliques avant et arrière ainsi que les éventuelles couches antiréflectives. Dans le modèle utilisé, les interfaces avec la couche de Mo à l'arrière de la cellule ainsi qu'avec la grille métallique à l'avant de la cellule sont représentés par des contacts électriques ohmiques impliquant une résistance de contact faible.

Les simulations effectuées dans ce chapitre sont effectuées en régime stationnaire : la tension est appliquée avec une valeur constante aux bornes de la cellule solaire afin de pouvoir réaliser des courbes caractéristiques I-V en présence ou non d'une source lumineuse et déterminer ainsi les différentes grandeurs présentées à la section 2.4.

4.3 Étude d'une cellule solaire non-éclairée

Étant donné les résultats non-concluants lors de la caractérisation électrique des films de kësterite, il a été impossible de recueillir les différents paramètres nécessaires à une simulation numérique exclusive aux échantillons analysés. Pour pallier à ce manque d'informations, le travail réalisé au moyen des simulations numériques a pour objectif premier de fournir une courbe caractéristique I-V typique des cellules solaires à films minces à base de kësterite. Ces courbes seront réalisées sur base d'informations recueillies au sein de la communauté scientifique et ayant travaillé sur la caractérisation de tels films absorbeurs. Une fois ces paramètres recueillis, une sélection est effectuée et repose sur la récurrence des différentes valeurs. Une première simulation peut alors être effectuée et servira de modèle de comparaison pour l'ensemble de l'étude effectuée au moyen de l'outil COMSOL Multiphysics.

4.3.1 Présentation des paramètres de base utilisés (simulation de référence)

Les tableaux 4.1 et 4.2 reprennent l'ensemble des paramètres nécessaires afin d'effectuer une simulation complète. Au sein de ces tableaux, sont repris les éléments définis à la section 2.3 (Énergie de gap, affinité électronique, densité effective d'états, mobilité de porteurs de charge, temps de vie, dopage, défauts). La permittivité diélectrique relative ϵ_r quant à elle caractérise la réponse d'un milieu donné soumis à un champ électrique.

Les différentes valeurs de ces paramètres sont sélectionnées après une analyse de la littérature traitant de ce sujet [42–51]. Ces articles reprennent des études de caractérisation de films minces en kësterite ainsi que des travaux de simulation utilisant les mêmes paramètres. Le choix des différentes valeurs s'est effectué sur base de leur récurrence au sein des articles analysés. Le tableau fait état de l'intervalle de valeur retrouvé dans l'ensemble des travaux antérieurs analysés et la valeur choisie est représentée en rouge.

Matériau	Al :ZnO	ZnO
Épaisseur (μm)	0.2	[0.05,0.08]
Énergie de gap (eV)	[3.3,3.37]	[3.3,3.37]
Permittivité diélectrique relative ϵ_r	9	9
Affinité électronique χ	[4.4,4.6]	[4.4,4.6]
Densité effective d'états dans la bande de valence (N_v) (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Densité effective d'états dans la bande de conduction (N_c) (cm^{-3})	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
Mobilité des électrons (cm^2/Vs)	[100,150]	[100,150]
Mobilité des trous (cm^2/Vs)	[25,50]	[25,50]
Temps de vie (avant recombinaison des électrons) ($\tau_{e,SRH}$)	1×10^{-8}	1×10^{-8}
Temps de vie (avant recombinaison des trous) ($\tau_{h,SRH}$)	1×10^{-8}	1×10^{-8}
Concentration en défaut	[1×10^{14} , 1×10^{16}]	[1×10^{14} , 1×10^{16}]
Type de défaut	Accepteur	Accepteur
Section efficace (σ) (cm^2)	5×10^{-15}	5×10^{-15}
Type de dopage	N	N
Concentration en dopants (cm^{-3})	1×10^{20}	[1×10^{17} , 1×10^{18}]

Table 4.1 – Paramètres de base utilisés pour simuler une cellule solaire dans le noir pour la couche de AZO et de ZnO avec, en rouge, la valeur sélectionnée pour la simulation de base.

4.3.2 Caractéristiques de la cellule de référence non-éclairée.

La première simulation ne fait pas encore intervenir la génération optique de porteurs de charge et permet l'étude de la cellule solaire non éclairée. Dans un premier temps, les différentes propriétés de la cellule solaire non-éclairée sont présentées. Ensuite, une étude paramétrique est effectuée afin de visualiser l'impact du niveau de dopage, de la mobilité des porteurs de charges, de la concentration en défauts ainsi que de l'épaisseur de la couche absorbante sur la courbe caractéristique I-V ainsi que d'autres propriétés de la cellule. Un étude dans le noir est intéressante car, après comparaison avec une étude effectuée sur la cellule éclairée, elle permet d'extraire les paramètres indépendants du flux lumineux.

La caractéristique courant-tension (I-V)

La caractéristique I-V obtenue dans le cadre de l'étude de la cellule de référence est représentée aux figures 4.2a et 4.2b.

Il existe différentes manières d'obtenir les paramètres relatifs à la courbe IV d'une cellule solaire dans l'obscurité [52]. Comme mentionné à la section 2.4, il est possible de représenter la cellule au moyen d'une diode représentant la jonction P-N accompagnée d'une résistance en série et d'une résistance en parallèle. Dans le cas de l'étude de la cellule solaire dans le noir, il n'y a alors pas lieu d'introduire la source de courant représentant le photocourant. Cette représentation est effectuée à la figure 4.2c.

Matériau	CdS	CZTSe
Épaisseur (μm)	0.05	[2,3]
Énergie de gap (eV)	[2.4,2.42]	[0.89,1.146]
Permittivité diélectrique relative ϵ_r	[9,10]	[7,9.1,13.6]
Affinité électronique χ	[4.2,4.5]	[4.05,4.45,4.54]
Densité effective d'états dans la bande de valence (N_v) (cm^{-3})	$[2.4 \times 10^{18}, 1.8 \times 10^{19}]$	$[2.4 \times 10^{18}, 1.8 \times 10^{19}]$
Densité effective d'états dans la bande de conduction (N_c) (cm^{-3})	$[2.2 \times 10^{16}, 2.2 \times 10^{18}]$	$[5.6 \times 10^{17}, 2.2 \times 10^{18}]$
Mobilité des électrons (cm^2/Vs)	[100,160]	[40,145,170]
Mobilité des trous (cm^2/Vs)	[25,50]	[25,40]
Temps de vie (avant recombinaison des électrons) ($\tau_{e,SRH}$)	1×10^{-8}	$[1.5 \times 10^{-9}, 5 \times 10^{-9}]$
Temps de vie (avant recombinaison des trous) ($\tau_{h,SRH}$)	1×10^{-8}	$[1.5 \times 10^{-9}, 5 \times 10^{-9}]$
Concentration en défaut	$[1 \times 10^{14}, 1 \times 10^{16}]$	$[2 \times 10^{14}, 2 \times 10^{16}]$
Type de défaut	Accepteur	Donneur
Section efficace (σ) (cm^2)	$[1 \times 10^{-13}, 5 \times 10^{-15}]$	5×10^{-15}
Type de dopage	N	P
Concentration en dopants (cm^{-3})	$[5 \times 10^{16}, 1 \times 10^{17}]$	$[1 \times 10^{15}, 5 \times 10^{16}]$

Table 4.2 – Paramètres de base utilisés pour simuler une cellule solaire dans le noir pour la couche de CdS et de CZTSe avec, en rouge, la valeur sélectionnée pour la simulation de base.

Sur base de cette représentation et des résultats fournis par l'outil COMSOL Multiphysics, il est alors possible de retrouver la valeur de la résistance en série, de la résistance en parallèle ainsi que le facteur d'idéalité de la diode. Ces paramètres ont été définis à la section 2.4 du chapitre 2 et permettent de qualifier les performances de la cellules.

Pour retrouver la valeur de ces paramètres, il est nécessaire d'analyser l'expression de la caractéristique I-V théorique d'une cellule réelle en considérant l'effet de la résistance en série ainsi que la résistance en parallèle.

$$I(V) = I_s \left[e^{\frac{q(V+IR_s)}{k_B T}} - 1 \right] + \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (4.6)$$

L'équation 4.6 met en avant l'impact de la résistance en série R_s ainsi que l'influence de la résistance en parallèle R_{sh} sur l'équation de la caractéristique I-V d'une cellule idéale présentée à l'équation 2.17 de la section 2.4 au moyen du terme $(V + IR_s)$ de l'argument de l'exponentielle d'une part et $\frac{V+R_s I}{R_{sh}}$ d'autre part .

Sur base de la caractéristique I-V, il est possible de tracer la courbe de la résistance différentielle dV/dI pour les différentes valeurs de tension mesurées représentées ici à la figure 4.3.

Cette courbe nous montre que lorsque la polarisation est positive et suffisamment importante ($V \gg k_B T$), la résistance différentielle tend vers une valeur asymptotique. Cette limite provient du fait que la barrière de potentiel à la jonction est inférieure à la tension appliquée

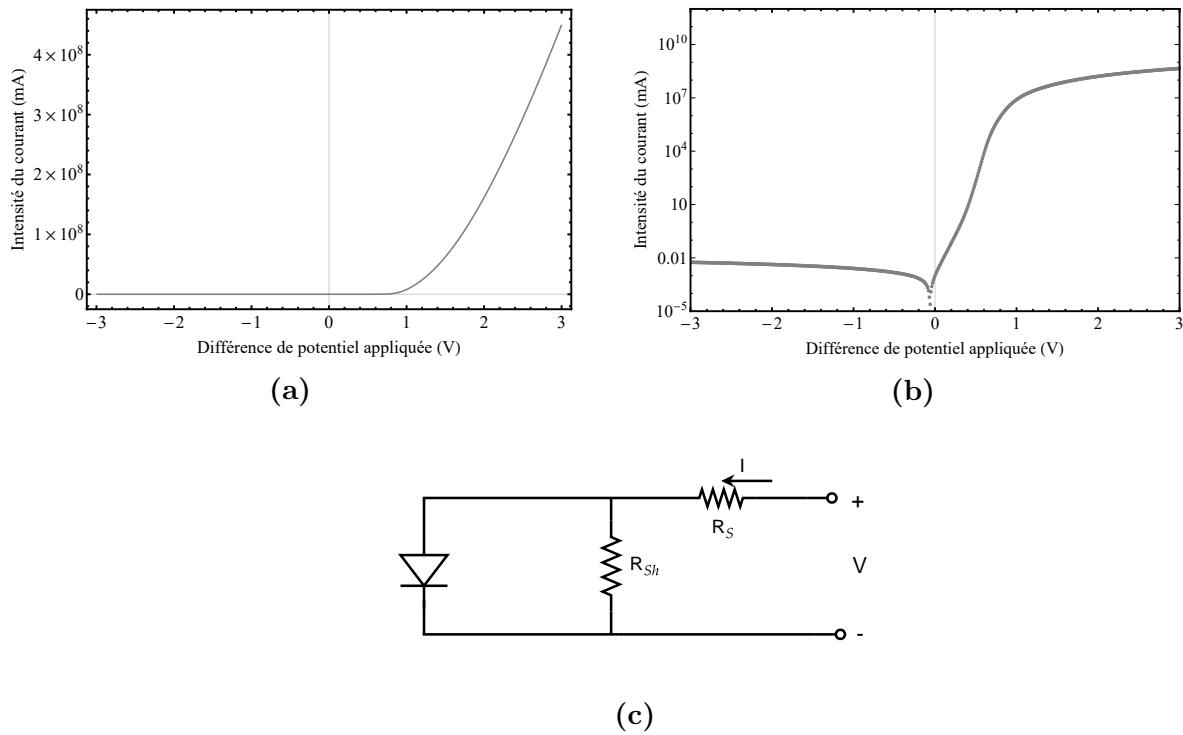


Figure 4.2 – Courbe caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3 avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). l'image (c) est un modèle électrique de la cellule solaire réelle dans le noir.

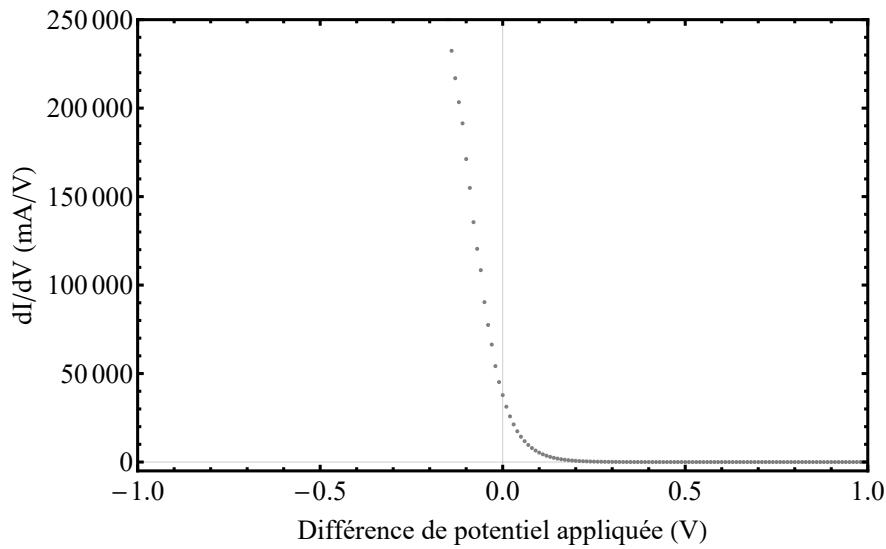


Figure 4.3 – Graphique de la résistance différentielle sur une gamme de tensions de polarisation allant de -1 V à +1 V.

et les deux électrodes ne mesurent alors plus que la résistance intrinsèque des matériaux présents : la résistance en série. La résistance en série est alors définie en analysant l'intersection entre l'extrapolation de la partie saturée de la courbe de résistance différentielle et l'axe des

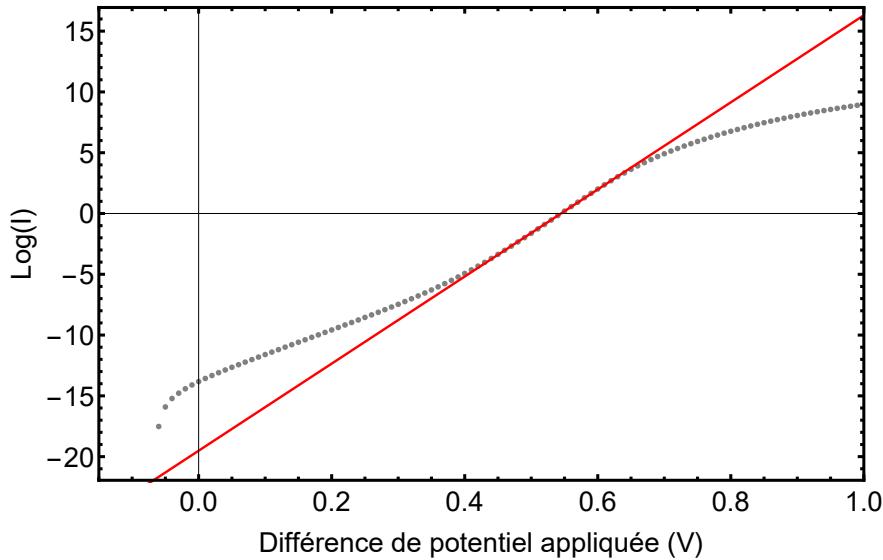


Figure 4.4 – Détermination du facteur d'idéalité par ajustement linéaire (rouge) de la courbe I-V en représentation logarithmique (gris).

ordonnées [53].

La résistance en parallèle est également déterminée au moyen de la courbe de la résistance différentielle de la figure 4.3 et est obtenue en prenant la valeur de celle-ci lorsque la tension appliquée est proche de 0 [54].

Le facteur d'idéalité est déterminé sur base du graphique de $\ln I$ en fonction de la tension de polarisation présenté à la figure 4.4. La résistance en parallèle étant dominante pour les valeurs de polarisation faibles et la résistance en série étant dominante pour les valeurs de polarisation importantes, il convient d'étudier le facteur d'idéalité dans la zone des tensions de polarisation intermédiaires ([0.5V,0.8V]) où la courbe est linéaire. Si on évalue la pente de la courbe, du graphique semi-logarithmique, dans cette région on obtient n au moyen de l'expression 4.7 [55].

$$n = \left(\frac{k_B T}{q} \frac{d \ln I}{dV} \right)^{-1} \quad (4.7)$$

De plus, le courant de saturation inverse I_s est donné par la valeur du courant obtenu pour des tensions de polarisation négatives importantes.

Les valeurs de ces différents paramètres sont repris dans la table 4.3 pour la situation de référence.

I_s	3.36×10^{-6} mA
R_{sh}	3.78×10^4 Ω
R_s	4.70×10^{-6} Ω
n	1.07

Table 4.3 – Tension de saturation inverse, résistance en série et résistance en parallèle de la cellule solaire simulée avec les paramètres de base.

La table 4.3 montre que le facteur d'idéalité est bien compris entre 1 et 2 comme prédict

théoriquement. La valeur de 1.07 témoigne que les effets de recombinaison avec des niveaux d'énergie de défaut sont peu présents. La valeur de la résistance en série de $4.70 \times 10^{-6} \Omega$ est relativement faible. Rappelons que plus cette valeur est faible, plus les pertes sont faibles au sein des matériaux utilisés. Une valeur de résistance en série faible permet donc d'atteindre des rendements de conversion optimaux. La valeur de la résistance en parallèle de $3.78 \times 10^4 \Omega$ est relativement importante. Il est également bon de rappeler que plus cette valeur est importante, moins il y a de pertes au travers des défauts microscopiques ou par courant de surface.

Il est toutefois nécessaire de prendre des précautions lors de l'analyse de ces résultats. La résistance en série (R_s) ainsi que le facteur d'idéalité (n) sont obtenus au moyen d'ajustements linéaires. Leur valeur est donc sensible à l'intervalle utilisé afin de définir la droite d'ajustement. Les valeurs serviront principalement de points de repères afin de visualiser l'impact des différents paramètres microscopiques sur la courbe caractéristique I-V.

Un commentaire peut être apporté sur la figure 4.2b. Il est attendu que la caractéristique I-V passe par l'origine des axes traduisant un courant nul lorsque la tension de polarisation est nulle. Cependant, cette courbe montre qu'il faut appliquer une tension légèrement négative afin d'obtenir un courant nul au travers de la cellule. Une explication possible pour ce décalage serait liée à un artefact de résolution numérique. En effet, la figure 4.7(b) présentée ultérieurement montrera un léger décalage présent entre les quasi-niveaux de Fermi E_{f_n} et E_{f_p} pour une tension de polarisation nulle, à laquelle ces quasi-niveaux de Fermi devraient être superposés.

La concentration en porteurs de charges

La tension de polarisation a un effet important sur la répartition des porteurs de charge au sein de la cellule. Visualiser la répartition des porteurs de charge au sein de la cellule permet de mieux comprendre les phénomènes macroscopiques tels que ses propriétés capacitives ou résistives.

Les trois premiers graphiques (4.5(a) à 4.5(c)) montrent la présence de la zone de déplétion située à l'interface entre le semi-conducteur N et le semi-conducteur P se traduisant par une diminution nette de la concentration en porteurs dans une région de plus en plus petite au fur et à mesure que la tension appliquée augmente. Dans le cas des tensions de polarisation importantes, la figure 4.5(d) montre que la zone de déplétion a une largeur très limitée. La figure 4.5(a) met également en avant l'asymétrie dans l'extension de la zone de déplétion. Elle montre également que cette zone de charge d'espace est plus étendue du côté P de la jonction en raison d'un niveau de dopage plus faible. Cette asymétrie est bien en accord avec la théorie classique d'une jonction P-N comme il l'a été présenté au chapitre 2.

Pour les 3 premiers graphiques de la figure 4.5, des plateaux de concentration sont observés pour des valeurs égales au dopage défini dans les tables 4.1 et 4.2 : la concentration en électrons au sein de la couche de AZO vaut 10^{20} cm^{-3} et la concentration en trous au sein de la couche de CZTSe vaut $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Cependant, la figure 4.5(d) relative à une tension de polarisation positive importante montre que la concentration en électrons et en trous au sein du film de CZTSe atteint des valeurs supérieures à 10^{19} cm^{-3} . La concentration semblable

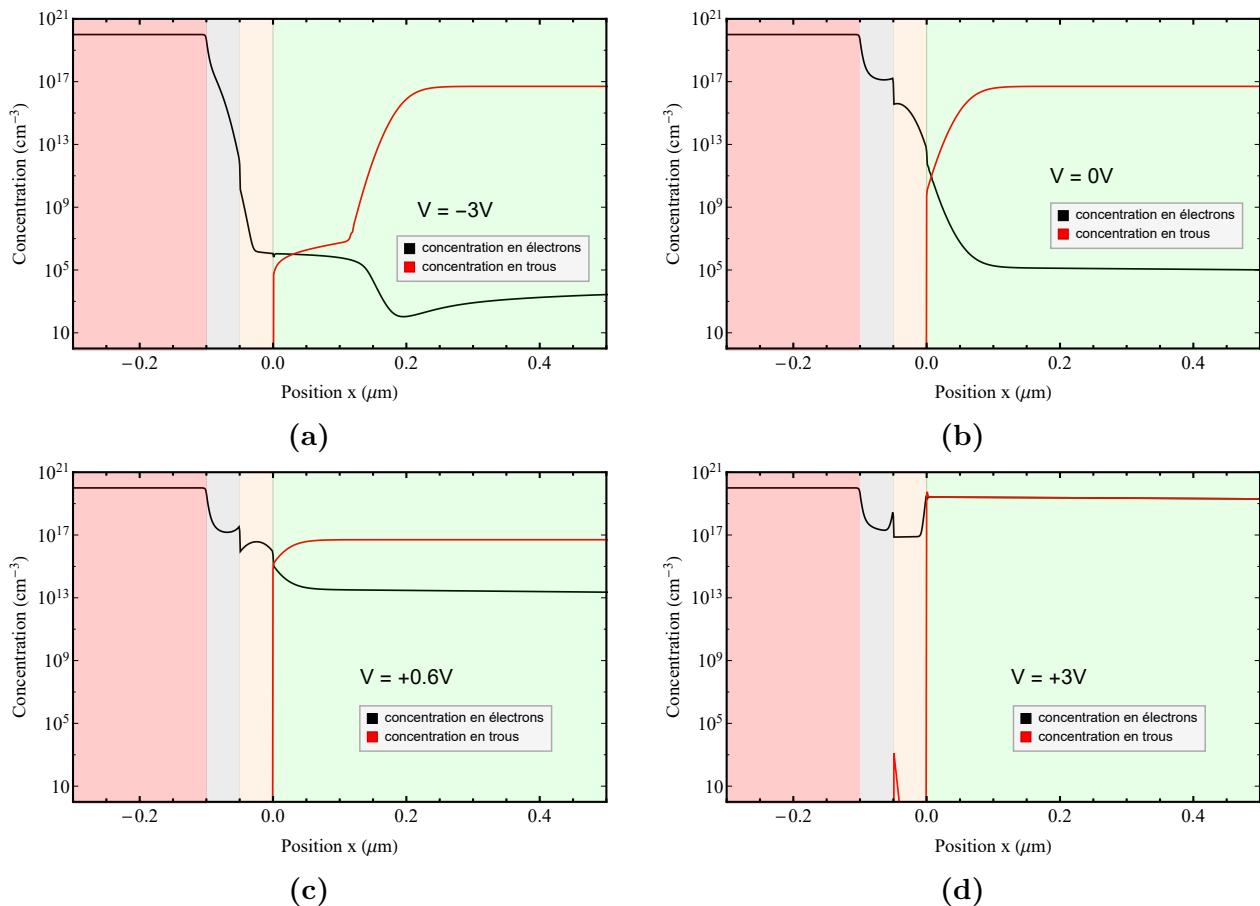


Figure 4.5 – Concentration en électrons et en trous le long de la cellule pour des valeurs de tensions de polarisation différentes : -3V (a), 0V(b), 0.6V (c) et 3V(d). Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert).

en électrons de part et d'autre de la jonction permettrait d'expliquer le caractère purement résistif de la structure lorsque les tensions de polarisation sont importantes.

La figure 4.5(c) met en avant les discontinuités présentes aux interfaces ZnO/CdS et CdS/CZTSe. Ces discontinuités sont le produit d'une variation d'affinité électrique impliquant une courbure dans le diagramme de bande afin de conserver un niveau de Fermi constant à travers la jonction. Ces discontinuités seront discutées dans la section traitant du diagramme de bande.

Potentiel et champ électrique

Le profil du potentiel électrique ainsi que celui du champ électrique présent dans la cellule sont présentés aux figures 4.6a et 4.6b.

La figure 4.6a met en avant une discontinuité au niveau de la jonction AZO/ZnO pour toutes les valeurs de potentiel de polarisation ainsi qu'une discontinuité à l'interface CdS/CZTSe lorsque la cellule est soumise à une tension de polarisation positive importante.

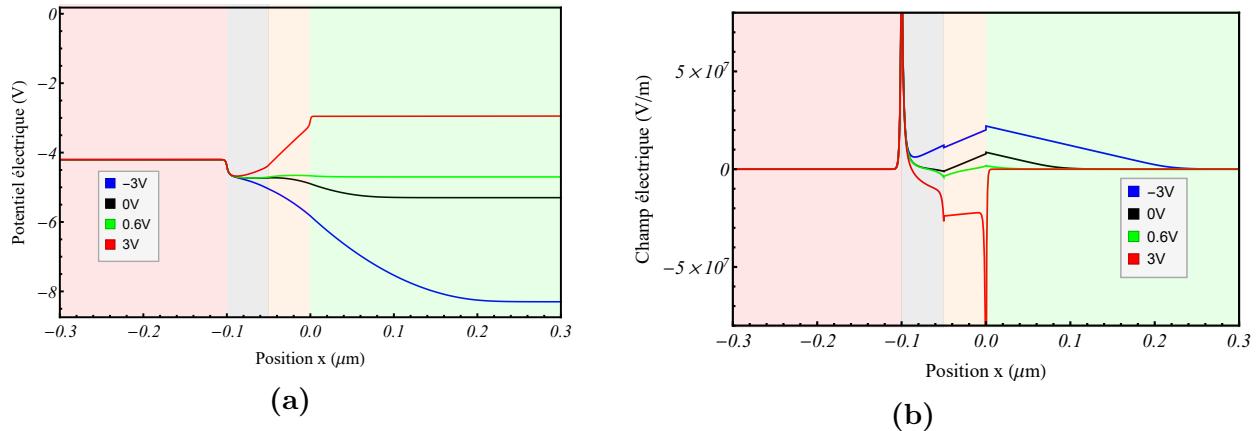


Figure 4.6 – (a) Potentiel électrique et (b) champ électrique le long de la cellule pour différentes valeurs de tensions de polarisation avec une focalisation au niveau de la jonction CdS/CZTSe. Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert)

La figure 4.6b montre que l'intensité du champ électrique au niveau de la jonction CdS/CZTSe diminue avec l'augmentation de la tension de polarisation. Une fois que la tension de polarisation atteint le potentiel interne de la jonction, la zone de déplétion est assez mince pour que le courant circule au sein de la diode. Comme mentionné plus tôt, celle-ci réagit alors comme une résistance ce qui explique la quatrième section de la courbe I-V dominée par la résistance en série. Nous pouvons voir la présence de pics prononcés au sein de la figure 4.6b localisés aux mêmes niveaux que les discontinuités de la figure 4.6a traduisant la relation théorique : $E(x) = -\frac{dV}{dx}$.

Diagramme de bande

Nous pouvons également observer le diagramme de bande à la figure 4.7 pour les quatre valeurs de potentiel sélectionnées. Nous pouvons voir sur celle-ci la séparation du niveau de Fermi en quasi-niveaux de Fermi pour des tensions appliquées non nulles. Nous pouvons également voir les positions relatives des bandes d'énergie interdite. En raison des différences d'affinités électriques et des différences de gap d'énergie entre chaque matériau, nous pouvons voir les discontinuités dans le diagramme de bande à chaque interface, caractéristique des hétérojonctions. Nous pouvons également remarquer que le niveau de Fermi au sein de la couche d'AZO (en rouge) est supérieur au niveau de l'énergie de conduction. En effet, en raison de son niveau de dopage important ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), celui-ci a un comportement proche d'un métal ; c'est un semi-conducteur dégénéré.

4.3.3 Influence du dopage au sein de la couche absorbante sur les propriétés de la cellule

Étant donné la volonté d'optimiser le rendement de la cellule solaire, il est possible de visualiser l'impact d'une variation du dopage au sein de la couche absorbante, sur les propriétés microscopiques ainsi que sur la caractéristique courant-tension, de la cellule solaire simulée.

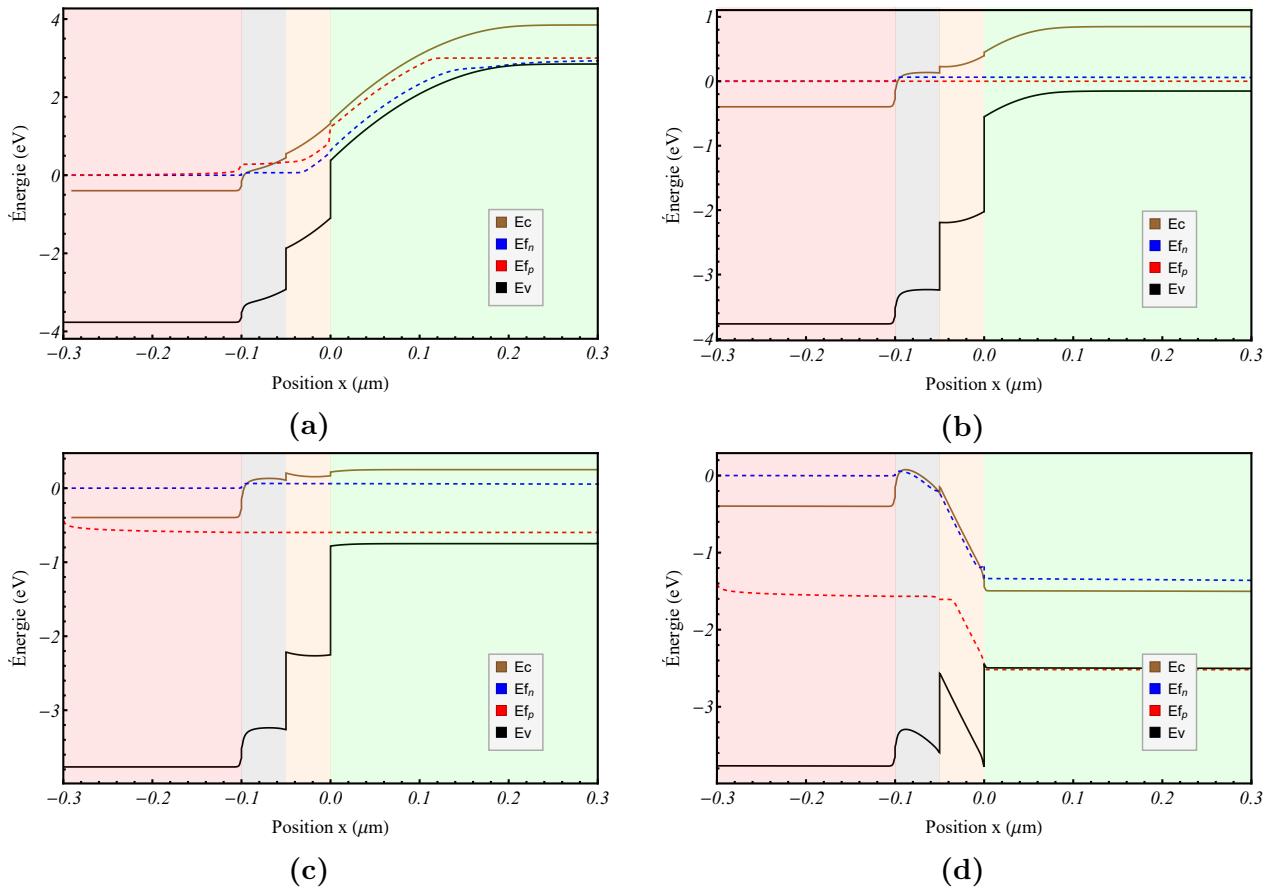


Figure 4.7 – Diagramme de bande le long de la cellule avec une focalisation au niveau de la jonction CdS/CZTSe pour des valeurs de tensions de polarisation différentes : -3V (a), 0V(b), 0.6V (c) et 3V(d). Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert).

Seuls les paramètres de la couche de kësterite seront modifiés afin de visualiser l'impact de cette couche sur la cellule solaire. L'influence de ces paramètres sur la cellule solaire sera analysée au moyen de la caractéristique I-V.

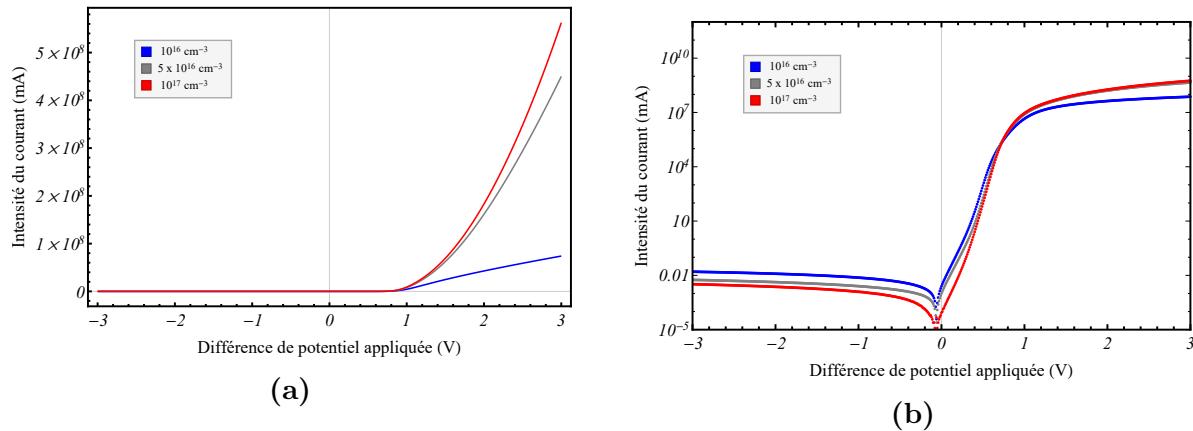


Figure 4.8 – Impact du niveau de dopage au sein de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). La courbe grise reprend la courbe obtenue pour la valeur de dopage de référence : $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La courbe bleue est obtenue avec une valeur de dopage inférieure : 10^{16} cm^{-3} . La courbe rouge est obtenue avec une valeur de dopage supérieure : 10^{17} cm^{-3} .

Niveau de dopage	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
I_s	$8.67 \times 10^{-4} \text{ mA}$	$3.36 \times 10^{-6} \text{ mA}$	$7.08 \times 10^{-7} \text{ mA}$
R_{sh}	$1.46 \times 10^4 \Omega$	$3.78 \times 10^4 \Omega$	$5.40 \times 10^5 \Omega$
R_s	$2.39 \times 10^{-5} \Omega$	$4.70 \times 10^{-6} \Omega$	$4.04 \times 10^{-6} \Omega$
n	1.37	1.07	1.02

Table 4.4 – Tension de saturation inverse, résistance en parallèle, résistance en série et facteur d'idéalité de la cellule solaire simulée en fonction du niveau de dopage au sein de la couche de kësterite.

Les valeurs de courant de saturation inverse ainsi que de la résistance en série, en parallèle et de le facteur d'idéalité de la diode sont reprises à la table 4.4. La valeur de R_{sh} étant maximale pour un dopage de 10^{17} cm^{-3} et la valeur de R_s étant minimale pour cette même valeur de dopage laisse suggérer qu'un niveau de dopage plus élevé permet à la cellule de se rapprocher de la cellule idéale.

Dans le cadre de l'étude de la cellule solaire non-éclairée et pour des niveaux de dopage importants, le logiciel COMSOL Multiphysics est incapable de fournir une solution stable dans les mêmes conditions que les simulations effectuées à dopage plus faible.

La figure 4.9 présente le type de courbe pouvant être obtenu d'une simulation à dopage élevé (ici en rouge pour un dopage de 10^{19} cm^{-3}) au sein de la couche absorbante avec la présence d'artefacts pour les tensions de polarisation négative ainsi que les tensions de polarisation positive proches de 0.3 V. Ces artefacts correspondent à des discontinuités importantes dans la valeur du courant calculé par COMSOL Multiphysics.

L'impact du niveau de dopage sur la valeur du champ électrique au sein de la cellule est représenté à la figure 4.10. Celui-ci augmentant avec le dopage de $1.2 \times 10^7 \text{ V/m}$ à $2.9 \times 10^7 \text{ V/m}$. Nous pouvons également voir l'influence du dopage sur la largeur de la zone

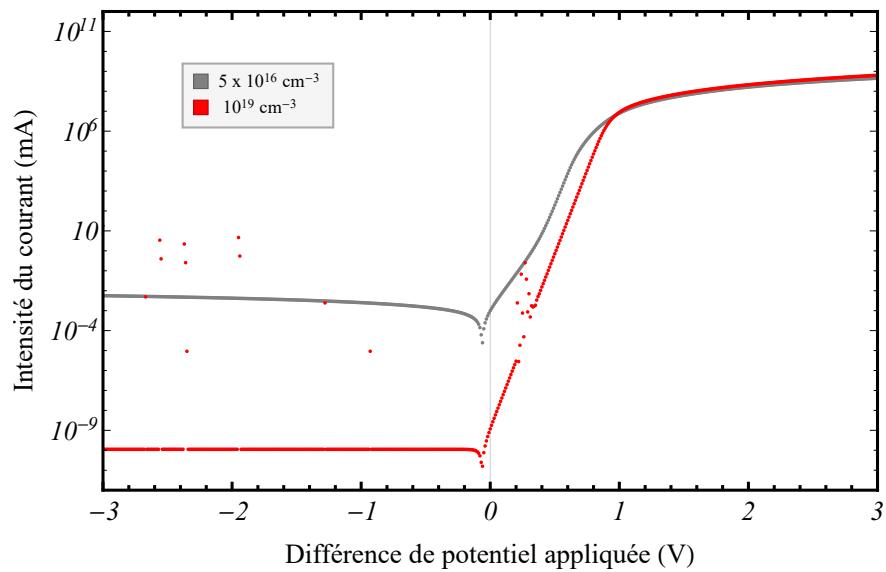


Figure 4.9 – Courbe caractéristique I-V obtenue pour un dopage de la couche absorbante de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ par comparaison à la situation de référence.

de charge d'espace diminuant avec l'augmentation du niveau de dopage avec une extension du coté du CZTSe allant de $0.6 \mu\text{m}$ pour une valeur de dopage de 10^{16} cm^{-3} à $0.13 \mu\text{m}$ pour une valeur de dopage de 10^{17} cm^{-3} .

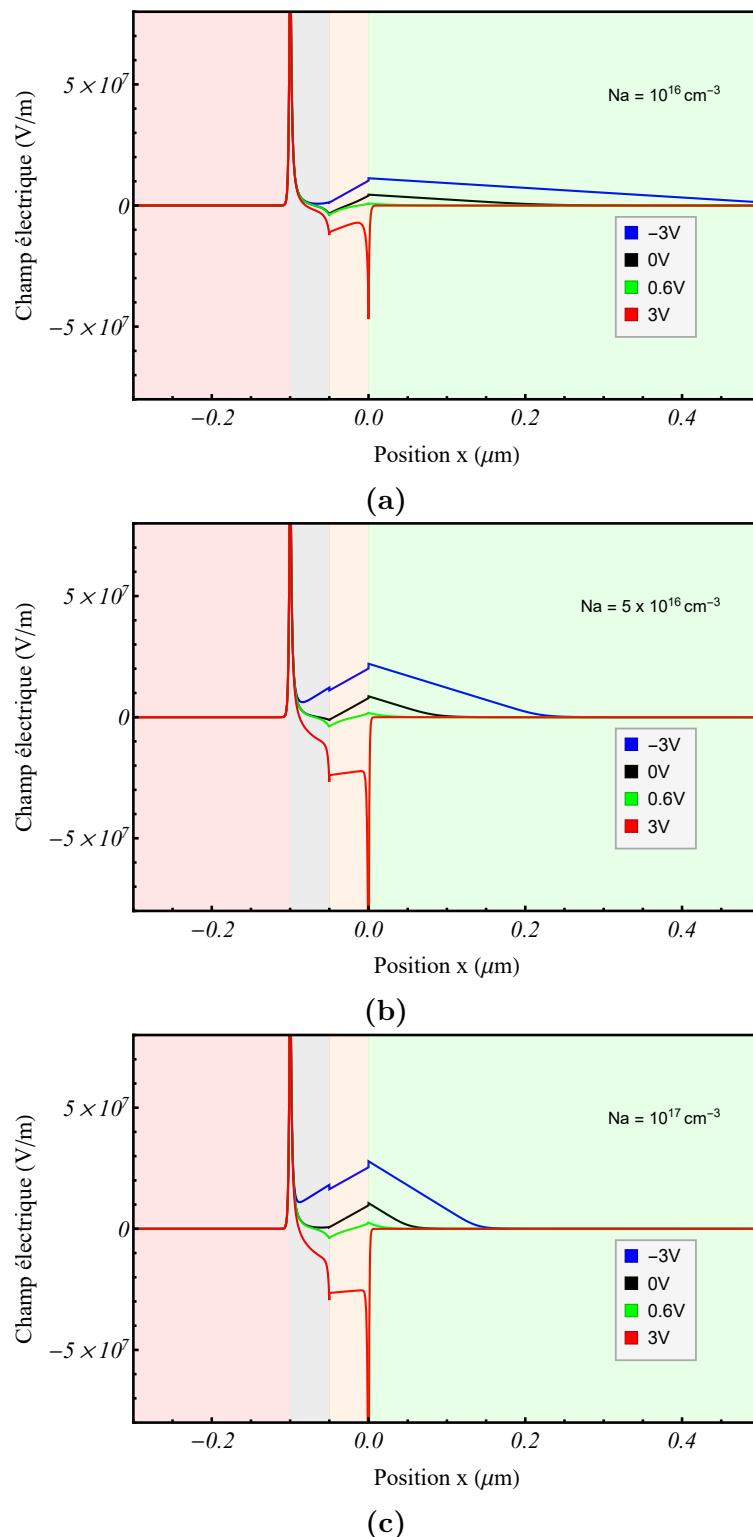


Figure 4.10 – Influence du dopage sur le champ électrique ainsi que sur la largeur de la bande de déplétion pour 3 valeurs de dopage distinctes : (a) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (b) $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

4.3.4 Influence de la mobilité des trous au sein de la couche absorbante.

Les figures 4.11a et 4.11b nous montrent que la mobilité de trous impacte principalement la caractéristique I-V pour des tensions de polarisation positives, le courant étant plus important pour une mobilité de trous supérieure à la mobilité de la simulation de référence.

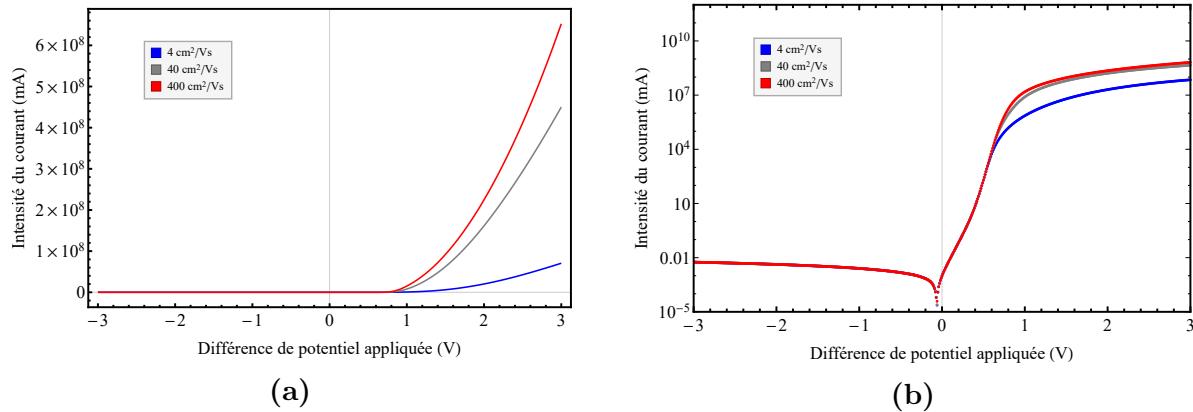


Figure 4.11 – Impact de la mobilité des trous au sein de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). La courbe grise reprend la courbe obtenue pour la valeur de référence : $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La courbe bleue est obtenue avec une valeur de mobilité inférieure : $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La courbe rouge est obtenue avec une valeur de mobilité supérieure : $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

La table 4.5 montre qu'une mobilité des trous plus importante permet d'obtenir une résistance en série légèrement plus faible et une résistance en parallèle similaire à la simulation de référence ce qui laisse penser que la cellule aura de meilleures performances. Cependant, il faut remarquer que la mobilité des porteurs de charge est une propriété dépendant notamment du niveau de dopage ainsi que de la concentration en défauts au sein du matériau. Elle est donc une propriété difficile à manipuler expérimentalement.

Mobilité des trous	$4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
I_s	$3.38 \times 10^{-5} \text{ mA}$	$3.36 \times 10^{-6} \text{ mA}$	$2.09 \times 10^{-6} \text{ mA}$
R_{sh}	$3.78 \times 10^4 \Omega$	$3.78 \times 10^4 \Omega$	$3.61 \times 10^4 \Omega$
R_s	$2.85 \times 10^{-5} \Omega$	$4.70 \times 10^{-6} \Omega$	$3.60 \times 10^{-6} \Omega$
n	1.26	1.07	1.05

Table 4.5 – Tension de saturation inverse, résistance en parallèle, résistance en série et facteur d'idéalité de la cellule solaire simulée en fonction de la mobilité des trous au sein de la couche de kësterite.

4.3.5 Influence de la mobilité des électrons au sein de la couche absorbante.

Tout comme pour la mobilité des trous, la mobilité des électrons affecte la caractéristique I-V du côté des tensions de polarisation positive principalement comme le montre les figures 4.12a et 4.12b.

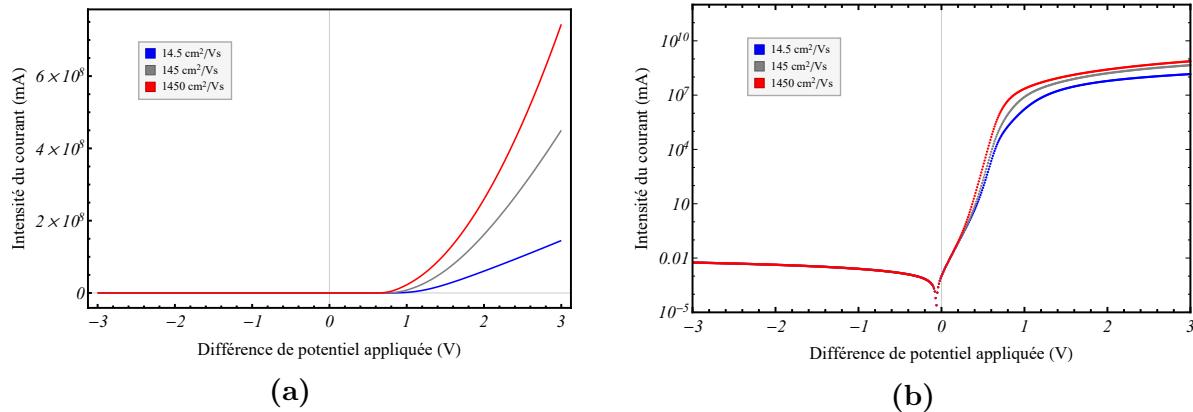


Figure 4.12 – Impact de la mobilité des électrons au sein de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). La courbe grise reprend la courbe obtenue pour la valeur de référence : $145 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La courbe bleue est obtenue avec une valeur de mobilité inférieure : $14.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La courbe rouge est obtenue avec une valeur de mobilité supérieure : $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Mobilité des électrons	$14.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$145 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
I_s	$3.25 \times 10^{-6} \text{ mA}$	$3.36 \times 10^{-6} \text{ mA}$	$1.27 \times 10^{-5} \text{ mA}$
R_{sh}	$3.78 \times 10^4 \Omega$	$3.78 \times 10^4 \Omega$	$3.76 \times 10^4 \Omega$
R_s	$1.32 \times 10^{-5} \Omega$	$4.70 \times 10^{-6} \Omega$	$3.17 \times 10^{-6} \Omega$
n	1.13	1.07	1.05

Table 4.6 – Tension de saturation inverse, résistance en parallèle, résistance en série et facteur d'idéalité de la cellule solaire simulée en fonction de la mobilité des électrons au sein de la couche de kësterite.

La table 4.6 montre qu'une variation de la mobilité des électrons a peu d'influence sur la résistance en parallèle calculée. Néanmoins, la résistance en série diminue avec une augmentation de la mobilité des électrons tout comme le facteur d'idéalité ce qui laisse penser qu'une augmentation de la mobilité des électrons permettra à la cellule d'atteindre de meilleures performances.

4.3.6 Influence de la densité en défauts au sein de la couche absorbante.

La présence de défauts au sein d'un film mince de semi-conducteur implique la présence de niveaux d'énergie au sein de la bande d'énergie interdite comme mentionné à la section 2.7. Dans le cadre des simulations effectuées, les défauts seront représentés au moyen d'un niveau d'énergie discret présent au milieu de la bande d'énergie interdite. Cependant, au vu de la relation 2.9 présentée à la section 2.3 et reprise ici :

$$\tau_{SRH} = \frac{1}{v_{th}\sigma N_t} \quad (4.8)$$

il existe un lien entre la concentration en défauts, la vitesse thermique des porteurs de charge, leur section efficace et leur temps de vie avant recombinaison via ces défauts. Étant donné la relation entre ces paramètres, une variation du temps de vie ou de la section efficace en accord avec la relation susmentionnée implique les mêmes modifications de la caractéristique I-V. Par conséquent, seul la concentration en défaut sera étudiée dans ce travail.

Les figures 4.13a et 4.13b représentent les caractéristiques I-V obtenues pour différentes simulations effectuées avec une variation de la concentration en défauts au sein de la couche absorbante.

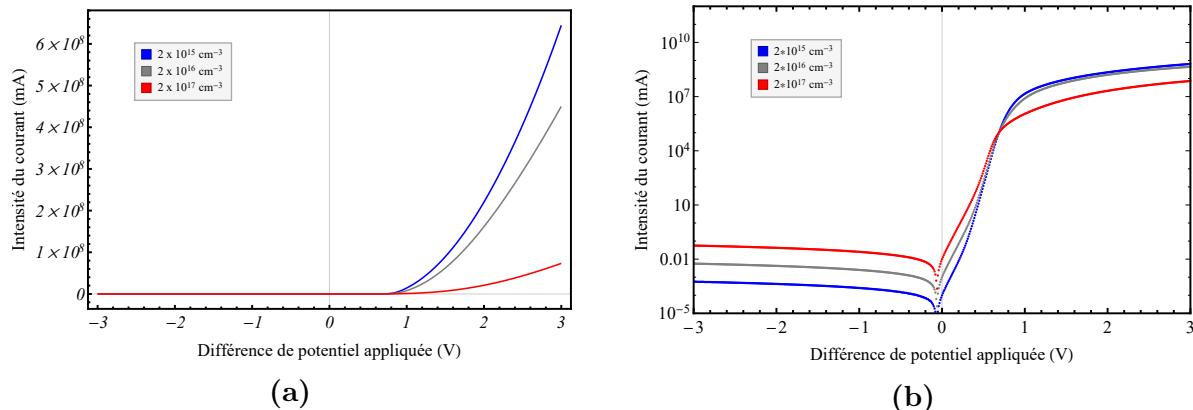


Figure 4.13 – Impact de la densité en défauts au sein de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V avec une représentation linéaire en (a) et logarithmique en (b). La courbe grise reprend la courbe obtenue pour la valeur de référence : $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La courbe bleue est obtenue avec une valeur de mobilité inférieure : $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La courbe rouge est obtenue avec une valeur de mobilité supérieure : $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

La figure 4.13b montre qu'une densité en défauts plus importante implique un courant de saturation inverse plus important.

Densité de défauts	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
I_s	$7.32 \times 10^{-7} \text{ mA}$	$3.36 \times 10^{-6} \text{ mA}$	$2.56 \times 10^{-4} \text{ mA}$
R_{sh}	$3.60 \times 10^6 \Omega$	$3.78 \times 10^4 \Omega$	$3.78 \times 10^3 \Omega$
R_s	$3.63 \times 10^{-6} \Omega$	$4.70 \times 10^{-6} \Omega$	$2.91 \times 10^{-5} \Omega$
n	1.02	1.07	1.28

Table 4.7 – Tension de saturation inverse, résistance en parallèle et résistance en série et facteur d'idéalité de la cellule solaire simulée en fonction de la concentration en défauts au sein de la couche de kësterite.

Le tableau 4.7 met en avant l'influence importante de la densité en défauts sur les différents paramètres de la courbe I-V. Nous pouvons voir qu'une densité en défauts inférieure implique une valeur de résistance en parallèle supérieure à la valeur obtenue pour la cellule de référence. Cette différence laisse penser que la cellule solaire atteindrait des performances supérieures. Le tableau montre également qu'une densité en défauts plus faible implique moins de recombinaisons avec les niveaux d'énergie de défaut ce qui se traduit par un facteur d'idéalité plus proche de 1.

4.3.7 Influence de l'épaisseur de la couche absorbante

Les figures 4.14a et 4.14b représentent les caractéristiques I-V obtenues pour différentes simulations effectuées avec une variation de l'épaisseur de la couche absorbante. La courbe en gris représente la situation de base effectuée avec une épaisseur de $2 \mu\text{m}$. La courbe en rouge représente une simulation effectuée avec une épaisseur de $4 \mu\text{m}$ tandis que la courbe en bleu représente une simulation effectuée avec une épaisseur de $1 \mu\text{m}$.

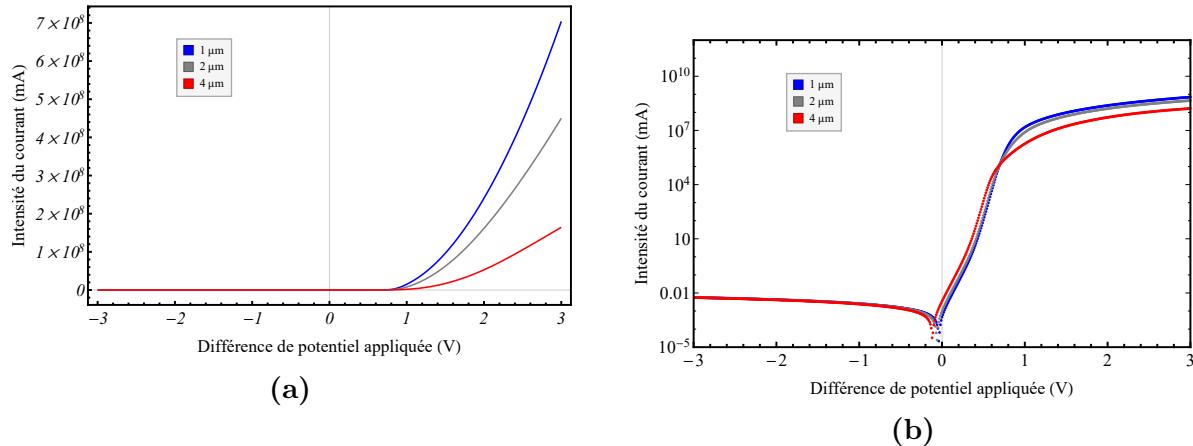


Figure 4.14 – Impact de l'épaisseur de la couche de CZTSe sur la caractéristique I-V de la cellule solaire modélisée sans éclairage pour une gamme de tensions allant de -3V à +3V. En (a), le courant est représenté avec une échelle linéaire et en (b), valeur absolue avec une échelle logarithmique.

La table 4.8 montre qu'une épaisseur plus importante de la couche absorbante implique une résistance en série plus grande et une résistance en parallèle plus petite. Une explication

pourrait justifier ces résultats, en considérant un film plus épais de kësterite, les porteurs de charge devront traverser une plus grande portion de matière ce qui se traduit par une résistance en série plus élevée. De plus, une épaisseur plus importante implique une quantité de défauts sur l'épaisseur du film plus importante et donc des courants au travers de ces défauts plus importants.

Épaisseur	1 μm	2 μm	4 μm
I_s	9.8×10^{-7} mA	3.36×10^{-6} mA	1.74×10^{-6} mA
R_{sh}	6.13×10^5 Ω	3.78×10^5 Ω	1.33×10^5 Ω
R_s	3.29×10^{-6} Ω	4.70×10^{-6} Ω	1.12×10^{-5} Ω
n	1.04	1.07	1.40

Table 4.8 – Tension de saturation inverse, résistance en série et résistance en parallèle de la cellule solaire simulée en fonction de l'épaisseur de la couche de kësterite.

4.3.8 Conclusion sur l'étude de la cellule solaire non éclairée.

Dans cette section, nous avons analysé l'effet des différents paramètres microscopiques (dopage, mobilité des porteurs, etc.) sur la caractéristique I-V de la cellule solaire lorsque celle-ci n'est pas soumise à un éclairage. De cette étude, il est possible d'obtenir le facteur d'idéalité de la diode, les valeurs des résistances en série et en parallèle ainsi que la valeur du courant de saturation de la cellule non éclairée. Il a été présenté précédemment que la cellule solaire idéale serait l'équivalent d'une cellule réelle (contenant ces résistances) pour autant que la résistance en série soit égale à zéro et que la valeur de la résistance en parallèle tende vers l'infini ; les courbes permettent alors d'évaluer à quel point la cellule modélisée se rapproche de la cellule solaire idéale.

Nous avons également pu mettre en avant la sensibilité de cette courbe caractéristique I-V par rapport aux différents paramètres de la couche absorbante. Il faut toutefois noter que certains de ces paramètres sont intrinsèques au matériau utilisé, tandis que d'autres dépendent du processus de synthèse du film en question. Il sera donc plus aisé, d'un point de vue expérimental, de faire varier le niveau de dopage ou encore l'épaisseur du film.

4.4 Étude variationnelle sur une cellule solaire éclairée

Dans cette section, l'impact de la génération de porteurs de charge sur la courbe caractéristique courant-tension ainsi que sur les propriétés microscopiques sera analysé. Pour cela, un modèle simplifié de l'expression 2.8 présentée à la section 2.3, permettant de déterminer le nombre de porteurs de charges générés par le spectre solaire à une profondeur x au sein du matériau semi-conducteur, est utilisé.

L'expression 2.8 est reprise ici :

$$G(x) = (1 - s) \int_{\lambda} (1 - r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda \quad (4.9)$$

Dans le cadre des simulations effectuées, la génération de porteurs s'effectue sans considérer le facteur $(1-s)$ relatif à l'ombrage du contact métallique avant, ainsi qu'en négligeant les réflexions multiples aux différentes interfaces, le facteur $(1 - r(\lambda))$ [15]. On obtient alors un modèle de génération de porteurs de charges lors de l'éclairage de la cellule donné par :

$$G(x) = \int_{\lambda} f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda \quad (4.10)$$

De plus, nous avons les relations suivantes :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad (4.11)$$

où κ est la partie imaginaire de l'indice de réfraction et :

$$\phi(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} F(\lambda) \quad (4.12)$$

avec $F(\lambda)$ le spectre solaire approximé ici par le spectre solaire AM1.5 comme mentionné à la section 2.1.

Ces relations permettent le calcul du nombre de porteurs de charges générés en fournissant le spectre solaire ainsi que la valeur de $\kappa(\lambda)$ dans la gamme de longueur d'onde appropriée. On a finalement :

$$G(x) = \frac{4\pi}{hc} \int_{\lambda} F(\lambda) \kappa(\lambda) e^{\left(\frac{-4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} x\right)} d\lambda \quad (4.13)$$

4.4.1 Caractéristique I-V de la cellule de référence éclairée

La figure 4.15 nous montre l'apparence de la caractéristique I-V de la cellule solaire de référence éclairée obtenue après simulation. Elle est représentée ici pour des valeurs de tensions allant de 0 à 0.7 V car cette portion de tensions de polarisation permet à la cellule de fournir une puissance positive. Comme mentionné à la section 2.4, nous pouvons déduire de cette courbe différentes valeurs : facteur de forme, courant en court circuit, tension en circuit ouvert, point de puissance maximale permettant d'étudier la courbe courant-tension et définir le rendement de conversion de la cellule.

Il est toutefois possible de caractériser la courbe caractéristique I-V au moyen des paramètres R_s et R_{sh} comme présenté précédemment. Dans le cadre de l'étude d'une cellule solaire

éclairée, la valeur de la résistance en parallèle est toujours obtenue en calculant l'inverse de la pente de la courbe I-V lorsque la tension appliquée est nulle. La résistance en série est obtenue en calculant l'inverse de la pente de la courbe I-V à la valeur de la tension V_{OC} . Le facteur de forme de la courbe I-V (FF) est maximal lorsque la résistance en série est minimale et la résistance en parallèle est maximale.

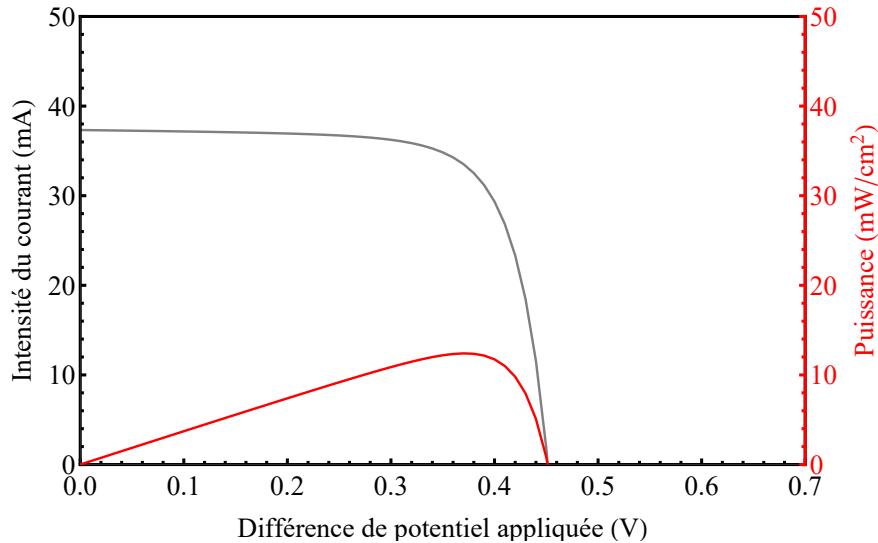


Figure 4.15 – Courbe caractéristique I-V (en noir) et courbe de puissance (en rouge) de la cellule solaire lorsque celle-ci est éclairée. La caractéristique I-V est représentée dans le premier cadran.

Le tableau 4.9 reprend l'ensemble des différents paramètres permettant de calculer le rendement de la cellule de référence éclairée (voir éq. 2.20 à la section 2.4). Il est important de noter que le rendement est calculé ici dans le cadre d'une puissance solaire externe de 1000 W/m^2 caractéristique du spectre solaire AM 1.5 présenté à la section 2.1.

V_{OC}	I_{SC}	V_m	I_m	FF	η
0.45 V	37.33 mA	0.37 V	33.53 mA	74%	12.4%

Table 4.9 – Valeurs des différents paramètres caractéristiques des courbes I-V et P-V dans le cadre d'une simulation avec la cellule de référence éclairée. Avec V_{OC} , la tension en circuit ouvert, I_{SC} le courant en court-circuit, V_m la tension au point de puissance maximale, I_m le courant au point de puissance maximale, FF le facteur de forme et η le rendement de conversion de la cellule.

La table 4.9 nous informe que le rendement de conversion de la cellule de référence atteint la valeur de 12.4%. La sensibilité de cette valeur aux différents paramètres microscopiques ainsi que l'impact de ceux-ci sur l'apparence de la caractéristique I-V seront analysés par la suite.

Diagramme de bande de la cellule solaire éclairée

Par comparaison avec la figure 4.7, la figure 4.16 montre que pour une tension de polarisation nulle, le niveau de Fermi est séparé en quasi-niveaux de Fermi (lignes pointillées), avec

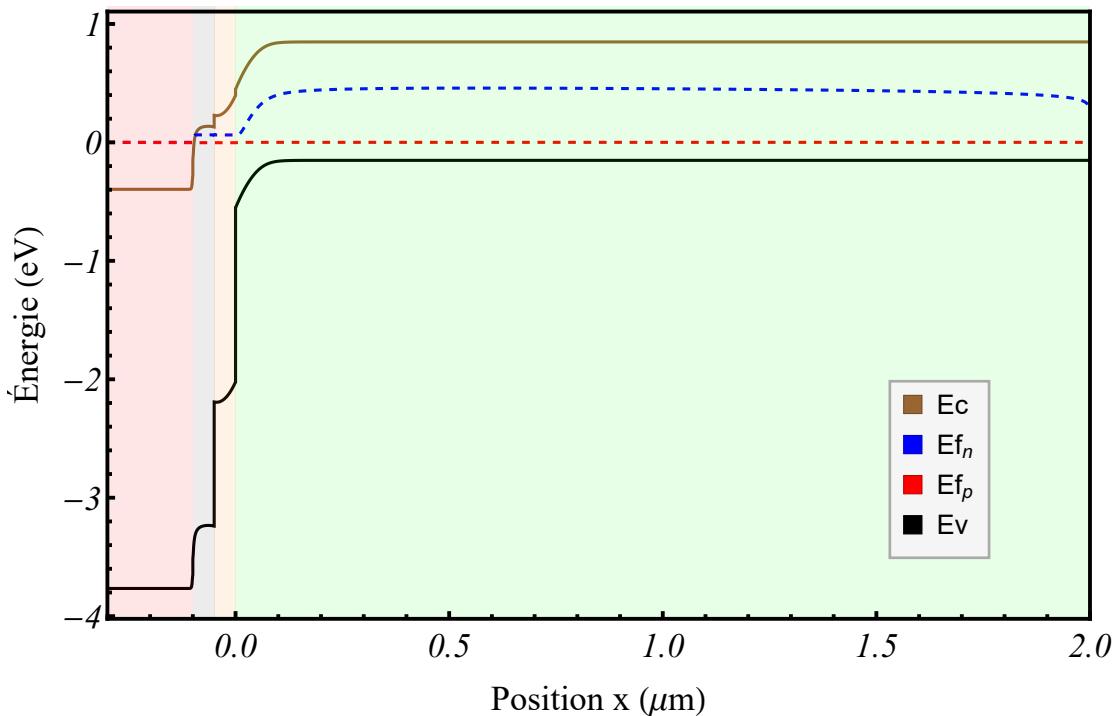


Figure 4.16 – Diagramme de bande de la cellule solaire éclairée avec une tension de polarisation nulle. Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO(en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert)

une amplitude plus importante du coté de l'absorbeur, en raison de l'absorption des photons et la génération de porteurs de charge. Les discontinuités discutées précédemment restent présentes aux différentes interfaces.

La concentration en porteurs de charges

La figure 4.17 permet de visualiser l'effet de la source lumineuse sur la concentration en porteurs de charge au sein de la cellule. Par comparaison avec les figures 4.5(a) et 4.5(b), les figures 4.17a et 4.17b nous montrent une concentration nettement supérieure en électrons au sein de la couche absorbante en kësterite ainsi que le long de la zone de déplétion pour des valeurs de tensions de polarisation inférieures à la tension V_{OC} . Les figures 4.17c et 4.17d ne montrent aucune différence vis à vis des courbes obtenues lorsque la cellule est dans le noir.

Potentiel et champ électrique

La figure 4.18 montre que la génération de porteurs de charges n'a pas d'impact sur le profil du potentiel électrique ou du champ électrique le long de la cellule par comparaison avec la figure 4.6.

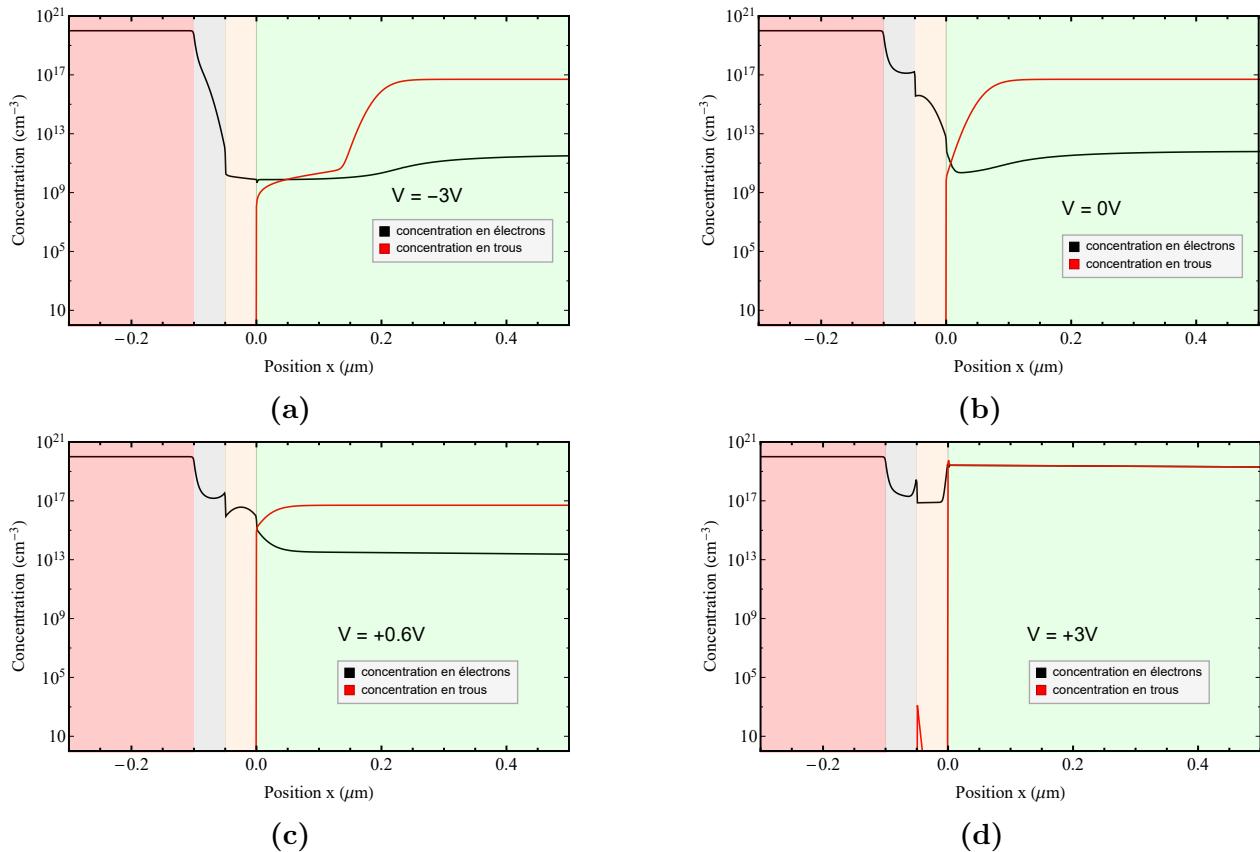


Figure 4.17 – Concentration en électrons et en trous le long de la cellule lorsque celle-ci est soumise à un flux de photons pour des valeurs de tensions de polarisation différentes : -3V (a), 0V(b), 0.6V (c) et 3V(d). Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert).

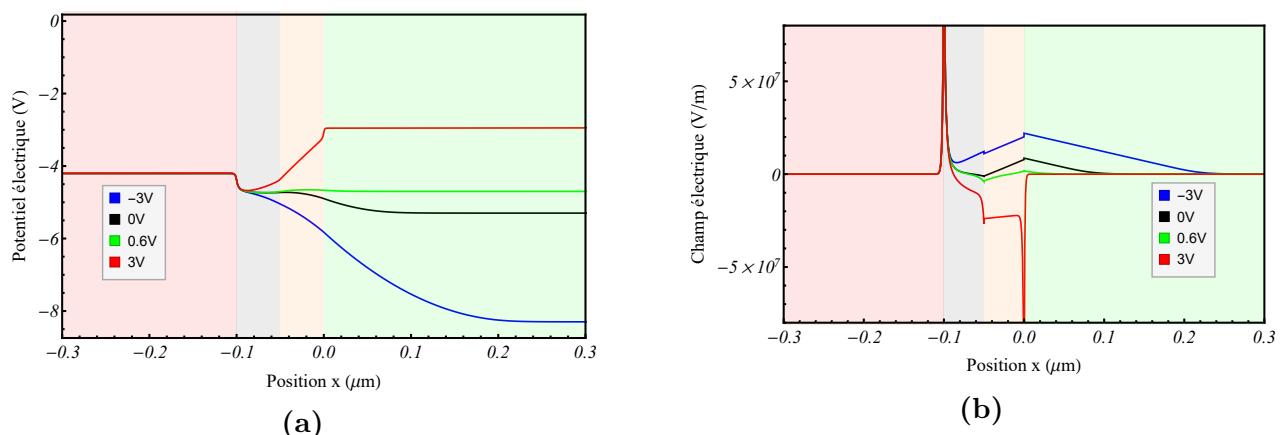


Figure 4.18 – (a) Potentiel électrique et (b) champ électrique le long de la cellule soumise à un flux de photons pour différentes valeurs de tensions de polarisation avec une focalisation au niveau de la jonction CdS/CZTSe. Les couleurs en arrière-plan représentent les différents matériaux avec AZO (en rouge), ZnO (en bleu), CdS (en orange) et CZTSe (en vert)

4.4.2 Influence du dopage au sein de la couche absorbante sur la caractéristique I-V de la cellule solaire éclairée

La figure 4.19 présente les courbes I-V ainsi que les courbes P-V obtenues après simulations de la cellule solaire éclairée. Nous pouvons observer sur ces courbes qu'une augmentation du niveau de dopage implique principalement une augmentation de la tension en circuit ouvert mais également une diminution du courant en circuit ouvert. Ces courbes nous montrent que l'

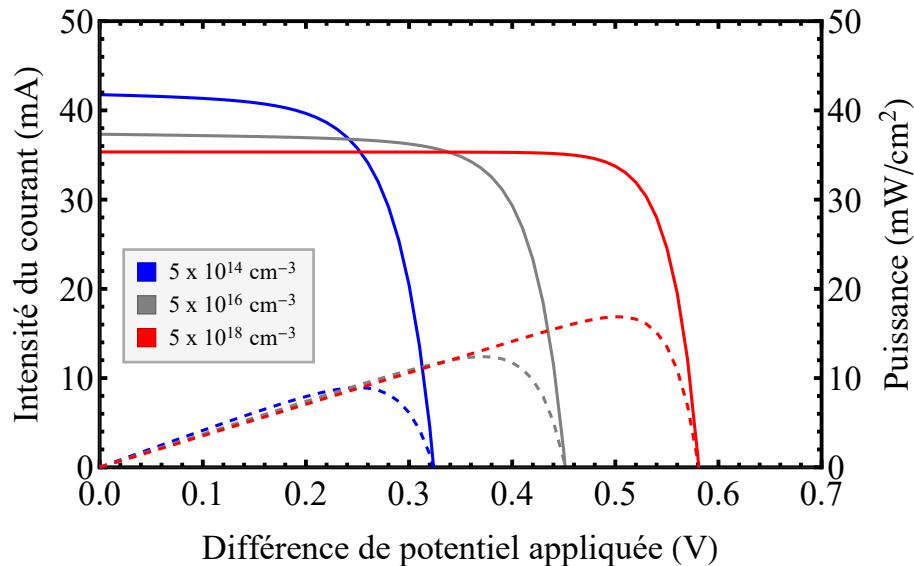


Figure 4.19 – Courbes I-V et P-V de la cellule solaire éclairée pour différentes valeurs de dopage de la couche absorbante.

Dopage	V_{OC}	I_{SC}	V_m	I_m	FF	η
$5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	0.32 V	41.76 mA	0.25 V	35.74 mA	66.9%	8.9%
$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	0.45 V	37.33 mA	0.37 V	33.53 mA	73.8%	12.4%
$5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	0.58 V	35.34 mA	0.5 V	33.74 mA	8.2%	16.9%

Table 4.10 – Valeurs des différentes grandeurs caractéristiques des courbes I-V et P-V pour différents niveaux de dopage.

Le tableau 4.10 nous présente, qu'au vu du modèle utilisé, un dopage plus important de la couche absorbante implique une efficacité de conversion de la cellule plus importante. Cette constatation est en accord avec ce qui avait été prédit par l'étude sur la cellule solaire

non-éclairée. En effet, l'étude dans le noir prédisait qu'une densité en défaut plus importante permet d'obtenir une valeur de résistance en série plus faible et une valeur de résistance en parallèle plus importante permettant à la cellule modélisée de se rapprocher au plus de la cellule solaire idéale. Après analyse de cette étude sur l'influence du dopage de la couche absorbante, il est possible d'affirmer que le dopage au sein de la couche de kësterite a une forte influence sur le rendement. Une valeur importante de ce dopage suggère de meilleures performances pour la cellule solaire.

4.4.3 Influence de la mobilité des porteurs de charges au sein de la couche absorbante sur la caractéristique I-V de la cellule solaire éclairée

La figure 4.20 présente l'influence d'une modification de la mobilité des porteurs de charge sur la courbe courant-tension ainsi que sur la courbe puissance-tension.

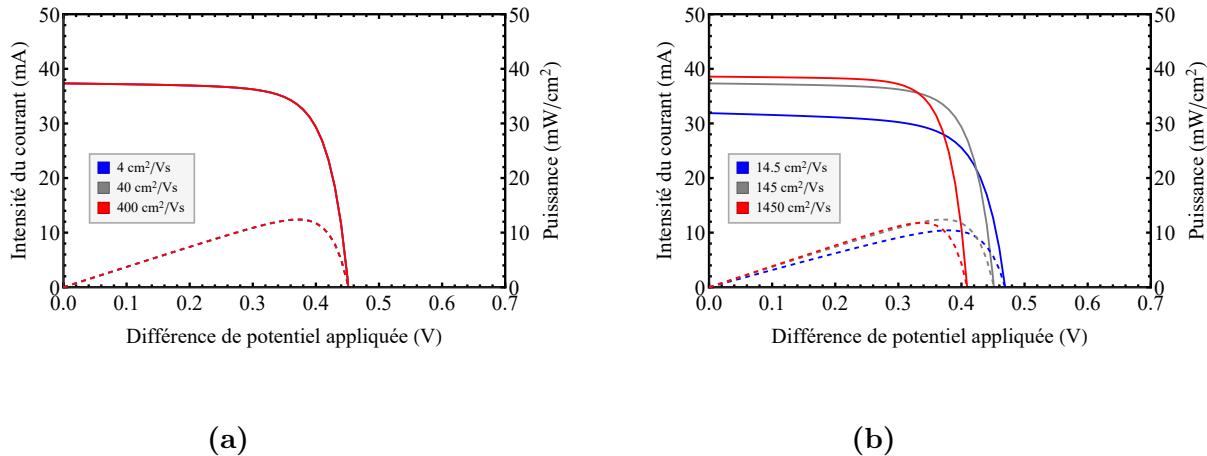


Figure 4.20 – Courbes I-V (trait plein) et P-V (trait discontinu) de la cellule solaire éclairée pour différentes valeurs de la mobilité des trous (a) et des électrons (b) au sein de la couche de CZTSe.

La figure 4.20b nous présente l'impact de la mobilité des électrons sur la caractéristique I-V dans la gamme de tensions considérée. On s'aperçoit dans un premier temps que le courant en circuit ouvert augmente avec la mobilité des électrons et que la tension en circuit ouvert, elle, diminue. De plus, la figure 4.20a nous montre que la mobilité des trous n'a pas d'impact sur la caractéristique courant-tension dans l'intervalle de tension considéré. Cette constatation montre que le courant fourni par la cellule solaire dépend principalement des électrons (porteurs de charge minoritaires au sein de la couche absorbante en kësterite).

La table 4.11 reprend l'ensemble des paramètres liés aux courbes I-V de la figure 4.20(b). L'étude de la cellule solaire dans le noir prédisait de meilleures performances si la mobilité des porteurs de charge était plus importante. Cependant, la table 4.11 reprenant l'ensemble des paramètres liés aux courbes I-V de la figure 4.20 indique que la cellule de référence est

celle fournissant le meilleur rendement de conversion lorsqu'elle est éclairée. En effet, pour des valeurs de mobilité des électrons plus importantes, nous voyons une augmentation du courant en court-circuit (I_{SC}). Cependant, vu l'importante diminution de la tension en circuit ouvert (V_{OC}), le rendement est inférieur au rendement obtenu avec la cellule de référence.

Mobilité des électrons	V_{OC}	I_{SC}	V_m	I_m	FF	η
$14.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	0.47 V	31.89 mA	0.38 V	27.42 mA	69.5%	10.42%
$145 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	0.45 V	37.33 mA	0.37 V	33.53 mA	73.8%	12.4%
$1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	0.41 V	38.58 mA	0.34 V	34.72 mA	74.6%	11.8%

Table 4.11 – Valeurs des différentes grandeurs caractéristiques des courbes I-V et P-V pour différentes valeurs pour la mobilité des électrons.

4.4.4 Influence de la concentration en défauts au sein de la couche absorbante sur la caractéristique I-V de la cellule solaire éclairée

La figure 4.21 illustre l'effet d'une variation de concentration en défauts au sein de la couche de kësterite. Le graphique obtenu au moyen de la simulation numérique montre que si la couche absorbante contient une quantité plus faible de défauts, alors la tension en circuit ouvert et le courant en court-circuit sont plus importants que pour la cellule de référence. Cela implique donc un rendement de conversion plus important ce qui est en accord avec ce qui avait été prédit de l'étude sur la cellule dans le noir. L'étude dans le noir prédisait qu'une résistance en série plus faible ainsi qu'une résistance en parallèle plus importante pouvaient être obtenues au moyen d'une densité en défauts plus faible au sein de la couche absorbante, permettant à la cellule modélisée de se rapprocher de la cellule solaire idéale.

Concentration en défauts	V_{OC}	I_{SC}	V_m	I_m	FF	η
$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	0.47 V	38.74 mA	0.4 V	36.01 mA	79.1%	14.4%
$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	0.45 V	37.33 mA	0.37 V	33.53 mA	73.8%	12.4%
$2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	0.38 V	31.88 mA	0.29 V	26.61 mA	63.7%	7.7%

Table 4.12 – Valeurs des différentes grandeurs caractéristiques des courbes I-V et P-V pour différentes valeurs de concentration en défauts.

Vu les simulations effectuées, la table 4.12 montre que la concentration en défauts au sein de la couche absorbante a un impact important sur le rendement de conversion de la cellule solaire. La valeur du rendement chutant à 7.7% lorsque la concentration en défaut est multipliée d'un facteur 10 montre l'importance de ce facteur vis-à-vis des performances de la cellule. Ce résultat montre que la qualité du film synthétisé doit être optimale afin d'obtenir le meilleur rendement.

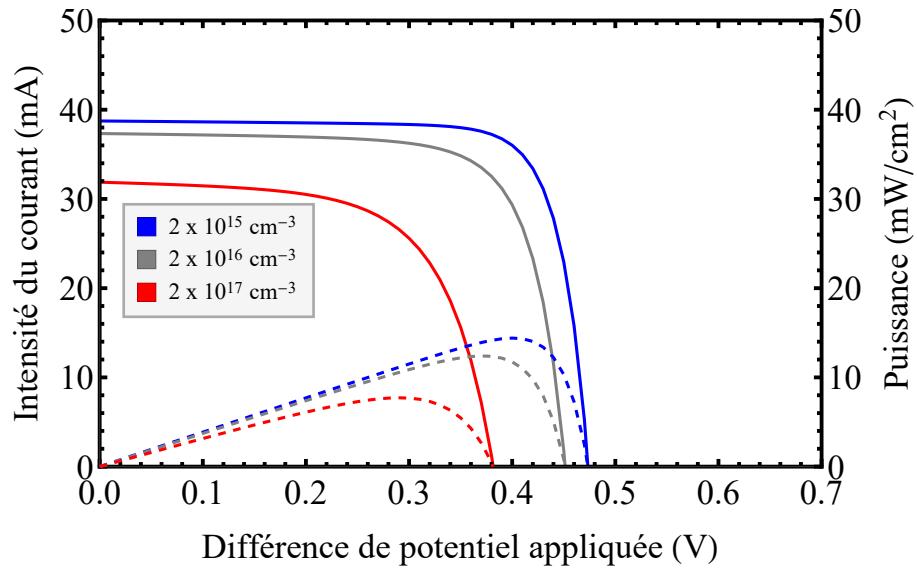


Figure 4.21 – Courbes I-V (trait plein) et P-V (trait discontinu) de la cellule solaire éclairée pour différentes valeurs de concentration en défauts au sein de la couche de CZTSe.

Influence de l'épaisseur de la couche absorbante sur la caractéristique I-V de la cellule solaire éclairée

La figure 4.22 nous montre qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche de kësterite a tendance à augmenter la valeur du courant en court-circuit ainsi que diminuer la tension en circuit ouvert.

Épaisseur de kësterite	V_{OC}	I_{SC}	V_m	I_m	FF	η
1 μm	0.47 V	34.33 mA	0.39 V	30.26 mA	73.1%	11.8%
2 μm	0.45 V	37.33 mA	0.37 V	33.53 mA	73.8%	12.4%
4 μm	0.40 V	38.17 mA	0.32 V	34.27 mA	71.8%	10.9%

Table 4.13 – Valeurs des différentes grandeurs caractéristiques des courbes I-V et P-V pour différentes épaisseurs de la couche absorbante.

Étant donné les valeurs de rendement de conversion obtenues par simulation, la table 4.13 montre que l'épaisseur de 2 μm se trouve non loin d'un optimum car étant supérieure au rendement obtenu pour les autres valeurs d'épaisseur. Bien que l'étude dans le noir suggérait qu'une épaisseur inférieure aurait pu fournir de meilleures performances, l'étude sur la cellule solaire éclairée montre que la tension en circuit ouvert augmente en quantité insuffisante au

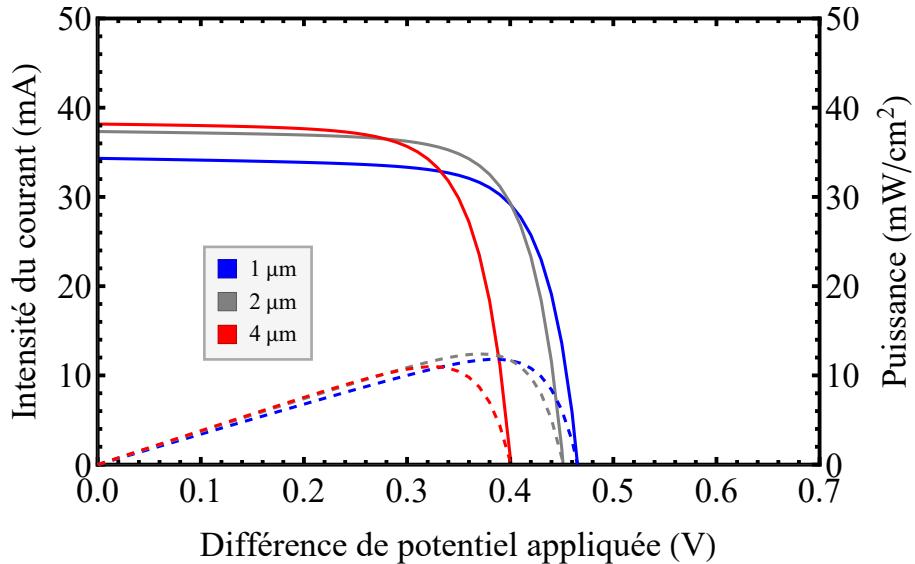


Figure 4.22 – Courbes I-V (trait plein) et P-V (trait discontinu) de la cellule solaire éclairée pour différentes épaisseurs de la couche de CZTSe.

vu de l'importante diminution du courant en court-circuit.

4.4.5 Discussions sur les simulations de cellule solaire éclairée

Dans cette section, différents paramètres microscopiques ont été étudiés afin d'observer l'influence de chacun d'eux sur la courbe caractéristique I-V et de pouvoir analyser leur impact sur les performances de la cellule photovoltaïque.

Pour chaque paramètre, trois résultats ont été présentés afin d'avoir une représentation de l'évolution de la caractéristique I-V autour des valeurs de référence choisies après recherches dans la littérature scientifique.

Par simulation, parmi les paramètres étudiés, la mobilité des porteurs de charges ainsi que l'épaisseur de la couche absorbante de la cellule de référence fournissent les efficacités de conversion les plus élevées. Néanmoins, pour des cellules dont la couche absorbante possède un niveau de dopage plus important ainsi qu'une concentration en défauts plus faible, il est possible d'atteindre des efficacités de conversion plus élevées que pour la cellule de référence.

Il est important de noter que d'un point de vue expérimental, le niveau de dopage ainsi que la concentration en défauts sont des paramètres dépendant de la qualité du film produit.

Chapitre 5

Spectroscopie d'impédance

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement de la cellule solaire lorsque celle-ci est soumise à une tension de polarisation alternative de type "petit signal". Une tension alternative est qualifiée de "petit signal" lorsque l'amplitude de la perturbation est nettement inférieure à la tension thermique. Pour permettre cette étude, la cellule sera modélisée au moyen d'un circuit électrique équivalent et une étude analytique de spectroscopie d'impédance sera effectuée. La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse expérimentale de cellules photovoltaïques ; le rôle de l'étude analytique effectuée dans ce travail est d'obtenir des résultats de spectroscopie d'impédance tels qu'ils pourraient être obtenus d'une étude expérimentale.

5.1 Les bases de la spectroscopie d'impédance.

La spectroscopie d'impédance est une méthode d'analyse très répandue pour étudier les cellules solaires au vu de la quantité grandissante de publications scientifiques dans le domaine [53, 56–58]. L'approche la plus commune repose sur la modélisation de la cellule solaire par circuit équivalent et l'analyse de courbes impédance-fréquence ou capacité-fréquence [59]. La spectroscopie d'impédance repose sur l'analyse de la réponse en courant d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une tension alternative V_{AC} . Les expressions de V_{AC} et de la réponse I_{AC} sont données par :

$$V_{AC}(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad I_{AC}(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (5.1)$$

où V_0 et I_0 sont les amplitudes de la tension et du courant, ω est la pulsation telle que $\omega = 2\pi f$ et ϕ est déphasage entre $V_{AC}(t)$ et $I_{AC}(t)$ [59]. Dans ce cas, l'expression de l'impédance est donnée par :

$$Z(t) = \frac{V_{AC}(t)}{I_{AC}(t)} = Z_0 e^{-i\phi} \quad \text{avec} \quad Z_0 = \frac{V_0}{I_0} \quad (5.2)$$

Cette impédance peut être représentée au moyen d'éléments de circuits électriques idéaux, l'impédance d'une résistance étant réelle et indépendante en fréquence tandis que l'impédance d'un condensateur est purement imaginaire et varie de manière inversement proportionnelle avec la fréquence.

La spectroscopie d'impédance permet de visualiser différents processus de relaxation. En effet, l'association d'une résistance et d'un condensateur en parallèle implique une transition dans la valeur de l'impédance entre les basses fréquences et les hautes fréquences. Cette transition est associée à un temps caractéristique équivalent au produit de la valeur de la résistance (R) et de la capacité du condensateur (C).

Lors d'une étude spectrale de l'impédance, deux représentations sont régulièrement employées :

- La représentation de Bode, où la partie réelle et/ou la partie imaginaire de l'impédance sont tracées en fonction de la fréquence.
- La représentation de Nyquist, où l'impédance est tracée dans le plan complexe.

Dans le cadre de l'étude spectrale d'un couple R-C parallèle, la représentation de Nyquist fournit un demi-cercle. Si plusieurs phénomènes de relaxation apparaissent au sein de l'échantillon analysé, alors la représentation de Nyquist fera apparaître un nombre de demi-cercles égal au nombre de temps caractéristiques distincts. Cette représentation est régulièrement utilisée afin de comparer des résultats obtenus via modélisation par circuit équivalent de résultats expérimentaux.

L'étude de la variation de l'impédance en fonction de la fréquence de la polarisation appliquée à la cellule permet notamment de caractériser la concentration et la dispersion énergétique des défauts de la couche absorbante [60]. Elle permet également de déterminer les mobilités des porteurs de charge au sein de cette dernière [61].

5.2 Modèle de circuit électrique

Il convient alors de sélectionner un modèle permettant de représenter la cellule solaire au moyen de composants électriques idéaux. Nous avons vu précédemment que la cellule solaire réelle est couramment représentée comme l'association d'une diode avec 2 résistances : une résistance en série R_s et une résistance en parallèle R_{sh} comme présenté à la figure 2.12b de la section 2.4.

Le modèle adopté sera donc composé de 3 éléments [62] :

- Une résistance en série R_s
- Une résistance en parallèle R_d
- Un condensateur en parallèle de R_d , noté C_d

Il est possible de relier chacun des éléments cités aux propriétés microscopiques de la cellule. Comme expliqué précédemment, la résistance en série dépend de la résistivité électrique des matériaux utilisés pour créer la cellule solaire ainsi que des résistances de contact aux différentes interfaces. En négligeant l'impact des résistances aux interfaces, il est donc possible de relier la résistance d'une couche à sa géométrie et sa résistivité par la loi de Pouillet reprise à l'équation 5.3.

$$R_s = \rho \frac{l}{S} \quad (5.3)$$

Dans cette équation, S représente l'aire de contact sur le film, l représente l'épaisseur du film pour lequel la concentration en porteur de charges est constante et ρ est la résistivité du film

défini par la relation 5.4 faisant intervenir la concentration en électron n , la concentration en trous p , la mobilité des électrons μ_n , la mobilité des trous μ_p ainsi que la charge élémentaire q .

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (5.4)$$

La résistance R_d correspond à la résistance différentielle soit l'inverse de la pente de la courbe I-V à une valeur de polarisation V donnée. L'équation 5.5 est obtenue en considérant la relation courant tension donnée par $I = I_s \left(e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right)$ [62] avec I_s , le courant de saturation inverse et n , le facteur d'idéalité.

$$R_d(V) = \frac{1}{dI/dV} = \frac{nk_B T/q}{I_0 e^{\frac{\pm q|V|}{nk_B T}}} \quad (5.5)$$

Le facteur $\pm|V|$ permet de différencier la polarisation directe (+) de la polarisation inverse (-). La capacité C_d est la capacité de la jonction P-N liée à la répartition des porteurs de charges de part et d'autre de la zone de déplétion. La théorie de l'approximation de la déplétion pour un jonction P-N classique [16] nous donne :

$$C_d(V) = S \sqrt{\frac{q\epsilon N^*}{2(V_{bi} - V)}} \quad \text{avec } N^* = \frac{N_a N_d}{N_a + N_d} \quad (5.6)$$

où, S est la surface de contact entre les deux semi-conducteurs, ϵ représente la permittivité des semi-conducteurs en présence, N_a la concentration en ions accepteurs au sein du semi-conducteur P , N_d la concentration en ions donneurs au sein du semi-conducteur N , V_{bi} est le "built-in" potentiel, soit la différence de potentiel apparaissant au sein de la jonction à l'équilibre et V le potentiel de polarisation appliquée.

La cellule solaire ainsi modélisée est représentée à la figure 5.1.

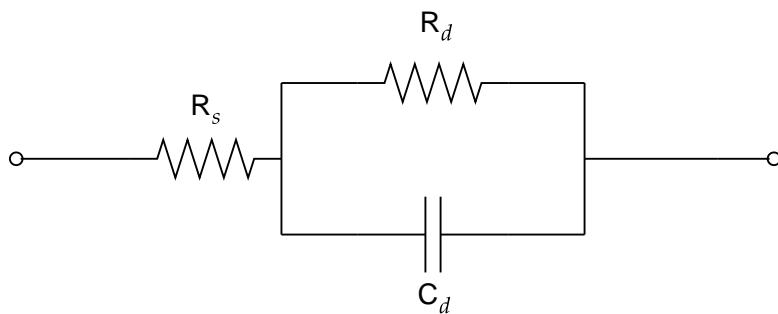


Figure 5.1 – Modélisation d'une cellule solaire au moyen d'un circuit électrique à 3 paramètres : une résistance en série (R_s), une capacité (C_d) et une résistance en parallèle (R_d).

Afin de réaliser des prédictions de spectres d'impédance, il faut tout d'abord étudier l'impédance du circuit utilisé comme modèle. Dans le cas du circuit composé d'une résistance en série avec un couple R-C parallèle dont les notations sont reprises à la figure 5.1, chaque composant possède une impédance. On a :

$$Z_1 = R_s \quad Z_2 = \frac{-i}{\omega C_d} \quad Z_3 = R_d \quad (5.7)$$

où Z_1 est l'impédance de la résistance en série, Z_2 est l'impédance de la capacité C_d , Z_3 l'impédance de la résistance R_{sh} et ω la pulsation de la tension de polarisation appliquée. Il est possible alors de déterminer l'impédance Z du circuit :

$$Z = R_s + \left[\frac{R_d}{1 + (\omega R_d C_d)^2} \right] - i \left[\frac{R_d^2 \omega C_d}{1 + (\omega R_d C_d)^2} \right] \quad (5.8)$$

Cette expression comprend une partie réelle Z_r et une partie imaginaire Z_i telles que :

$$Z_r = R_s + \left[\frac{R_d}{1 + (\omega R_d C_d)^2} \right] \quad (5.9)$$

$$Z_i = \left[-\frac{R_d^2 \omega C_d}{1 + (\omega R_d C_d)^2} \right] \quad (5.10)$$

5.3 Étude de la cellule de référence par spectroscopie d'impédance

En reprenant les paramètres de base définis pour la cellule de référence présentée au chapitre 4 ainsi que les résultats obtenus au moyen des simulations effectuées dans ce chapitre, il est possible de calculer la valeur des 3 paramètres R_s , R_{sh} et C_d . Une fois ces 3 paramètres calculés, il est alors possible de prédire le spectre d'impédance qui résulterait d'une mesure expérimentale sur cette cellule au moyen des expressions 5.9 et 5.10.

Le développement suivant est réalisé afin d'obtenir une valeur numérique pour les trois paramètres du modèle lorsque la tension de polarisation est nulle. La résistance en série, est principalement définie par l'épaisseur de la couche de kësterite étant donné que la couche d'AZO est fortement dopée, sa résistance sera faible et les couches de ZnO et CdS sont plus fines et plus dopées que la couche de CZTSe. Afin de calculer la résistance du film en kësterite, nous devons reprendre les valeurs des paramètres l , S , p et μ_p présentés aux équations 5.3 et 5.4. La valeur l correspond à l'épaisseur du film pour lequel la concentration en porteur est constante et vaut $1.91 \pm 0.01 \mu\text{m}$. La section de la cellule a été définie à 1 cm^2 . La concentration en trou, p , peut être mesurée sur la figure 4.5(b) et vaut $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Enfin, la mobilité des trous μ_p , est reprise de la table 4.2 et vaut $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La résistance en série ainsi obtenue vaut $(5.94 \pm 0.03) 10^{-3} \Omega$.

Afin de déterminer la valeur de la résistance R_d , il est nécessaire de reprendre le courant de saturation inverse I_s calculée au chapitre précédent et ayant une valeur de $3.36 \times 10^{-6} \text{ mA}$ ainsi que le facteur d'idéalité n ayant une valeur de 1.07. La résistance calculée vaut donc $8.28 \times 10^6 \Omega$.

La valeur de la capacité C_d dépend de la valeur du potentiel de la jonction CdS-CZTSe qui peut être mesuré au moyen du graphique 4.6a comme la différence de potentiel de part et d'autre de la zone de déplétion et vaut 0.57 V. La surface étant défini à 1 cm^2 et la permittivité ainsi que les concentrations N_a et N_d étant définies dans le tableau 4.2, la capacité C_d vaut $6.43 \times 10^{-8} \text{ F}$.

Une fois les 3 paramètres ainsi calculés, il est alors possible de fournir les courbes d'impédance de spectroscopie définies par les expressions 5.9 et 5.10. On obtient par la représentation de Bode la figure 5.2a et par la représentation de Nyquist la figure 5.2b. La figure 5.2a

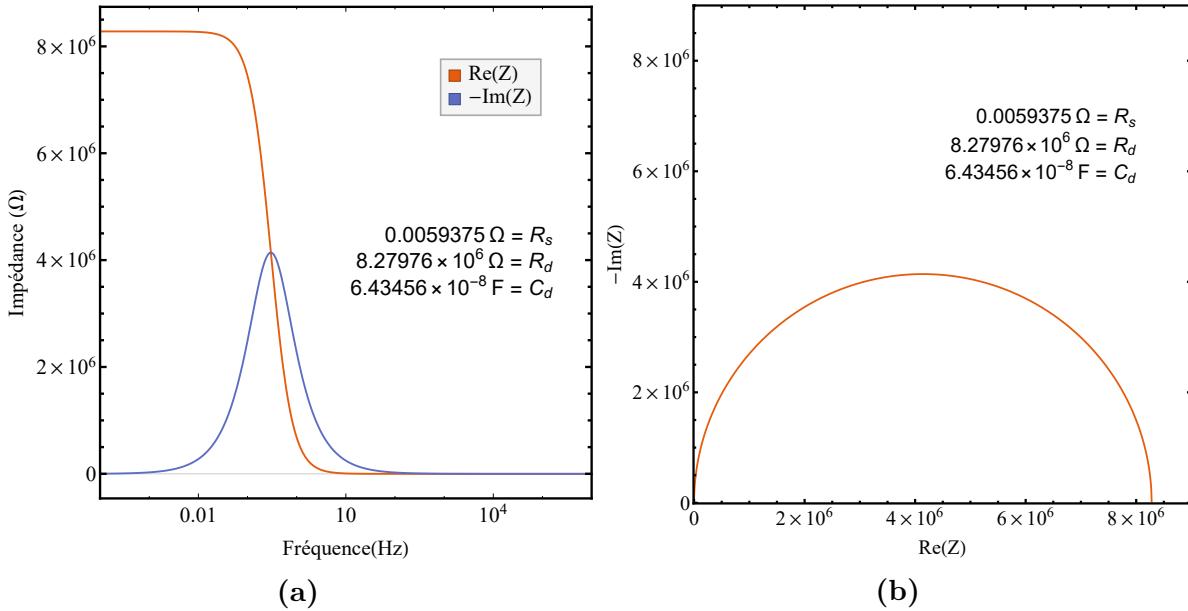


Figure 5.2 – (a) Représentation de Bode et (b) représentation de Nyquist du spectre d'impédance, toutes deux obtenues pour la cellule de référence du chapitre 4 avec une tension de polarisation nulle.

montre que le spectre attendu d'une mesure de spectroscopie d'impédance est caractérisé par un demi-cercle. Celui-ci est défini au moyen des grandeurs R_s et R_d : R_s est l'extrémité gauche du demi-cercle ($5.94 \times 10^{-3} \Omega$), ici confondue avec l'origine en raison de l'échelle utilisée ; R_d est le diamètre du demi-cercle ($8.28 \times 10^6 \Omega$). La figure 5.2b montre quant à elle une transition dans la courbe de l'impédance réelle ainsi qu'un lobe le long de la courbe de l'impédance complexe pour une valeur de fréquence donnée par la relation $f = \frac{1}{2\pi R_d C_d} \approx 0.3 \text{ Hz}$. Il est alors possible de définir le temps caractéristique τ représentant le temps de vie des porteurs de charge minoritaires à l'interface CdS/CZTSe et donné par $1/f = 3.347 \times 10^6 \mu\text{s}$. De plus, cette figure montre que la valeur de l'impédance réelle a une valeur constante, avant la transition, égale à la résistance R_d .

Étant donné la dépendance importante des paramètres R_d et C_d vis-à-vis de la tension de polarisation V , il est possible de visualiser l'allure des spectres d'impédance obtenus pour différentes valeurs de cette tension. Différentes simulations ont été effectuées avec des valeurs de polarisation allant de 0.25V à 0.5V et les valeurs des 3 paramètres sont reprises dans la table 5.1 pour chaque simulation.

Cette table 5.1 montre, comme il a déjà été présenté par le passé [63] [64], qu'une tension de polarisation supérieure fournit une résistance R_d inférieure ainsi qu'une capacité C_d supérieure. Il est intéressant de noter que, bien que la résistance en série ne dépende pas explicitement de la tension de polarisation, sa valeur est tout de même liée à cette tension de polarisation par la grandeur l , définie comme l'épaisseur du film de CZTSe moins l'extension de la zone de déplétion au sein de ce film. Il est également possible de retirer de cette table le

Tension de polarisation	R_s (mΩ)	R_d (Ω)	C_d (μF)
0.25	0.603	541.89	8.56×10^{-2}
0.3	0.605	79.201	9.315×10^{-2}
0.35	0.607	11.576	1.031×10^{-1}
0.4	0.609	1.692	1.171×10^{-1}
0.45	0.612	0.247	1.390×10^{-1}
0.5	0.615	0.0361	1.810×10^{-1}

Table 5.1 – Valeurs des paramètres R_s , R_d et C_d pour différentes valeurs de tension de polarisation pour le modèle de la cellule de référence.

temps de vie caractéristique des porteurs de charge à l'interface CdS/CZTSe avec $\tau = R_d C_d$. Les figures 5.3a et 5.3b permettent de visualiser l'impact de la tension de polarisation sur

Tension de polarisation (V)	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5
Temps caractéristique τ (μs)	46.4	7.38	1.19	1.98×10^{-1}	3.44×10^{-2}	6.54×10^{-3}

Table 5.2 – Influence de la tension de polarisation sur le temps caractéristique τ

les courbes de spectroscopie d'impédance et sur lesquelles se retrouvent les mêmes relations entre les courbes et les paramètres du modèle R_s , R_d et C_d . Il est possible de calculer la constante de temps

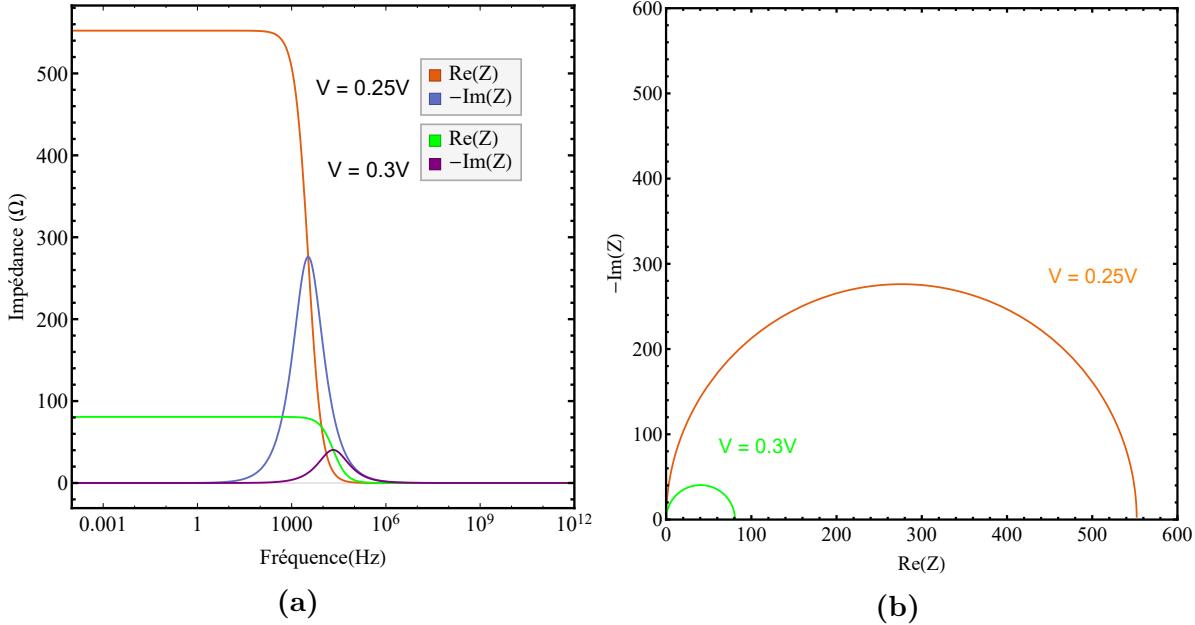


Figure 5.3 – (a) Représentation de Bode et (b) représentation de Nyquist du spectre d'impédance obtenues pour la cellule de référence du chapitre 4 pour des tensions de polarisation de 0.25V et 0.3V.

Grâce à l'étude qui vient d'être effectuée, il est alors possible de prédire l'allure des courbes de spectroscopie d'impédance qui pourraient être obtenues au moyen de mesures

expérimentales. Il faut toutefois noter que le modèle à 3 paramètres peut être améliorer afin d'obtenir des résultats plus proches des mesures expérimentales en ajoutant des paramètres supplémentaires. Des modèles plus sophistiqués à 5 paramètres ont permis d'obtenir des courbes théoriques en meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux [63], [56] car ces modèles permettent de représenter différentes interfaces comme le contact électrique arrière : CZTSe/Mo.

Étant donné l'étude préalable, réalisée au chapitre 4, sur l'influence du dopage sur la courbe I-V. Il est possible de définir de nouvelles valeurs pour les trois paramètres R_s , R_d et C_d dépendantes du dopage. En effet, le dopage a un impact sur la largeur de la zone de déplétion et donc une influence sur la résistance en série R_s . Comme mentionné à la table 4.4, la valeur du dopage a également une influence sur la valeur du courant de saturation inverse I_s ainsi que sur le facteur d'idéalité ce qui implique une modification de la résistance en parallèle R_d . De plus, le potentiel de la jonction P-N dépend également de la valeur du dopage ce qui a une influence sur la capacité C_d . Afin de visualiser cette influence, la table 5.3 reprend les valeurs des paramètres R_s , R_d et C_d obtenues pour les valeurs de dopage étudiées au chapitre précédent. Cette dernière étude permet de visualiser l'impact non négligeable du niveau de

Niveau de dopage	R_s (mΩ)	R_d (Ω)	C_d (μF)
10^{16} cm^{-3}	2.862	2.740	4.79×10^{-2}
$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	0.603	541.89	8.56×10^{-2}
$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	0.306	2498.2	1.02×10^{-1}

Table 5.3 – Influence du dopage sur les paramètres R_s , R_d et C_d pour une tension de polarisation alternative "petit signal" fixée à 0.25V

dopage sur les 3 paramètres du modèle et par conséquent sur les spectres d'impédance qui pourraient être obtenus. La table 5.3 montre qu'un niveau de dopage plus faible se traduit par une résistance R_s plus importante, une résistance R_d plus faible ainsi qu'une capacité C_d plus faible. Cependant, il faut rester prudent vis-à-vis de l'analyse des valeurs de la résistance R_d car celles-ci sont obtenues au moyen du courant de saturation inverse I_s , lui-même obtenu par régression linéaire dans le graphique de la courbe I-V en représentation semi-logarithmique. Les valeurs de la résistance R_d sont donc très sensibles à la régression linéaire effectuée pour obtenir I_s , mais permettent néanmoins de visualiser le comportement de la cellule par rapport à la variation du niveau de dopage étudiée.

Ce chapitre a permis de prévoir l'allure que peut avoir une courbe obtenue par mesure de spectroscopie d'impédance effectuée sur une cellule solaire lorsque celle-ci est soumise à une tension alternative de type petit signal sur base d'une modélisation à 3 paramètres : une résistance en série R_s ainsi qu'un couple R_d , C_d parallèle. Afin de permettre la modélisation, les différents paramètres ont été calculés au moyen des résultats obtenus au chapitre 4. Ensuite, différentes valeurs de tensions de polarisation ont été étudiées afin de visualiser leur impact sur les spectres d'impédance ainsi que sur les valeurs des paramètres R_s , R_d et C_d . Enfin, une dernière étude a permis également de visualiser l'impact du niveau de dopage sur les valeurs des 3 paramètres du modèle à une tension fixée de 0.25V.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Dans la problématique énergétique actuelle, l'industrie photovoltaïque se révèle être une piste prometteuse pour répondre aux besoins mondiaux quotidiens. Cependant, une cellule solaire a une durée de vie limitée et les matériaux utilisés pour la confectionner ne sont pas toujours présents en quantité suffisante. La kësterite présente une composition et des propriétés prometteuses pour remplacer la couche absorbante des cellules solaires en films minces. Néanmoins, la fabrication de films minces de cet alliage génère une formation importante de défauts limitant les performances de la cellule.

Dans ce travail de fin d'études, une étude expérimentale des propriétés microscopiques de différents films minces en kësterite a été effectuée. Pour réaliser cette étude, plusieurs mesures ont été réalisées :

- Une étude de la morphologie du film de kësterite par microscopie électronique ;
- Une étude de transmittance pour déterminer l'énergie de gap du semi-conducteur ;
- Une étude de la résistance de feuille par la méthode de Van der Pauw couplée à une analyse par effet Hall afin de déterminer les concentrations et mobilités des porteurs de charge.
- Une étude de la structure constitutive du film par diffraction de rayons X.

Cependant, des problèmes furent rencontrés lors des mesures de résistances des différents films. Après les analyses des images microscopiques et des spectres de diffraction par rayon X, une proposition d'explication a été émise. Elle fait l'hypothèse qu'étant donné l'absence d'une couche de molybdène sous la couche de kësterite, les conditions de fabrication du film ne sont plus identiques aux conditions nécessaires à la fabrication d'une cellule solaire. Cette différence impliquerait la formation de pores de tailles non-négligeables sur la surface du film pour des températures de sélénisation supérieures à 450°C comme le montre la figure 6.1 déjà présentée à la section 3.2.

Une fois l'étude expérimentale effectuée et dans le but de visualiser l'influence des différents paramètres microscopiques de la couche de kësterite sur la courbe caractéristique I-V de la cellule solaire ainsi que sur ses performances, une simulation numérique a été effectuée au moyen de l'outil COMSOL Multiphysics. Cette étude permet alors de relier les paramètres microscopiques à l'efficacité de conversion de la cellule modélisée par le biais des valeurs de tension en circuit ouvert, de courant en court-circuit, de point de puissance maximal et de facteur de forme. L'idée était d'utiliser les paramètres microscopiques mesurés dans l'étude

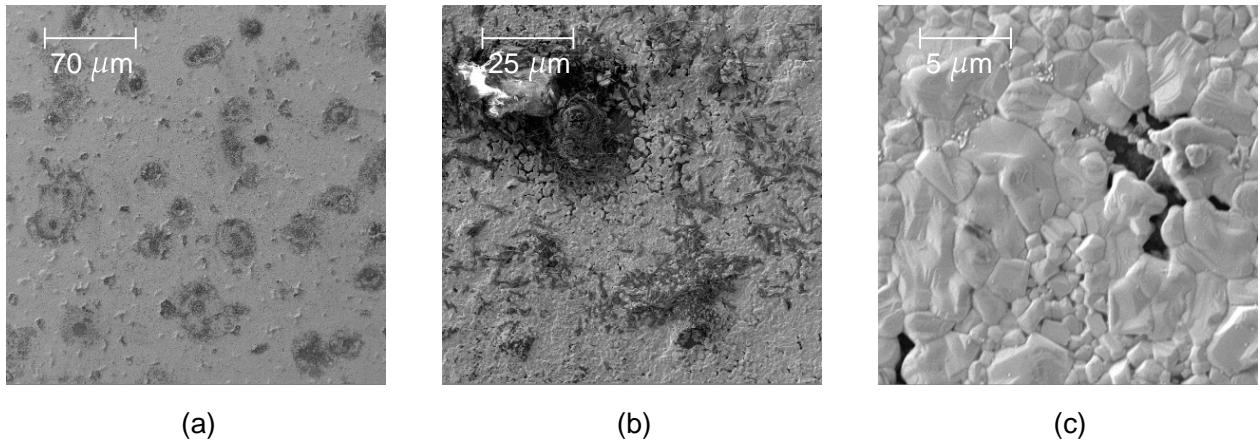


Figure 6.1 – Micrographie électronique à balayage de l'échantillon PV20-11-5a pour trois grossissements : (a) 66x, (b) 730x et (c) 5000x

expérimentale. Cependant, vu les résultats de mesure de mobilités et de concentrations en porteurs de charge insuffisants, une étude de la littérature a été effectuée afin de réaliser une simulation de référence à laquelle les résultats seront comparés. Cette partie du travail permet néanmoins de fournir des pistes d'études visant à optimiser la cellule solaire après l'analyse de l'impact du niveau de dopage et de la concentration en défaut sur la caractéristique I-V présentées à la section 4.4.1 et reprises ici à la figure 6.2.

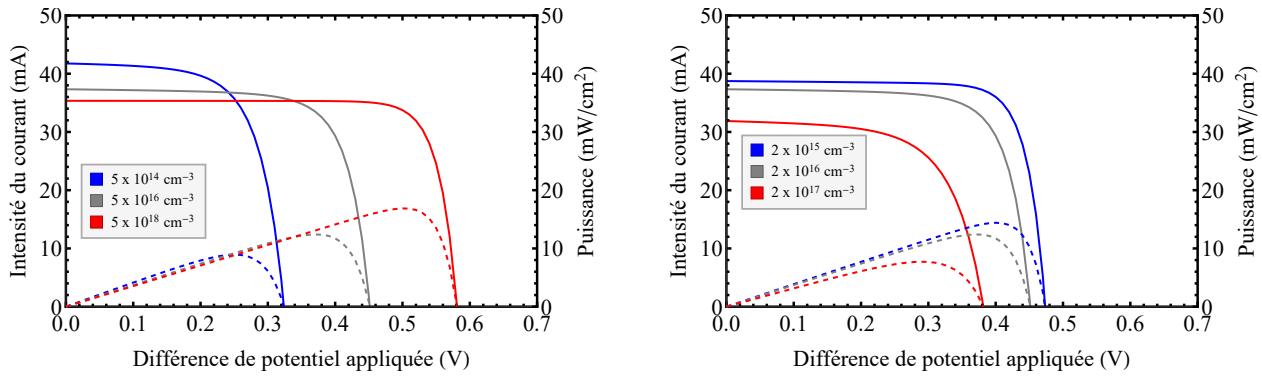


Figure 6.2 – Courbes I-V (trait plein) et P-V (trait discontinu) de la cellule solaire éclairée pour différentes valeurs de dopage (gauche) et de concentration en défauts (droite) de la couche de CZTSe.

Enfin, un troisième chapitre fut consacré à l'étude d'une cellule solaire par spectroscopie d'impédance. Pour y parvenir, un modèle de circuit électrique à 3 paramètres a été réalisé pour représenter la cellule solaire et l'impact d'une tension de polarisation alternative de type petit-signal a été étudié. Ce chapitre a permis, d'une part, de mieux sonder les phénomènes de charge et de décharge à l'interface CdS/CZTSe en fonction de la tension de polarisation

appliquée et d'autre part, d'obtenir des spectres d'impédance théoriques permettant de prédirer les résultats d'une étude expérimentale par spectroscopie d'impédance. Cependant, il est fort à parier que le modèle à 3 paramètres ne suffisent pas et qu'un modèle à 5 paramètres ou plus serait en meilleure adéquation avec d'éventuels résultats expérimentaux.

Ce travail fournit une perspective intéressante dans l'analyse d'une cellule solaire avec un objectif d'optimisation. Afin d'obtenir des résultats plus représentatifs d'une cellule réelle, il convient cependant de préciser, ou d'ajouter, certains paramètres à la simulation numérique. En effet, il peut être intéressant d'étendre l'étude des différents niveaux d'énergies de défauts ainsi que leur dispersion énergétique afin de représenter plus fidèlement la couche de kësterite. Une étude des autres couches de la cellule solaire permettrait également d'obtenir des résultats intéressants sur l'influence de chacunes sur les performances de la cellule.

Une suggestion pour la continuité de ce travail serait d'effectuer des mesures de spectroscopie d'impédance sur des cellules solaires composées de kësterite et de visualiser les courbes obtenues afin de pouvoir confronter le modèle discuté au chapitre 5 avec les courbes expérimentales alors obtenues.

Enfin, il serait également judicieux de trouver une solution à la mesure expérimentale de la résistivité du film de kësterite étant donné les résultats non-concluants de la méthode utilisée dans le cadre de ce travail. Une mesure de résistance perpendiculaire sur des échantillons adaptés pourrait permettre de passer outre la présence non négligeable de pores le long de l'échantillon et fournir une valeur pour la résistivité des échantillons de kësterite.

Annexe

Annexe A

Microscopie électronique

La microscopie électronique est une technologie apparue au début des années 30 pour être perfectionnée fin des années 50 et commercialisée à partir de 1965 [65]. Elle permet d'obtenir des informations sur la composition chimique, la structure cristalline ainsi que la topographie de la surface de l'échantillon observé [66]. Contrairement à un microscope optique dont l'image est obtenue par l'interaction de la lumière avec la matière, l'image fournie par un microscope électronique résulte de l'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon observé. Ce faisceau d'électrons peut être obtenu de différentes manières :

- Par émission thermique d'une pointe de tungstène chauffée, par le passage d'un courant, à plus de $2500^{\circ}C$.
- Par émission thermionique d'un filament d'hexaborure de lanthane (LaB_6) (plus avantageux mais plus coûteux que le tungstène).
- Via des pistolets électroniques de champ froid.

Le long de la colonne se situent deux ou trois lentilles magnétiques permettant de focaliser le faisceau ainsi qu'une bobine de déviation pour balayer l'échantillon. Enfin, dans la chambre sont placés différents capteurs afin d'effectuer la mesure des différents électrons. En effet, lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec la matière, il se génère des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons Auger ainsi que des rayons X.

L'analyse de ces différents signaux permet de fournir une image de l'échantillon avec une résolution pouvant atteindre 1nm pour les microscopes avec pistolet électronique de champ froid, mais de manière générale (microscopes à pointe de tungstène ou filament de LaB_6), la résolution est de 5 nm.

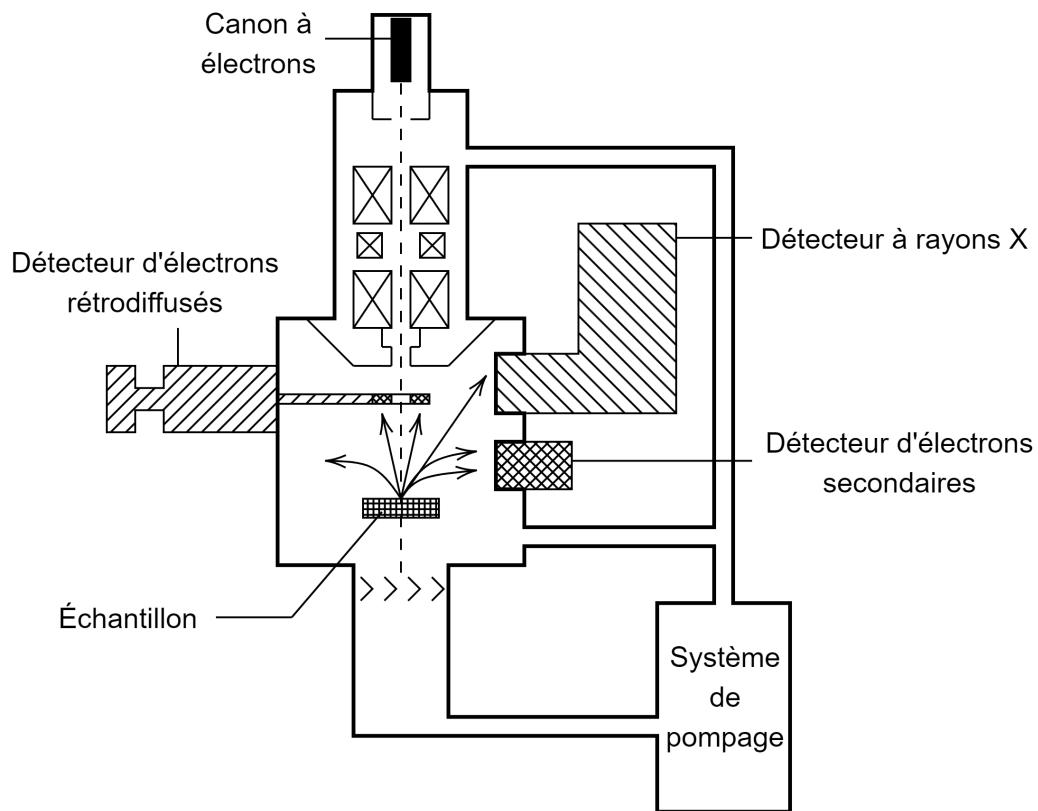


Figure A.1 – Schéma de microscope électronique à balayage muni de capteurs d'électrons rétrodiffusés d'électrons secondaires ainsi que de rayons X. Un système de pompage assure un vide poussé au sein des différents compartiments du microscope. Reproduit d'après [67].

Bibliographie

- [1] L. Lamont, *History of Photovoltaics*. Elsevier, 2012.
- [2] J. Perlin, *From space to earth : the story of solar electricity*. Harvard University Press Edition, 2012.
- [3] U. E. I. Administration, “International energy outlook 2019.” Publication web, 2019.
- [4] Ren21, “Renewables 2019 global status report..” <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>, 2019.
- [5] E. Kabir *et al.*, “Solar energy : Potential and future prospects,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 894–900, Feb. 2018.
- [6] M. T. Kibria *et al.*, “A review : Comparative studies on different generation solar cells technology,” *ICEAB*, 2014.
- [7] “Best research-cell efficiency chart|photovoltaic research|nrel.” <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Accessed : 2020-04-12.
- [8] M. Yamaguchi, “III-V compound multi-junction solar cells : present and future,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, pp. 261–269, Jan. 2003.
- [9] E. Radziemska, “Thermal performance of si and GaAs based solar cells and modules : a review,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 29, pp. 407–424, Jan. 2003.
- [10] M. A. Green, “The path to 25% silicon solar cell efficiency : History of silicon cell evolution,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 17, pp. 183–189, May 2009.
- [11] S. Giraldo *et al.*, “Progress and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology : A critical review,” *Advanced Materials*, vol. 31, Feb. 2019.
- [12] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*. Cambridge University Press, 2003.
- [13] S. J. Fonash, *Solar cell device physics*. Burlington, MA : Academic Press/Elsevier, 2010.
- [14] N. D. Nguyen, *Cours de Physique des Semi-conducteurs*. Uliège, 2019-2020.
- [15] J. L. Gray, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2011.
- [16] B. G. Streetman and S. K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*. Person, 2016.
- [17] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, 1971.
- [18] F. Lindholm, J. Fossum, and E. Burgess, “Application of the superposition principle to solar-cell analysis,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 26, pp. 165–171, Mar. 1979.

- [19] A. Smets, "Working principle of a semiconductor based solar cell." University Lecture, 2013.
- [20] T. Ratz *et al.*, "Physical routes for the synthesis of kesterite," *Journal of Physics : Energy*, vol. 1, p. 042003, Sept. 2019.
- [21] T. Unold and C. Kaufmann, "Chalcopyrite thin-film materials and solar cells," in *Comprehensive Renewable Energy*, pp. 399–422, Elsevier, 2012.
- [22] S. Kodigala, *Cu(InGa)Se₂ based thin film solar cells*. London : Academic, 2009.
- [23] K. Orgassa *et al.*, "Role of the CdS buffer layer as an active optical element in cu(in,ga)se₂ thin-film solar cells," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 10, no. 7, pp. 457–463, 2002.
- [24] U. Rau, P. O. Grabitz, and J. H. Werner, "Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 6010–6012, Dec. 2004.
- [25] A. Polman *et al.*, "Photovoltaic materials : Present efficiencies and future challenges," *Science*, vol. 352, pp. aad4424–aad4424, Apr. 2016.
- [26] W. Wang *et al.*, "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, p. 1301465, Nov. 2013.
- [27] S. Bourdais *et al.*, "Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells?," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, p. 1502276, Mar. 2016.
- [28] A. Walsh *et al.*, "Kesterite thin-film solar cells : Advances in materials modelling of Cu₂ZnSnS₄," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, pp. 400–409, Mar. 2012.
- [29] T. Gershon *et al.*, "Understanding the relationship between Cu₂ZnSn(S,Se)₄material properties and device performance," *MRS Communications*, vol. 4, pp. 159–170, Nov. 2014.
- [30] S. Chen *et al.*, "Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu₂ZnSnS₄," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 021902, Jan. 2010.
- [31] C. entre UHasselt et Uliège, "Étude du Cu₂ZnSnSe₄ comme couche absorbante pour la fabrication de cellules solaires issues de matériaux abondants."
- [32] N. Yao, *Handbook of microscopy for nanotechnology*. Boston : Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [33] O. I. Plc, "Grain size and grain boundary characterisation in SEM," 2020.
- [34] L. V. der Pauw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips Technical Review*, vol. 20, p. 220, 1958.
- [35] D. R. Nagapure *et al.*, "Effect of selenium incorporation at precursor stage on growth and properties of Cu₂ZnSnSe₄ thin films," *Vacuum*, vol. 144, pp. 43–52, Oct. 2017.
- [36] R. A. Wibowo *et al.*, "Single step preparation of quaternary thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 1908–1913, Oct. 2007.
- [37] S. K. Swami, A. Kumar, and V. Dutta, "Deposition of kesterite Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films by spin coating technique for solar cell application," *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 198–202, 2013.

- [38] C. M. Fella *et al.*, “ $cu_2znsnse_4$ absorbers processed from solution deposited metal salt precursors under different selenization conditions,” *physica status solidi (a)*, vol. 209, pp. 1043–1048, Apr. 2012.
- [39] COMSOL, “Comsol multiphysics user’s guide,” 2012.
- [40] O. de Weck and I. Y. Kim, “Finite element method.” University Lecture, 2004.
- [41] COMSOL, “Comsol multiphysics reference guide,” 2012.
- [42] G. K. Gupta and A. Dixit, “Theoretical studies of single and tandem $Cu_2ZnSn(S/Se)_4$ junction solar cells for enhanced efficiency,” *Optical Materials*, vol. 82, pp. 11–20, Aug. 2018.
- [43] M. Grossberg *et al.*, “The electrical and optical properties of kesterites,” *Journal of Physics : Energy*, vol. 1, p. 044002, Aug. 2019.
- [44] C. Persson, “Electronic and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 053710, Mar. 2010.
- [45] H. Hempel *et al.*, “Minority and majority charge carrier mobility in $Cu_2ZnSnSe_4$ revealed by terahertz spectroscopy,” *Scientific Reports*, vol. 8, Sept. 2018.
- [46] O. Simya, A. Mahaboobbatcha, and K. Balachander, “A comparative study on the performance of kesterite based thin film solar cells using SCAPS simulation program,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 82, pp. 248–261, June 2015.
- [47] S. Lee *et al.*, “Engineering of effective back-contact barrier of CZTSe : Nanoscale ge solar cells mose₂ defects implication,” *Solar Energy*, vol. 194, pp. 114–120, Dec. 2019.
- [48] A. Benmir and M. S. Aida, “Simulation of a thin film solar cell based on copper zinc tin sulfo-selenide $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 91, pp. 70–77, Mar. 2016.
- [49] A. Bernal-Condia *et al.*, “Simulation of a thin-film solar cell based in kesterite using matlab,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 1159, p. 012020, Jan. 2019.
- [50] S. Amiri and S. Dehghani, “Design of highly efficient CZTS/CZTSe tandem solar cells,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, pp. 2164–2172, Jan. 2020.
- [51] A. S. Mathur *et al.*, “Study of role of different defects on the performance of CZTSe solar cells using SCAPS,” *Optik*, vol. 206, p. 163245, Mar. 2020.
- [52] K. Bouzidi, M. Chegaar, and M. Aillerie, “Solar cells parameters evaluation from dark i-v characteristics,” *Energy Procedia*, vol. 18, pp. 1601–1610, 2012.
- [53] V. V. Brus *et al.*, “Capacitance spectroscopy for quantifying recombination losses in nonfullerene small-molecule bulk heterojunction solar cells,” *Advanced Energy Materials*, vol. 6, p. 1502250, Mar. 2016.
- [54] V. Brus *et al.*, “Temperature and light dependent diode current in high-efficiency solution-processed small-molecule solar cells,” *Organic Electronics*, vol. 15, pp. 2141–2147, Sept. 2014.
- [55] G. A. H. Wetzelaer *et al.*, “Origin of the dark-current ideality factor in polymer :fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 153506, Oct. 2011.
- [56] P. A. Fernandes *et al.*, “Admittance spectroscopy of Cu_2ZnSnS_4 based thin film solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 233504, June 2012.

- [57] T. P. Weiss *et al.*, “Admittance spectroscopy in kesterite solar cells : Defect signal or circuit response,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 202105, May 2013.
- [58] M. Burgelman and P. Nollet, “Admittance spectroscopy of thin film solar cells,” *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 2171–2175, Aug. 2005.
- [59] E. von Hauff, “Impedance spectroscopy for emerging photovoltaics,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 11329–11346, Mar. 2019.
- [60] T. Walter *et al.*, “Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 4411–4420, Oct. 1996.
- [61] S. W. Tsang *et al.*, “Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 013706, Jan. 2006.
- [62] A. S. Kavasoglu, N. Kavasoglu, and S. Oktik, “Simulation for capacitance correction from nyquist plot of complex impedance–voltage characteristics,” *Solid-State Electronics*, vol. 52, pp. 990–996, June 2008.
- [63] G. K. Gupta, A. Garg, and A. Dixit, “Electrical and impedance spectroscopy analysis of sol-gel derived spin coated cu₂znsns₄ solar cell,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 013101, Jan. 2018.
- [64] M. Suresh, “Measurement of solar cell parameters using impedance spectroscopy,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 43, pp. 21–28, Aug. 1996.
- [65] B. M. Collett, “Scanning electron microscopy : A review and report of research in wood science.,” *Wood And Fiber Science*, 1970.
- [66] K. D. Vernon-Parry, “Scanning electron microscopy : an introduction .,” *III-Vs Review*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [67] C. Colliex, *Elektronenmikroskopie : eine anwendungsbezogene Einführung*. Stuttgart : Wiss. Verlagsges, 2008.