

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Sciences et Technologies

Structure de Recherche : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSel)

Discipline : Sciences de la Matière Physique

Spécialité : Physique des matériaux et énergie

Présentée et Soutenue le : 31 / 05 / 2025

Par :

Nassima EL OUARIE

Optimisation et modélisation des propriétés photoniques des cellules solaires à base d'hétérostructures des kesterites et des chalcopyrites.

Devant le JURY :

Souad El HAJJAJI	PES,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Présidente
Lalla Btissam DRISSI	PES,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteure/ Examineur
Samira TOUHTOUH	PES,	École Nationale des Sciences Appliquées d'El Jadida	Rapporteure/ Examineur
Safae AAZOU	PH,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteure/ Examineur
Najoua LABJAR	PES,	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteure/ Examineur
Mohamed EL-YADRI	PH,	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V, Rabat	Examineur
Kawtar FEDDI	MC,	Université Internationale de Rabat	Invitée
El Mustapha FEDDI	PES,	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2024 - 2025

Dédicace

”Dédié à mes parents et à ma famille bienveillante, qui ont toujours cru en moi et dont la confiance inébranlable a donné un sens profond à chaque étape de mon parcours.”

Nassima El Ouarie

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi), en collaboration avec le groupe d'Optoélectronique des Semi-conducteurs et Nanomatériaux de l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat. Cette aventure scientifique n'aurait jamais été possible sans l'appui et la bienveillance de nombreuses personnes. Ce moment est donc l'occasion de rendre hommage à toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à faire de cette thèse une expérience riche et mémorable, tant sur le plan scientifique qu'humain.

Mes remerciements les plus sincères et ma profonde gratitude s'adressent, en premier lieu, à mon directeur de thèse, Monsieur **El Mustapha FEDDI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Rabat. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir intégrée dans son groupe de recherche et confié ce projet passionnant. Son encadrement rigoureux, sa disponibilité infaillible, son soutien constant, ainsi que la qualité de ses conseils ont marqué toutes les étapes de mon travail. Sa grande gentillesse, ses encouragements, ses remarques constructives et sa patience exemplaire ont été des piliers de mon avancée scientifique. Les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons partagées resteront une source précieuse d'inspiration pour mon avenir.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Madame **Souad EL HAJJAJI**, Vice-Doyenne à la Recherche et à la Coopération à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse malgré ses nombreuses responsabilités. Qu'elle reçoive ici l'expression de ma gratitude la plus sincère.

Je remercie chaleureusement les membres du jury qui ont bien voulu évaluer ce travail et enrichir sa finalisation par leurs observations et suggestions. Leur disponibilité, leur expertise et l'intérêt porté à mes recherches constituent un privilège dont je mesure pleinement la valeur.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Madame **Lalla Btissam DRISSI**, Professeure de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir

généreusement accepté d'assumer le rôle de rapporteuse de cette thèse. Son expertise, son engagement et la qualité de ses commentaires ont considérablement enrichi ce travail, tant sur le plan scientifique que méthodologique. Madame, veuillez accepter l'assurance de ma sincère reconnaissance et de toute ma considération.

Je remercie très sincèrement Madame **Samira TOUHTOUH**, Professeure de l'Enseignement Supérieur à l'École Nationale des Sciences Appliquées d'El Jadida, pour son engagement précieux et la générosité de son temps en tant que rapporteuse de cette thèse. Madame, je souhaite vous témoigner toute ma reconnaissance pour votre regard attentif, vos conseils avisés et l'intérêt constant que vous avez porté à l'avancement de ce travail. Que mes plus sincères remerciements vous parviennent.

Je suis également très reconnaissante à Madame **Safae AAZOU**, Professeure Habilitée à la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa participation en tant que rapporteuse de cette thèse. Madame, je vous exprime ma plus profonde reconnaissance pour le temps et l'intérêt que vous avez consacrés à ce travail.

À ce titre, je tiens à remercier tout particulièrement Madame **Najoua LABJAR**, Maître de Conférences Habilitée à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, pour sa rigueur et l'attention portée à mon manuscrit en tant que rapporteuse. Veuillez, Madame, recevoir l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance particulière à Monsieur **Mohamed EL YADRI**, Professeur Habilité à l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Rabat. Sa rigueur scientifique, ses remarques constructives et son soutien continu ont joué un rôle clé dans l'avancement de mes recherches. En tant que membre du groupe d'Optoélectronique des Semi-conducteurs et Nanomatériaux, il a grandement enrichi mon travail par ses conseils éclairés et sa disponibilité bienveillante.

Je souhaite également exprimer ma sincère gratitude à Madame **Kawtar FEDDI**, Maître de Conférences à l'Université Internationale de Rabat et membre invitée du jury. Son expertise en enseignement supérieur et ses précieux conseils ont grandement enrichi l'évaluation de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour l'opportunité de collaborer avec Madame **Laura M. PÉREZ**, Professeure de l'Universidad de Tarapacá (Chili). Son expertise et son engagement ont apporté une valeur inestimable à ma recherche. Les échanges stimulants et les perspectives qu'il a partagées ont été déterminants dans l'orientation et la réussite de ce travail. Je lui suis reconnaissante pour sa disponibilité, ses précieux conseils

et le soutien financier qui ont rendu cette recherche possible.

Je suis également reconnaissante pour l'opportunité de collaborer avec Monsieur **David LAROZE**, professeur de l'Universidad de Tarapacá (Chili). Son implication et ses contributions inestimables ont grandement enrichi ma recherche. Les discussions collaboratives et la richesse des connaissances qu'il a partagées ont joué un rôle crucial dans la détermination des résultats de ce travail. J'apprécie sincèrement son orientation, son soutien et l'aide financière qui ont permis cette collaboration fructueuse.

J'aimerais également exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur **Maykel COUREL** de l'Université de Guadalajara, Centre Universitaire des Valles de Jalisco. Ses discussions pertinentes et son expertise dans le domaine des cellules solaires ont grandement contribué au développement de ce travail. Je lui suis très reconnaissante pour le temps qu'il a consacré et les connaissances précieuses qu'il a partagées.

Résumé

Dans le domaine des dispositifs photovoltaïques (PV), les matériaux semi-conducteurs comme les chalcopyrites, à savoir CuGaSe_2 (CGSe), CuInSe_2 (CISE) et Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), ainsi que les kesterites, tels que $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) et $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSSe), se distinguent par leur fort potentiel pour la fabrication de dispositifs PV à faible coût. Cependant, leur adoption à grande échelle reste limitée par plusieurs défis, notamment leur capacité réduite à exploiter pleinement le spectre solaire et la présence de défauts cristallins ou de phases secondaires, qui diminuent significativement l'efficacité des cellules solaires. Pour relever ces défis, cette thèse propose une approche théorique visant à optimiser les performances des cellules solaires basées sur ces matériaux. L'étude explore notamment l'intégration de nanostructures, avec une attention particulière portée à l'optimisation des performances à la limite radiative. Dans une première approche, des puits quantiques (QWs) en Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) sont insérés dans une matrice de CuGaSe_2 (CGSe), ce qui permet d'améliorer l'absorption photonique tout en conservant une tension en circuit ouvert élevée. Une seconde approche étudie l'intégration de QWs en $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSSe) dans des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, afin d'analyser l'influence de l'épaisseur, du nombre et de la composition des QWs sur les performances globales des dispositifs. Par ailleurs, le $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS) est identifié comme un matériau absorbant alternatif prometteur. Les résultats obtenus à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) révèlent une énergie de bande interdite de 1,78 eV et un coefficient d'absorption de 10^4 cm^{-1} , mettant en évidence son efficacité pour capturer la lumière solaire. Les simulations menées avec le logiciel SCAPS-1D ont permis d'optimiser la structure des cellules solaires en CNGS, atteignant une efficacité remarquable de 20,05 %. Cette thèse met ainsi en lumière le rôle des nanostructures dans l'amélioration des performances des cellules solaires basées sur les matériaux chalcopyrites et kesterites. Elle identifie les conditions nécessaires pour optimiser l'efficacité des structures CGSe/ Cu(In,Ga)Se_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. En parallèle, elle souligne le potentiel du CNGS comme matériau alternatif, contribuant au développement de technologies solaires plus performantes et respectueuses de l'environnement, et ouvrant de nouvelles perspectives dans le domaine des énergies renouvelables.

Mots-clés : chalcopyrites, kesterite, nanostructures, puits quantiques, limite radiative, CNGS, DFT, propriétés électroniques, propriétés optiques, SCAPS, cellules solaires.

Abstract

As demand grows for more efficient and affordable photovoltaic (PV) devices, this thesis investigates advanced semiconductor materials that can help meet this challenge. We focus on chalcopyrites, such as Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), and kesterites, like $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSSe), both known for their promising photovoltaic potential. However, conventional solar cells struggle to fully capture the broad range of the solar spectrum, and their performance is often hindered by defects and secondary phases in the materials. This research presents a theoretical framework to improve the performance of chalcopyrite and kesterite based solar cells by introducing nanostructures particularly quantum wells to approach the radiative limit. Incorporating quantum wells enables enhanced photon absorption below the band gap, boosting photoelectrical absorption and overall power conversion efficiency (PCE). Beyond these well studied materials, $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS) also emerges as a promising alternative absorber. Density Functional Theory (DFT) calculations indicate a band-gap of about 1.78 eV and an absorption coefficient of approximately 10^4 cm^{-1} , suggesting strong solar light capture. Furthermore, SCAPS-1D simulations applied to CNGS-based cell designs predict a remarkable efficiency of around 20.05%. In essence, this work highlights how nanostructures can significantly enhance the performance of chalcopyrite and kesterite based solar cells, while also introducing CNGS as a viable new material for high-efficiency PV devices. These insights contribute to advancing renewable energy technologies and moving us closer to cleaner, more sustainable power solutions.

Keywords : chalcopyrites, kesterite, nanostructures, quantum wells, radiative limit, CNGS, DFT, SCAPS, electronic properties.

Table des figures

1	Utilisation de l'énergie sur le marché mondial [1]	2
2	Comparaison de l'irradiation solaire avec les sources d'énergie renouvelables et conventionnelles : les combustibles fossiles sont évalués en fonction de leurs réserves totales disponibles, tandis que les énergies renouvelables, y compris l'irradiation solaire, sont mesurées en fonction de leur potentiel annuel [4] .	3
3	Consommation d'énergie sur le marché mondial [1]	7
4	Les trois évolutions de la technologie photovoltaïque [9]	8
5	Évolution de la performance des cellules solaires de 1975 à 2025, illustrée par le NREL.	21
1.1	Schéma de la masse d'air (AM).	33
1.2	Spectre extra-terrestre $AM0$ et les spectres terrestres ($AM1.5$ global et $AM1.5$ direct.)	34
1.3	Jonction PN : Absorption (a), Thermalisation (T), recombinaison Non radiative (NR), recombinaison Radiative (R), rayonnement non absorbé (UA). Les niveaux de Fermi sont désignés par E_F	37
1.4	Courbe $J - V$ d'une cellule solaire (a) et le circuit équivalent d'une cellule solaire (b)	42
1.5	Pertes dans une cellule solaire	43
1.6	Efficacité quantique d'une cellule solaire idéale et d'une cellule solaire pratique.	44
1.7	Courbe J-V d'une cellule solaire, montrant la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et la tension en circuit ouvert (V_{oc})	45
1.8	Courbe $J = f(V)$ montrant le point de puissance maximale.	47
1.9	Circuit équivalent à une cellule solaire montrant les séries et shunts parasites résistances.	48
1.10	Effets de la résistance en série sur la caractéristique J-V.	49

1.11	Effets de la résistance de shunt sur la caractéristique J-V.	50
1.12	Le circuit analogue pour une cellule solaire réelle.	51
2.1	(a) Schéma de la structure $\text{Cu}_2\text{GaSe}_2/\text{Cu}_2\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ et des différents processus physiques. (b) Différentes transitions énergétiques et modification de la bande interdite causées par l'effet Stark confiné quantique.	65
2.2	Influence de l'épaisseur de CIGSe sur J_{SC} , V_{OC} et l'efficacité globale avec un ratio $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ de 0,6, ainsi que son efficacité en fonction du ratio $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ et de l'épaisseur de la couche de CIGSe.. . . .	73
2.3	(a) Variation des énergies des électrons et des trous en fonction de L_w pour un champ électrique optimal. (b) Décalage Stark des électrons et des trous en fonction de L_w	75
2.4	(a) J_{SC} , (b) V_{OC} , et (c) efficacité dans les cellules solaires CGSe/CIGSe. (d) Efficacité en fonction du nombre de puits quantiques (QW), pour différents ratios de $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$	77
2.5	(a) J_{SC} , (b) V_{OC} et (c) efficacité dans les cellules solaires CGSe/CIGSe. (d) Efficacité en fonction de l'épaisseur des puits quantiques (QW), pour différents ratios de $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$	80
3.1	Cellule solaire à puits quantique basée sur le matériau CZTSSe	93
3.2	Efficacité (a), J_{sc} (b) et V_{oc} (c) des cellules solaires CZTSSe en fonction de l'épaisseur et de la composition.	96
3.3	Valeurs des états propres dans les puits quantiques CZTS/CZTSe pour les électrons (a) et les trous lumineux (b) en fonction de l'épaisseur du puits	98
3.4	Caractéristiques J-V des cellules solaires CZTS avec puits quantiques CZTSe dont le nombre varie, en considérant une épaisseur de puits fixe de 15 nm. L'encadré montre les paramètres optoélectroniques des appareils.	100
3.5	Efficacité (a), J_{sc} (b), V_{oc} (c) et J_0 (d) en fonction du numéro de puits. L'optoélectronique les paramètres correspondant aux dispositifs CZTS ($x = 1$) et CZTSe ($x = 0$) sans nanostructures sont ajouté à titre de comparaison.	102
3.6	Caractéristiques J-V des cellules solaires avec puits quantiques CZTS/CZTSe, épaisseur de puits variable pour un nombre de puits fixe de 100. L'encadré montre les paramètres optoélectroniques des appareils.	102
3.7	Efficacité (a), J_{sc} (b), V_{oc} (c) et J_0 (d) en fonction de l'épaisseur du puits. L'optoélectronique les paramètres correspondant aux dispositifs CZTS ($x = 1$) et CZTSe ($x = 0$) sans nanostructures sont ajouté pour comparaison.	104
3.8	Efficacité (a), J_{sc} (b) et V_{oc} (c) en fonction de l'épaisseur et du nombre de puits.	106

3.9	Efficacité (a), J_{sc} (b) et V_{oc} (c) en fonction de l'épaisseur et du nombre de puits, où bien les épaisseurs supérieures à 15 nm sont évaluées.	108
3.10	Influence des différentes compositions S/(S + Se) au niveau des puits (0,2, 0,4, 0,6 et 0,8) sur une cellule solaire CZTS avec puits quantiques CZTSSe. L'encadré montre les paramètres optoélectroniques des appareils.	109
3.11	Efficacité (a), J_{sc} (b), V_{oc} (c) et J_0 (d) en fonction de la composition du puits ($\frac{S}{S+Se}$ rapport de composition). Les paramètres optoélectroniques correspondant à CZTS ($x = 1$) et CZTSe ($x = 0$) des dispositifs sans nanostructures sont ajoutés à des fins de comparaison.	111
4.1	Représentation schématique de la relation entre les potentiels et fonctions d'onde pour tous les électrons et les pseudopotentiels.	139
4.2	Diagramme montrant la partition d'une cellule unitaire en sphères Muffin-Tin (I), qui contiennent deux types d'atomes (A et B), ainsi qu'un espace interstitiel (II).	140
4.3	La structure de bande du CNGS le long des directions de haute symétrie (a) et le spectre du coefficient d'absorption du CNGS en fonction de l'énergie des photons incidents (b).	147
4.4	Structure des cellules solaires à base de CNGS.	151
4.5	(a) Analyse des performances de la cellule solaire CNGS à l'aide de la courbe J-V. (b) Diagramme de bande d'énergie du dispositif de cellule solaire CNGS.	153
4.6	L'effet de l'épaisseur de la couche CNGS sur le V_{oc} , le J_{sc} , le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité de la cellule.	154
4.7	Pourcentage d'efficacité quantique ($QE\%$) de la cellule à différentes épaisseurs. Les épaisseurs des couches de MoS ₂ , CdS, ZnO et ZnO :Al ont été respectivement fixées à 80 nm, 50 nm, 80 nm et 200 nm pour les calculs effectués à T = 300 K.	156
4.8	L'impact de l'épaisseur de la couche MoS ₂ sur le V_{oc} , le J_{sc} , le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité de la cellule solaire CNGS.	157
4.9	Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur le J_{sc} , le V_{oc} , le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité des cellules solaires à 300 K. Les épaisseurs des couches de CNGS, MoS ₂ , ZnO et ZnO :Al ont été maintenues constantes à 2000 nm, 80 nm, 80 nm et 200 nm, respectivement.	158
4.10	L'impact de la densité des défauts sur les propriétés optoélectroniques des cellules solaires CNGS.	159
4.11	L'impact de la concentration des porteurs dans la couche absorbante (N_A) sur le paramètre d'efficacité de la cellule (T=300 K) dans le matériau CNGS.	160

4.12 L'effet de la concentration des porteurs de MoS ₂ (N_A) sur les paramètres optoélectroniques de la cellule.	161
4.13 Illustre l'impact de la concentration des porteurs (N_D) dans la couche tampon (CdS) sur le paramètre d'efficacité de la cellule.	162
4.14 Tension en circuit ouvert (a), densité de courant de court-circuit (b), facteur de remplissage (FF) (c) et efficacité (η) (d) pour différentes épaisseurs de couches tampons.	164

Liste des tableaux

4.1	Les paramètres physiques de chaque couche ont été utilisés pour simuler une cellule solaire CNGS à $T=300\text{K}$. [48, 54, 57, 58]	152
4.2	Propriétés des paramètres des contacts arrière et avant à $T=300\text{K}$. [54]	152
4.3	Les paramètres électriques pour les couches de transport des électrons de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ sont utilisés dans cette simulation, où x représente la concentration molaire de Zn [67, 68].	163
4.4	Analyse des performances des cellules solaires CNGS par une étude photovoltaïque.	166
4.5	Un tableau comparatif présentant la cellule CNGS optimale aux côtés d'autres cellules CZTS trouvées dans la littérature.	167

Abréviations et nomenclature

CZTS	Copper zinc tin sulfide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CIGS	Cuivre indium gallium séléniure (CuInGaSe_2)
CNGS	Cuivre nickel germanium sulfure ($\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$)
TFSCs	Les cellules solaires à couches minces
QWSCs	Les cellules solaires à puits quantiques
QW	Puits quantique
CBO	L'écart de bande de conduction
VBO	L'écart de bande de valence
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
mBJ+U	Méthode Becke-Johnson modifiée avec le potentiel de Hubbard U
FPLAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel complet
CB	Bande de conduction
VB	Bande de valence
SCAPS	Simulateur de Capacitance de Cellule Solaire

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	ii
Résumé	v
Abstract	vi
Abréviations et nomenclature	xii
Introduction générale	1
1 Physique des cellules solaires	30
1.1 Introduction	31
1.2 Photovoltaïque	31
1.3 Ressource solaire	32
1.4 Notions de base de semi-conducteurs	34
1.5 Jonction PN	36
1.6 Fonctionnement des cellules solaires	40
1.6.1 Cellules solaires idéales	40
1.6.2 Pertes dans les cellules solaires	42
1.6.3 Paramètres de performance des cellules solaires	43
2 Modélisation analytique et amélioration des performances des cellules solaires en chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ grâce à l'intégration de nanostructures	59

2.1	Introduction	61
2.2	Optimisation des cellules solaires à couches minces à base de chalcopyrite par l'intégration de puits quantiques	62
2.3	Partie théorique	64
2.4	Caractéristique J-V	69
2.5	Résultats et discussions	72
2.5.1	Analyse des conditions optimales pour l'efficacité des cellules solaires CIGSe sans nanostructures	72
2.5.2	Impact du champ électrique optimal et de la largeur du puits quantique sur les états d'énergie	75
2.5.3	Effet du nombre de puits quantiques sur l'efficacité des cellules solaires pour différents rapports de Ga/(Ga+In)	77
2.5.4	Impact de l'épaisseur des puits quantiques sur l'efficacité des cellules solaires pour différents rapports de Ga/(Ga+In)	79
2.6	Conclusion	81
3	Modélisation analytique et optimisation des cellules solaires $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ utilisant des puits quantiques en dessous de la limite radiative	87
3.1	Introduction	88
3.2	Optimisation des cellules solaires kesterites à couches minces par l'intégration de puits quantiques	88
3.3	Partie théorique	92
3.4	Resultas et Discussion	94
3.5	Conclusion	114
4	Modélisation d'une cellule solaire kesterite hautement efficace basée sur le CNGS : Une étude DFT accompagnée d'une analyse SCAPS-1D	120
4.1	Introduction	122
4.2	Cellule solaire à couches minces basée sur la kesterite $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$	124
4.3	Principes de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)	126
4.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	127
4.3.2	L'approximation de Hartree-Fock	128

4.3.3	L'énergie de corrélation	129
4.4	Principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	130
4.4.1	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	130
4.4.2	Les équations de Kohn-Sham	131
4.4.3	Les approximations d'échange-corrélation	133
4.4.4	Méthodes pour les calculs de structure électronique	137
4.5	Paquets de calculs DFT	143
4.6	Détails des calculs DFT	144
4.7	Les propriétés électroniques et optiques du matériau CNGS	146
4.8	Simulation SCAPS	148
4.8.1	Introduction à SCAPS	148
4.8.2	Structure du dispositif et paramètres de simulation	150
4.9	Résultats et discussion	152
4.9.1	Impact de l'épaisseur des couches sur l'efficacité du dispositif	153
4.9.2	L'influence de l'effet de la densité des défauts de la couche absorbante CNGS	158
4.9.3	L'effet de la concentration de dopage sur le comportement du dispositif	159
4.9.4	Effet de différentes couches tampons sur les performances de la cellule	162
4.10	Meilleures performances du dispositif	166
4.11	Conclusion	168
	Conclusion générale	176
	Liste des publications	179

Introduction générale

Introduction

La capacité d'exploiter et d'utiliser l'énergie, sous toutes ses différentes formes, a joué un rôle fondamental dans le progrès technologique humain. En effet, au fil des siècles, il y a eu une corrélation entre le niveau de vie d'une société et la quantité d'énergie qu'elle consomme. Aujourd'hui, la provision d'énergie est l'un des défis majeurs auxquels le monde est confronté. L'augmentation de la demande énergétique mondiale, associée aux préoccupations concernant le changement climatique, le pic pétrolier et le désir d'indépendance énergétique, oblige les décideurs à rechercher des sources d'énergie alternatives pour alimenter la croissance économique future. Il n'est donc pas étonnant que la question énergétique ait été un sujet d'actualité ces dernières années. Après la catastrophe de la centrale nucléaire de Fukushima au Japon en 2011, la décision de l'Allemagne d'abandonner l'énergie nucléaire n'est qu'un témoignage du fait qu'une source d'énergie plus sûre, plus propre et plus garantie est désespérément nécessaire.

Selon les projections de l'Agence Internationale de l'Énergie, la demande mondiale d'énergie devrait plus que doubler au cours des 50 prochaines années. Cette croissance spectaculaire sera alimentée par l'expansion de la population mondiale et l'intensification des activités économiques et industrielles. À l'horizon 2035, la consommation énergétique mondiale pourrait atteindre 739 billions de Btu (British thermal units), une unité équivalente à 1 055 Joules [1], Une augmentation de 49% par rapport à 2007 a été observée (figure 1). Si la transition vers des sources d'énergie renouvelables ne s'accélère pas de ma-

nière significative, notre appétit croissant pour l'énergie, combiné à notre forte dépendance aux énergies non renouvelables, entraînera des conséquences désastreuses. Parmi celles-ci figurent les conflits liés à l'épuisement des ressources, l'aggravation du réchauffement climatique, les crises économiques et une détérioration significative de la qualité de vie. Il est crucial de noter que le rayonnement solaire annuel reçu par la Terre est d'environ 763 millions de BTU, soit plus de 1 000 fois la consommation énergétique humaine estimée pour 2035. Cette abondance énergétique offre une opportunité inégalée de répondre à nos besoins énergétiques tout en réduisant notre empreinte environnementale.

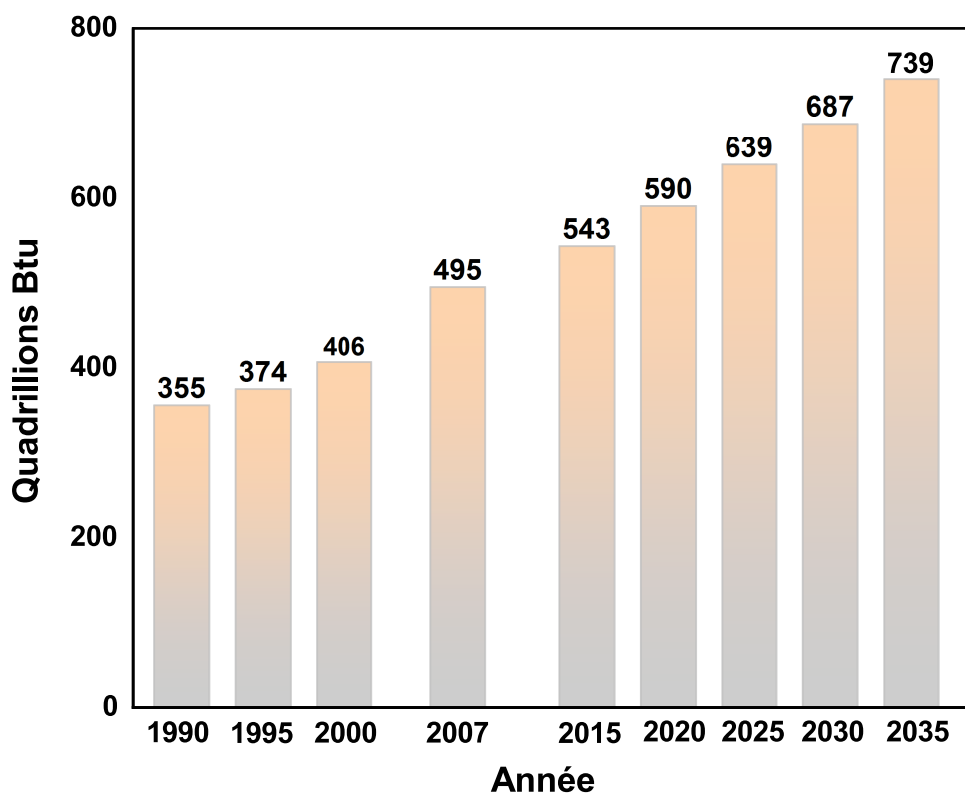


FIGURE 1 – Utilisation de l'énergie sur le marché mondial [1]

La transition des combustibles fossiles vers les énergies renouvelables a été favorisée non seulement par l'épuisement progressif des réserves de pétrole et de gaz, mais aussi par la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Il est désormais largement accepté que les changements climatiques sont causés par l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre, tels que le dioxyde de carbone (CO_2), généré par la combustion des combus-

tibles fossiles. Selon un rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), "le réchauffement du système climatique est manifeste, comme en témoignent les hausses des températures moyennes de l'air et de l'océan à l'échelle mondiale, la fonte des neiges et des glaciers, ainsi que l'élévation du niveau moyen de la mer" [2]. Les gouvernements et les institutions internationales ont mis en place diverses politiques et pratiques de développement durable pour atténuer les effets des changements climatiques. Cependant, le GIEC a souligné que les émissions de gaz à effet de serre continueraient d'augmenter, même si les mesures actuelles étaient pleinement mises en œuvre [3].

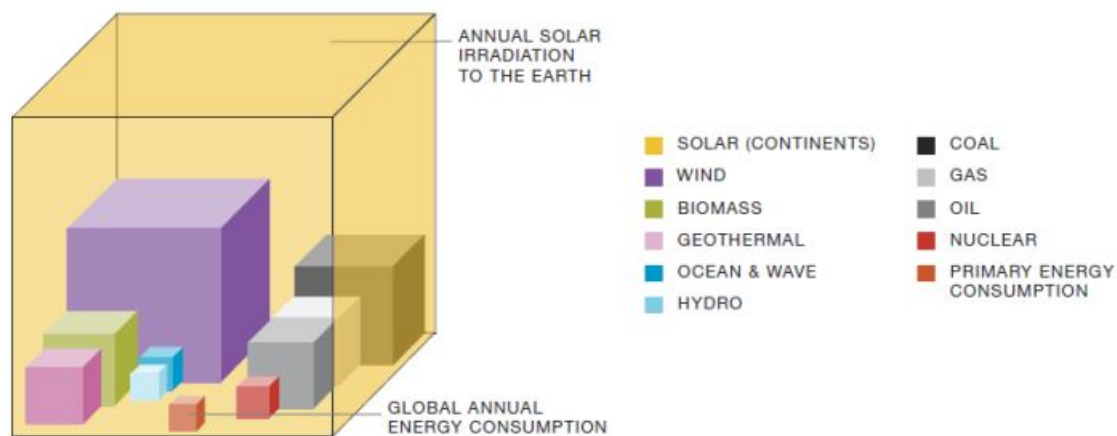


FIGURE 2 – Comparaison de l'irradiation solaire avec les sources d'énergie renouvelables et conventionnelles : les combustibles fossiles sont évalués en fonction de leurs réserves totales disponibles, tandis que les énergies renouvelables, y compris l'irradiation solaire, sont mesurées en fonction de leur potentiel annuel [4]

Le défi consiste donc à produire de l'énergie tout en évitant les émissions de gaz à effet de serre, afin de répondre à la demande énergétique croissante. Parmi les différentes sources d'énergie renouvelables, l'énergie solaire s'impose comme la solution la plus prometteuse, non seulement en raison de l'abondance de l'énergie solaire atteignant la surface terrestre, mais aussi grâce aux avancées significatives des technologies solaires ces dernières années. Cependant, un écart considérable subsiste entre l'utilisation actuelle de l'énergie solaire et son immense potentiel inexploité. La figure (2) Compare la disponibilité de l'énergie

solaire à celle des autres sources d'énergie renouvelables. Il est important de rappeler que la plupart des formes d'énergie que nous utilisons aujourd'hui, comme les combustibles fossiles, l'énergie hydroélectrique et l'énergie éolienne, trouvent leur origine, d'une manière ou d'une autre, dans l'énergie solaire. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), les centrales solaires et thermiques devraient, d'ici 2060, répondre à la majorité des besoins énergétiques mondiaux. De son côté, l'Académie Nationale d'Ingénierie des États-Unis a souligné l'importance de l'énergie solaire dans son rapport sur les grands défis technologiques de l'avenir [5], conclut que l'un des plus grands défis d'ingénierie du 21^{ème} siècle est de rendre l'énergie solaire à la fois plus efficace et plus abordable.

Photovoltaïque

La vie sur Terre repose sur la capacité à transformer la lumière solaire en d'autres formes d'énergie. Le photovoltaïque offre une méthode simple et ingénieuse pour exploiter cette énergie en convertissant directement le rayonnement solaire en électricité, sans recourir à des pièces mobiles ni générer de sous-produits polluants. L'électricité est sans doute la forme d'énergie la plus polyvalente, car elle peut être facilement transformée en d'autres formes pour répondre à une grande variété de besoins.

Depuis la découverte de l'effet photovoltaïque par Edmund Becquerel en 1839, l'idée de produire de l'électricité à partir de la lumière du soleil a captivé les chercheurs. Cependant, ce n'est qu'au cours des années 1950 que les premières cellules photovoltaïques en silicium ont commencé à générer des quantités significatives d'énergie. La toute première cellule solaire en silicium affichait alors une efficacité de seulement 6 % [6]. Dans les années 1960, des cellules solaires en silicium ont été conçues pour alimenter des missions spatiales. La crise pétrolière des années 1970 a mis en lumière l'urgence de trouver des sources d'énergie alternatives, ouvrant la voie à l'utilisation des cellules solaires pour des applications terrestres. Depuis lors, des investissements importants en recherche et développement ont

permis d'explorer une grande variété de matériaux en quête d'une technologie photovoltaïque abordable et efficace. Parmi ces matériaux figurent le silicium amorphe (a-Si), le silicium cristallin (c-Si), les composés III-V comme l'arséniure de gallium (GaAs) et les composés II-VI tels que le tellurure de cadmium (CdTe) et le séléniure de cuivre-indium-gallium (CIGS). Plus récemment, les cellules solaires organiques et celles sensibilisées aux colorants ont également suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique [7]. Le silicium reste le matériau dominant pour la fabrication des cellules solaires, grâce à son coût relativement bas et aux avancées technologiques issues de l'industrie de la microélectronique. Cependant, améliorer l'efficacité des cellules solaires en silicium représente toujours un défi majeur. Le photovoltaïque terrestre s'est imposé dans des contextes où les sources d'énergie conventionnelles sont trop coûteuses ou impraticables, comme l'alimentation des équipements de télécommunication isolés, l'électrification rurale ou les appareils électroniques de faible puissance. Au cours de la dernière décennie, les systèmes photovoltaïques connectés au réseau ont connu une croissance impressionnante, et aujourd'hui, on les retrouve aussi bien dans les zones rurales qu'urbaines. En raison de leur aspect esthétique, les cellules solaires ont également trouvé leur place dans l'architecture. Intégrées dans les bâtiments, elles ne se contentent pas de produire de l'électricité, mais servent également d'éléments de conception. Ces systèmes sont connus sous le nom de "photovoltaïques intégrés aux bâtiments".

Marché Photovoltaïque

Depuis ses débuts, l'industrie photovoltaïque a dû relever le défi des coûts de production élevés. Cependant, grâce à des innovations constantes, ces coûts ont fortement diminué au fil des décennies, ce qui a permis une expansion rapide du marché mondial du photovoltaïque. Au cours des dix dernières années, l'industrie a enregistré un taux de croissance annuel moyen impressionnant de 40 %, témoignant de son évolution rapide et de son adoption croissante à l'échelle mondiale [8]. Le Japon et l'Allemagne ont été des pion-

niers en matière de capacité installée, grâce à des incitations gouvernementales favorisant le développement du photovoltaïque. La majorité de cette capacité est connectée au réseau électrique, ce qui permet d'alimenter directement les services publics en électricité. Cependant, dans les pays en développement, les installations hors réseau sont courantes, surtout là où l'accès à un réseau électrique est difficile ou coûteux. Dans ces cas, il est souvent plus avantageux d'opter pour un système d'alimentation autonome, qui offre une solution flexible et indépendante. La figure 3 illustre la capacité installée cumulative entre 2000 et 2050. Grâce à l'abondance des ressources solaires, à un potentiel commercial énorme et à la baisse continue des coûts, l'énergie photovoltaïque devrait continuer à jouer un rôle clé dans la croissance des énergies renouvelables à l'échelle mondiale dans les années à venir. Selon l'analyse REmap de l'IRENA, les installations solaires photovoltaïques pourraient presque sextupler au cours de la prochaine décennie, atteignant 2840 GW à l'échelle mondiale d'ici 2030, puis franchir les 8500 GW d'ici 2050.

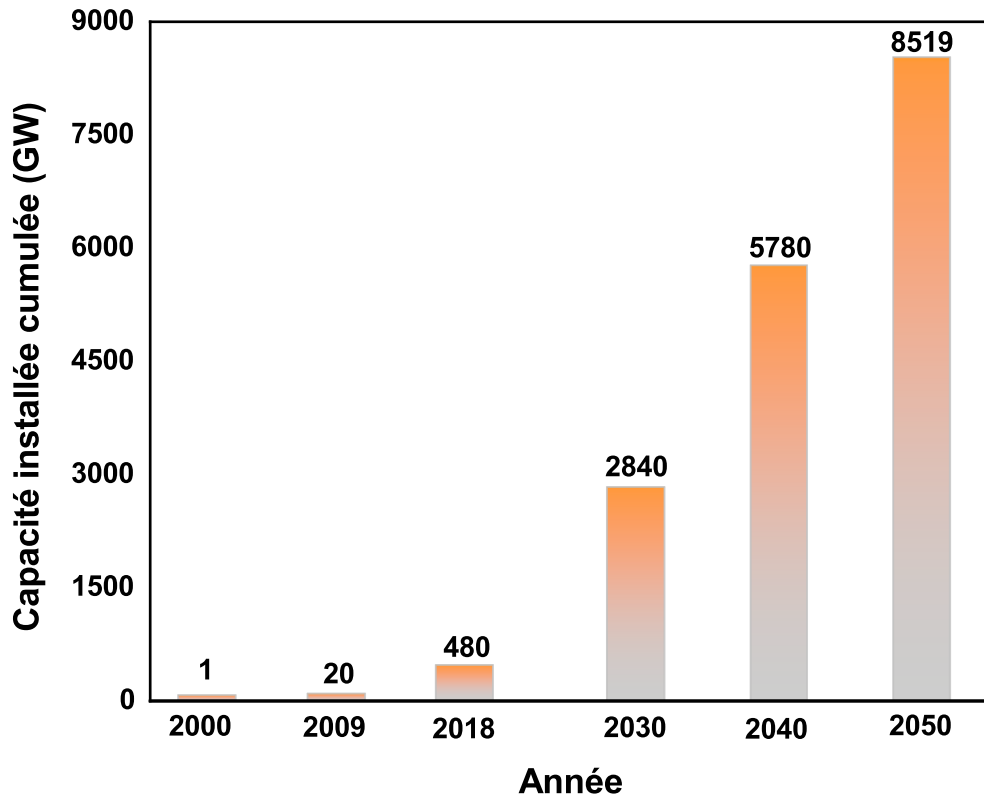


FIGURE 3 – Consommation d'énergie sur le marché mondial [1]

L'adoption de l'énergie solaire est également en forte croissance dans les marchés émergents, comme en Chine et dans d'autres pays en développement, qui se trouvent souvent dans des régions bénéficiant d'un fort ensoleillement. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, il a été prouvé que le photovoltaïque peut jouer un rôle clé dans la fourniture d'énergie, même dans des régions où le climat est souvent nuageux et gris. Bien que la nature intermittente de l'énergie solaire puisse poser un défi, il a été observé que les périodes d'ensoleillement coïncident souvent avec les pics de demande, en particulier pour les bâtiments commerciaux, ce qui permet d'optimiser l'utilisation de l'énergie solaire.

Génération de photovoltaïque

L'objectif principal de la recherche en photovoltaïque est de réduire le coût de production par watt, afin d'atteindre la parité du réseau. La parité du réseau est atteinte lorsque l'électricité produite par le photovoltaïque devient compétitive avec celle générée par des sources d'énergie plus traditionnelles, telles que le charbon, le gaz naturel et l'énergie nucléaire. Ce seuil est généralement fixé à 1\$ par watt. Les technologies photovoltaïques peuvent être regroupées en trois catégories, en fonction de leurs caractéristiques de fonctionnement, de leur coût et de leur efficacité. Elles sont illustrées dans la figure 4 sous les générations I, II et III.

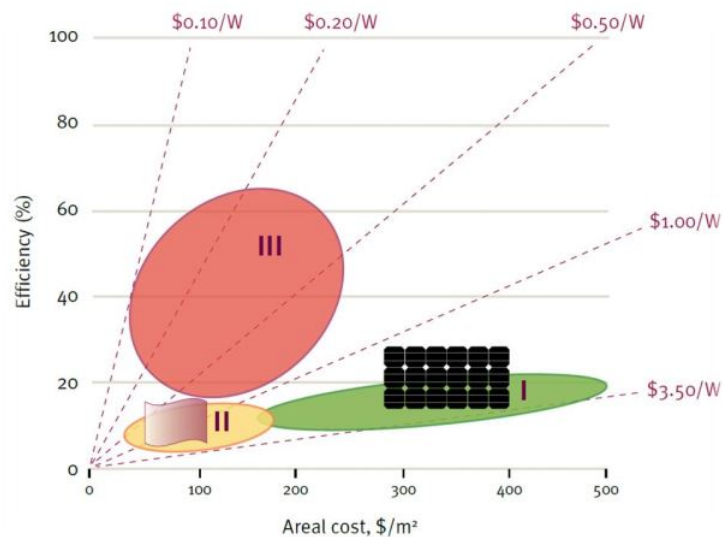


FIGURE 4 – Les trois évolutions de la technologie photovoltaïque [9]

Première génération des cellules solaires

La première génération comprend une technologie photovoltaïque utilisant des films cristallins épais, notamment des cellules à base de silicium (Si), le matériau semi-conducteur le plus couramment utilisé pour les cellules solaires commerciales (environ 90% du marché

actuel des panneaux photovoltaïques [10]), ainsi que des cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs), largement employées dans la fabrication de panneaux solaires. Ce sont les cellules les plus anciennes et les plus utilisées, en raison de leur efficacité relativement élevée, bien que leur production reste coûteuse. L'utilisation du silicium dans la fabrication des cellules solaires photovoltaïques présente plusieurs avantages :

- C'est le deuxième matériau le plus abondant dans la croûte terrestre [11], ce qui implique que la disponibilité de la matière première peut être durable à l'avenir et que son coût d'acquisition pourrait être réduit ;
- Il s'agit d'un élément chimique stable et non toxique, dont les caractéristiques retardent les processus de contamination et la perte de durabilité qui peut survenir lorsqu'il est utilisé comme matériau cellulaire ;
- Les cellules photovoltaïques (CPV) de Si sont facilement compatibles avec l'industrie de la microélectronique basée sur le Si (c-à-d, circuits intégrés, transistors, etc.) [10], permettant ainsi l'utilisation de technologies bien connues et bien développées.

D'autre part, le GaAs est particulièrement utile pour les cellules multi-jonctions, celles comprenant plusieurs jonctions P-N faites de différents matériaux semi-conducteurs, et les cellules solaires de haute performance pour plusieurs raisons [12] :

- Il a une bande interdite de 1,43 eV, ce qui est assez proche de la valeur idéale pour les CPV à jonction unique ;
- Il présente une très forte absorptivité, donc une cellule de seulement quelques microns d'épaisseur suffit à absorber le spectre solaire utilisable correspondant à sa bande interdite, tandis que le Si cristallin nécessite des cellules de 100 microns voire plus épaisses ;
- Il permet une conception cellulaire polyvalente, car l'incorporation de différentes substances dopantes et la combinaison avec d'autres matériaux III-V dans la structure cellulaire modifient considérablement les propriétés optoélectroniques ;

- Il est très résistant à la dégradation par rayonnement, ce qui, combiné à son rendement élevé, le rend idéal pour les applications spatiales ;
- Contrairement aux cellules à base de Si, celles à base de GaAs ont de faibles coefficients de température, leur performance est donc moins affectée par la température. La première génération de CPVs peut être divisée en trois catégories : Si monocristallin et polycristallin, ainsi que les cellules GaAs.

Silicium monocristallin (m-Si)

Les cellules solaires en silicium monocristallin (m-Si) atteignent des rendements d'environ 26,7% [13]. Elles sont fabriquées grâce au procédé Czochralski [10], un processus qui permet de produire des cristaux de silicium avec des diamètres variant de 10 à 300 *mm* et des longueurs allant de 50 *cm* à 2 *m* [14]. Cependant, ce procédé a un coût de production relativement élevé pour plusieurs raisons :

- Il nécessite un silicium d'une pureté très élevée, souvent appelé "silicium de qualité solaire", afin d'éviter toute contamination de la matière première [10]. Cela est essentiel pour prévenir les défauts de structure et la dégradation des propriétés électriques ;
- La consommation d'énergie est conséquente, car il y a des pertes thermiques par conduction et rayonnement à travers la graine [10] ;
- Le contrôle précis de la température est nécessaire pour maintenir la croissance cristalline au fil du processus de production, ce qui peut être énergivore et coûteux [10].

Silicium polycristallin (p-Si)

Les cellules p-Si sont fabriquées à partir de plaquettes de polysilicium, composées de petits cristaux orientés de manière aléatoire. Ces cellules présentent certains avan-

tages par rapport aux m-Si : elles nécessitent moins d'énergie pour leur production et génèrent moins d'émissions de gaz à effet de serre. Cependant, elles n'atteignent pas des rendements aussi élevés, se limitant à environ 22,3% [15], soit moins que les cellules monocristallines. Cette faible efficacité est principalement due à la qualité inférieure du matériau, causée par des défauts et des impuretés au niveau des grains. Cela entraîne une recombinaison plus importante des porteurs de charge et une collecte moins efficace des électrons, ce qui réduit la tension et le courant générés. Le polysilicium est fabriqué industriellement via le procédé Siemens, qui a été développé dans les années 1950 pour des applications électroniques [16]. Ce procédé consiste en la gazéification de silicium métallique, suivi d'une distillation et d'un dépôt final pour obtenir du silicium ultrapure.

Arséniure de Gallium (GaAs)

Les cellules solaires en arséniure de gallium (GaAs) atteignent des rendements compris entre 18,4% et 29,1% en laboratoire, en fonction de leur structure cristalline ou de leur forme à couche mince [13]. L'un des principaux avantages du GaAs dans les applications photovoltaïques réside dans sa flexibilité de conception. Ces cellules peuvent être composées de plusieurs couches avec des compositions légèrement différentes, permettant ainsi un contrôle plus précis de la génération et de la collecte des électrons et des trous, contrairement aux cellules en silicium, qui doivent ajuster leur niveau de dopage pour obtenir des résultats similaires. Ce contrôle amélioré permet d'atteindre des rendements proches de la limite théorique. Par exemple, une structure courante pour les cellules GaAs inclut une couche très fine d'AlGaAs qui aide à générer des électrons et des trous près de la jonction sous l'effet du champ électrique. De plus, le GaAs est fréquemment utilisé dans les cellules solaires multi-jonctions, où chaque jonction $P-N$ produit du courant en réponse à différentes longueurs d'onde de la lumière. L'utilisation de plusieurs matériaux semi-conducteurs dans ces cel-

lules permet d'absorber une gamme plus large de longueurs d'onde, ce qui améliore l'efficacité de conversion énergétique.

Cependant, cette génération de cellules solaires fait face à plusieurs défis [17] :

- L'énergie lumineuse en dessous de la bande interdite d'énergie n'est pas absorbée, ce qui représente une perte ;
- L'énergie lumineuse supérieure à la bande interdite est également perdue, l'excès d'énergie étant converti en chaleur.

L'efficacité de conversion de cette génération de cellules solaires est proche de la limite théorique de 31% [17], laissant peu de place pour des améliorations supplémentaires. C'est pour cette raison que de nouvelles approches des cellules solaires sont continuellement explorées.

Cellules solaires photovoltaïques de deuxième génération

La deuxième génération de cellules solaires se concentre sur les technologies à couches minces, dans le but de réduire les coûts élevés associés à la première génération (voir figure 4). Elle utilise une quantité de matériaux plus faible et de qualité inférieure, déposée sur des substrats moins chers, ce qui rend ces cellules plus accessibles et attractives pour les utilisateurs. Cette approche est basée sur des matériaux identifiés comme prometteurs lors de l'élaboration de la première génération, mais a été élargie pour inclure des matériaux comme l'a-Si, le μc -Si, le CIGS, et le CdTe [18].

Les cellules photovoltaïques (CPVs) de la deuxième génération offrent plusieurs avantages généraux [19, 20] :

- Moins chères que les cellules solaires à base de silicium,
- Une réduction importante de la quantité de matériaux nécessaires, parfois une seule couche d'un micron d'épaisseur suffit,

- Un coefficient d'absorption élevé,
- La plupart des technologies permettent une intégration directe dans un module à haute tension (par exemple, a-Si), ce qui réduit le nombre d'étapes de production par rapport aux CPVs de la première génération.

Cependant, ces cellules présentent également certains inconvénients :

- Une efficacité inférieure : la meilleure efficacité en laboratoire atteint 23,35% pour les CIGS [13],
- Une dégradation induite par la lumière dès les premiers stades d'utilisation extérieure, avec une dégradation plus importante en utilisation à long terme,
- Le semi-conducteur déposé sur le verre peut entraîner un flux d'ions dans le verre, ce qui peut affecter la performance. Ce phénomène peut se produire même si le substrat n'est pas en verre, notamment dans le cas du silicium amorphe. De plus, la contamination de l'environnement commence dès le processus de fabrication,
- La disponibilité des matériaux de fabrication peut ne pas être suffisante dans certaines technologies.

Silicium Amorphe (a-Si) et Silicium Microcristallin (mc-Si)

Le silicium amorphe (a-Si) est largement utilisé dans les cellules solaires à couches minces pour plusieurs raisons [21] :

- Les matières premières sont abondantes et non toxiques,
- Il nécessite des procédés de fabrication à basse température, ce qui permet une production de modules sur une large gamme de substrats bon marché,
- Il possède un coefficient d'absorption élevé, ce qui permet de fabriquer des cellules plus fines (de l'ordre de 1-2 μm d'épaisseur), nécessitant ainsi moins de matériaux,
- Des technologies de dépôt à grande surface peuvent être appliquées [22],
- Les rendements en laboratoire de l'a-Si sont de 10,2% pour les cellules à jonction

unique et de 12,7% pour les cellules à jonction multiple [23].

Cependant, l'a-Si présente également des limites :

- La structure amorphe du silicium réduit la durée de vie des cellules, en raison de la formation de centres de recombinaison des porteurs de charge (électrons et trous),
- L'absence de structure cristalline empêche l'utilisation classique des traitements de dopage pour les composés de type N et de type P .

L'hydrogène est nécessaire pour doper le matériau, ce qui donne du silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H).

L'utilisation du a-Si :H peut entraîner des problèmes de dégradation en raison de l'exposition à la lumière solaire. En effet, l'épaisseur de la couche peut diminuer avec le temps, obligeant à utiliser des couches plus épaisses pour garantir une durée de vie plus longue. Néanmoins, des dispositifs à jonction unique et multiple avec des rendements relativement élevés et une stabilité modérée ont été développés [21]. De plus, lorsque le processus de fabrication implique une forte concentration d'hydrogène, on peut obtenir du silicium microcristallin (μc -Si), qui présente moins de défauts que l'a-Si et est plus stable sous l'effet du rayonnement solaire. Les rendements en laboratoire du μc -Si sont de 11,9% pour les cellules à jonction unique et de 14% pour les cellules à jonction multiple [23].

Cuivre-Indium-Gallium-Disélenide (CIGS)

Le Cuivre-Indium-Gallium-Disélenide (CIGS) est un semi-conducteur de type chalcopyrite, dont la formule chimique générale est $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$. Ce matériau présente une bande interdite (gap énergétique) qui varie entre 1,0 et 1,7 eV, en fonction de la proportion des éléments présents dans le composé [24]. Cette plage de valeurs de la bande interdite est particulièrement adaptée à la photoabsorption, permettant au CIGS d'absorber efficacement une large gamme de longueurs d'onde

de lumière. L'un des atouts majeurs du CIGS réside dans sa flexibilité, permettant de moduler ses propriétés optiques et électroniques par un ajustement précis de la composition, en particulier du ratio $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$. Cela optimise les performances des cellules photovoltaïques. Les avantages du CIGS pour les applications photovoltaïques sont nombreux : il offre un rendement de conversion élevé, un coût de production relativement faible, une stabilité remarquable, ainsi qu'une grande efficacité dans la conversion de l'énergie solaire [25]. Les cellules solaires à base de CIGS ont atteint un rendement de laboratoire de 23,35% [13], ce qui fait du CIGS l'un des matériaux les plus performants pour les cellules solaires à couche mince. Bien que des cellules solaires CIGS aient déjà atteint une certaine maturité, avec des procédés de fabrication proches de la production de masse, des améliorations supplémentaires sont nécessaires pour optimiser davantage l'efficacité et réduire les coûts de production. Ces améliorations incluent le développement de couches plus fines et plus uniformes, ainsi que des ajustements dans le processus de fabrication pour garantir des performances optimales à grande échelle. La synthèse du CIGS est généralement réalisée en préparant un mélange fondu contenant des quantités spécifiques de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium. Ce procédé permet de contrôler précisément la composition du matériau [26]. Les couches minces de CIGS ainsi obtenues sont ensuite intégrées dans les cellules photovoltaïques. En outre, l'un des principaux avantages du CIGS est la possibilité de fabriquer des cellules flexibles, adaptées à diverses applications, telles que les dispositifs portables et les technologies d'énergie intégrée.

Tellurure de Cadmium (CdTe)

Le tellurure de cadmium (CdTe) est un composé semi-conducteur dont la bande interdite est de 1,45 eV, ce qui en fait un bon candidat pour convertir la lumière solaire en électricité dans les cellules à jonction unique. Les cellules CdTe ont atteint

une efficacité en laboratoire d'environ 21% [13]. Les cellules photovoltaïques à base de CdTe présentent une meilleure résistance aux températures élevées que les cellules à base de silicium cristallin (c-Si) et captent plus efficacement le rayonnement dans des environnements humides. Toutefois, les éléments constituant le CdTe sont plus rares que ceux du silicium, et le CdTe est un matériau potentiellement toxique.

Cellules Solaires Photovoltaïques De Troisième Génération

La troisième génération de cellules photovoltaïques (CPV) se concentre sur l'objectif d'augmenter l'efficacité des dispositifs tout en réduisant l'écart avec la limite de Carnot, qui est d'environ 62% au-dessus de la limite de Shockley-Queisser [27]. Son objectif principal est de développer des dispositifs à haut rendement en utilisant les techniques de dépôt en couches minces de la deuxième génération et/ou de nouvelles architectures ou matériaux [28]. Bien que cette approche puisse entraîner une augmentation du coût de surface, elle permettrait de réduire le coût par watt-crête. En outre, à l'instar des cellules à base de silicium, les CPVs de la troisième génération utilisent des matériaux non toxiques et largement abondants, ce qui les rend particulièrement adaptés à la production à grande échelle de cellules photovoltaïques [28]. Ces dispositifs peuvent également intégrer de nouveaux matériaux nanostructurés ou organiques, susceptibles d'atteindre des rendements de conversion élevés (supérieurs à 60%), en exploitant des phénomènes comme la collecte de porteurs chauds [27], la génération de porteurs multiples (ionisation d'impact), ou encore des architectures semi-conductrices avec plusieurs niveaux d'énergie. Une attention particulière est accordée aux processus de charge et de transfert d'énergie, afin d'optimiser la collecte de charge et d'améliorer la capture d'énergie dans le spectre solaire [29].

Les technologies les plus prometteuses pour les CPVs de la troisième génération sont :

- Cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC) ;
- Cellules à pérovskites ;
- Cellules multi-jonctions ;
- Cellules à boîtes quantiques ;
- Cellules à puits quantiques.

Les principaux avantages des CPVs de la troisième génération sont les suivants :

- Technologies faciles à traiter par solution ;
- Adaptées à la production à grande échelle ;
- Robustesse mécanique ;
- Efficacité élevée à des températures élevées.

Cependant, leur principal défi reste de réduire le coût par watt de l'électricité solaire produite.

Cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC)

Les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC) de troisième génération se distinguent des cellules des première et deuxième générations, car elles ne reposent pas sur une jonction traditionnelle $P-N$ pour séparer les porteurs de charge photogénérés. À la place, elles utilisent plusieurs niveaux d'énergie, génèrent plusieurs paires de porteurs, et sont capables de capter les porteurs avant leur thermalisation. Cette approche présente des avantages significatifs, notamment grâce à la possibilité d'ajuster la bande interdite, la capacité de capturer la lumière dans différentes parties du spectre solaire, ainsi que la fabrication des dispositifs sur des substrats flexibles et les interactions moléculaires. Les DSSC sont devenues une alternative attrayante aux cellules solaires traditionnelles à base de silicium en raison de leur faible coût, de leur fabrication simplifiée et de leur débit élevé [30]. Les DSSC affichent actuellement une efficacité de laboratoire de 11,9% [13].

Cellules à pérovskites

L'une des principales limitations des DSSC réside dans la synthèse des colorants organiques et leur stabilité chimique. C'est pourquoi une nouvelle classe de matériaux, les pérovskites et les boîtes quantiques (QWs), a été introduite en tant qu'alternatives aux colorants moléculaires. Ces matériaux ont permis d'atteindre des rendements record dépassant les 20% sur de très petites surfaces. Les cellules solaires à pérovskites halogénures inorganiques et organiques sont apparues récemment comme des dispositifs nanostructurés prometteurs, rentables et à haut rendement. Elles sont particulièrement attirantes en raison de leur efficacité de conversion d'énergie élevée. La première cellule solaire en pérovskite a été développée en 2009 par Miyasaka et al [31,32], avec une efficacité de conversion de 3,81%. Aujourd'hui, l'efficacité de conversion de la cellule solaire en pérovskite a dépassé les 21,6% [13], surpassant ainsi celle des cellules solaires à couches minces organiques (17,35% [13]).

Cellules multi-jonctions

Les cellules solaires multi-jonctions (MJ) sont constituées de plusieurs jonctions p-n faites de différents matériaux semi-conducteurs. Chaque jonction produit un courant électrique en réponse à différentes longueurs d'onde de la lumière, ce qui permet d'augmenter l'efficacité du dispositif en convertissant une plus grande quantité de lumière solaire incidente en énergie électrique. L'idée d'utiliser des matériaux à bande interdite différente pour chaque jonction permet de maximiser la capture des photons disponibles. La cellule entière peut être fabriquée avec un seul matériau ou plusieurs matériaux différents, ce qui offre une grande flexibilité dans les possibilités de conception [33].

Les cellules multi-jonctions sont considérées comme la seule option réaliste pour atteindre des rendements extrêmement élevés, et une structure monolithique semble

conduire aux meilleurs résultats [34]. Cependant, la fabrication de cellules de grande surface reste coûteuse, ce qui rend plus économiquement viable l'utilisation combinée de plusieurs cellules plus petites couvrant la même zone. Une autre alternative pour améliorer l'efficacité consiste à combiner ces cellules plus petites avec des technologies de concentration, qui peuvent concentrer la lumière du soleil des centaines voire des milliers de fois, entraînant ainsi une production d'énergie considérablement plus élevée [34]. Actuellement, l'efficacité des cellules multi-jonctions a dépassé les 40% [35–38].

Cellules solaires à bandes intermédiaires à boîtes quantiques

Les cellules solaires à bandes intermédiaires à boîtes quantiques (CSBI-BQs) représentent une approche de troisième génération qui s'apparente aux cellules à jonctions multiples, car elle vise à améliorer l'efficacité en élargissant la sensibilité spectrale. La différence réside dans le fait qu'il s'agit d'une cellule à jonction unique. L'idée principale de cette approche est d'introduire une bande intermédiaire dans la bande interdite d'un semi-conducteur, ce qui permettrait l'absorption de photons de plus faible énergie dans la sous-bande interdite. Cette innovation augmenterait le courant de la cellule, à condition que la tension ne soit pas réduite, ce qui conduirait à une amélioration de l'efficacité globale. Les calculs théoriques suggèrent que les cellules solaires à bande intermédiaire pourraient atteindre des rendements allant jusqu'à 63% sous lumière solaire concentrée [39]. Plusieurs propositions ont été avancées pour réaliser la bande intermédiaire, mais une seule approche a montré un réel potentiel. Des tentatives ont été faites pour générer des bandes intermédiaires à partir de niveaux profonds dans des matériaux massifs, comme le montre l'exemple de Si fortement dopé au Ti [40]. Une autre stratégie utilisant des alliages hautement incompatibles, tels que $\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_x\text{Te}_{1-x}$ et $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x-y}\text{P}_y$, a aussi démontré des propriétés de bande intermédiaire [41]. Cependant, par rapport aux

autres méthodes, l'approche utilisant des structures à faible dimension avec des points quantiques a donné les résultats les plus prometteurs [42]. Il n'est donc pas surprenant que la majorité des recherches expérimentales se soient concentrées sur cette approche. Dans ce modèle, les boîtes quantiques sont placées dans la région intrinsèque d'une structure $P-I-N$ pour introduire la bande intermédiaire.

Les cellules solaires à puits quantiques (QWSCs)

Les cellules solaires à puits quantiques (QWSCs) représentent une avancée significative dans la troisième génération de technologies photovoltaïques, visant à surmonter les limitations des cellules solaires traditionnelles en améliorant l'efficacité de conversion de l'énergie solaire. Cette approche repose sur une cellule solaire de type p-i-n utilisant un semi-conducteur à large bande interdite, appelé matériau de barrière ou matériau hôte, dans lequel plusieurs couches très fines d'un autre semi-conducteur à bande interdite plus étroite sont insérées dans la région intrinsèque. Ces couches forment ainsi un système de puits quantiques multiples [43]. Les cellules à puits quantiques exploitent les propriétés quantiques des matériaux semi-conducteurs, où les électrons et trous sont confinés dans des structures nanométriques appelées puits quantiques. Ce confinement modifie les propriétés électroniques et optiques des matériaux, permettant une gestion plus efficace des porteurs de charge et une absorption améliorée de la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde. L'absorption des photons est ainsi optimisée pour des énergies plus faibles que la bande interdite du matériau hôte, ce qui permet de réduire une des pertes fondamentales observées dans les cellules solaires à jonction unique. Cela améliore également la réponse spectrale de la cellule dans la région d'énergie inférieure à la bande interdite du matériau hôte. Cette idée a été initialement proposée par Barnham et Duggan en 1990 [44].

En termes de fabrication, les cellules à puits quantiques nécessitent des techniques avancées telles que l'épitaxie par faisceaux moléculaires (MBE) ou la métallisation par vapeur, permettant un contrôle précis des caractéristiques des puits quantiques et optimisant les performances des cellules [45]. Des recherches récentes ont démontré que ces méthodes de fabrication sont cruciales pour obtenir des structures de puits quantiques de haute qualité, contribuant ainsi à une amélioration significative du rendement des cellules solaires.

L'amélioration de la réponse spectrale des cellules en absorbant des photons de faible énergie est particulièrement importante pour générer un photocourant supplémentaire, ce qui augmente le courant de court-circuit (I_{sc}) [43]. Toutefois, une diminution du voltage en circuit ouvert (V_{oc}) a été observée en raison des pertes de porteurs causées par l'inclusion de matériaux à bande interdite plus étroite et les interfaces. Cette perte de tension peut être compensée par l'augmentation du courant de court-circuit fourni par les puits quantiques, comme l'ont démontré Nelson et al [46].

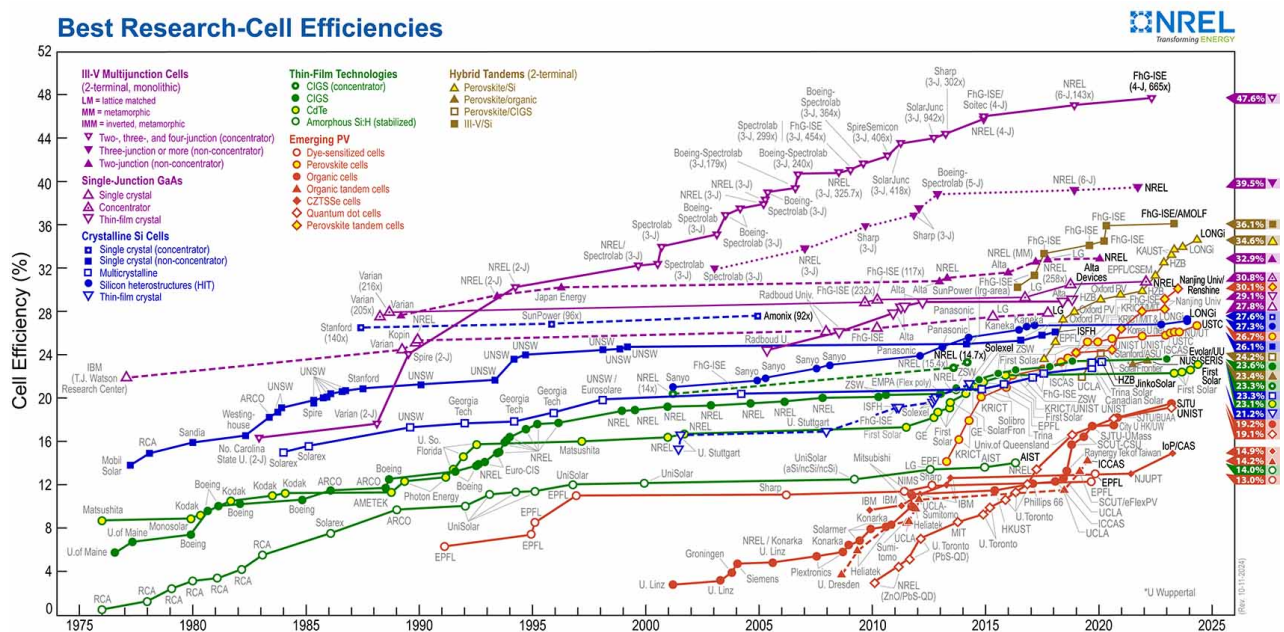


FIGURE 5 – Évolution de la performance des cellules solaires de 1975 à 2025, illustrée par le NREL.

Au cours des années 1980 et au début des années 1990, une période d'amélioration soutenue des rendements des cellules photovoltaïques a eu lieu dans divers laboratoires, principalement à l'Université de Nouvelle-Galles du Sud (UNSW - Australie) et à l'Université de Stanford (États-Unis). Cette progression est illustrée dans le tableau des meilleurs rendements des cellules de recherche, maintenu par les laboratoires nationaux des énergies renouvelables (NREL), comme le montre la figure (5). Selon les données du NREL, le rendement de conversion de la puissance pour la première génération de cellules solaires a continué de s'améliorer jusqu'en 1995, avant de se stabiliser, sans amélioration significative par la suite. Pour les cellules solaires de deuxième génération (technologies à couches minces), la conversion d'énergie a montré des progrès notables jusqu'en 2000, avec une légère amélioration au cours de la dernière décennie. Bien que ces cellules soient moins coûteuses que celles de première génération, leur rendement reste inférieur à celui des cellules solaires en silicium. En revanche, les dispositifs de concentration à jonctions multiples ont montré une augmentation spectaculaire de l'efficacité de conversion d'énergie par rapport aux autres technologies. Ces cellules à jonction multiple offrent un rendement de conversion de puissance bien plus élevé que les cellules solaires traditionnelles, qui sont composées de matériaux semi-conducteurs à une seule couche. Les technologies émergentes (voir figure (5)) ont suscité un vif intérêt, notamment après les progrès réalisés dans la recherche sur les cellules pérovskites, dont l'efficacité en laboratoire a récemment dépassé les 20%. Les cellules solaires de la troisième génération, notamment celles à jonction multiple, sont généralement constituées de semi-conducteurs composés d'alliages des groupes III-V du tableau périodique. Ces alliages possèdent des bandes interdites allant de 0,3 eV à 2,3 eV, couvrant ainsi une large partie du spectre solaire.

Objectif et plan du mémoire

Les cellules solaires traditionnelles se heurtent à une difficulté majeure : elles n'exploitent pas pleinement le spectre solaire incident. D'une part, les photons de faible énergie ne peuvent pas exciter les porteurs de charge, faute d'énergie suffisante. D'autre part, les photons très énergétiques, qui dépassent de loin la bande interdite du matériau, dissipent leur excédent sous forme de chaleur. Les cellules solaires à puits quantiques (QWSC) apportent une réponse à ces limites. En intégrant des nanostructures dont les dimensions ajustent précisément la largeur de la bande interdite, elles parviennent à capter les photons de plus faible énergie et à convertir plus efficacement la lumière en électricité.

Dans ce travail, nous explorons deux axes de recherche principaux afin d'améliorer les performances des cellules solaires. Le premier se concentre sur l'optimisation des dispositifs à base de chalcopyrites et de kesterites, comme le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) et le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe). L'introduction de puits quantiques (QW) dans ces matériaux permet d'élargir la gamme d'absorption, capturant ainsi des photons auparavant inutilisés. Cette démarche accroît le courant de court-circuit (J_{SC}) tout en préservant la tension à vide (V_{OC}), améliorant ainsi l'efficacité globale (PCE) de la cellule.

Le second axe s'intéresse aux cellules solaires à base de kesterites, dont le rendement est souvent limité par la présence de défauts et de phases secondaires. Dans ce contexte, le $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS) émerge comme un matériau absorbant alternatif prometteur. À l'aide de calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de simulations réalisées avec l'outil SCAPS-1D, nous avons ajusté les paramètres structuraux et électriques afin de concevoir des dispositifs plus performants, susceptibles d'améliorer durablement l'efficacité des cellules solaires.

Le mémoire est organisé en quatre chapitres :

- **Chapitre 1** : Nous présentons d’abord les fondements théoriques des cellules solaires, en introduisant brièvement la physique sous-jacente, la ressource solaire et les concepts fondamentaux des dispositifs photovoltaïques. Nous évoquons également les cellules solaires à base de kesterites et de chalcopyrites afin de situer notre travail dans le contexte plus large de la recherche photovoltaïque.
- **Chapitre 2** : Nous abordons l’intégration de puits quantiques CGSe/CIGSe dans des cellules solaires chalcopyrites pour améliorer l’absorption en dessous de la bande interdite. L’analyse se focalise sur l’impact de l’épaisseur et du nombre de puits, ainsi que sur l’effet du rapport $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$, permettant d’optimiser les performances de ces dispositifs.
- **Chapitre 3** : Nous poursuivons cette approche en étudiant l’influence de puits quantiques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ sur les cellules $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Nous examinons l’épaisseur et le nombre de puits ainsi que le rapport $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ afin de maximiser l’absorption des photons de faible énergie et d’améliorer significativement les performances des cellules.
- **Chapitre 4** : Enfin, nous nous consacrons aux cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$. À travers des simulations, nous évaluons l’impact de l’épaisseur des couches, de la concentration de dopage et de la densité des défauts sur le rendement. Nous étudions également l’effet de couches tampons telles que CdS, ZnS et l’alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, en ajustant leurs paramètres pour aboutir à une configuration optimale garantissant une efficacité photovoltaïque supérieure.

Bibliographie

- [1] E. Outlook, “International energy outlook,” *Outlook*, 2010.
- [2] S. Solomon, M. Manning, M. Marquis, D. Qin, *et al.*, *Climate change 2007-the physical science basis : Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC*, vol. 4. Cambridge university press, 2007.
- [3] B. Metz, O. Davidson, P. Bosch, R. Dave, and L. Meyer, “Climate change 2007 : Mitigation of climate change, contribution of working group iii to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change,” 2007.
- [4] S. Generation, “6 : Solar photovoltaic electricity empowering the world,” *European Photovoltaic Industry Association—EPIA*, 2011.
- [5] W. Perry, A. Broers, F. El-Baz, W. Harris, B. Healy, W. D. Hillis, C. Juma, D. Kamen, R. Kurzweil, R. Langer, *et al.*, “Grand challenges for engineering,” *National Academy of Engineering, Washington, DC*, vol. 83, 2008.
- [6] J. Nelson, *The physics of solar cells*. World Scientific Publishing Company, 2003.
- [7] B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, “The renaissance of dye-sensitized solar cells,” *Nature photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 162–169, 2012.
- [8] P. Frankl, S. Nowak, M. Gutschner, S. Gnos, and T. Rinke, “International energy agency technology roadmap : solar photovoltaic energy,” 2010.
- [9] N. Ekins-Daukes, “Solar energy for heat and electricity : the potential for mitigating climate change,” *Grantham Institute for Climate Change, Briefing paper*,

- no. 1, pp. 1–12, 2009.
- [10] P. G. V. Sampaio and M. O. A. González, “Photovoltaic solar energy : Conceptual framework,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, pp. 590–601, 2017.
- [11] A. Kuhlmann, “The second most abundant element in the earth’s crust,” *JOM*, vol. 15, no. 7, pp. 502–505, 1963.
- [12] S. Moon, K. Kim, Y. Kim, J. Heo, and J. Lee, “Highly efficient single-junction gaas thin-film solar cell on flexible substrate,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2016.
- [13] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 56),” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 28, no. NREL/JA-5900-77544, 2020.
- [14] M. Kivambe, B. Aissa, and N. Tabet, “Emerging technologies in crystal growth of photovoltaic silicon : progress and challenges,” *Energy Procedia*, vol. 130, pp. 7–13, 2017.
- [15] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 52),” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, 2018.
- [16] B. S. Xakalashé and M. Tangstad, “Silicon processing : from quartz to crystalline silicon solar cells,” *Chem Technol*, no. March, pp. 6–9, 2012.
- [17] B. L. Oliva-Chatelain and A. Barron, “An introduction to solar cell technology,” *OpenStax CNX. Oct*, vol. 11, 2011.
- [18] K. I. Jayawardena, L. J. Rozanski, C. A. Mills, M. J. Beliaty, N. A. Nismy, and S. R. P. Silva, “‘inorganics-in-organics’ : recent developments and outlook for 4g polymer solar cells,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, pp. 8411–8427, 2013.
- [19] J. Grandidier, D. M. Callahan, J. N. Munday, and H. A. Atwater, “Gallium arsenide solar cell absorption enhancement using whispering gallery modes of

- dielectric nanospheres,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 2, no. 2, pp. 123–128, 2012.
- [20] P. Choubey, A. Oudhia, and R. Dewangan, “A review : Solar cell current scenario and future trends,” *Recent Research in Science and Technology*, vol. 4, no. 8, 2012.
- [21] K. Chopra, P. Paulson, and V. Dutta, “Thin-film solar cells : an overview,” *Progress in Photovoltaics : Research and applications*, vol. 12, no. 2-3, pp. 69–92, 2004.
- [22] R. Crandall and W. Luft, “The future of amorphous silicon photovoltaic technology,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 3, no. 5, pp. 315–332, 1995.
- [23] M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 50),” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 25, no. 7, pp. 668–676, 2017.
- [24] S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, and K. Matsubara, “Cigs absorbers and processes,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 18, no. 6, pp. 453–466, 2010.
- [25] P. P. K.L.Chopra and V. Dutta, “Thin-film solar cells : An overview,” *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS : RESEARCH AND APPLICATIONS*, vol. 12, no. 2, pp. 69–92, 2004.
- [26] S. Arul and R. A. Kumar, “Synthesis and characterization of cuin_{0.7}ga_{0.3}se₂ (cigs) bulk compound and hot wall deposited thin film absorber layer for solar cell applications,” *Rasayan J. Chem*, vol. 9, pp. 278–286, 2016.
- [27] M. A. Green, “Third generation photovoltaics : Ultra-high conversion efficiency at low cost,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 9, no. 2, pp. 123–135, 2001.

- [28] G. Conibeer, “Third-generation photovoltaics,” *Materials today*, vol. 10, no. 11, pp. 42–50, 2007.
- [29] A. Martí and A. Luque, *Next generation photovoltaics : High efficiency through full spectrum utilization*. CRC Press, 2003.
- [30] C. M. Hussain, *Handbook of nanomaterials for industrial applications*. Elsevier, 2018.
- [31] A. Kojima, K. Teshima, T. Miyasaka, and Y. Shirai, “Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (2) 210th ecs meeting, cancon, mexico,” *October Abstract*, vol. 397, p. 397397, 2006.
- [32] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009.
- [33] J. A. Luceño-Sánchez, A. M. Díez-Pascual, and R. Peña Capilla, “Materials for photovoltaics : State of art and recent developments,” *International journal of molecular sciences*, vol. 20, no. 4, p. 976, 2019.
- [34] S. P. Philipps and A. W. Bett, “Iii-v multi-junction solar cells and concentrating photovoltaic (cpv) systems,” *Advanced Optical Technologies*, vol. 3, no. 5-6, pp. 469–478, 2014.
- [35] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, and N. Karam, “Iii–v multijunction solar cells for concentrating photovoltaics,” *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 2, pp. 174–192, 2009.
- [36] W. Guter, J. Schöne, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A. W. Bett, and F. Dimroth, “Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 22, p. 223504, 2009.
- [37] J. Ermer, R. Jones, P. Hebert, P. Pien, R. King, D. Bhusari, R. Brandt, O. Al-Taher, C. Fetzer, G. Kinsey, *et al.*, “Status of c3mj+ and c4mj production

- concentrator solar cells at spectrolab,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 2, no. 2, pp. 209–213, 2012.
- [38] D. Aiken, E. Dons, S.-S. Je, N. Miller, F. Newman, P. Patel, and J. Spann, “Lattice-matched solar cells with 40% average efficiency in pilot production and a roadmap to 50%,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, pp. 542–547, 2012.
- [39] A. Luque and A. Martí, “Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 26, p. 5014, 1997.
- [40] J. Olea, M. Toledano-Luque, D. Pastor, G. González-Díaz, and I. Mártil, “Titanium doped silicon layers with very high concentration,” 2008.
- [41] A. Luque and A. Martí, “Towards the intermediate band,” *Nature Photonics*, vol. 5, no. 3, pp. 137–138, 2011.
- [42] A. Martí, E. Antolín, E. Cánovas, N. López, P. Linares, A. Luque, C. Stanley, and C. Farmer, “Elements of the design and analysis of quantum-dot intermediate band solar cells,” *Thin solid films*, vol. 516, no. 20, pp. 6716–6722, 2008.
- [43] L. M. Hernández, A. Contreras-Solorio, A. Enciso, C. I. Cabrera, M. Courel, J. P. Connolly, and J. C. Rimada, “Towards 50Solar Cells - New Approaches and Reviews, 2015.
- [44] K. Barnham and C. Duggan, “A new approach to high-efficiency multi-bandgap solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 7, pp. 3490–3493, 1990.
- [45] J. Smith and J. Doe, “Vapor deposition techniques for quantum well solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 4, pp. 456–478, 2023.
- [46] J. Nelson, M. Paxman, K. W. J. Barnham, J. S. Roberts, and C. Button, “Steady-state carrier escape from single quantum wells,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 29, no. 6, pp. 1460–1465, 1993.

Chapitre 1* | Physique des cellules solaires

1.1	Introduction	31
1.2	Photovoltaïque	31
1.3	Ressource solaire	32
1.4	Notions de base de semi-conducteurs	34
1.5	Jonction PN	36
1.6	Fonctionnement des cellules solaires	40
1.6.1	Cellules solaires idéales	40
1.6.2	Pertes dans les cellules solaires	42
1.6.3	Paramètres de performance des cellules solaires	43

1.1 Introduction

Pour bien appréhender les cellules solaires, il est essentiel de comprendre d’abord l’interaction entre la lumière et les semi-conducteurs. Ce chapitre explore la conversion de l’énergie photovoltaïque, en mettant en avant la lumière du soleil comme source d’énergie primaire, ainsi que le principe de fonctionnement des cellules solaires. La section suivante propose une brève analyse de l’irradiation solaire, suivie d’une discussion sur le fonctionnement des cellules solaires et le concept des dispositifs conventionnels.

1.2 Photovoltaïque

L’effet photovoltaïque, la création d’une tension dans un matériau lorsqu’il est exposé à la lumière, a été découvert pour la première fois en 1839 par Edmond Becquerel [32]. La première véritable cellule solaire a été créée cinquante ans plus tard par Charles Fritts, et le premier dispositif à base de silicium, connu à l’époque comme une batterie solaire et présentant une efficacité énergétique de seulement 6%, a été créé par Daryl Chapin et ses associés aux Laboratoires Bell Telephone en 1945.

Depuis lors, des améliorations spectaculaires ont été apportées. Il a fallu moins de dix ans pour atteindre un rendement de 14%, et maintenant les panneaux solaires commerciaux à jonction unique en silicium, aidés par l’optimisation des techniques de traitement du silicium pour la production d’électronique, offrent facilement des rendements énergétiques moyens de 16% [33]. Cependant, la limite d’efficacité thermodynamique de ces dispositifs n’est que de 30% environ. Si l’on veut obtenir des rendements plus élevés, il faut recourir à des technologies différentes.

Une technique clé pour augmenter l’efficacité des cellules solaires est la correspon-

dance de bande interdite. Deux des principales pertes dans les cellules solaires sont la transmission de la lumière à faible énergie et la thermalisation de la lumière à haute énergie [34]. Par exemple, la bande interdite du silicium est d'environ $1,1 \text{ eV}$, ce qui correspond à la lumière dans le proche infrarouge avec une longueur d'onde de 1100 nm . Dans ce cas, toute lumière de longueur d'onde supérieure à 1100 nm traversera la cellule solaire sans être absorbée. Toute lumière supérieure à 1100 nm sera absorbée par l'appareil. Cependant, l'énergie excédentaire de cette lumière au-dessus de $1,1 \text{ eV}$ sera perdue sous forme de chaleur parce que les électrons se détendent au niveau d'énergie le plus bas disponible dans un processus appelé thermalisation. La bande interdite du silicium est très proche de la bande interdite idéale d'une seule jonction, mais le rendement des cellules solaires peut être encore plus élevé lorsque des matériaux à bandes interdites multiples sont utilisés pour absorber plus efficacement différentes plages du spectre solaire.

1.3 Ressource solaire

La lumière du soleil est composée d'un rayonnement dont la gamme de longueurs d'onde s'étend de l'ultraviolet à la section infrarouge du spectre électromagnétique, en passant par le visible. L'irradiation solaire est la plus élevée dans les longueurs d'onde visibles, de 300 à 800 nm . L'irradiation solaire atteignant la terre varie tout au long de l'année en raison de son orbite elliptique autour du soleil et aussi parce que la puissance émise par le soleil n'est pas constante. Le spectre solaire peut également varier en fonction de l'heure du jour, du lieu et des conditions atmosphériques locales. Ainsi, des spectres solaires standard ont été définis par la communauté de recherche photovoltaïque et la société américaine pour les essais et les matériaux (**American Society for Testing and Materials (ASTM)**) pour servir de référence, permettant de comparer les cellules solaires de différents

fabricants et laboratoires. Les spectres sont basés sur la masse d'air (AM); un paramètre qui donne une indication de la quantité d'atmosphère que le spectre a dû traverser. En termes simples, la masse d'air quantifie l'atténuation du spectre solaire par l'atmosphère. La masse d'air est définie par la sécante de l'angle zénithal (θ_z) auquel une cellule solaire fonctionne (voir figure (1.1)).

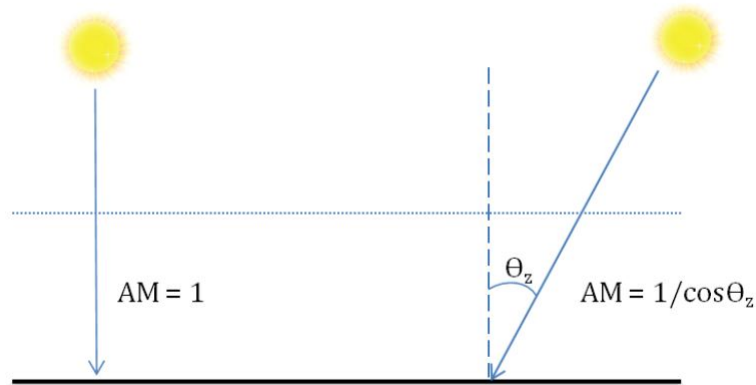


FIGURE 1.1 – Schéma de la masse d'air (AM).

À une température d'environ 6000 K , la surface du soleil produit une densité de puissance de $6,2 \times 10^7\text{ Wm}^{-2}$, ce qui est réduit à 1353 Wm^{-2} juste à l'extérieur de l'atmosphère terrestre [30]. La norme pour ce spectre extra-terrestre est appelée $AM0$ et c'est la norme définie pour les applications de cellules solaires spatiales. L'irradiation solaire de $AM0$ correspond au rayonnement d'un corps noir à environ 6000 K . En raison des effets atmosphériques tels que la diffusion de Rayleigh, la diffusion par la poussière et les aérosols, et l'absorption par des gaz tels que l'oxygène, l'ozone et la vapeur d'eau, seuls 70% du spectre extra-terrestre atteignent la surface de la terre. Pour les applications terrestres, deux normes (ASTM G173) sont définies, $AM1.5\text{ Global}$ pour les modules à écran plat et $AM1.5\text{ Direct}$ pour les applications de concentrateurs solaires. La masse d'air de 1,5 est donnée à un angle de Zénith de $48,2^\circ$. $AM1.5\text{ Global}$ est défini comme le spectre total incident sur un plan horizontal, y compris les composants diffus et les effets d'albédo. En raison de l'atténuation atmosphérique, le spectre global $AM1.5$ a une densité de puissance

d'environ 900 Wm^{-2} . Toutefois, pour des raisons de commodité, la valeur standard convenue pour la densité de puissance de *AM1.5 Global* est de 1000 Wm^{-2} à 25°C [30]. *AM1.5 Direct* est composé uniquement de la composante normale directe qui contribue au spectre mondial total et sa densité de puissance intégrée standard est de 900 Wm^{-2} . La figure 1.2 montre les spectres solaires standard. Lors des essais au laboratoire, un simulateur solaire est utilisé pour imiter les spectres *AM0* et *AM1,5*.

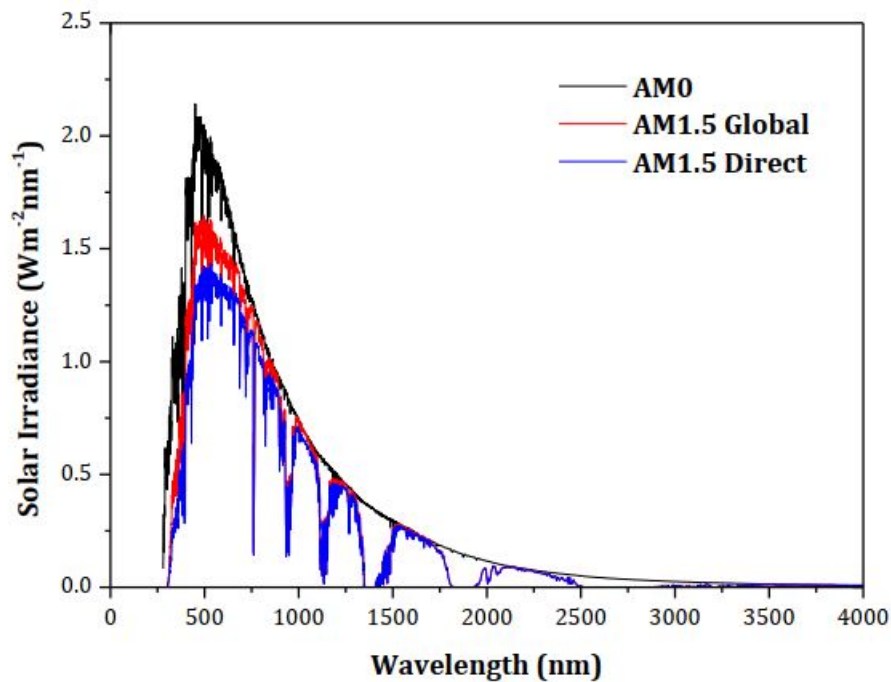


FIGURE 1.2 – Spectre extra-terrestre *AM0* et les spectres terrestres (*AM1.5 global* et *AM1.5 direct*.)

1.4 Notions de base de semi-conducteurs

Lorsqu'un matériau semi-conducteur est exposé à la lumière, les photons dont l'énergie (E_{ph}) est supérieure ou égale à la bande interdite (E_g) du matériau seront absorbés. L'énergie absorbée brise les liaisons covalentes et dans le processus crée des paires électron-trou ($e - h$). La création de ces paires $e - h$ est à la base de la

production d'énergie photovoltaïque. Les photons dont l'énergie est inférieure à la bande interdite traversent le semi-conducteur comme s'il était transparent. Les photons dont l'énergie est supérieure à la bande interdite dissipent l'énergie excédentaire sous forme de chaleur dans la structure du réseau. L'absorption est essentiellement le mouvement des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Si les électrons et les trous créés par le processus d'absorption restent suffisamment longtemps dans le matériau semi-conducteur, ils se recombineront en liaisons. Ce processus de recombinaison est renforcé par des défauts et des impuretés à l'intérieur ou à la surface du semi-conducteur.

Les photons à haute énergie sont absorbés à de faibles profondeurs des semi-conducteurs et les photons à plus faible énergie sont absorbés à des profondeurs plus importantes d'un matériau semi-conducteur. Le taux de génération (G) est le nombre de paires $e - h$ créées par unité de volume et il est donné par :

$$G(x) = \alpha N \exp(-\alpha x) \quad (1.1)$$

où N est le flux de photons (photons par unité de surface par seconde) à la surface, α est le coefficient d'absorption et x est la distance dans le matériau semi-conducteur. Le coefficient d'absorption est une mesure de la profondeur à laquelle les photons d'une énergie particulière sont absorbés dans un matériau semi-conducteur.

Le matériau le plus couramment utilisé pour les cellules solaires à semi-conducteurs est le silicium (Si), mais des cellules solaires sont également fabriquées à partir de composés II-VI, tels que le CdTe, et de composés I-III-VI₂, tels que le CZTSSe et le CIGSe. Le choix du matériau repose sur ses propriétés optiques, son adéquation avec le spectre solaire et son coût de fabrication.

1.5 Jonction PN

La jonction PN constitue la base de la plupart des cellules solaires et fait également partie intégrante des dispositifs électroniques comme les lasers, les diodes (LED), les photodiodes et les transistors. Une jonction PN est formée par l'assemblage de matériaux semi-conducteurs cristallins de type N et de type P . Une région de déplétion est formée à la frontière par la diffusion des électrons du type N dans le type P et des trous du type P dans le type N . Par conséquent, un champ électrique s'accumule à travers la jonction qui interdit toute diffusion ultérieure à travers la jonction.

La tension appliquée à la jonction peut soit réduire le champ électrique favorisant un flux de courant de diffusion (polarisation directe), soit augmenter le champ électrique conduisant à une plus grande barrière au flux de courant (polarisation inverse). L'équation de la diode décrivant le flux de courant à travers une jonction PN en fonction de la tension a été dérivée par Shockley [31]. Pour établir cette équation, on a supposé que la jonction est abrupte et qu'il n'y a pas de génération ou de recombinaison dans la région déplétion. L'équation 1.2 donne le courant de Shockley qui, par rapport aux cellules solaires, est appelé densité de courant d'obscurité, J_D comme :

$$J_D = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (1.2)$$

où J_0 est le courant de saturation dans l'obscurité (courant de fuite en l'absence de lumière), V est la tension appliquée, q est la charge d'un électron, k est la constante de Boltzmann, T est la température et n est le facteur d'idéalité. Une diode idéale a un facteur d'idéalité, $n = 1$. Ce facteur d'idéalité est basé sur l'hypothèse que toute recombinaison est radiative et se produit dans la majeure partie du dispositif. En pratique, la recombinaison se produit dans d'autres parties du dispositif et cette recombinaison pourrait être non radiative. Dans ce cas, le facteur d'idéalité est

compris généralement entre 1 et 2. La figure 1.3 résume les mécanismes d'absorption et de perte dans une jonction PN .

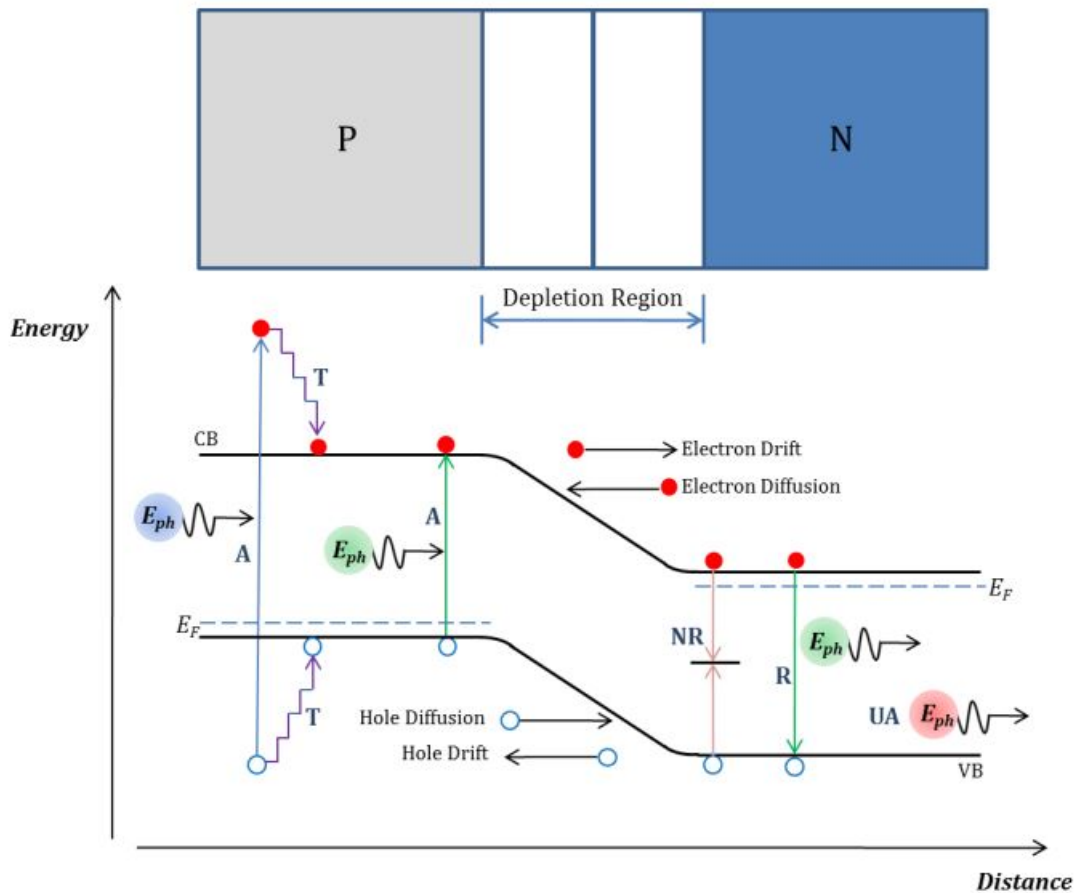


FIGURE 1.3 – Jonction PN : Absorption (a), Thermalisation (T), recombinaison Non radiative (NR), recombinaison Radiative (R), rayonnement non absorbé (UA). Les niveaux de Fermi sont désignés par E_F .

Pour simuler le comportement d'une cellule solaire à l'aide de modèles numériques, tels que le Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS), nous devons utiliser un ensemble d'équations décrivant la physique des matériaux semi-conducteurs du dispositif. Les équations les plus importantes utilisées dans la simulation des cellules solaires sont les équations de continuité, l'équation de Poisson et les équations décrivant la longueur de diffusion des porteurs et les mécanismes de recombinaison.

Les équations de continuité décrivent le comportement des électrons et des trous dans le matériau semi-conducteur de la cellule solaire. Ces équations sont basées sur

le principe de conservation de la charge et sont utilisées pour calculer la densité de charge et la densité de courant dans le dispositif. Les équations prennent en compte la génération et la recombinaison des porteurs de charge, ainsi que leur diffusion et leur dérive sous l'influence des champs électriques.

$$\left\{ \begin{array}{l} q \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial J_n}{\partial x} + qG - qR \\ q \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial J_p}{\partial x} + qG - qR \end{array} \right. \quad \text{and} \quad \left\{ \begin{array}{l} J_n = qn\mu_n \frac{\partial \varphi}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \\ J_p = -qp\mu_p \frac{\partial \varphi}{\partial x} + qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \end{array} \right. \quad (1.3)$$

où, μ_p est la mobilité des trous, D_n est le coefficient de diffusion des électrons, R est le taux de recombinaison, μ_n est la mobilité des électrons, G est le taux de génération optique, et D_p est le coefficient de diffusion des trous.

L'équation de Poisson est utilisée pour décrire le potentiel électrostatique dans le dispositif, qui est déterminé par la densité de charge et la constante diélectrique du matériau. L'équation de Poisson prend en compte les effets du dopage et le potentiel intégré de la jonction p-n dans le dispositif. La solution de l'équation de Poisson est essentielle pour calculer avec précision le champ électrique et le transport des porteurs dans le dispositif.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon} [n(x) - p(x) - N_D^+(x) + N_A^-(x) - p_t(x) + n_t(x)] \quad (1.4)$$

où φ représente le potentiel, ε la permittivité, q la charge élémentaire, p la densité de trous libres, n la densité d'électrons libres, N_D^+ est la densité des donneurs ionisés, N_A^- est la densité des accepteurs ionisés, p_t la densité des trous piégés, et n_t la densité des électrons piégés.

Les mécanismes de recombinaison dans le dispositif peuvent également affecter la performance de la cellule solaire. La recombinaison se produit lorsqu'un électron et un trou se recombinent et libèrent de l'énergie sous forme de photon ou de

chaleur. Il existe plusieurs mécanismes pouvant conduire à la recombinaison, tels que la recombinaison bande-à-bande, la recombinaison de Shockley-Read-Hall, et la recombinaison d'Auger.

La recombinaison bande-à-bande est un processus inverse de l'absorption de photons. Les électrons dans la bande de conduction se recombinent avec les trous après être retombés dans la bande de valence vide. Le taux de recombinaison bande-à-bande peut être exprimé comme suit :

$$R = B(np - n_i^2) \quad (1.5)$$

La recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH) est également connue sous le nom de recombinaison assistée par piège. Elle se produit à la suite de défauts matériels ou d'impuretés. Il est possible de calculer le taux de recombinaison SRH en utilisant la formule suivante :

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_0) + \tau_n(p + p_0)} \quad (1.6)$$

La recombinaison d'Auger se réfère au processus par lequel un troisième porteur reçoit de l'énergie de la recombinaison d'un trou et d'un électron lors de la transition d'un niveau d'énergie élevé à un niveau d'énergie faible. Elle peut être définie comme :

$$R = (c_n^A + c_p^A) (np - n_i^2) \quad (1.7)$$

où, B est le coefficient de recombinaison, R est le taux de recombinaison, τ_p et τ_n sont les durées de vie pour les trous et les électrons. c_n^A et c_p^A sont des constantes qui peuvent être définies dans SCAPS. n_0 et p_0 sont les concentrations d'équilibre des électrons et des trous.

1.6 Fonctionnement des cellules solaires

1.6.1 Cellules solaires idéales

Dans une cellule solaire à jonction PN , les étapes de fonctionnement de base peuvent être identifiées comme suit : la génération de porteurs de charge (paires $e-h$), la collecte des porteurs entraînés par le champ électrique intégré dans la région déplétion, la génération de tension aux bornes de la cellule solaire et la dissipation de puissance dans une charge externe. Le courant généré par la lumière est produit par la génération et la collecte de porteurs générés par la lumière. La probabilité de collecte est améliorée si des porteurs de charge sont générés à l'intérieur d'une longueur de diffusion de la jonction PN . L'équation 1.8 donne le courant généré par la lumière comme suit :

$$J_L = q \int_0^W G(x)CP(x)dx \quad (1.8)$$

où J_L est la densité de courant générée par la lumière, W est l'épaisseur du dispositif et $CP(x)$ est la probabilité de collecte à une profondeur de x dans le matériau.

Pour produire de l'énergie, une cellule solaire doit produire à la fois une tension et un courant. L'effet photovoltaïque est le processus par lequel une tension est créée dans la cellule solaire. La collecte des porteurs de lumière provoque le déplacement des électrons vers le type N et des trous vers le type P . Ce courant de dérive est le courant généré par la lumière J_L et il circule dans la direction opposée au courant des diodes de diffusion. Dans des conditions de courant de court-circuit ; la tension aux bornes de la cellule solaire est nulle car il n'y a pas d'accumulation de charge due au fait que les porteurs sortent de l'appareil sous forme de courant généré par la lumière. Si une charge est placée sur la cellule solaire, il y a une accumulation d'électrons dans le type N et des trous dans le type P . Cette séparation de charge entraîne une diminution du champ électrique net à travers la jonction PN , ce qui

se traduit par une augmentation du courant de la diode de diffusion. Un nouvel équilibre est atteint, dans lequel une tension existe à la jonction et un courant circule également à travers la cellule solaire. Ce courant est égal à la différence entre le courant de la diode de diffusion (c'est-à-dire le courant d'obscurité) et le courant généré par la lumière, et peut être écrit comme :

$$J_D = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - J_L \quad (1.9)$$

Le comportement densité de courant-tension d'une cellule solaire, comme le montre la figure 1.4(a), est essentiellement la superposition du courant d'obscurité de la cellule solaire avec le courant généré par la lumière [35]. La courbe J-V est déplacée vers le bas dans le quatrième quadrant où la puissance peut être extraite. La figure 1.4(b) montre le circuit équivalent d'une cellule solaire, qui est une source de courant en parallèle avec une diode de redressement.

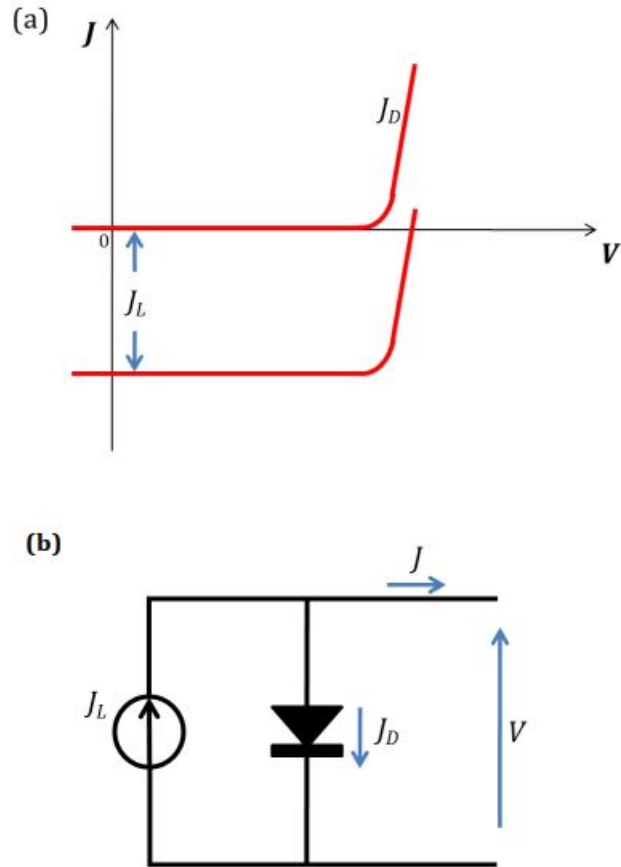


FIGURE 1.4 – Courbe $J - V$ d'une cellule solaire (a) et le circuit équivalent d'une cellule solaire (b)

1.6.2 Pertes dans les cellules solaires

Les cellules solaires réelles ont des caractéristiques non idéales en raison des pertes qui se produisent dans la cellule solaire. La figure 1.5 présente un diagramme qui classe les pertes en composants optiques et électriques. Les pertes de sous-bande entraînent une réduction du courant de sortie et la thermalisation du réseau entraîne une réduction de la tension de sortie. Ces deux pertes optiques représentent plus de 50% des pertes d'une cellule solaire à une seule bande interdite [36]. Les pertes de recombinaison entraînent également une réduction de la tension de sortie.

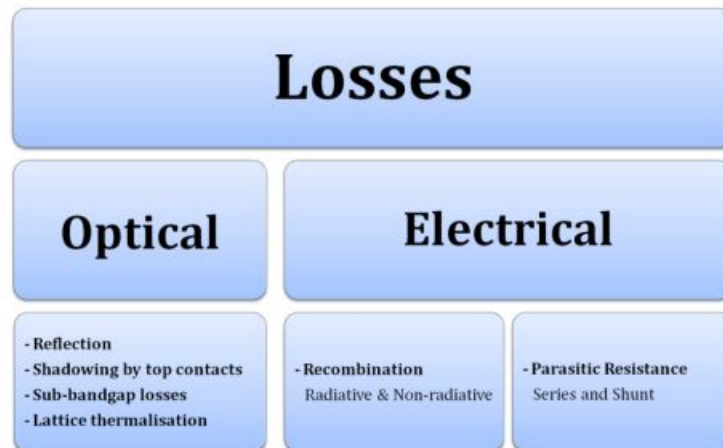


FIGURE 1.5 – Pertes dans une cellule solaire

1.6.3 Paramètres de performance des cellules solaires

Efficacité quantique

L'efficacité quantique (QE) est le rapport entre le nombre de porteurs collectés par une cellule solaire et le nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée. Si tous les photons d'une longueur d'onde particulière sont absorbés et les porteurs collectés, alors l'QE à cette longueur d'onde est de 1. Cela est vrai pour une cellule solaire idéale à toutes les longueurs d'onde. L'QE dépend des propriétés d'absorption du matériau de la cellule solaire et des processus de transport du porteur à l'intérieur de celle-ci. Pour les structures de cellules solaires réelles, l'QE pourrait être réduit par la recombinaison de la surface aux courtes longueurs d'onde et la recombinaison de la masse aux grandes longueurs d'onde. La figure 1.6 illustre l'EQ d'une cellule solaire idéale et pratique.

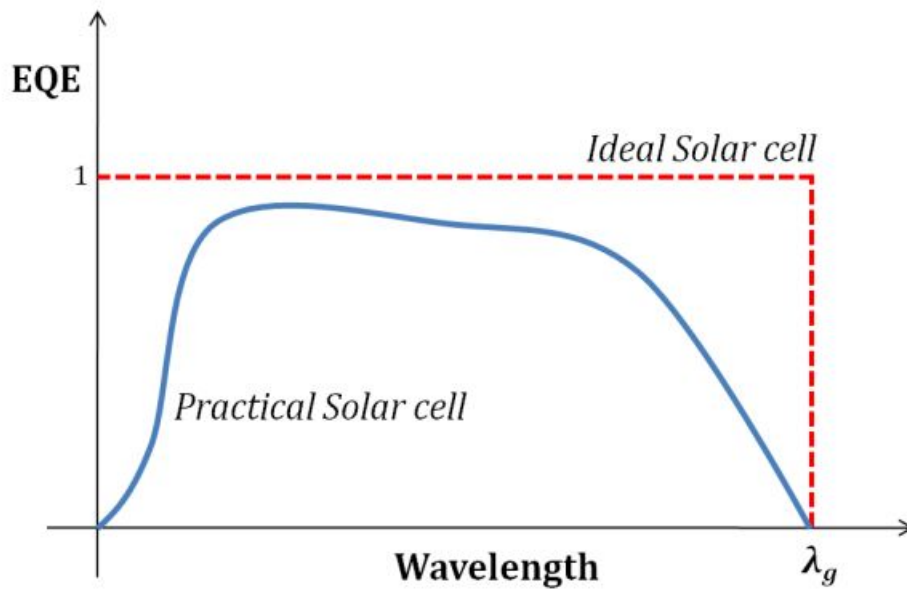


FIGURE 1.6 – Efficacité quantique d’une cellule solaire idéale et d’une cellule solaire pratique.

L’efficacité quantique externe (EQE) d’une cellule solaire comprend les effets de la transmission et de la réflexion. L’efficacité quantique interne (IQE) peut être déterminée à partir de l’efficacité quantique externe en mesurant la transmission et la réflexion.

Courbe J-V

La courbe J-V d’une cellule solaire est peut-être l’information la plus importante pour caractériser les cellules solaires. La densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de remplissage (FF) et l’efficacité (η) peuvent être déterminés à partir de la courbe J-V. C’est la convention d’Inverser l’axe de densité de courant de la courbe J-V, l’amenant dans le premier quadrant comme le montre la figure 1.7.

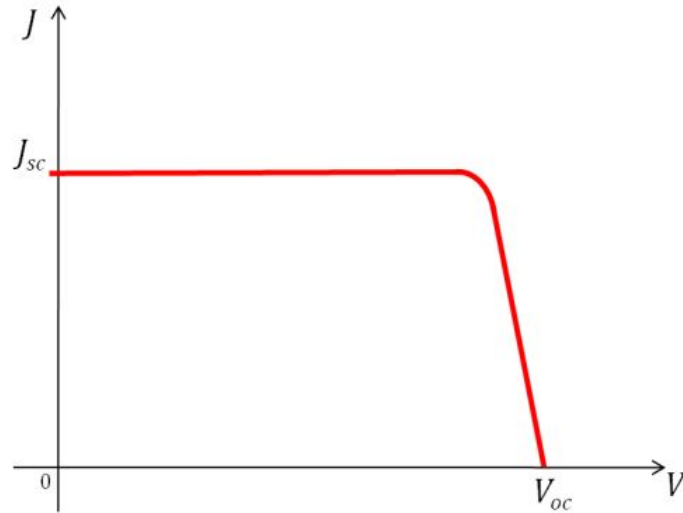


FIGURE 1.7 – Courbe J-V d’une cellule solaire, montrant la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et la tension en circuit ouvert (V_{oc})

Courant de court-circuit

La densité de courant de court-circuit J_{sc} est le courant maximum qui peut être tiré d’une cellule solaire et il est atteint à tension nulle ($V = 0$). Pour une cellule solaire idéale, $J_{sc} = J_L$. La densité de courant de court-circuit J_{sc} dépend du QE et de l’intensité et du spectre de la lumière incidente. Cette dépendance est affichée comme suit :

$$J_L = q \int_0^{\infty} F(\lambda)QE(\lambda)d\lambda \quad (1.10)$$

où $F(\lambda)$ est le flux de photons ($m^{-2}s^{-1}nm^{-1}$).

Tension de circuit ouvert

La tension en circuit ouvert (V_{oc}) est la tension maximale disponible à partir d’une cellule solaire et elle est atteinte à un courant nul. V_{oc} dépend de J_{sc} et J_0 . J_{sc} a généralement une petite variation alors que J_0 peut varier par ordre de grandeur. Puisque J_0 dépend de la recombinaison, V_{oc} peut être considérée comme une mesure

de la recombinaison dans la cellule solaire. V_{oc} est donnée par :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.11)$$

Facteur de forme

Le facteur de forme ou encore facteur de remplissage (FF) est le rapport de la puissance maximale qui peut être extraite d'une cellule solaire au produit de la J_{sc} et V_{oc} comme il est indiqué par :

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1.12)$$

où J_m et V_m se réfèrent à la densité de courant et à la tension au point de puissance maximale.

Le facteur de remplissage est une mesure de la qualité de jonction PN et de la résistance en série d'une cellule solaire. Le point de puissance maximale est également un paramètre important et il est représenté graphiquement dans la figure 1.8 . La densité de puissance maximale (P_m) qui peut être extraite d'une cellule solaire peut alors être calculée par :

$$P_m = FF \times J_{sc} \times V_{oc} \quad (1.13)$$

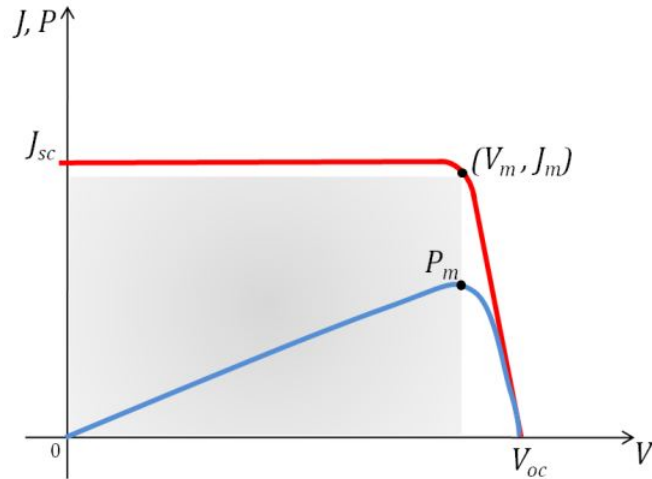


FIGURE 1.8 – Courbe $J = f(V)$ montrant le point de puissance maximale.

Efficacité

L'efficacité (η) est définie comme le rapport entre la sortie d'énergie d'une cellule solaire et l'énergie solaire incidente d'entrée. C'est peut-être le paramètre le plus couramment utilisé pour une cellule solaire. Les mesures de l'efficacité pour les cellules terrestres sont généralement effectuées avec le spectre solaire global *AM1.5* à 25°C . L'efficacité peut être décrite comme :

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1.14)$$

où P_{in} est la densité de puissance d'entrée qui est de 1000 Wm^{-2} pour le spectre mondial *AM1.5*.

Les cellules solaires fabriquées avec des matériaux semi-conducteurs à faible bande interdite absorberont davantage de photons à faible énergie, ce qui entraînera une augmentation de la J_{sc} . Toutefois, il en résultera une augmentation du courant d'obscurité due à une augmentation du courant de saturation de l'obscurité, comme le montrent :

$$J_0 \propto \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (1.15)$$

L'augmentation du courant d'obscurité signifie une diminution de V_{oc} . D'autre part, les cellules solaires à bande interdite élevée auront une J_{sc} plus faible en raison de la non-absorption des photons à faible énergie. Le V_{oc} sera toutefois plus important en raison d'une valeur de courant d'obscurité plus faible. Étant donné que le produit du J_{sc} et du V_{oc} est lié à l'efficacité d'une cellule solaire, il s'ensuit qu'il y aura une bande interdite optimale à laquelle l'efficacité est la plus élevée.

Effets de résistances

Les cellules solaires ont généralement des résistances parasites qui réduisent leur efficacité en dissipant la puissance dans ces résistances. Ces résistances sont les résistances en série et parallèle. La figure reprend ces résistances pour présenter un schéma plus complet et plus réaliste du circuit équivalent d'une cellule solaire.

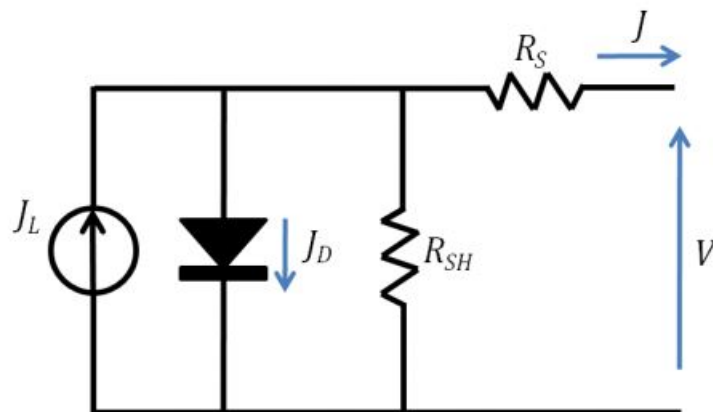


FIGURE 1.9 – Circuit équivalent à une cellule solaire montrant les séries et shunts parasites résistances.

La résistance série (R_S) est causée par la résistance massive du matériau semi-conducteur, la résistance des contacts métalliques et la résistance de contact entre les contacts métalliques et le semi-conducteur. Idéalement, la R_S devrait être nulle. L'effet immédiat de R_S est de réduire le facteur de remplissage et donc l'efficacité. Pour les très grandes R_S , le J_{sc} est réduit. La R_S n'affecte pas les V_{oc} puisqu'au

niveau des V_{oc} , il n'y a pas de courant à travers la cellule solaire. Pour estimer la R_S , on peut calculer la pente de la courbe J-V à proximité du V_{oc} . Les effets de la résistance en série sont illustrés dans la figure 1.10.

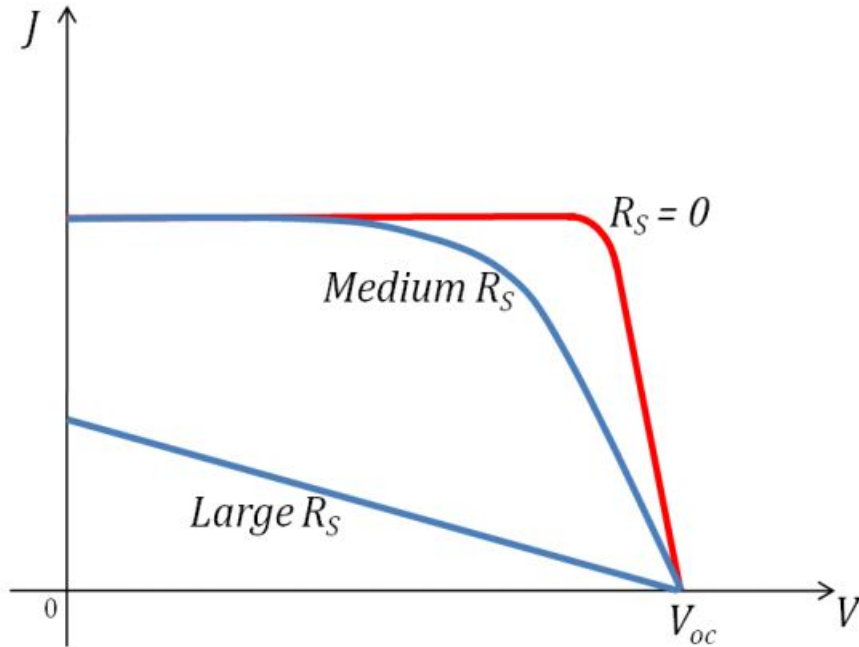


FIGURE 1.10 – Effets de la résistance en série sur la caractéristique J-V.

La résistance parallèle ou shunt (R_{SH}) est principalement causée par des défauts de fabrication tels que le court-circuit partiel de la jonction $P - N$, en particulier près du bord de la cellule solaire. Une résistance de shunt créera un chemin alternatif pour le courant généré par la lumière J_L , ce qui entraînera une réduction du courant à travers la cellule solaire et donc une baisse de la tension aux bornes de la cellule solaire. Le R_{SH} n'affecte pas le J_{sc} car au J_{sc} , le courant ne passe pas par le R_{SH} . Les effets du R_{SH} sont illustrés dans la figure 1.11.

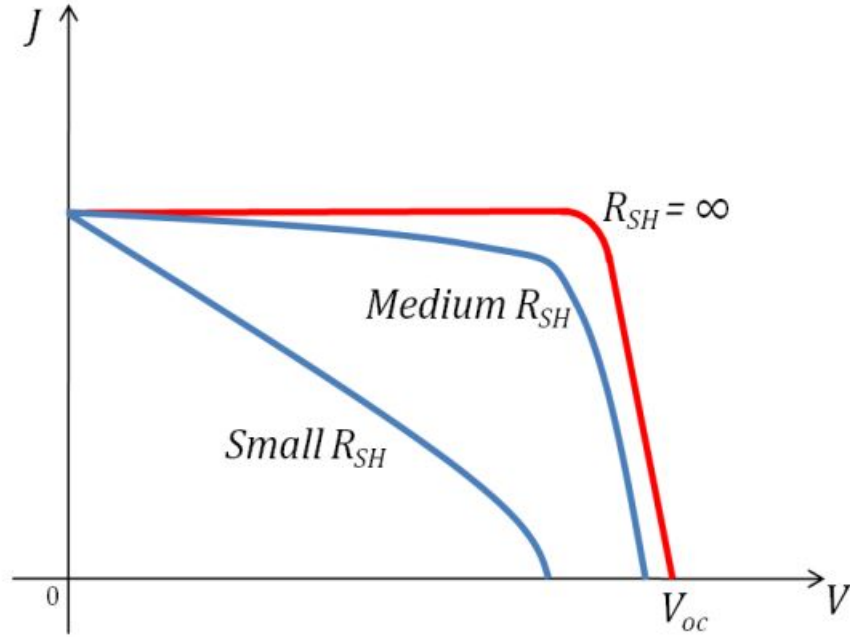


FIGURE 1.11 – Effets de la résistance de shunt sur la caractéristique J-V.

Lorsque les deux résistances parasites sont présentes dans une cellule solaire, la courbe J-V est donnée par :

$$J = J_L - J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - \frac{V + JR_S A}{R_{SH}} \quad (1.16)$$

où A est la surface de la cellule solaire.

Structures réelles de cellules solaires

Comme mentionné précédemment, les cellules solaires pratiques diffèrent des idéales en raison de la recombinaison et des pertes optiques produites par les impuretés dans le semi-conducteur. Des facteurs physiques et intrinsèques limitent également l'efficacité d'une cellule solaire. En tenant compte de la résistance parasite et de la recombinaison non radiative, l'Équation 1.17 fournit une équation réaliste pour le courant généré par les cellules solaires réelles.

$$J = J_L - J_{01} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - J_{02} \left(\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right) - \frac{V + JR_S A}{R_{SH}} \quad (1.17)$$

où J_{01} et J_{02} sont les courants de saturation sombre radiatif et non radiatif, la Figure 1.12 illustre le circuit équivalent correspondant.

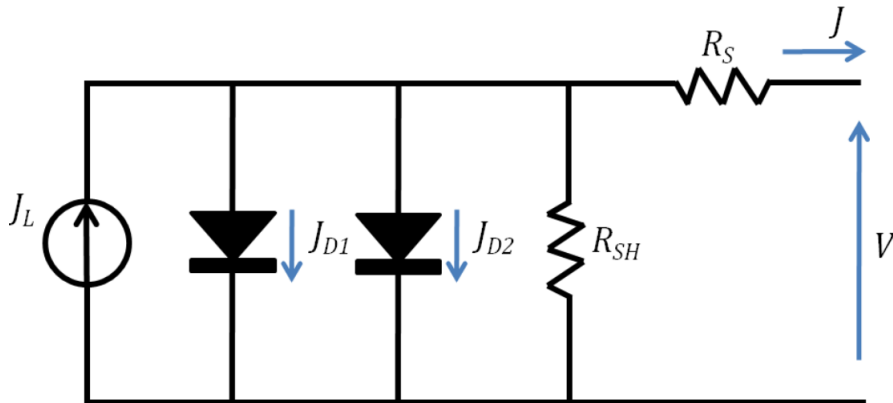


FIGURE 1.12 – Le circuit analogue pour une cellule solaire réelle.

L'efficacité d'une cellule solaire peut être augmentée en modifiant certaines caractéristiques de la structure pour réduire les pertes optiques et les pertes de recombinaison. Voici quelques-unes de ces méthodes mises en évidence ci-dessous.

Couche de fenêtre : Les porteurs minoritaires générés près de la surface avant d'une cellule solaire seront probablement perdus par recombinaison de surface. Un revêtement mince d'un matériau à large bande interdite est appliqué à la surface pour éviter cela et former une barrière appelée la couche de fenêtre. De plus, la fenêtre est protégée contre l'oxydation par une couche de recouvrement, qui est également fortement dopée pour fournir un contact à faible résistance à l'avant de la cellule. Les porteurs minoritaires sont dirigés à travers la fenêtre vers la zone de déplétion, où ils peuvent être collectés et ajoutés à la sortie de puissance de la cellule solaire. On note que la couche de fenêtre dans la plupart des cellules solaires III-V est AlGaAs ou AlInP [25], et dans les cellules solaires II-VI, c'est CdS ou CdTe [26], tandis que dans les cellules solaires en silicium, la couche de fenêtre est généralement SiO_2 [27].

Contacts avant : Pour qu'une cellule solaire transmette le courant généré par la lumière au circuit externe, des connexions métalliques sont nécessaires sur le dessus et le dessous. Le contact métallique supérieur doit faire circuler les électrons à travers les zones de surface tout en permettant à la lumière d'entrer dans la cellule solaire. Le contact inférieur est entièrement métallisé, de sorte qu'il n'y a pas de problème. En revanche, un contact supérieur bien conçu augmentera la collecte du courant tout en réduisant les pertes. Les contacts métallisés les plus récents sont ceux avec des conducteurs transparents comme l'oxyde d'indium-étain (ITO) ou les oxydes conducteurs transparents (TCO) [28].

Revêtement antireflet (ARC) : Un ARC peut réduire la réflexion à la surface d'une cellule solaire. Les revêtements antireflet des cellules solaires sont similaires à d'autres dispositifs optiques, comme les lentilles de caméra. Les ondes réfléchies depuis la surface supérieure du revêtement antireflet sont en déphasage avec les ondes réfléchies depuis les surfaces du semi-conducteur, car elles sont constituées d'une mince couche de matériau diélectrique ayant une certaine épaisseur. Le fluorure de magnésium (MgF_2) et le nitrure de silicium (Si_3N_4) sont fréquemment utilisés comme ARC [29].

Effets de la température et de l'intensité lumineuse

L'efficacité d'une cellule solaire à un moment donné est affectée par sa température de fonctionnement. La température à laquelle une cellule fonctionne peut être affectée par la concentration de la lumière solaire incidente et d'autres facteurs. Une augmentation de la température entraînera une diminution de la bande interdite, ce qui entraînera une légère augmentation de la J_{sc} . Cependant, cela s'accompagne d'une baisse significative de V_{oc} et donc du facteur de remplissage et de l'efficacité. L'intensité de la lumière solaire incidente sur une cellule solaire affecte

ses paramètres. L'intensité lumineuse est délimitée par soleils, où 1 soleil se réfère à l'illumination standard de $AM1,5$ et 10 à une concentration dix fois supérieure au spectre. Le J_{sc} dépend linéairement de l'intensité lumineuse, tandis que le V_{oc} dépend logarithmiquement du J_{sc} , de sorte que :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{X J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.18)$$

où X est la concentration de la lumière du soleil. Par conséquent, une augmentation de l'efficacité est obtenue sous concentration.

Les gains d'efficacité par concentration seront encore réduits par les pertes de résistance parasite et aussi par l'augmentation de la température de fonctionnement de la cellule solaire. Outre, pour un potentiel de rendement plus élevé, les cellules solaires à concentrateur pourraient également réduire le coût en raison de la faible surface de l'appareil nécessaire.

Bibliographie

- [1] A. Luque and A. Martí, “Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 26, p. 5014, 1997.
- [2] A. Martí, L. Cuadra, and A. Luque, “Quantum dot intermediate band solar cell,” in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-2000 (Cat. No. 00CH37036)*, pp. 940–943, IEEE, 2000.
- [3] A. J. Nozik, “Quantum dot solar cells,” *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, no. 1-2, pp. 115–120, 2002.
- [4] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of applied physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [5] Y. Okada, N. Ekins-Daukes, T. Kita, R. Tamaki, M. Yoshida, A. Pusch, O. Hess, C. Phillips, D. Farrell, K. Yoshida, *et al.*, “Intermediate band solar cells : Recent progress and future directions,” *Applied physics reviews*, vol. 2, no. 2, p. 021302, 2015.
- [6] M. Green, “Impurity photovoltaic and multiband cells,” *Third Generation Photovoltaics : Advanced Solar Energy Conversion*, pp. 95–109, 2003.
- [7] J. Wu and Z. M. Wang, *Quantum dot solar cells*. Springer, 2014.
- [8] O. L. Lazarenkova and A. A. Balandin, “Miniband formation in a quantum dot crystal,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 10, pp. 5509–5515, 2001.

- [9] Q. Shao, A. Balandin, A. Fedoseyev, and M. Turowski, “Intermediate-band solar cells based on quantum dot supracrystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 16, p. 163503, 2007.
- [10] M. Y. Levy, C. Honsberg, A. Martí, and A. Luque, “Quantum dot intermediate band solar cell material systems with negligible valence band offsets,” in *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005.*, pp. 90–93, IEEE, 2005.
- [11] C. G. Bailey, D. V. Forbes, R. P. Raffaele, and S. M. Hubbard, “Near 1 v open circuit voltage inas/gaas quantum dot solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 16, p. 163105, 2011.
- [12] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, and K. Touryan, “Quantum dot solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 4, pp. 2268–2271, 2001.
- [13] A. Imran, J. Jiang, D. Eric, M. N. Zahid, M. Yousaf, M. Ahmad, and S. A. Hassan, “Efficiency enhancement through flat intermediate band in quantum dot solar cell,” *Results in Physics*, vol. 10, pp. 241–247, 2018.
- [14] D. A. McQuarrie, “The kronig-penney model : A single lecture illustrating the band structure of solids,” *The Chemical Educator*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, 1996.
- [15] Q. Deng, X. Wang, C. Yang, H. Xiao, C. Wang, H. Yin, Q. Hou, J. Li, Z. Wang, and X. Hou, “Theoretical study on inxga1-xn/gan quantum dots solar cell,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 406, no. 1, pp. 73–76, 2011.
- [16] Q. Zhang and W. Wei, “Single intermediate-band solar cells of ingan/inn quantum dot supracrystals,” *Applied Physics A*, vol. 113, no. 1, pp. 75–82, 2013.
- [17] N. B. Afkir, E. Feddi, F. Dujardin, M. Zazoui, and J. Meziane, “Photovoltaic conversion efficiency of inn/inxga1-xn quantum dot intermediate band solar cells,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 534, pp. 10–16, 2018.
- [18] W. Hu, M. F. Budiman, M. Igarashi, M.-Y. Lee, Y. Li, and S. Samukawa, “Modeling miniband for realistic silicon nanocrystal array,” *Mathematical and*

- Computer Modelling*, vol. 58, no. 1-2, pp. 306–311, 2013.
- [19] P. Yu and Y. Peter, “M. cardona. fundamentals of semiconductors,” *Physics and materials properties. Springer*, 2005.
- [20] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [21] I. Vurgaftman and J. n. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 6, pp. 3675–3696, 2003.
- [22] W. Van Roosbroeck and W. Shockley, “Photon-radiative recombination of electrons and holes in germanium,” *Physical Review*, vol. 94, no. 6, p. 1558, 1954.
- [23] A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolin, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, L. Caballero, L. Cuadra, and J. Balenzategui, “Experimental analysis of the quasi-fermi level split in quantum dot intermediate-band solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 8, p. 083505, 2005.
- [24] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, “Consistent set of band parameters for the group-iii nitrides aln, gan, and inn,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 7, p. 075202, 2008.
- [25] D. Phong Pham, S. Lee, and J. Yi, “Optimisation of four-terminal GaAs//Si tandem solar cells using numerical simulation,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 139, p. 106365, 2022.
- [26] G. Kartopu, A. J. Clayton, W. S. M. Brooks, S. D. Hodgson, V. Barrioz, A. Maertens, D. A. Lamb, and S. J. C. Irvine, “Effect of window layer composition in Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, no. 1, pp. 18–23, 2014.
- [27] S. W. Glunz and F. Feldmann, “SiO₂ surface passivation layers—a key technology for silicon solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 260–269, 2018.

- [28] D. Angmo, N. Espinosa, and F. Krebs, “Indium tin oxide-free polymer solar cells : Toward commercial reality,” in *Low-cost Nanomaterials*, pp. 189–225, Springer, 2014.
- [29] M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A. F. Beloto, and C. A. S. Ramos, “Improvements in anti-reflection coatings for high-efficiency silicon solar cells,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 106, no. 2-3, pp. 117–120, 1998.
- [30] J. A. Nelson, “The physics of solar cells,” World Scientific Publishing Company, 2003.
- [31] W. Shockley, “The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors,” *Bell System Technical Journal*, vol. 28, no. 3, pp. 435–489, 1949.
- [32] O. Shevaleevskiy, “The future of solar photovoltaics : A new challenge for chemical physics,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 80, no. 10, pp. 2079–2089, 2008.
- [33] P. Frankl, S. Nowak, M. Gutschner, S. Gnos, and T. Rinke, “International energy agency technology roadmap : solar photovoltaic energy,” 2010.
- [34] M. A. Alam and M. Ryyan Khan, “Fundamentals of PV efficiency interpreted by a two-level model,” *American Journal of Physics*, vol. 81, no. 9, pp. 655–662, 2013.
- [35] F. A. Lindholm, J. G. Fossum, and E. L. Burgess, “Application of the superposition principle to solar-cell analysis,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 26, no. 3, pp. 165–171, 1979.
- [36] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, “Fundamental losses in solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 19, no. 3, pp. 286–293, 2011.
- [37] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.

- [38] A. Luque and A. Mart'ı, "Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 26, p. 5014, 1997.
- [39] A. Mart'ı, E. Antol'ın, E. C'anovas, N. L'opez, P. G. Linares, A. Luque, C. R. Stanley, and C. D. Farmer, "Elements of the design and analysis of quantum-dot intermediate band solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 6716–6722, 2008.

Chapitre 2* | Modélisation analytique et amélioration des performances des cellules solaires en chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ grâce à l'intégration de nanostructures

2.1	Introduction	61
2.2	Optimisation des cellules solaires à couches minces à base de chalcopyrite par l'intégration de puits quantiques	62
2.3	Partie théorique	64
2.4	Caractéristique J-V	69
2.5	Résultats et discussions	72
2.5.1	Analyse des conditions optimales pour l'efficacité des cellules solaires CIGSe sans nanostructures	72
2.5.2	Impact du champ électrique optimal et de la largeur du puits quantique sur les états d'énergie	75
2.5.3	Effet du nombre de puits quantiques sur l'efficacité des cellules solaires pour différents rapports de $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$	77

2.5.4	Impact de l'épaisseur des puits quantiques sur l'efficacité des cellules solaires pour différents rapports de Ga/(Ga+In) . . .	79
2.6	Conclusion	81

* *N. El Ouarie, J. El Hamdaoui, A. El Aouami, M. El-Yadri, G. S. Sahoo, K. G. Rodriguez-Osorio, M. Courel, L. M Pérez, P. Díaz, D. Laroze, V. C. Karade, A. El Fatimy and E. Feddi, Materials Research Bulletin, 113260, 2024.*

2.1 Introduction

Récemment, les cellules solaires à couches minces (TFSCs) à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) ont suscité un énorme intérêt en raison de leurs propriétés fondamentales : leur faible coût, leur intégration facile et leur efficacité élevée de conversion de puissance [1–3]. Cependant, l'efficacité de conversion de puissance des cellules solaires CIGS reste inférieure à la limite théorique de Shockley-Queisser (S-Q). L'un des défis majeurs limitant l'amélioration des performances des CIGS est l'utilisation efficace du spectre solaire. En bref, le problème de ces cellules est leur incapacité à absorber les photons dont l'énergie est inférieure au gap énergétique (E_g) du matériau semi-conducteur en vrac. Si ces photons étaient absorbés, la densité de courant du dispositif augmenterait, ce qui entraînerait une amélioration de l'efficacité, à condition que la tension de sortie des cellules ne soit pas significativement dégradée. Cependant, modifier uniquement la valeur du gap énergétique E_g ne peut pas résoudre ce problème, car un rétrécissement de la valeur de E_g entraîne une augmentation de la recombinaison, ce qui dégrade la tension de circuit ouvert (V_{OC}) et, par conséquent, l'efficacité de conversion de puissance [4]. Pour surmonter ce problème, il est crucial de trouver une nouvelle approche garantissant une absorption accrue des photons tout en minimisant la réduction de V_{OC} . L'amélioration de l'efficacité de conversion peut être réalisée en intégrant des nanostructures telles que des puits quantiques (QWs) dans le matériau en vrac [5].

2.2 Optimisation des cellules solaires à couches minces à base de chalcopyrite par l'intégration de puits quantiques

Les cellules solaires à puits quantiques (QWSCs) sont considérées comme une approche prometteuse pour la technologie photovoltaïque de nouvelle génération, suscitant un grand intérêt tant d'un point de vue expérimental que théorique [5]. Récemment, M. Courel et al. ont proposé une approche innovante pour améliorer l'efficacité des cellules solaires en kesterite en incorporant des nanostructures de puits quantiques et ont atteint une efficacité remarquable de 45,8% en variant les rapports de composition [4,6]. De plus, ils ont signalé une amélioration de 11,1% de l'efficacité des cellules SnS grâce à l'intégration de nanostructures SnSSe, attribuée à une augmentation du courant de court-circuit [7]. Les avancées dans les nanostructures CIGS pour les cellules solaires à couches minces incluent la croissance de chalcopyrite monophasée avec 10% de gallium, vérifiée par XRD et spectroscopie UV-Vis [8], et des cellules CIGS améliorées par puits quantiques atteignant une efficacité de 24,23% [9]. Les efforts de réduction des coûts par Yaroslav E. Romanyuk et al. ont permis d'atteindre une efficacité de 13,8% en utilisant des CIGS fabriqués par solution sans séléniation à haute température [10]. Le piégeage de lumière via des miroirs arrière nanostructurés dans des cellules CIGS ultra-minces a permis des efficacités potentielles allant jusqu'à 20% [11], tandis que des études sur le profil de gallium mettent en évidence son impact sur les mécanismes de recombinaison dans les cellules CIGS [12]. En outre, l'incorporation de cadmium dans les couches tampons de CdS a amélioré l'efficacité des CIGS de 11,0% à 15,5% en réduisant les défauts profonds [13]. Ces études soulignent l'importance de l'intégration des nanostructures et du contrôle de la recombinaison dans l'avancement des cellules solaires à base de chalcopyrite et de CIGS.

Depuis son introduction en 1990, la technologie des cellules solaires à puits quantiques (QWSCs) a suscité un grand intérêt [14]. En introduisant des puits quantiques (QWs), une nouvelle minibande se forme dans le gap énergétique du matériau actif [15]. Cette formation améliore l'absorption des photons, en particulier dans la région infrarouge (IR) du spectre solaire, conduisant à une conversion plus efficace de la lumière solaire en électricité. Notamment, cette technique a démontré une augmentation de l'efficacité de conversion de puissance en facilitant l'absorption de photons supplémentaires avec des énergies inférieures au gap énergétique du matériau en vrac (E_g) [14]. Lorsque les QWs sont intégrés dans un matériau et forment un alignement de bande de type I, ils créent des niveaux d'énergie discrets en raison du confinement quantique [16, 17]. Cela permet d'étendre la plage d'absorption de la lumière vers des énergies plus faibles par rapport à E_g de l'absorbeur. En ajustant la largeur et la profondeur des QWs, il est possible d'optimiser l'absorption des photons et d'atteindre une efficacité maximale de conversion. Lorsque les photons sont absorbés par les QWs, ils génèrent des paires électron-trou au niveau du QW [18]. Ces paires peuvent s'échapper vers la cellule en vrac et contribuer à un courant supplémentaire avec l'aide d'un champ électrique ou d'une énergie thermique. De plus, si le V_{OC} de la cellule nanostructurée est comparable à celui d'une cellule solaire fabriquée en matériau en vrac, l'absorption supplémentaire de photons peut augmenter l'efficacité de conversion de puissance. Cependant, l'intégration de QWs peut entraîner des pertes accrues de porteurs dues à leur confinement, ce qui pourrait réduire la sortie de V_{OC} de la cellule solaire [19]. Explorer les conditions permettant de générer des porteurs tout en surpassant les pertes par recombinaison est crucial [4]. Il convient de noter qu'il n'existe aucune recherche antérieure sur la mise en œuvre de puits quantiques dans les cellules solaires en chalcopyrite [5]. Par conséquent, cette étude vise à fournir une analyse numérique de l'effet des puits quantiques sur les cellules solaires en chalcopyrite, en tenant compte de la limite ra-

diative. Cette approche offre un potentiel prometteur pour augmenter efficacement l'absorption des photons et, par conséquent, améliorer la densité de photocourant des cellules solaires. Cette amélioration pourrait dépasser la limite théorique des cellules solaires à couches minces (TFSCs).

2.3 Partie théorique

Cette étude réalise la toute première évaluation de l'intégration de puits quantiques CIGSe dans des cellules solaires CGSe. Les recherches impliquent des calculs numériques de cellules solaires CGSe/CIGSe à puits quantiques dans la limite radiative, qui ne prend en compte que les transitions bande-à-bande. En général, les hétérostructures quantiques se trouvent dans la région intrinsèque d'une structure p-i-n. Par conséquent, il est prévu que le composé CIGSe génère des défauts intrinsèques de manière peu fréquente, le rendant presque intrinsèque en l'absence de dopage. Une étape cruciale pour évaluer la faisabilité d'un matériau absorbeur dans des cellules solaires consiste à déterminer la limite radiative. Cette limite tient compte uniquement des pertes liées aux transitions bande-à-bande. Elle exclut les pertes dues à la réflexion de surface, aux défauts dans le volume et aux interfaces, ainsi qu'aux résistances série et parallèle [20]. Une couche tampon parfaite est supposée dans ce contexte, permettant à la majorité des photons d'être absorbés dans la région intrinsèque créée par les puits quantiques CGSe/CIGSe. De plus, il est supposé que les paires électron-trou photogénérées qui ne se recombinent pas par radiation contribuent au photocourant [2, 21]. Il est important de souligner que l'objectif de cette étude est d'identifier les conditions permettant d'atteindre l'efficacité maximale possible dans les cellules solaires à puits quantiques (QWSCs) proposées. Les conditions optimales pour maximiser l'efficacité des cellules solaires CIGSe sont d'abord analysées sans intégrer de nanostructures, servant de point de référence pour

comparaison. Les caractéristiques courant-tension (J-V) de la cellule solaire dans la limite radiative, sans nanostructures, peuvent être évaluées à l'aide de l'équation suivante [22] :

$$J = qWn_i^2B \left[e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1 \right] - J_{PH} \quad (2.1)$$

où q est la charge de l'électron, W est l'épaisseur de la couche absorbeuse, n_i est la concentration intrinsèque de porteurs, B représente le coefficient radiatif du matériau CIGSe, V est la tension aux bornes, kT est l'énergie thermique, et J_{PH} est la densité de photocourant.

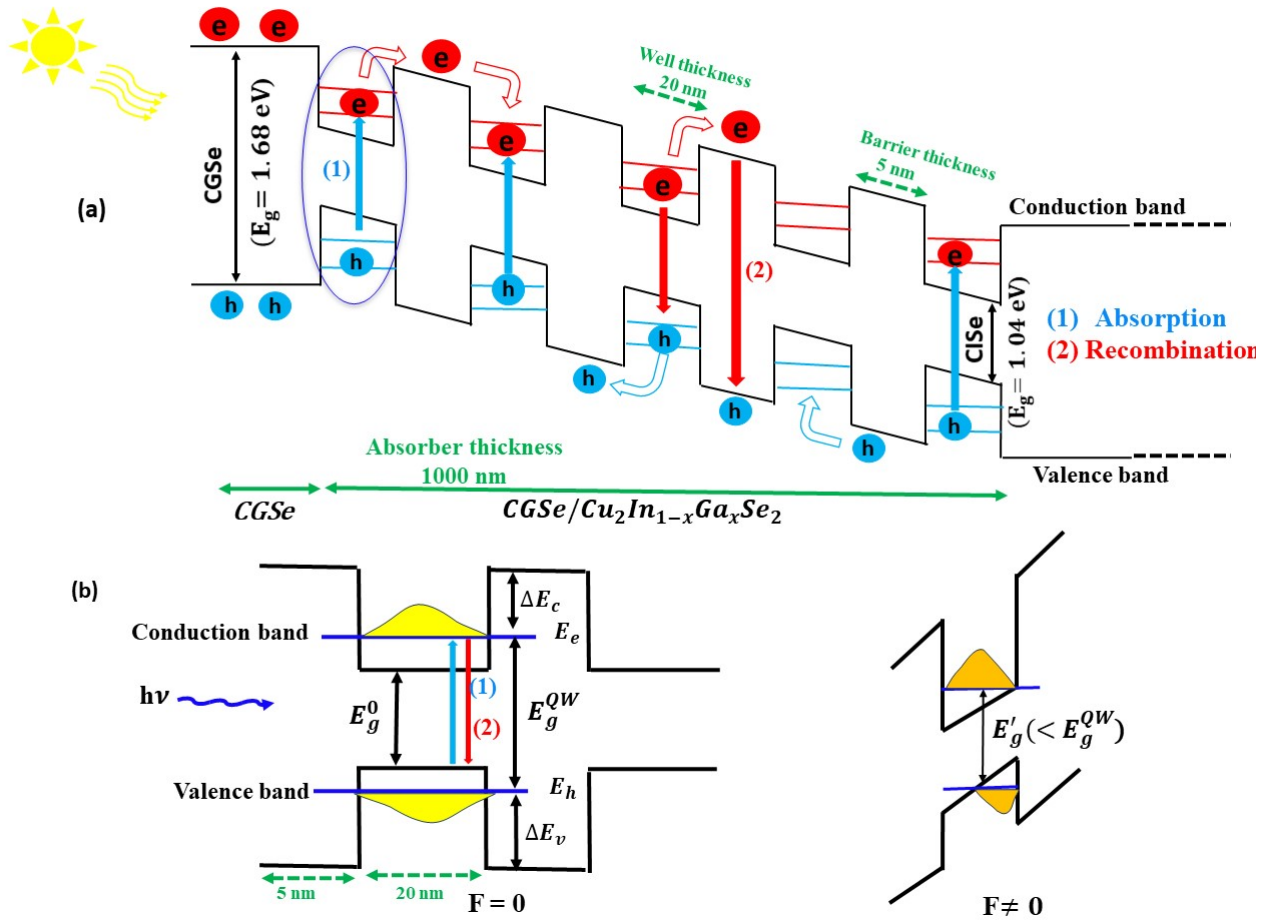


FIGURE 2.1 – (a) Schéma de la structure $Cu_2GaSe_2/Cu_2In_{1-x}Ga_xSe_2$ et des différents processus physiques. (b) Différentes transitions énergétiques et modification de la bande interdite causées par l'effet Stark confiné quantique.

Il est bien établi que les cellules solaires basées sur des hétérostructures présentent une haute efficacité. Aux frontières de la région intrinsèque, un champ

électrique est établi en raison de la présence de charges opposées de chaque côté des jonctions P et N. Notre hypothèse repose sur l'incorporation de plusieurs puits quantiques dans la région de déplétion. Strictement parlant, dans la limite radiative, deux processus fondamentaux se produisent : l'absorption des photons et la recombinaison des porteurs (Figure 2.1(a)) [4]. En permettant l'absorption de photons dans une plage d'énergie spécifique, les puits quantiques facilitent une augmentation de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) par rapport aux cellules solaires conventionnelles qui n'ont pas la capacité de capturer ces photons. Il est à noter que la recombinaison et l'absorption se produisent entre des niveaux discrets. En effet, l'existence du champ électrique (F) dans la région de déplétion entraîne une inclinaison des puits quantiques induisant le bien connu effet Stark confiné et, par conséquent, les niveaux des électrons et des trous subissent un décalage Stark [23]. Dans cette région, le champ électrique interne F sera dirigé le long de la direction Z. Les énergies de l'électron et du trou sont déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger, exprimée comme suit [18] :

$$H\Psi(z) = E\Psi(z) \quad (2.2)$$

Dans le cadre de l'approximation de masse effective et du Hamiltonien dépendant du contenu (x) pour une seule particule contenue dans un puits quantique CISE/CGSe, il peut être exprimé comme suit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m_j^*(z)} \frac{\partial}{\partial z} \right) + V_j(z) + |q| Fz \quad j= e \text{ and } h \quad (2.3)$$

Dans l'équation (2.3), les premiers termes représentent les énergies cinétiques, les termes suivants décrivent le potentiel de confinement, et le dernier terme décrit l'énergie électrostatique dipolaire. Le profil de potentiel du puits quantique est donné

par [24] :

$$V_j(z) = \begin{cases} 0 & \text{for } |z| < L/2 \\ V_{0j} & \text{for } |z| \geq L/2 \end{cases} \quad j = e \text{ and } h \quad (2.4)$$

Où les décalages de bande de valence pour les électrons et les trous sont respectivement de 0,60eV et 0,04eV. Les masses effectives des porteurs de charge sont données par les équations suivantes :

$$m_j^* = \begin{cases} m_j^*(CISe) & \text{for } |z| < L/2 \\ m_j^*(CGSe) & \text{for } |z| \geq L/2 \end{cases} \quad j = e \text{ and } h \quad (2.5)$$

En l'absence de champ électrique ($F = 0$), l'énergie de l'état fondamental peut être déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger, en tenant compte de l'équation résultante de l'application des conditions aux limites de Ben-Daniel-Duke [17, 18] :

$$[\Psi_{well}(z)]_{z=\pm L/2} = [\Psi_{barrier}(z)]_{z=\pm L/2} \quad (2.6)$$

$$\left[\frac{1}{m_j^*(CISe)} \cdot \frac{d\Psi(z)}{dz} \right]_{\pm L/2} = \left[\frac{1}{m_j^*(CGSe)} \cdot \frac{d\Psi(z)}{dz} \right]_{\pm L/2} \quad (2.7)$$

Une équation transcendante est créée en combinant les deux équations précédentes [23] :

$$\tan\left(\frac{m_j^*(CISe)E(z)L^2}{2\hbar^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{m_j^*(CISe)}{m_j^*(CGSe)} \left(\frac{V_j - E(z)}{E(z)}\right)\right)^{1/2} \quad (2.8)$$

L'état énergétique de la particule unique, désigné par $E(z)$, peut être trouvé en résolvant l'équation ci-dessus. Nous avons résolu analytiquement l'équation de Schrödinger (2.3) en utilisant la méthode proposée par Ghatak et al. [17, 25] dans leur travail de 1990. Cela nous a permis d'obtenir la fonction d'onde et les valeurs d'énergie pour les cas où ($F \neq 0$). Initialement, nous avons effectué une transformation de la variable z en une coordonnée sans dimension ξ , exprimée comme suit :

$$\xi = - \left[\frac{2m_j^*}{(qF\hbar)^2} \right]^{\frac{1}{3}} (E - V_j(z) - |q| Fz) \quad (2.9)$$

En utilisant cette variable, nous pouvons représenter l'équation de Schrödinger

comme suit :

$$\frac{d^2 \psi(\xi)}{d\xi^2} - \xi \psi(\xi) = 0 \quad (2.10)$$

Les fonctions d'onde exprimées par rapport à cette coordonnée transformée ξ sont produites par la superposition des fonctions d'Airy $Ai(\xi)$ et $Bi(\xi)$:

$$\psi(\xi) = \begin{cases} C_1 Ai(\xi_1) + D_1 Bi(\xi_1) & \text{for } z < -L/2 \\ C_2 Ai(\xi_2) + D_2 Bi(\xi_2) & \text{for } |z| < L/2 \\ C_3 Ai(\xi_1) + D_3 Bi(\xi_1) & \text{for } z > L/2 \end{cases} \quad (2.11)$$

Où C_1, C_2, C_3, D_1, D_2 et D_3 sont des constantes. Les expressions de ξ_1 (pour $|z| > L/2$) et ξ_2 (pour $|z| < L/2$) sont :

$$\begin{aligned} \xi_1 &= - \left[\frac{2m_j^*(CGSe)}{(qF\hbar)^2} \right]^{\frac{1}{3}} (E - V_{0j} - |q|Fz) \\ \xi_2 &= - \left[\frac{2m_j^*(CISe)}{(qF\hbar)^2} \right]^{\frac{1}{3}} (E - |q|Fz) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Le coefficient D_3 doit être nul car la fonction d'Airy Bi tend vers l'infini à mesure que ξ approche de l'infini. Par souci de simplicité, nous pouvons fixer C_3 à 1 sans compromettre la généralité de la fonction d'onde $\Psi(\xi)$, qui peut être considérée comme arbitraire jusqu'à une constante multiplicative. En assurant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en $z = L/2$, nous pouvons déterminer C_2 et D_2 comme suit :

$$C_2 = \pi \left[Ai(\xi_{1+}) Bi'(\xi_{2+}) - \frac{m_j^*(CIS)}{m_j^*(CGS)} Ai'(\xi_{1+}) Bi(\xi_{2+}) \right] \quad (2.13)$$

et

$$D_2 = \pi \left[\frac{m_j^*(CISe)}{m_j^*(CGSe)} Ai'(\xi_{1+}) Ai(\xi_{2+}) - Ai(\xi_{1+}) Ai'(\xi_{2+}) \right] \quad (2.14)$$

Nous pouvons déterminer les valeurs de C_1 et D_1 en utilisant les mêmes conditions aux limites en $z = -L/2$ et en procédant comme suit :

$$C_1 = \pi \left[(C_2 Ai(\xi_{2-}) + D_2 Bi(\xi_{2-})) Bi'(\xi_{1-}) - \frac{m_j^*(CGSe)}{m_j^*(CISe)} (C_2 Ai'(\xi_{2-}) + D_2 Bi'(\xi_{2-})) Bi(\xi_{1-}) \right] \quad (2.15)$$

et

$$D_1 = \pi \left[\frac{m_j^*(CGSe)}{m_j^*(CISE)} (C_2 Ai'(\xi_{2-}) + D_2 Bi'(\xi_{2-})) Ai(\xi_{1-}) - (C_2 Ai(\xi_{2-}) + D_2 Bi(\xi_{2-})) Ai'(\xi_{1-}) \right] \quad (2.16)$$

Où $\xi_{1\pm}$ et $\xi_{2\pm}$ sont définis pour $z = \pm L/2$ par :

$$\begin{aligned} \xi_{1\pm} &= - \left[\frac{2m_j^*(CGSe)}{(qF\hbar)^2} \right]^{\frac{1}{3}} (E - V_{0j} \pm \frac{|q|FL}{2}) \\ \xi_{2\pm} &= - \left[\frac{2m_j^*(CISE)}{(qF\hbar)^2} \right]^{\frac{1}{3}} (E \pm \frac{|q|FL}{2}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Les énergies correspondant à un champ électrique interne particulier sont obtenues en trouvant les racines de l'équation transcendante $C_1(E) = 0$. Cette information précieuse peut être utilisée pour calculer avec précision les taux de génération et de recombinaison, permettant ainsi l'évaluation des caractéristiques J-V des QWSCs sous la limite radiative.

2.4 Caractéristique J–V

Pour déterminer les caractéristiques J-V des cellules solaires à puits quantiques (QWSCs) sous la limite radiative, l'équation [26] est utilisée pour l'évaluation :

$$J = J_0(1 + r_R\beta) \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] - J_{PH} \quad (2.18)$$

L'équation implique les paramètres suivants : J_0 est la densité de courant de saturation inverse, q représentant la charge de l'électron ; V , qui est la tension terminale ; kT , représentant l'énergie thermique ; et $\beta = \frac{qB_B W n_{iB}^2}{J_0}$. La concentration de porteurs intrinsèques en équilibre pour le matériau de barrière est représentée par n_{iB} . Le rapport d'amélioration radiative, r_R , est également un paramètre crucial car il indique l'augmentation fractionnelle de la recombinaison radiative. Ce paramètre

peut être calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$r_R = 1 + f_w \left[\gamma_B \gamma_{DOS}^2 e^{\left(\frac{\Delta E_g - qFL_w}{kT}\right)} - 1 \right] \quad (2.19)$$

La zone d'absorption dans une cellule solaire à puits quantiques (QWSC) est composée de puits quantiques, désignés par f_w . La différence d'énergie de bande entre la barrière E_{gb} et le puits E_{gw} donne naissance à ΔE_g , avec E_{gw} en fonction du rapport de composition Ga/(Ga+In), exprimée comme suit : $E_g^{(CIGSe)}(x) = (1 - x)E_g^{(CISe)} + xE_g^{(CGSe)} - 0.15x(1 - x)$ [27]. CISE et CGSe ont des énergies de bande respectivement de $1.04eV$ pour ($x = 0$) et $1.68eV$ pour ($x = 1$). Les paramètres importants qui affectent les QWSCs sont le champ électrique F et l'épaisseur du puits L_w . De plus, γ_B , qui est le rapport des coefficients de recombinaison radiative des puits et des barrières, peut être calculé comme $\gamma_B = \frac{g_w}{g_b}$. Le rapport entre la densité effective d'états des puits et des barrières est donné par $\gamma_{DOS} = \frac{g_w}{g_b}$, où g_w est la densité effective d'états du puits. Tous ces paramètres, ensemble, aident à l'évaluation des caractéristiques J-V des QWSCs sous la limite radiative. Cela est démontré par l'équation suivante [28] :

$$J_{QWSC} = qWn_i^2B \left\{ 1 + f_w \left[\gamma_b \gamma_{DOC}^2 \exp\left(\frac{\Delta E_g - qFL_w}{kT}\right) - 1 \right] \right\} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - J_{PH}. \quad (2.20)$$

La densité de photocourant est la suivante :

$$J_{PH} = q \int F(\lambda) [1 - e^{(-\alpha_b W - \alpha_w N L_w)}] d\lambda \quad (2.21)$$

$F(\lambda)$ fait référence au nombre de photons par longueur d'onde tiré du spectre solaire AM1.5 G. N représente le nombre de puits quantiques (QW). α_b [22] et α_w [29, 30] sont les coefficients d'absorption de la barrière et du puits quantique (QW) respectivement. Le coefficient d'absorption et la densité effective d'états du matériau du QW sont décrits à l'aide de fonctions en escalier, qui sont basées sur les valeurs

propres résultant de la résolution de l'équation de Schrödinger (2.3). Le coefficient radiatif dans les barrières et les QWs dérivé de la théorie de l'équilibre s'écrit comme suit [29] :

$$B = \frac{2\pi n_r^2}{C^2 h^3 n_i^2} \int_{E_1}^{\infty} \frac{\alpha E^2}{e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} - 1} dE \quad (2.22)$$

h est la constante de Planck ; c est la vitesse de la lumière ; et E_1 représente soit E_g dans le matériau de la barrière (E_{gb}) soit $1E_g$ effectif dans les matériaux des QWs (E'_g) (Figure 2.1(b)). La détermination du coefficient B nécessite la connaissance de la concentration intrinsèque de porteurs n_i et du coefficient d'absorption prenant en compte les niveaux discrets dans les QWs. n_i est déterminé en calculant la densité effective d'états des électrons g_e ou des trous g_h dans les QWs à l'aide de la procédure décrite par Lade [28].

$$g_{e,h} = \frac{m_{e,h}^* k_b T}{\pi \hbar^2 L_W} \sum_i \left[e^{\left(\frac{-E_{e,h}}{k_b T}\right)} - e^{\left(\frac{-\Delta E_{c,v}}{k_b T}\right)} \right] + g_B \left[2\sqrt{\frac{\Delta E_{c,v}}{\pi k_b T}} e^{\left(\frac{-\Delta E_{c,v}}{k_b T}\right)} - \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\Delta E_{c,v}}{k_b T}} \right] \quad (2.23)$$

où $E_{e,h}$ représente les énergies des niveaux discrets dans le champ électrique optimal. Il convient de noter qu'en contraste avec les travaux précédents, nous considérons désormais la valeur réelle de E_g définie par la relation $E_g^{(w)} = E_g^{(0)} + E_e + E_h$ en tenant compte du décalage Stark. $\Delta E_{c,v}$ est l'écart de bande de conduction (CBO) et l'écart de bande de valence (VBO) pour les électrons et les trous. erfc est la fonction d'erreur complémentaire. Des expressions analogues sont obtenues pour les densités effectives d'états des bandes de trous légers (g_{lhw}) et lourds (g_{hhw}). Ensuite, la densité effective totale d'états des QWs peut être exprimée comme suit :

$$g_w = \sqrt{g_{ew}(g_{hhw} + g_{lhw})} \quad (2.24)$$

Tous les paramètres physiques sont obtenus à partir des sources littéraires pertinentes, à savoir les masses effectives [31,32], les CBO et VBO [33,34], la permittivité diélectrique relative [35] et l'indice de réfraction [36]. L'équation de Poisson a été

utilisée pour les cellules solaires CIGSe standard afin de calculer le champ électrique. Après une série complète de tests de calcul, nous avons déterminé que la valeur optimale pour le champ électrique était $F = 26 \times 10^6$ V/m dans tous les calculs. Ce choix a été fait de manière minutieuse après une analyse exhaustive afin d'obtenir les propriétés photoniques souhaitées pour notre système photovoltaïque. Le spectre solaire AM1.5 G à 100 mW/cm^2 a été pris en compte dans la plage de 300 à 1300 nm. Pour déterminer avec précision les caractéristiques des cellules solaires à puits quantiques (QWSC), nous avons utilisé à la fois COMSOL et Maple. En utilisant COMSOL, nous avons calculé les niveaux d'énergie pour plusieurs puits quantiques en résolvant l'équation de Schrödinger avec la méthode des éléments finis (FEM), en tenant compte des effets du champ électrique et de l'épaisseur du puits.

Afin de valider les simulations numériques obtenues avec COMSOL, nous avons effectué un calcul analytique pour un seul puits quantique fini à l'aide de Maple dans le cadre de l'approximation de masse effective. Cette étape nous a permis d'optimiser la stratégie de maillage, améliorant ainsi les résultats numériques obtenus par la méthode FEM pour l'équation de Schrödinger dans plusieurs QWSC. De plus, Maple a été utilisé pour calculer les paramètres photoniques de la cellule solaire et analyser leur comportement sous diverses conditions.

2.5 Résultats et discussions

2.5.1 Analyse des conditions optimales pour l'efficacité des cellules solaires CIGSe sans nanostructures

Cette étude commence par l'examen des conditions optimales nécessaires pour améliorer l'efficacité des cellules solaires en cuivre indium gallium sélénium (CIGSe) dans leur configuration conventionnelle, sans l'intégration de nanostructures. L'ob-

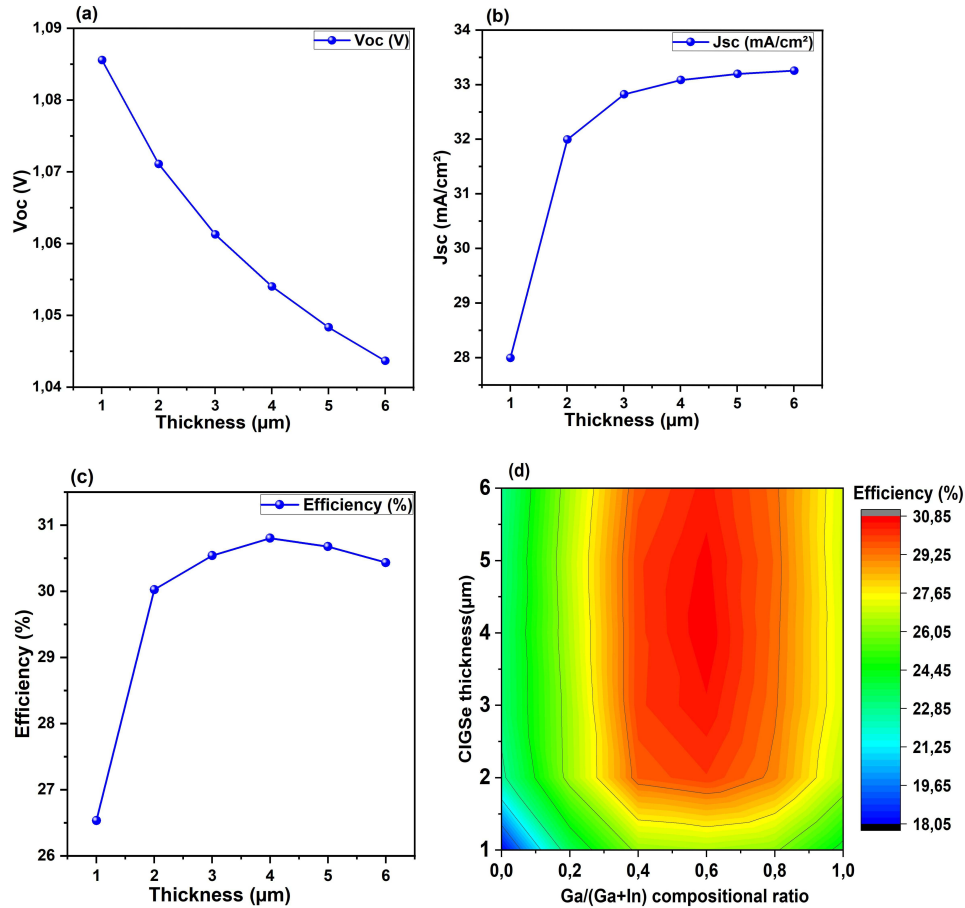


FIGURE 2.2 – Influence de l'épaisseur de CIGSe sur J_{SC} , V_{OC} et l'efficacité globale avec un ratio Ga/(Ga+In) de 0,6, ainsi que son efficacité en fonction du ratio Ga/(Ga+In) et de l'épaisseur de la couche de CIGSe..

Le principal objectif est d'analyser les effets des paramètres influençant la performance, tels que l'épaisseur de la couche et le rapport Ga/(Ga+In). Pour ce faire, l'analyse est menée dans le cadre de la limite radiative, qui sert de référence pour l'efficacité théorique maximale que les cellules solaires peuvent atteindre uniquement par les processus de recombinaison radiative. Les résultats présentés dans la Figure 2.2 montrent une corrélation positive entre l'épaisseur de la couche absorbante CIGSe et la densité de courant de court-circuit (J_{SC}). À mesure que l'épaisseur augmente de 1 μm à 6 μm , J_{SC} passe d'environ 28 mA/cm^2 à un maximum de 33,26 mA/cm^2 , avec une légère baisse observée au-delà de 3 μm . Des couches plus épaisses améliorent l'absorption de la lumière, générant plus de paires électron-trou, mais les gains peuvent diminuer en raison des pertes par recombinaison. L'optimisation de

l'épaisseur de la couche absorbante est cruciale pour améliorer la performance des cellules solaires, en particulier pour un rapport de composition $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ de 0,6, où des couches plus épaisses améliorent l'efficacité en augmentant l'absorption des photons. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche CIGSe entraîne une diminution de la tension à circuit ouvert (V_{OC}). Dans la Figure 2.2(a), on observe qu'à mesure que l'épaisseur de la couche CIGSe augmente de 1 μm à 6 μm , V_{OC} diminue progressivement de 1,09 V à 1,04 V. Cette diminution de V_{OC} avec l'augmentation de l'épaisseur indique un taux plus élevé de recombinaison des porteurs de charge. Ce phénomène est attribué à la longueur du trajet que les porteurs de charge doivent parcourir dans la couche absorbante plus épaisse, augmentant la probabilité de recombinaison avant d'atteindre le contact en raison des interactions plus fréquentes et des pertes d'énergie potentielles. Cela conduit finalement à une recombinaison accrue dans l'absorbeur à mesure que l'épaisseur augmente. De plus, la Figure 2.2(c) montre que l'efficacité augmente considérablement à mesure que l'épaisseur passe de 1 μm à environ 3 μm , atteignant un pic de 30,58% en raison de l'amélioration de l'absorption des photons, qui génère plus de porteurs de charge et améliore le courant global. Cependant, au-delà de 3 μm , l'efficacité commence à se stabiliser et même à légèrement diminuer pour des épaisseurs supérieures à 4 μm en raison de l'augmentation de la recombinaison des porteurs dans la couche absorbante plus épaisse. Ce phénomène met en évidence l'existence d'une épaisseur optimale autour de 3 μm , où l'efficacité est maximisée en équilibrant l'absorption des photons et en minimisant les pertes par recombinaison des porteurs. La Figure 2.2(d) présente la relation entre le rapport de composition $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$, l'épaisseur de la couche absorbante CIGSe ($\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$) et l'efficacité des cellules solaires obtenues. La zone rouge indique les rendements les plus élevés, atteignant jusqu'à 30,85%, observés pour un rapport $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ d'environ 0,6 et une épaisseur d'absorbeur d'environ 4 μm . Cette combinaison de paramètres optimise l'efficacité, se

rapprochant de la limite théorique d'efficacité prédite par le modèle de Shockley-Queisser pour les matériaux chalcopyrites (environ 33%) [37]. L'efficacité augmente avec l'épaisseur jusqu'à $4\mu m$, au-delà de laquelle elle se stabilise, ce qui suggère que des augmentations supplémentaires de l'épaisseur n'améliorent pas significativement l'efficacité en raison de la saturation dans l'absorption de lumière.

2.5.2 Impact du champ électrique optimal et de la largeur du puits quantique sur les états d'énergie

Dans la phase suivante, l'impact du champ électrique optimal interne sur l'énergie fondamentale est étudié. La Figure 2.3(a) illustre la variation de la largeur des puits quantiques (QWs) et son influence sur les états d'énergie des électrons et des trous, tant en présence qu'en l'absence d'un champ électrique optimal. Dans la Figure 2.3(b), l'effet Stark est illustré pour les électrons et les trous en fonction de la variation des QWs avec une épaisseur de barrière fixe de $L_b = 5$ nm et une température $T = 300$ K. Dans la Figure 2.3(a), notre analyse initiale des niveaux

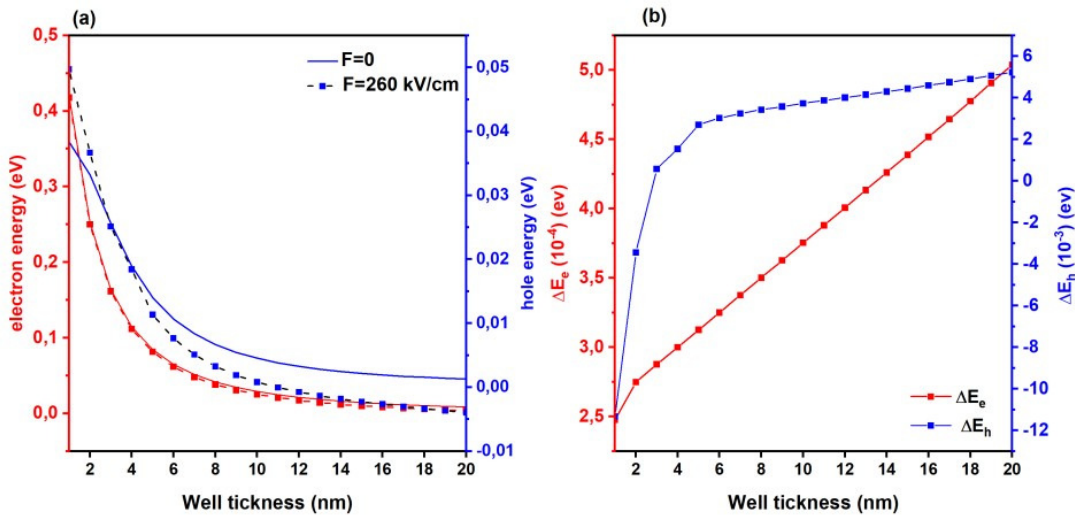


FIGURE 2.3 – (a) Variation des énergies des électrons et des trous en fonction de L_w pour un champ électrique optimal. (b) Décalage Stark des électrons et des trous en fonction de L_w .

d'énergie des électrons et des trous révèle une tendance claire. À mesure que la largeur des QWs augmente, on observe une réduction notable des énergies de leurs

états fondamentaux. De plus, il est important de noter qu'en l'absence d'un champ électrique optimal, les niveaux d'énergie sont plus élevés par rapport à la situation où un champ électrique optimal est appliqué. Il est crucial de souligner que la présence d'un champ électrique optimal entraîne une diminution simultanée des niveaux d'énergie des électrons et des trous. Ce phénomène peut être attribué au décalage Stark confiné, noté $\Delta E = E(0) - E(F)$, qui devient plus prononcé à mesure que l'intensité du champ électrique optimal augmente, comme illustré dans la Figure 2.3(b). Dans la plage de largeurs étroites de 1 à 5 nm, une forte confinement est observée, et l'effet Stark ($\Delta E = E(0) - E(F)$) n'est pas clairement apparent. Cependant, à mesure que la largeur des QWs s'étend de 5 nm à 20 nm, l'effet Stark devient plus prononcé, en particulier pour les trous, comme indiqué dans la Figure 2.3(b). En revanche, pour les électrons, l'effet Stark présente une sensibilité moindre. En résumé, la figure illustre de manière efficace comment les variations de la largeur des QWs et la présence d'un champ électrique optimal influencent les niveaux d'énergie des électrons et des trous au sein des QWs [38]. Les résultats révèlent que des QWs plus larges correspondent à des niveaux d'énergie plus faibles, et que l'effet Stark devient de plus en plus significatif à mesure que la largeur des QWs et l'intensité du champ électrique optimal augmentent, en particulier pour les trous. De plus, une étude a été menée pour examiner comment le nombre de QWs CISe affecte les propriétés optoélectroniques dans les cellules solaires CGSe, et comment ces QWs influencent l'efficacité des cellules solaires selon divers rapports de composition Ga/(Ga+In). L'analyse a été effectuée en utilisant des QWs de 20 nm de largeur, avec un rapport de composition Ga/(Ga+In) de 1 aux barrières (CGSe), et une épaisseur d'absorbeur de 1000 nm, la plus petite épaisseur de barrière étant de 5 nm dans ces circonstances, comme montré dans la Figure 2.1. D'après les calculs initiaux, il semble qu'il n'y ait pas d'effet de couplage entre les QWs dans cette structure. Par conséquent, il peut être classé comme un ensemble de QWs multiples

plutôt qu'un super réseau [20, 39]

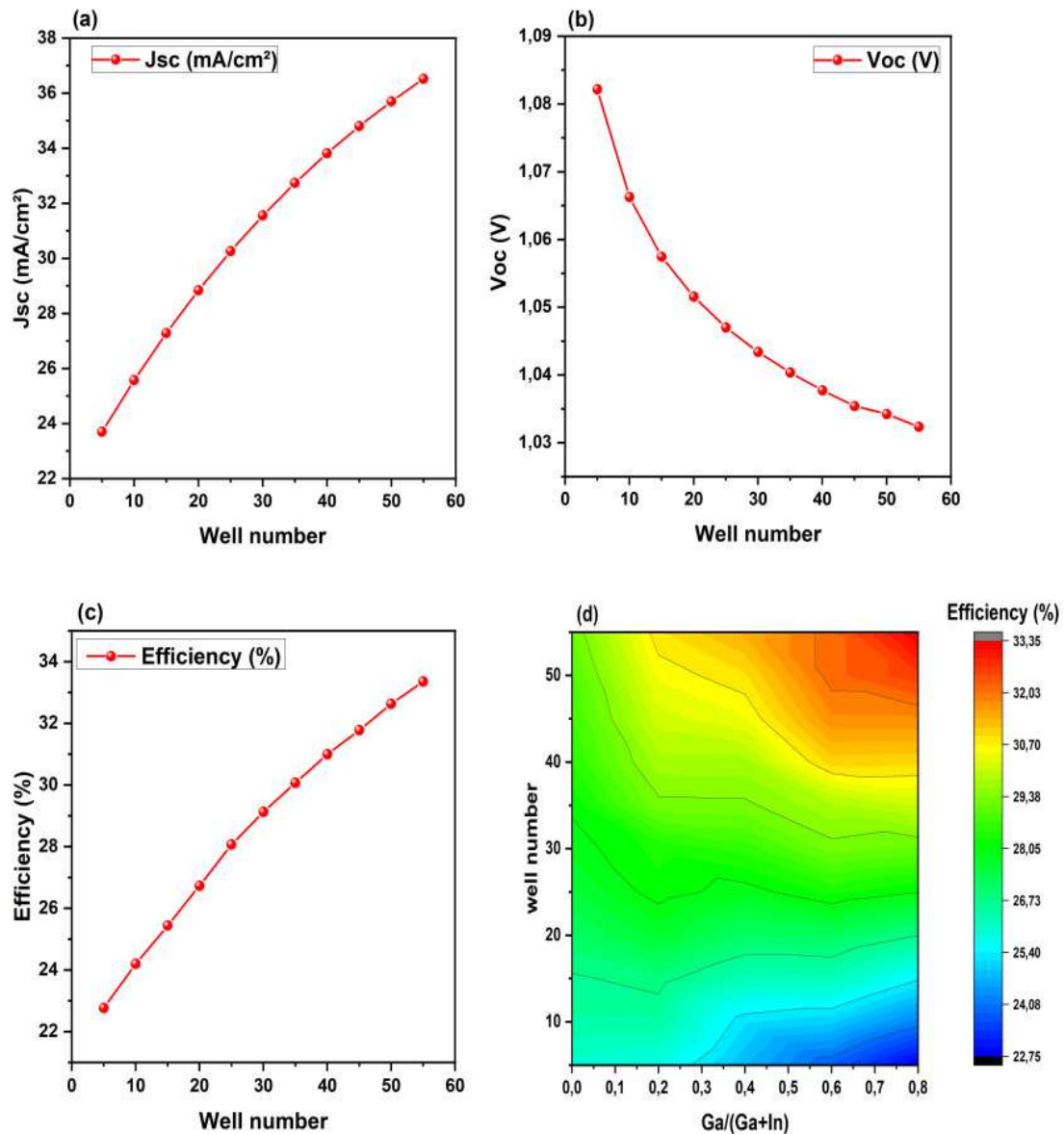


FIGURE 2.4 – (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , et (c) efficacité dans les cellules solaires CGSe/CISe. (d) Efficacité en fonction du nombre de puits quantiques (QW), pour différents ratios de Ga/(Ga+In).

2.5.3 Effet du nombre de puits quantiques sur l'efficacité des cellules solaires pour différents rapports de Ga/(Ga+In)

Le nombre de puits quantiques (QWs) dans une structure de cellule solaire est un facteur crucial pour améliorer l'absorption des photons et optimiser l'efficacité de l'appareil. Cette section examine comment les variations du nombre de QWs in-

fluencent l'efficacité des cellules solaires à travers différents rapports de Ga/(Ga+In), offrant un aperçu de la manière dont l'optimisation des configurations de QWs peut atteindre des efficacités dépassant les limites conventionnelles. Comme illustré dans la Figure 2.4, un nombre accru de puits quantiques (QWs) améliore l'absorption des photons ayant des énergies inférieures à la bande interdite du CGSe (E_g), ce qui conduit à une densité de courant de court-circuit (J_{SC}) plus élevée. Plus précisément, la Figure 2.4(a) montre la corrélation entre le nombre de QWs CISE et J_{SC} , avec des valeurs augmentant de 24 à 38 mA/cm² à mesure que le nombre de QWs augmente. Cependant, l'augmentation du nombre de QWs entraîne également une baisse de la tension à circuit ouvert (V_{OC}), comme le montre la Figure 2.4(b), où V_{OC} diminue de 1,08 à 1,03 V. Cette réduction de V_{OC} est attribuée à une augmentation de la recombinaison des porteurs, due à la photogénération accrue de paires électron-trou et à la confinement des porteurs associé à un plus grand nombre de QWs. De plus, la Figure 2.4(c) montre la relation entre l'efficacité des cellules solaires et le nombre de QWs, où l'efficacité s'améliore à mesure que le nombre de QWs augmente, atteignant une efficacité maximale de 33% avec 50 QWs, chacun ayant une largeur de 20 nm. Cette amélioration de l'efficacité est principalement due à l'absorption accrue des photons qui se produit avec l'ajout de plus de QWs. Enfin, la Figure 2.4(d) analyse l'impact du nombre de QWs sur l'efficacité des cellules solaires à travers divers rapports de Ga/(Ga+In). Pour toutes les compositions, une augmentation du nombre de QWs au-delà de 5 conduit à une meilleure efficacité des cellules solaires. La tendance de l'efficacité accrue dans les cellules solaires à base de QWs est attribuée à l'augmentation de la probabilité d'absorption des photons, entraînant une efficacité globale plus élevée pour différents rapports Ga/(Ga+In), ce qui est conforme aux résultats rapportés pour d'autres types de cellules solaires à puits quantiques (QWSCs) [4, 26, 40]. Sur la base de ces résultats, une valeur constante de 50 QWs sera utilisée dans les calculs ultérieurs pour optimiser l'effica-

cité. Notre étude met également en évidence l'importance de l'épaisseur des QWs comme paramètre clé pour améliorer la performance des cellules solaires, comme le montre la Figure 2.3. L'ajustement de l'épaisseur des QWs permet de contrôler les niveaux d'énergie et les propriétés d'absorption, ce qui joue un rôle essentiel dans la conception et l'optimisation des dispositifs électroniques. Pour les calculs nécessaires, l'épaisseur de la couche absorbante a été augmentée tout en maintenant l'épaisseur de la barrière constante à 5 nm et en utilisant 50 QWs. Il est à noter que sans l'intégration de nanostructures, la variation de l'épaisseur de l'absorbeur de 1000 nm à $6\mu\text{m}$ entraînerait une limite d'efficacité maximale de 30%, comme démontré précédemment. Par conséquent, l'incorporation de nanostructures, telles que les QWs, est essentielle pour atteindre des efficacités supérieures à 30%.

2.5.4 Impact de l'épaisseur des puits quantiques sur l'efficacité des cellules solaires pour différents rapports de Ga/(Ga+In)

L'épaisseur des puits quantiques (QWs) est un paramètre crucial qui influence directement la performance optoélectronique des cellules solaires CIGSe. Les résultats présentés dans la Figure 2.5 offrent une analyse détaillée et convaincante de l'impact de l'épaisseur des puits quantiques (QW) sur les principaux paramètres de performance des cellules solaires CIGSe, mettant en évidence des méthodes efficaces pour améliorer leur efficacité. La Figure 2.5(a) montre qu'en augmentant l'épaisseur des QWs de 20 nm à 150 nm, la densité de courant de court-circuit (J_{SC}) passe de 35 mA/cm² à 38 mA/cm². Cette augmentation de J_{SC} est attribuée à la génération de nouveaux niveaux d'énergie à l'intérieur des QWs et à leur transition progressive vers des états d'énergie plus bas, ce qui améliore l'absorption des photons. En revanche, les QWs étroits, dont l'absorption des photons est limitée à quelques niveaux seulement, produisent des valeurs de J_{SC} comparables à celles des cellules solaires CIGSe conventionnelles sans nanostructures. La Figure 2.5(b) illustre qu'une augmentation

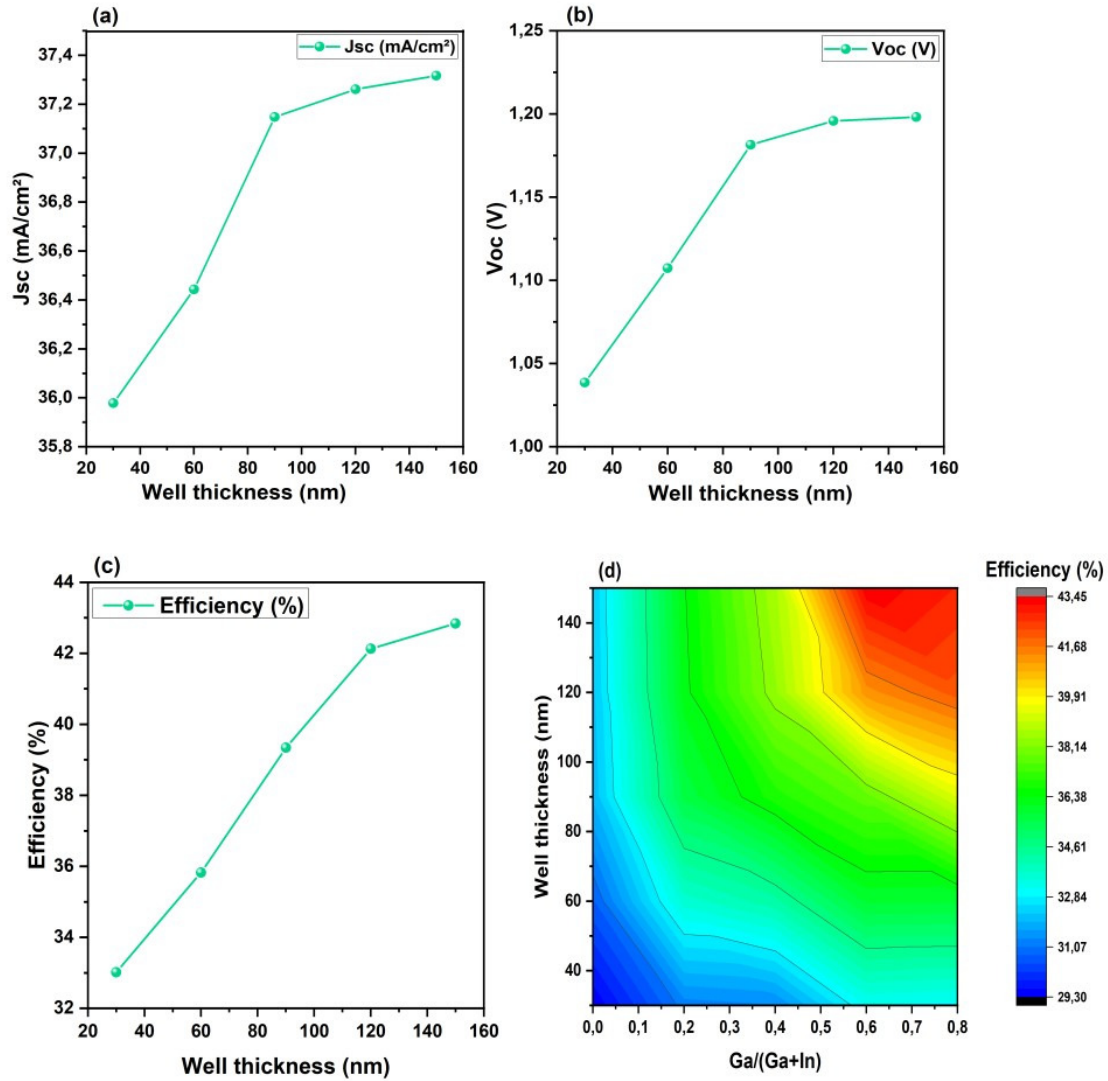


FIGURE 2.5 – (a) J_{SC} , (b) V_{OC} et (c) efficacité dans les cellules solaires CGSe/CISe. (d) Efficacité en fonction de l'épaisseur des puits quantiques (QW), pour différents ratios de Ga/(Ga+In).

de l'épaisseur des QWs améliore également la tension de circuit ouvert (V_{OC}), ce qui résulte d'une recombinaison réduite des porteurs. Des QWs plus épais créent des conditions plus favorables pour l'évasion des porteurs sous l'effet du champ électrique, minimisant ainsi les pertes par recombinaison radiative et améliorant V_{OC} . Cette réduction de la recombinaison, comme montré dans la Figure 2.5(c), se traduit par une augmentation significative de l'efficacité globale de la cellule solaire, qui passe de 33% à un maximum de 44% avec l'augmentation de l'épaisseur des QWs. De plus, l'étude examine l'effet de la composition des QWs, en particulier du ratio Ga/(Ga+In), sur l'efficacité pour des épaisseurs de QWs variant de 20 à 150

nm, comme illustré dans la Figure 2.5(d). Les résultats suggèrent que des QWs plus profonds, associés à des ratios Ga/(Ga+In) optimisés de 0 et 0,8 respectivement, facilitent l'évasion des porteurs avec l'aide du champ électrique, réduisant ainsi davantage les pertes par recombinaison radiative. Une épaisseur optimale de QWs de 150 nm devrait permettre d'atteindre une efficacité de 43,45%, rapprochant la performance des cellules solaires CIGSe nanostructurées de celle des cellules tandem à deux terminaux, telles que perovskite/CIGSe. La cellule solaire optimisée avec des nanostructures montre également des valeurs supérieures de J_{SC} et V_{OC} , atteignant respectivement 37,31 mA/cm² et 1,195 V, par rapport à une cellule sans nanostructures. Comparées aux cellules solaires CIGSe sans nanostructures, les variantes nanostructurées affichent un V_{OC} similaire mais un J_{SC} nettement plus élevé en raison de l'amélioration de l'absorption des photons. Globalement, ces résultats soulignent l'efficacité de l'intégration des nanostructures dans les cellules solaires pour optimiser la performance, contribuant de manière substantielle à l'avancement de la technologie photovoltaïque.

2.6 Conclusion

Dans l'ensemble, cette recherche met en évidence les perspectives prometteuses de l'utilisation des nanostructures pour améliorer la performance des cellules solaires chalcopyrites. Elle révèle que la mise en œuvre réussie des nanostructures CGSe/CISE nécessite de remplir plusieurs conditions cruciales pour atteindre une efficacité optimale, par rapport aux cellules solaires sans nanostructures, comme l'impose la limite radiative. Avant tout, un composé chalcopyrite cristallin de haute qualité, avec des défauts et des phases secondaires minimaux, est essentiel pour atteindre les résultats souhaités. De plus, un contrôle précis de l'épaisseur de la couche et de la composition à l'intérieur des puits est crucial. Minimiser la densité

des défauts aux interfaces est également primordial pour éviter les pertes par recombinaison non radiative. Les puits quantiques optimisés proposés, comprenant 50 puits larges de 5 nm de barrières et des rapports de composition spécifiques de 1 à 0,2 pour les QWs, assurent une haute efficacité grâce à l'absorption photonique en deux étapes. La cellule solaire optimisée affiche une efficacité de 43,45%, avec des valeurs supérieures de J_{SC} et V_{OC} de 37,31 mA/cm² et 1,195 V, respectivement. Il convient de noter que cette étude marque la première exploration de l'intégration des puits quantiques dans les cellules solaires chalcopyrites, avec un potentiel d'extensions futures pour inclure des points quantiques ou d'autres nanostructures, améliorant ainsi encore l'efficacité des cellules solaires. Cependant, pour réaliser ces progrès, il est nécessaire de relever divers défis et de poursuivre les investigations scientifiques dans ce domaine.

Bibliographie

- [1] M. Contreras, J. Tuttle, D. Du, Y. Qi, A. Swartzlander, A. Tennant, and R. Noufi *Applied Physics Letters*, vol. 63, p. 1824, 1993.
- [2] N. Mufti, T. Amrillah, A. Taufiq, Sunaryono, Aripriharta, M. Diantoro, Zuhadjri, and H. Nur *Solar Energy*, vol. 207, pp. 1146–1157, 2020.
- [3] S. Yang, T. Lin, M. Ochoa, H. Lai, R. Kothandaraman, F. Fu, A. Tiwari, and R. Carron *Nature Energy*, vol. 8, pp. 40–51, 2023.
- [4] M. Courel *Applied Physics Letters*, vol. 115, p. 123901, 2019.
- [5] I. Sayed and S. Bedair *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 9, pp. 402–423, 2019.
- [6] K. G. Rodriguez-Osorio, J. P. Morán-Lázaro, M. Ojeda-Martínez, I. M. D. L. Santos, N. E. Ouarié, E. M. Feddi, L. M. Pérez, D. Laroze, S. Routray, F. J. Sánchez-Rodríguez, and M. Courel *Nanomaterials*, vol. 13, p. 2058, 2023.
- [7] M. Courel, P. Beltrán-Bobadilla, F. Sánchez-Rodríguez, I. M. D. L. Santos, M. Ojeda, A. Carrillo-Osuna, H. J. Cortina-Marrero, L. Hechavarría-Difur, L. Pérez, D. Laroze, and E. Feddi *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 54, p. 505501, 2021.
- [8] P. Jakhmola, P. Jha, and S. Bhatnagar *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 6, pp. 673–679, 2016.
- [9] S. Azizifar, M. Imanieh, S. Hassanhosseini, and F. Bahadori-Jahromi *Optical and Quantum Electronics*, vol. 52, pp. 1–10, 2020.

- [10] Y. E. Romanyuk, H. Hagendorfer, P. Stücheli, P. Fuchs, A. R. Uhl, C. M. Sutter-Fella, M. Werner, S. Haass, J. Stüchelberger, C. Broussillou, P.-P. Grand, V. Bermudez, and A. N. Tiwari *Advanced Functional Materials*, vol. 25, pp. 12–27, 2015.
- [11] J. Goffard, C. Colin, F. Mollica, A. Cattoni, C. Sauvan, P. Lalanne, J.-F. Guillemoles, N. Naghavi, and S. Collin *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 7, pp. 1433–1441, 2017.
- [12] J. P. Teixeira, R. B. L. Vieira, B. P. Falcao, M. Edoff, P. M. P. Salomé, and J. P. Leitão *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, pp. 12295–12304, 2020.
- [13] H. LI, J. CHEN, Y. ZHANG, and et al. *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, pp. 9459–9467, 2020.
- [14] K. Barnham and G. Duggan *Applied Physics*, vol. 67, p. 3490, 1990.
- [15] M. Islam, A. Jawad, N. Jahan, and M. Hossain, “Heliyon,” *Heliyon*, vol. 9, p. e20558, 2023.
- [16] M. Afshar, S. Sadewasser, J. Albert, S. Lehmann, D. Abou-Ras, D. F. Marrón, A. Rockett, E. Räsänen, and M. Lux-Steiner *Advanced Energy Materials*, vol. 1, pp. 1109–1115, 2011.
- [17] A. E. Aouami, M. Bikerouin, M. El-Yadri, E. Feddi, F. Dujardin, M. Courel, B. Chouchen, M. Gazzah, and H. Belmabrouk *Solar Energy*, vol. 201, pp. 339–347, 2020.
- [18] S. Panda and E. Li *Superlattices and Microstructures*, vol. 22, pp. 313–324, 1997.
- [19] K. Barnham, J. Connolly, P. Griffin, G. Haarpaintner, J. Nelson, E. Tsui, A. Zachariou, J. Osborne, C. Button, G. Hill, *et al. Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 1201–1206, 1996.

- [20] M. Courel, P. Beltrán-Bobadilla, F. Sánchez-Rodríguez, I. M. D. L. Santos, M. Ojeda, A. Carrillo-Osuna, H. Cortina-Marrero, L. H. Difur, L. Pérez, D. Laroze, and E. Feddi *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 54, p. 505501, 2021.
- [21] N. E. Ouarie, J. E. Hamdaoui, G. Sahoo, K. Rodriguez-Osorio, M. Courel, M. Zazoui, L. Pérez, D. Laroze, and E. Feddi *Solar Energy*, vol. 263, p. 111929, 2023.
- [22] T. Jiménez, D. Seuret-Jiménez, O. Vigil-Galán, M. Basurto-Pensado, and M. Courel *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 51, p. 435501, 2018.
- [23] S. Panda, B. Panda, S. Fung, and C. Berlin *Physica Status Solidi (b)*, vol. 194, pp. 547–562, 1996.
- [24] O. L. Lazarenkova and A. A. Balandin *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 5509–5515, 2001.
- [25] A. Ghatak, I. Goyal, and R. Gallawa *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, pp. 305–310, 1990.
- [26] J. Rimada and L. Hernández *Microelectronics Journal*, vol. 32, pp. 719–723, 2001.
- [27] D. Valencia, J. Conde, A. Ashok, C. Meza-Avendaño, H. Vilchis, and S. Velumani *Solar Energy*, vol. 224, pp. 298–308, 2021.
- [28] M. Courel, J. Rimada, and L. Hernández *Applied Physics*, vol. 112, p. 3054511, 2012.
- [29] L. M. Hernández, A. Contreras-Solorio, A. Enciso, C. I. Cabrera, M. Courel, J. P. Connolly, and J. C. Rimada, “Towards 50% efficiency in solar cells,” 2015.
- [30] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Les Editions de Physique, 1988.
- [31] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, and S. Lany *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 18, pp. 390–410, 2010.

- [32] C. Persson *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 072106, 2008.
- [33] S. H. Wei and A. Zunger *Applied Physics*, vol. 78, p. 3846, 1995.
- [34] J. Ojajärvi, E. Räsänen, S. Sadewasser, S. Lehmann, P. Wagner, and M. Lux-Steiner *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 111907, 2011.
- [35] A. Adhikari, J. E. C. Diaz, O. Reyes-Vallejo, F. J. G. Cano, M. de la Luz Olvera Amador, and V. Subramaniam *Materials Today Communications*, vol. 34, p. 105338, 2023.
- [36] P. Nayebi, K. Mirabbaszadeh, and M. Shamshirsaz *Physica B*, vol. 416, pp. 55–63, 2013.
- [37] W. Shockley and H. Queisser *Journal of Applied Physics*, vol. 32, p. 510, 1961.
- [38] H. Hovel, *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, New York, San Francisco, London., 1975.
- [39] M. Kisin and H. El-Ghoroury *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 103106, 2010.
- [40] J. Rimada, L. Hernández, K. Barnham, and J. Connolly *Physica Status Solidi B*, vol. 242, p. 1842, 2005.

Chapitre 3* | Modélisation analytique et optimisation des cellules solaires $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ utilisant des puits quantiques en dessous de la limite radiative

3.1	Introduction	88
3.2	Optimisation des cellules solaires kesterites à couches minces par l'intégration de puits quantiques	88
3.3	Partie théorique	92
3.4	Resultas et Discussion	94
3.5	Conclusion	114

Karina G. Rodriguez-Osorio, Juan P. Morán-Lázaro, Miguel Ojeda-Martínez, Isaac Montoya De Los Santos, * *Nassima El Ouarie*, El Mustapha Feddi, Laura M. Pérez, David Laroze, Soumyaranjan Routray, Fernando J. Sánchez-Rodríguez and Maykel Courel, *Nanomatériaux*, 13, 2058,2023.

3.1 Introduction

La deuxième génération de photovoltaïques a suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique grâce aux matériaux CdTe et CuInGaSe₂ (CIGS), qui ont des rendements supérieurs à 22 % [1]. Cependant, la faible abondance d'In, Ga et Te, ainsi que la toxicité du Cd, ont limité l'industrialisation de cette technologie [2, 3]. Afin de surmonter ces inconvénients, de nouveaux matériaux basés sur des éléments non toxiques et abondants sur Terre ont été largement étudiés. Parmi ces propositions, la famille des kesterites, comprenant Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe), Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) et Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe), constitue des matériaux prometteurs pour les applications dans les cellules solaires. En particulier, ces matériaux sont composés d'éléments non toxiques et abondants, et produisent des transitions à gap direct, ce qui entraîne un coefficient d'absorption élevé [3]. De plus, une caractéristique intéressante du composé CZTSSe est la variation de son gap, allant de 1,0 eV (pour CZTSe) à 1,5 eV (pour CZTS), en fonction du ratio S/(S + Se) qui varie de 0 à 1 [4]. Bien que le CZTSSe soit un matériau attrayant pour les applications dans les dispositifs, des rendements faibles ont été rapportés jusqu'à présent, avec un rendement record certifié récemment de 13,8% [5].

3.2 Optimisation des cellules solaires kesterites à couches minces par l'intégration de puits quantiques

Un problème majeur des cellules solaires CZTSSe, par rapport à des technologies comme le CIGS, est le déficit de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) [3, 6, 7], tandis que la densité du courant de court-circuit (J_{SC}) est comparable pour les deux technologies [8]. Une concentration élevée de défauts, associée aux frontières de grains, aux clusters de défauts et aux caractéristiques de bandes, ont été identifiées comme les

principales causes de ce déficit de V_{oc} [9, 10]. Il a notamment été observé que, dans des conditions de carence en Cu et de richesse en Zn, la concentration relative des défauts ZnCu et SnCu, ainsi que des défauts sous forme de clusters comme [2ZnCu + ZnSn] et [2CuZn + SnZn], joue un rôle fondamental dans le V_{oc} , et par conséquent dans l'efficacité de conversion de l'énergie [9]. Les relations entre la structure, la composition et les propriétés électroniques ont été identifiées comme un facteur clé pour réduire ce déficit de V_{oc} [10]. Cependant, malgré les efforts pour améliorer le paramètre V_{oc} , les résultats obtenus jusqu'à présent dans cette voie de recherche sont décourageants. Ainsi, de nouvelles approches alternatives sont nécessaires pour améliorer l'efficacité des cellules solaires CZTSSe. En règle générale, les plus hauts V_{oc} dans les cellules solaires CZTSSe ont été rapportés pour les dispositifs à base de CZTS, tandis que les plus grandes valeurs de J_{SC} ont été obtenues avec des cellules utilisant le CZTSe comme matériau d'absorption [3, 7]. Ces résultats peuvent être compris en se basant sur les principes fondamentaux de la physique des semi-conducteurs, où les matériaux à faible gap, comme le CZTSe, garantissent une absorption plus importante des photons et par conséquent une densité de courant plus élevée (J_{SC}), mais avec un V_{oc} plus faible, et inversement pour les matériaux à gap plus large. Afin de résoudre ces problèmes typiques dans le domaine du photovoltaïque, une nouvelle génération de cellules solaires a émergé, proposant l'utilisation de dispositifs permettant d'améliorer soit V_{oc} , soit J_{SC} par rapport aux dispositifs traditionnels de la deuxième génération, ce qui devrait conduire à une meilleure efficacité. L'une de ces propositions consiste en des cellules solaires tandem, où la tension du dispositif est la somme des tensions des différentes sous-cellules, tandis que la densité de courant est déterminée par la plus faible des sous-cellules. Une autre proposition intéressante concerne l'utilisation de nanostructures dans les cellules solaires pour augmenter l'absorption des photons, ce qui permettrait de promouvoir l'efficacité, à condition que le V_{oc} ne soit pas drastiquement réduit par rapport à un

dispositif sans nanostructures [11, 12]. Autrement dit, l'utilisation de nanostructures permettant l'absorption de photons de faible énergie dans les cellules solaires augmenterait J_{SC} par rapport au dispositif de référence, et ainsi l'efficacité de la cellule solaire avec nanostructures serait supérieure à celle du dispositif de référence si les V_{oc} des deux cellules étaient similaires.

Les puits quantiques représentent un type de nanostructure attrayant pour les applications photovoltaïques. La première proposition de cellules solaires à puits quantiques a été rapportée en 1990 [13]. Depuis lors, différents types de cellules solaires à puits quantiques ont été proposés et analysés à travers des études théoriques et expérimentales [14–20]. Une caractéristique générale des puits quantiques est que les processus d'absorption et de recombinaison peuvent être contrôlés par les états propres discrets, selon l'épaisseur et la profondeur du puits, ce qui permet de déterminer les conditions optimales pour améliorer la performance du dispositif. Les puits quantiques favorisent la diffusion de l'efficacité quantique du dispositif, et donc une augmentation de J_{SC} pour les cellules solaires avec puits quantiques est attendue par rapport au dispositif de référence. Cependant, les porteurs dans les puits sont confinés, ce qui favorise leur recombinaison et donc une diminution de la tension de sortie du dispositif par rapport à celui de référence. Par conséquent, il est essentiel d'étudier les conditions garantissant un gain de génération plus important que les pertes de recombinaison lors de l'intégration de puits quantiques.

Dans les cellules solaires CZTSSe, la construction de cellules solaires à puits quantiques pourrait être possible en envisageant la formation d'une hétérostructure de type I pour CZTS/CZTSe, caractérisée par une variation continue du gap de 1,0 à 1,5 eV en fonction de la composition [4]. Étant donné que la tension en circuit ouvert la plus élevée pour les cellules solaires CZTSSe a été rapportée pour les cellules solaires CZTS [3, 7], l'utilisation de CZTS comme matériau hôte avec des puits quan-

tiques à base de CZTSSe devrait permettre d'augmenter J_{sc} par rapport à la cellule solaire CZTS de référence, avec des valeurs de V_{oc} similaires à celles des cellules solaires CZTS traditionnelles, entraînant ainsi une amélioration de l'efficacité. La première proposition de cellules solaires kesterites à puits quantiques a été présentée en 2019 [21] et a été enrichie par des travaux ultérieurs, dans lesquels différents types de matériaux appartenant à la famille des kesterites ont été envisagés [22–26]. Toutefois, les travaux sur ce sujet sont encore peu nombreux, et tous sont encore à un stade précoce de développement. En particulier, des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre la physique des cellules solaires kesterites avec des puits quantiques CZTSSe, allant de l'étude de la formation des états propres dans les puits à l'impact de l'épaisseur, du nombre et de la composition des puits sur le transport des porteurs. Pour cette analyse, il est important de comparer les résultats des cellules solaires avec et sans nanostructures dans des conditions idéales, en prenant en compte la limite radiative. Cela permettrait de mieux comprendre le rôle des puits quantiques dans le transport des porteurs et, par conséquent, dans les caractéristiques du dispositif, telles que la densité du courant sombre inverse (J_0), la densité du courant de court-circuit (J_{sc}), la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et l'efficacité. À ce jour, il manque des informations dans la littérature concernant ce type d'étude, ce qui est essentiel pour comprendre la viabilité de cette proposition et acquérir une meilleure connaissance des mécanismes physiques derrière l'utilisation de puits quantiques kesterites, ainsi que des conditions permettant d'obtenir la performance optimale d'une cellule solaire. Dans ce travail, nous analysons les cellules solaires à puits quantiques CZTS/CZTSSe, en mettant particulièrement l'accent sur la recherche des conditions permettant d'obtenir les meilleures efficacités, tout en cherchant à comprendre les mécanismes physiques qui gouvernent ces dispositifs à travers une approche analytique.

3.3 Partie théorique

L'étude analytique des cellules solaires à puits quantiques CZTSSe est réalisée dans le cadre de la limite radiative afin de déterminer les conditions sous lesquelles les meilleures efficacités des cellules solaires sont attendues. Cette approche se concentre uniquement sur les transitions bande-à-bande, impliquant l'émission de photons. Par conséquent, d'autres pertes dues à la réflexion des photons, à la résistance du dispositif et aux défauts dans le volume ou aux interfaces sont négligées. Cette méthode suppose également que les autres matériaux composant la cellule solaire, tels que la couche fenêtre, la couche tampon et les contacts, présentent des propriétés idéales, comme une bonne correspondance de réseau, un alignement de bandes adéquat, aucune absorption de photons, ainsi que des longueurs de diffusion très longues [27]. L'objectif de l'utilisation de ces conditions idéales pour étudier les cellules solaires CZTSSe est de mieux comprendre les mécanismes physiques qui gouvernent ce type de dispositif, tout en cherchant à identifier les conditions permettant d'assurer la meilleure efficacité possible. L'hypothèse d'absence de défauts dans le volume du CZTSSe implique la formation d'un matériau intrinsèque pour les barrières et les puits. Pour l'analyse, une cellule solaire de type volume est d'abord étudiée. Il s'agit d'une étape clé, car elle permet non seulement de déterminer l'efficacité maximale attendue pour une cellule sans nanostructures, afin de la comparer à celle des dispositifs avec puits quantiques, mais aussi de définir les valeurs maximales de J_{SC} et V_{oc} qui peuvent être atteintes pour la cellule solaire en volume.

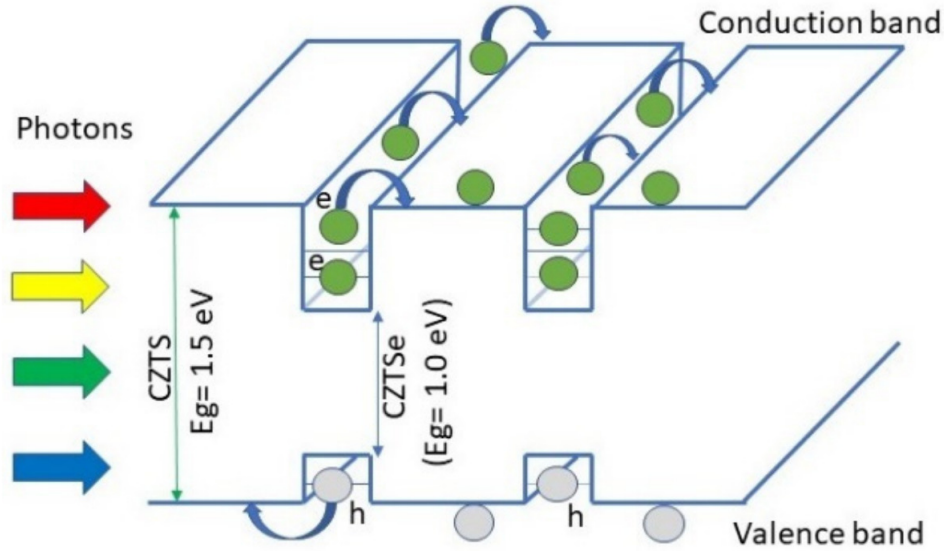


FIGURE 3.1 – Cellule solaire à puits quantique basée sur le matériau CZTSSe

Pour évaluer le comportement des cellules solaires CZTS avec des puits quantiques CZTSSe, des paramètres tels que le coefficient d'absorption, la densité d'états et le coefficient radiatif doivent être évalués. Les processus de recombinaison et d'absorption dans les puits quantiques se produisent à travers des niveaux discrets ; par conséquent, il est important de trouver les états propres qui jouent un rôle essentiel dans les transitions quantiques au sein des puits. Les valeurs propres aux puits qui dépendent des propriétés des puits telles que l'épaisseur et la profondeur sont calculées à partir de l'équation de Schrödinger en prenant en compte les conditions aux limites de BenDaniel-Duke ainsi que l'approche de la masse effective. Les expressions disponibles dans la littérature sont utilisées pour calculer les coefficients d'absorption du matériau en volume et des puits [27–29]. Il est important de noter que pour le calcul du coefficient d'absorption, les transitions entre trous légers et électrons, ainsi que celles entre trous lourds et électrons, sont considérées pour les matériaux en volume et dans les puits. En particulier, pour les puits quantiques, le coefficient d'absorption est une fonction en escalier en raison de la discrétisation des niveaux d'énergie, qui dépend de l'épaisseur et de la profondeur des puits. Pour les calculs, les informations rapportées dans la littérature concernant la variation

du bande-gap (1,0–1,5 eV) [4], les masses effectives de l'électron et du trou, la valeur de la permittivité diélectrique [30], l'indice de réfraction [30], et les décalages des bandes de conduction et de valence de 70% et 30%, respectivement [4], ont été considérées. Une valeur représentative du champ électrique de $2,5 \times 10^6$ V/m a été supposée pour les calculs, ce qui peut être obtenu pour les cellules solaires CZTSSe typiques par l'équation de Poisson [21]. Une puissance d'entrée de 100 mW/cm^2 provenant du spectre solaire AM1.5G a également été considérée. Le logiciel Wolfram Mathematica 6.0 a été utilisé comme outil pour les calculs. Plus particulièrement, un package contenant toutes les équations, constantes et données a été précédemment développé pour l'évaluation numérique des cellules solaires à puits quantiques. Ce package a permis la simulation de différents types de cellules solaires à puits quantiques basées sur les matériaux AlGaAs, GaInNAs et SnSSe [16, 17].

3.4 Resultas et Discussion

L'utilisation potentielle du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ dans les cellules solaires est d'abord évaluée sous les conditions idéales de la limite radiative, sans inclusion de puits quantiques. Les paramètres optoélectroniques sous conditions idéales sont estimés afin de pouvoir les comparer à ceux obtenus lorsque des puits quantiques sont intégrés au matériau kesterite. Dans ces conditions idéales, la composition du matériau et l'épaisseur sont deux paramètres cruciaux à prendre en compte, car différentes compositions entraînent une variation du bande-gap, tandis que l'épaisseur du matériau contrôle l'absorption des photons.

Dans ce sens, les résultats concernant l'application potentielle du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ dans une cellule solaire idéale sont présentés à la Figure 3.2. Les valeurs d'efficacité allant de 13,15 à 29,7 % avec des valeurs de J_{sc} dans les plages de 19,3 à 48,4 mA/cm^2 et V_{oc} dans les plages de 0,628 à 1,16 V, respectivement, sont observées

dans les Figures 3.2(a–c). En particulier, les valeurs les plus faibles de J_{sc} sont obtenues pour une composition $S/(S + Se)$ proche de 1 (matériau CZTS) et des couches très minces comme illustré dans la Figure 3.2(b), en raison d’une absorption réduite des photons. Par conséquent, les valeurs les plus élevées de J_{sc} sont illustrées pour une composition $S/(S + Se)$ de 0 (matériau CZTSe) et les plus grandes épaisseurs, car un bande-gap plus faible et des épaisseurs plus importantes favorisent l’absorption du dispositif. Une tendance inverse est trouvée pour V_{oc} (Figure 3.2(c)), pour laquelle les valeurs les plus grandes sont obtenues aux épaisseurs les plus faibles et pour une composition $S/(S + Se)$ proche de 1 (matériau CZTS), car un bande-gap plus élevé et des épaisseurs plus faibles entraînent une réduction des pertes de porteurs. Les valeurs d’efficacité sont optimisées pour un rapport de composition $S/(S + Se)$ autour de 0,7 pour des épaisseurs variant de 1 à 2,5 μm , comme observé dans la Figure 3.2(a). En particulier, l’efficacité maximale attendue pour CZTSSe sans l’ajout de puits quantiques est de 29,7 %, avec des valeurs de V_{oc} et J_{sc} de 990 mV et 33,85 mA/cm², respectivement, pour une épaisseur de CZTSSe de 2 μm et un rapport de composition $S/(S + Se)$ de 0,74. Par conséquent, une épaisseur de CZTSSe de 2 μm peut être considérée pour les calculs suivants, car elle permet une absorption quasi complète des photons. D’autre part, pour une épaisseur de CZTSSe de 2 μm , des valeurs de J_{sc} de 48,2 mA/cm² et 29,0 mA/cm², des valeurs de V_{oc} de 658 mV et 1,11 V, et des rendements de 26,4% et 28,5% sont attendus pour les cellules solaires CZTSe et CZTS, respectivement. Les valeurs maximales obtenues pour les cellules solaires sans nanostructures sont similaires à celles calculées selon l’approche de Shockley–Queisser [31]. Puisque les valeurs mentionnées de J_{sc} et V_{oc} sont les valeurs maximales attendues pour les cellules solaires CZTSe et CZTS, elles seront prises en compte pour les comparer à celles obtenues lorsque des puits quantiques sont ajoutés dans les cellules solaires à base de kesterite.

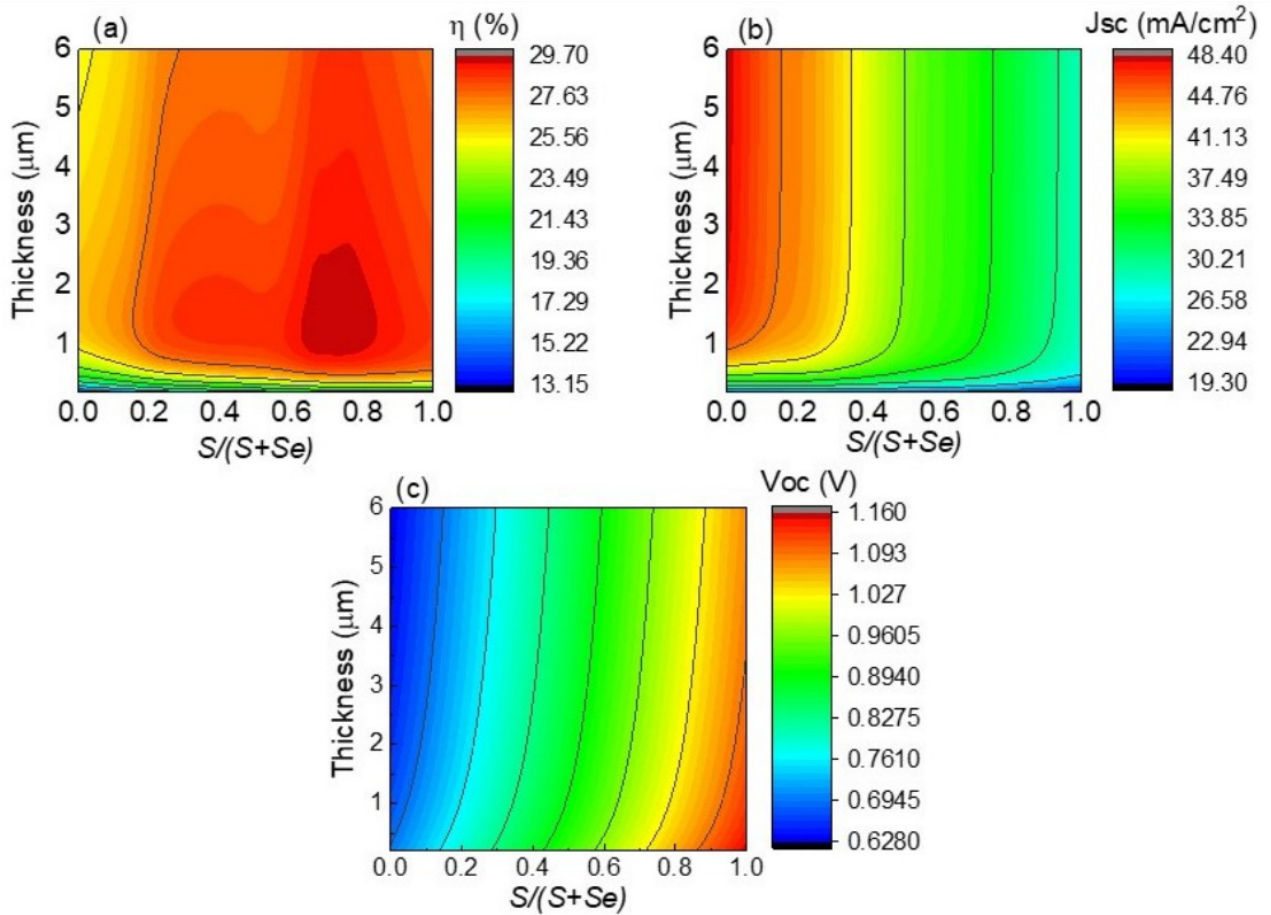


FIGURE 3.2 – Efficacité (a), J_{sc} (b) et V_{oc} (c) des cellules solaires CZTSSe en fonction de l'épaisseur et de la composition.

Le succès de l'intégration de puits quantiques CZTSSe dans le matériau CZTS pour améliorer l'efficacité des cellules solaires dépend largement de la gestion des états quantiques formés à l'intérieur des puits. L'un des principaux avantages des puits quantiques est que leurs états d'énergie peuvent être contrôlés et ajustés en fonction de la taille des nanostructures. Le calcul des valeurs des états propres pour les électrons et les trous légers, en prenant en compte un matériau barrière CZTS et des puits CZTSe de différentes épaisseurs, offre des informations significatives sur ce comportement. Comme le montrent les figures 3.3(a) et 3.3(b), pour une profondeur de puits quantiques de 350 meV, les niveaux d'énergie des électrons et des trous légers sont quantifiés, avec 14 niveaux d'énergie pour les électrons et 10 niveaux pour les trous légers lorsque l'épaisseur du puits atteint 50 nm. Ce résultat

démontre que, même à cette épaisseur, les niveaux d'énergie sont toujours discrétisés en raison des effets de confinement quantique. Ces niveaux se forment parce que les fonctions d'onde des particules (électrons et trous) sont confinées à l'intérieur du puits quantique, ce qui conduit à des états d'énergie discrets plutôt que continus. De plus, à mesure que l'épaisseur du puits quantique augmente, une tendance claire émerge : le nombre de niveaux d'énergie augmente et ces niveaux se déplacent vers des énergies plus basses. Ce déplacement est conforme aux principes de la mécanique quantique, où un puits quantique plus épais entraîne une réduction du confinement, offrant ainsi un plus grand nombre d'états d'énergie disponibles et une diminution de la différence d'énergie entre ces états. Pour des puits quantiques très fins, seuls quelques niveaux d'énergie contribuent de manière significative à la génération et à la recombinaison des porteurs. Cela signifie qu'à des épaisseurs plus faibles, les états d'énergie sont plus concentrés et moins de transitions peuvent se produire, ce qui pourrait améliorer certaines caractéristiques comme l'efficacité en réduisant les pertes par recombinaison. Cependant, à mesure que l'épaisseur augmente, le nombre d'états d'énergie croît, offrant plus de possibilités de recombinaison des porteurs, ce qui peut entraîner des pertes d'efficacité si cela n'est pas bien géré. En conclusion, en ajustant soigneusement l'épaisseur des puits quantiques, il est possible d'optimiser le nombre et la position des niveaux d'énergie, améliorant ainsi les processus de génération et de recombinaison des porteurs, et au final d'améliorer les performances des cellules solaires à base de CZTSSe.

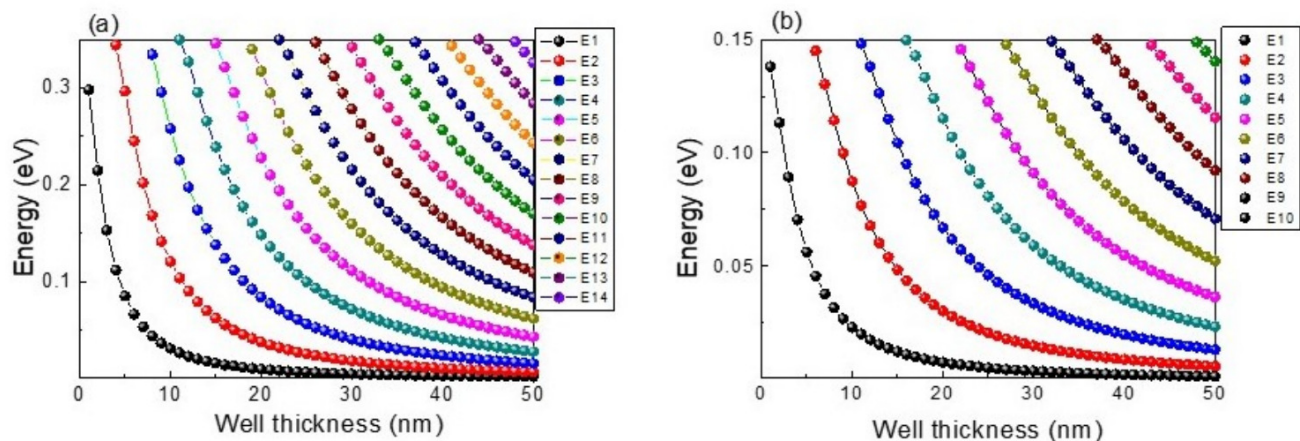


FIGURE 3.3 – Valeurs des états propres dans les puits quantiques CZTS/CZTSe pour les électrons (a) et les trous lumineux (b) en fonction de l'épaisseur du puits

L'ajout de puits quantiques CZTSe dans un matériau CZTS de 2 μm de largeur est évalué dans la prochaine étape, où le nombre de puits quantiques varie de 20 à 100 puits, tout en maintenant une épaisseur de puits constante de 15 nm. Le nombre de puits a été choisi en tenant compte du fait qu'une largeur minimale de barrière de 5 nm est nécessaire pour négliger l'effet de superposition des fonctions d'onde entre les puits et, ainsi, éviter l'interaction entre eux. Les caractéristiques J-V en fonction du nombre de puits quantiques sont présentées dans la Figure 3.4. L'efficacité augmente avec l'augmentation du nombre de puits, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de J_{SC} avec un nombre de puits plus élevé, car les puits quantiques permettent une absorption supplémentaire des photons. Autrement dit, les puits CZTS/CZTSe conduisent à la formation de niveaux discrets avec des énergies situées entre les bandes de CZTSe et CZTS, comme l'illustre la Figure 3.4, jouant un rôle clé dans l'augmentation de l'absorption des photons par rapport au matériau CZTS classique. D'autre part, une légère baisse de V_{oc} est observée dans la Figure 3.4 avec l'augmentation du nombre de puits, ce qui n'affecte pas la tendance finale de l'efficacité, en raison de l'augmentation de la recombinaison des porteurs due au confinement quantique dans les puits. En conséquence, les résultats présentés dans la Figure 3.4 sont très prometteurs, car l'objectif principal des nanostructures

favoriser des taux de génération plus élevés que les taux de recombinaison est atteint. Les tendances d'efficacité, J_{SC} , V_{oc} et J_0 en fonction du nombre de puits quantiques sont présentées dans la Figure 3.5. Le nombre de puits varie de 1 à 100, tandis que l'épaisseur des puits est fixée à 15 nm. La Figure 3.5(a) montre que l'efficacité de la cellule solaire augmente de 22% à environ 29%, ce qui est principalement le résultat de la promotion de J_{SC} de 30 à 46 mA/cm², comme montré dans la Figure 3.5(b). L'augmentation de l'efficacité de la cellule solaire avec l'augmentation du nombre de puits a été rapportée expérimentalement pour d'autres types de cellules solaires [32, 33]. Une légère réduction de V_{oc} d'environ 0,1 V est observée dans la Figure 3.5(c), ce qui est associé à l'augmentation de J_0 avec l'agrandissement du nombre de puits, comme illustré dans la Figure 3.5(d). L'augmentation du nombre de puits quantiques entraîne un confinement plus important des porteurs, favorisant la recombinaison des porteurs et augmentant ainsi J_0 , ce qui réduit V_{oc} . Il est important de souligner que les paramètres optoélectroniques des cellules solaires en vrac de 2 µm de largeur avec les compositions 0 et 1 ont été ajoutés à la Figure 3.5 pour comparaison. Des rendements plus élevés que ceux de la cellule solaire en vrac CZTS sont obtenus pour un nombre de puits supérieur à 60. Cependant, l'efficacité maximale dans cette condition ne parvient pas à dépasser celle obtenue pour la cellule solaire en vrac optimisée (composition 0,74), comme discuté précédemment dans la Figure 3.2. D'autre part, la Figure 3.5(b) montre que lorsqu'un seul puits est utilisé, la valeur de J_{SC} est proche de celle de la cellule en vrac CZTS avec la même épaisseur, car un seul puits n'apporte pas d'absorption supplémentaire significative des photons à l'appareil. Bien que l'augmentation du nombre de puits jusqu'à 100 améliore J_{SC} , cette valeur est toujours inférieure à celle du CZTSe en vrac de 2 µm, en raison de l'absorption maximale des photons qui se produit dans le matériau en vrac par rapport au matériau nanostructuré, où des états quantifiés jouent un rôle significatif dans le processus d'absorption. Dans les cellules solaires CZTS/CZTSe

à puits quantiques, la prise en compte du matériau barrière CZTS conduit à des valeurs de V_{oc} supérieures à celles obtenues pour la cellule CZTSe, comme l'illustre la Figure 3.5(c). Cependant, l'introduction de puits entraîne une chute de V_{oc} de plus de 0,25 V par rapport à la cellule solaire en vrac CZTS, car les porteurs confinés dans les puits sont plus susceptibles de se recombiner. En ce sens, les résultats de la Figure 3.5 montrent que l'ajout d'un nombre plus élevé de puits CZTSe dans le matériau en vrac CZTS permet non seulement d'augmenter J_{SC} de l'appareil par rapport aux cellules solaires CZTS traditionnelles, mais provoque également une réduction de V_{oc} à des valeurs inférieures à celles de la cellule solaire CZTS en vrac traditionnelle. Par conséquent, des conditions permettant d'optimiser le compromis entre ces deux tendances générales dans les cellules solaires à puits quantiques sont encore nécessaires.

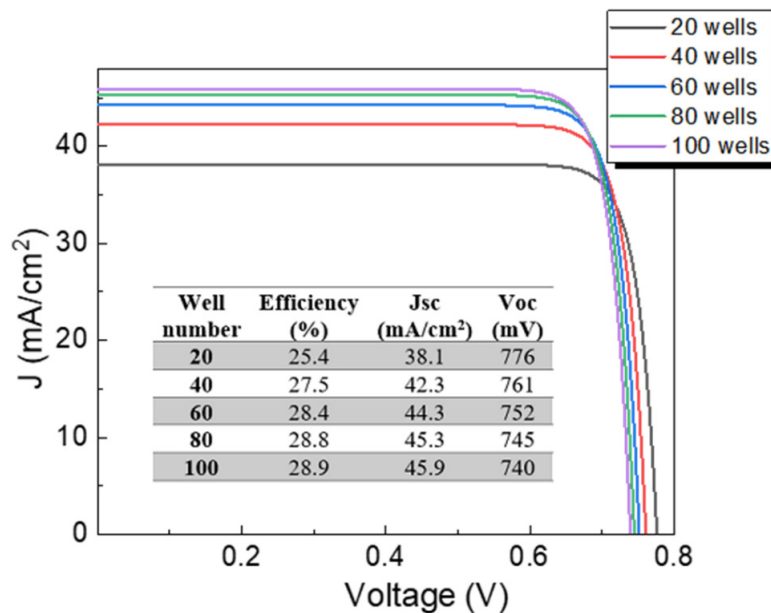


FIGURE 3.4 – Caractéristiques J-V des cellules solaires CZTS avec puits quantiques CZTSe dont le nombre varie, en considérant une épaisseur de puits fixe de 15 nm. L'encadré montre les paramètres optoélectroniques des appareils.

L'épaisseur des puits quantiques est l'un des paramètres les plus pertinents contrôlant l'absorption des photons et la recombinaison des porteurs. Son influence sur les paramètres de la cellule solaire est maintenant estimée en considérant des

épaisseurs de puits de 3, 6, 9, 12 et 15 nm ; les résultats sont présentés dans la Figure 3.6. Pour les calculs, 100 puits ont été pris en compte. Une augmentation de J_{SC} est observée lorsque l'épaisseur des puits augmente jusqu'à 15 nm. Le nombre d'états quantiques au sein des puits augmente avec l'épaisseur des puits, comme l'illustre la Figure 3.6, ce qui entraînerait une augmentation de l'absorption des photons et donc de la densité de photocourant de l'appareil. D'autre part, V_{oc} est réduit en raison de l'augmentation de la recombinaison des porteurs. Cependant, l'augmentation de J_{SC} joue un rôle prédominant, ce qui entraîne une amélioration des performances de l'appareil, comme l'illustre l'encart de la Figure 3.6. Il est intéressant de noter que des rendements similaires de 28,5% et 28,9% sont obtenus respectivement pour la cellule solaire CZTS optimale sans nanostructures (Figure 3.2) et pour les cellules solaires CZTS/CZTSe à puits quantiques (encart de la Figure 3.6). Cependant, les caractéristiques J-V des deux appareils sont différentes, puisque des valeurs de 1,11 V et 29,0 mA/cm² pour V_{oc} et J_{SC} , respectivement, ont été trouvées pour la cellule solaire CZTS optimale sans puits quantiques, comme discuté dans la Figure 3.2, tandis que pour les cellules solaires CZTS/CZTSe à puits quantiques, des valeurs de 740 mV et 45,9 mA/cm² sont atteintes, comme illustré dans l'encart de la Figure 3.6. En d'autres termes, l'introduction de puits quantiques a permis d'augmenter J_{SC} par rapport à l'appareil en vrac sans nanostructures grâce à une absorption accrue des photons ; en même temps, V_{oc} est réduit par rapport à l'appareil en vrac sans puits quantiques en raison d'une recombinaison plus élevée des porteurs dans les puits. En raison du compromis entre J_{SC} et V_{oc} , des rendements similaires sont obtenus.

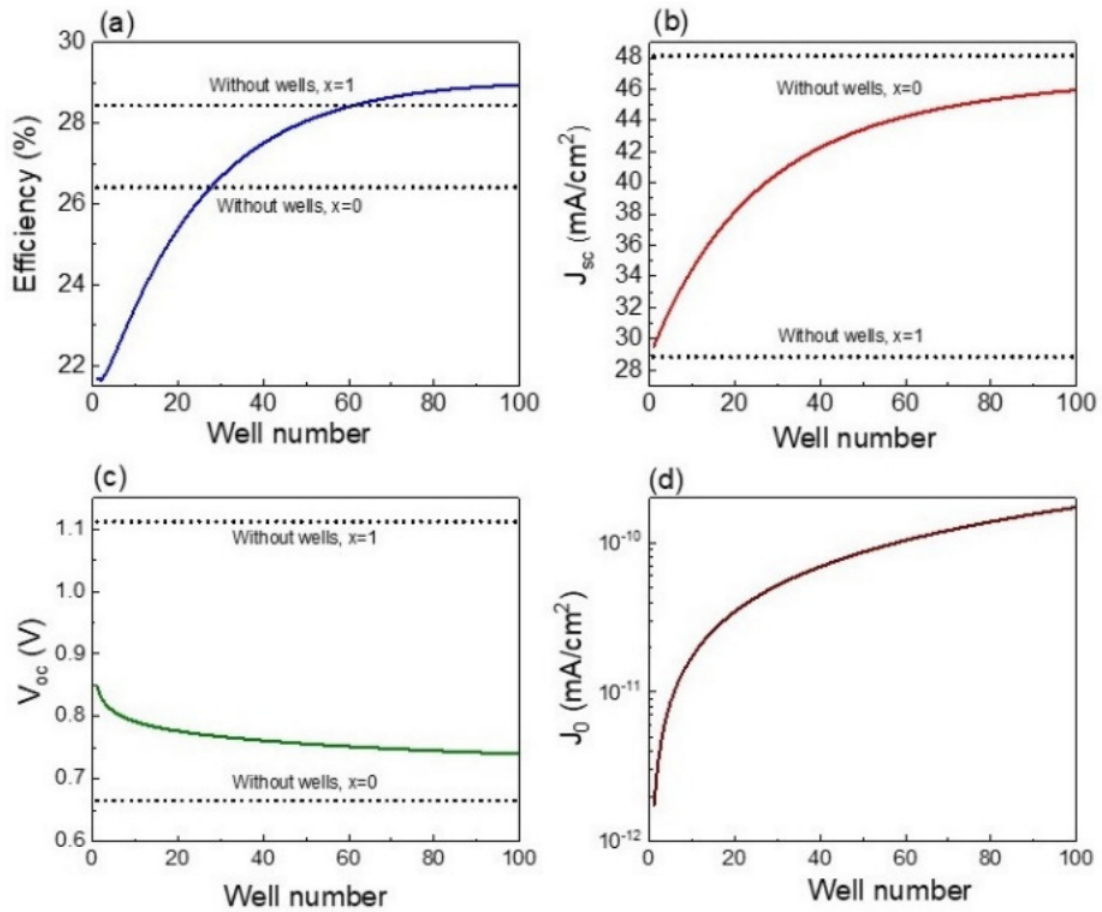


FIGURE 3.5 – Efficacité (a), J_{sc} (b), V_{oc} (c) et J_0 (d) en fonction du numéro de puits. L'optoélectronique les paramètres correspondant aux dispositifs CZTS ($x = 1$) et CZTSe ($x = 0$) sans nanostructures sont ajouté à titre de comparaison.

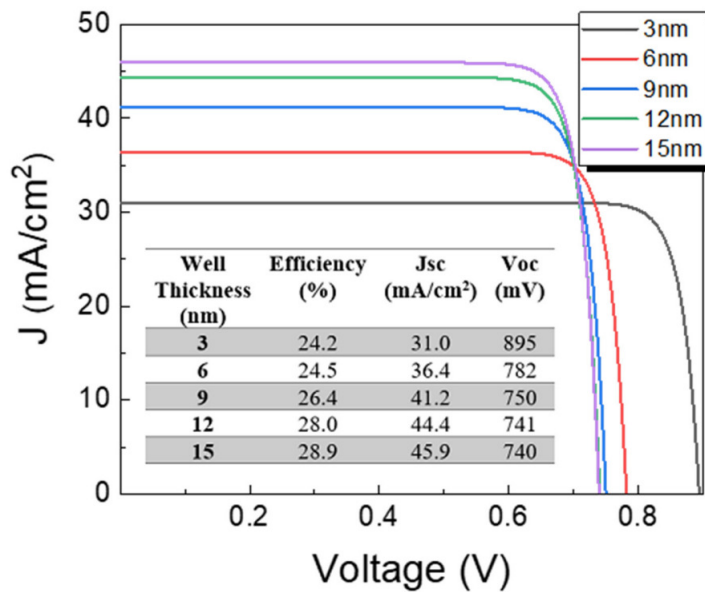


FIGURE 3.6 – Caractéristiques J-V des cellules solaires avec puits quantiques CZTS/CZTSe, épaisseur de puits variable pour un nombre de puits fixe de 100. L'encadré montre les paramètres optoélectroniques des appareils.

Une analyse plus détaillée de l'influence de l'épaisseur des puits sur les paramètres des cellules solaires est présentée dans la Figure 3.7, où les valeurs correspondant aux dispositifs sans nanostructures sont ajoutées pour comparaison. La variation de l'épaisseur des puits, en considérant un pas de 1 nm, montre que l'efficacité est réduite lorsque l'épaisseur des puits augmente jusqu'à 4 nm, comme le montre la Figure 3.7(a). Bien que J_{SC} augmente, on observe une chute plus drastique de V_{oc} pour cette plage d'épaisseurs de puits (1-4 nm) en raison de l'augmentation exponentielle de J_0 , comme présenté dans les Figures 3.7(c) et 3.7(d). Par conséquent, l'efficacité de la cellule solaire se dégrade. En d'autres termes, le gain dû à l'absorption des photons est inférieur aux pertes de recombinaison des porteurs lors de l'introduction de puits quantiques CZTS/CZTSe avec des épaisseurs de moins de 4 nm. Pour des épaisseurs de puits supérieures à 4 nm, l'augmentation de J_{SC} est toujours présente dans l'appareil (Figure 3.7(b)) grâce à l'augmentation du nombre d'états quantiques dans les puits (Figure 3.3), ce qui améliore l'absorption des photons. Cependant, il est intéressant de noter que, comme J_0 tend à se saturer pour des épaisseurs de puits plus grandes (Figure 3.7(d)), il y a une petite variation de V_{oc} , et par conséquent, l'efficacité augmente. Des épaisseurs de puits plus grandes favorisent une absorption accrue des photons, tout en permettant aux porteurs d'être aidés par le champ électrique pour s'échapper des puits, réduisant ainsi leur localisation et leur recombinaison. La comparaison des cellules solaires avec et sans puits quantiques montre que, pour des puits étroits de quelques nanomètres, J_{SC} et V_{oc} sont assez proches de ceux obtenus pour les cellules solaires en vrac sans puits. L'absorption des porteurs dans les cellules solaires avec des puits étroits est légèrement plus élevée que celle des cellules solaires en vrac, car il n'y a qu'un seul niveau quantique, comme observé dans la Figure 3.3. Cependant, étant donné que le confinement des porteurs dans des puits étroits augmente la recombinaison des porteurs, V_{oc} pour les cellules solaires à puits quantiques est inférieur à celui obtenu pour l'appareil en

vrac avec la composition de barrière mais sans nanostructures. L'augmentation de l'épaisseur des puits jusqu'à 15 nm produit des valeurs plus élevées de J_{sc} et des valeurs plus courtes de V_{oc} . Cependant, une valeur de J_{sc} inférieure à celle de la cellule solaire CZTSe est trouvée, tandis que des valeurs plus grandes de V_{oc} sont obtenues. La meilleure efficacité des cellules solaires est atteinte pour des épaisseurs de puits de 15 nm. Malgré cela, l'efficacité est plus élevée que celle des cellules solaires en vrac CZTS et CZTSe, mais elle ne dépasse pas celle du dispositif CZTSSe optimisé sans puits quantiques.

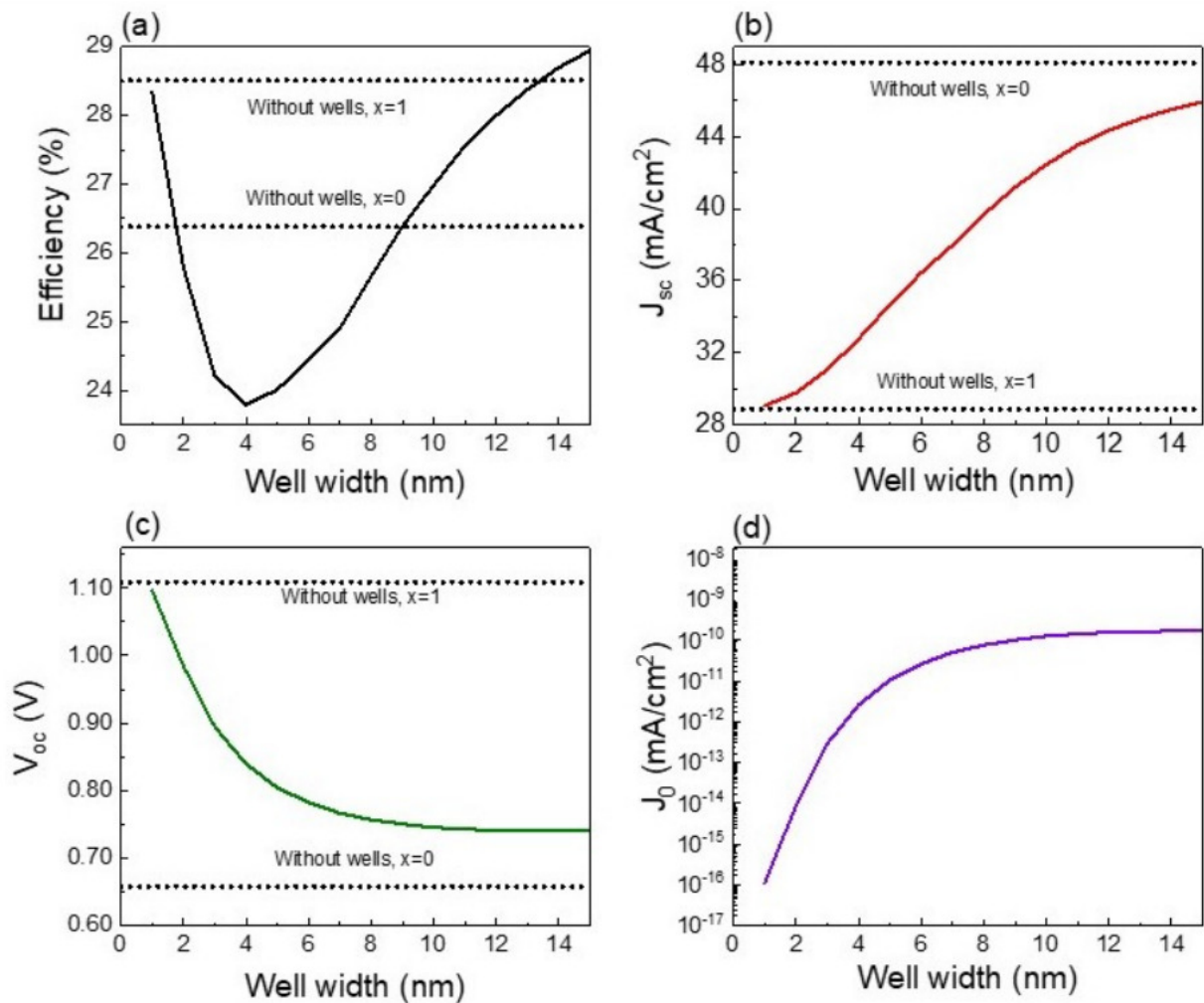


FIGURE 3.7 – Efficacité (a), J_{sc} (b), V_{oc} (c) et J_0 (d) en fonction de l'épaisseur du puits. L'optoélectronique les paramètres correspondant aux dispositifs CZTS ($x = 1$) et CZTSe ($x = 0$) sans nanostructures sont ajouté pour comparaison.

Jusqu'à présent, les paramètres du nombre et de l'épaisseur des puits CZTSe ont

montré des rôles dominants dans les caractéristiques des cellules solaires. L'influence simultanée de ces deux paramètres sur les caractéristiques des cellules solaires est analysée dans la Figure 3.8. L'efficacité est presque indépendante du nombre de puits pour des épaisseurs de puits inférieures à 4 nm, comme l'observe la Figure 3.8(a). En effet, pour des épaisseurs particulières inférieures à 4 nm, V_{oc} et J_{SC} sont presque les mêmes quelle que soit la variation du nombre de puits. Pour les puits étroits de moins de 4 nm, il n'y a qu'un seul niveau d'énergie (Figure 3.3) limitant l'absorption/recombinaison des porteurs, et par conséquent, la variation du nombre de puits de 1 à 100 ne modifie pas de manière significative les résultats. En fait, la Figure 3.8(b) montre que les plus faibles valeurs de J_{SC} sont obtenues pour les puits quantiques étroits, indépendamment du nombre de puits. Un résultat similaire est également observé lorsqu'on ajoute quelques puits, pour lesquels J_{SC} est presque indépendant de la largeur des puits, ce qui souligne que les caractéristiques des cellules solaires en vrac sont dominantes. En revanche, J_{SC} augmente pour des épaisseurs supérieures à 4 nm, ce qui implique que les puits commencent à jouer un rôle important dans l'absorption des photons. Bien qu'une chute drastique de V_{oc} soit observée lorsque l'épaisseur des puits augmente jusqu'à 4 nm, pour des épaisseurs supérieures à 4 nm, V_{oc} reste presque constant, car les porteurs sont assistés par le champ électrique qui les aide à s'échapper des puits. La Figure 3.8 montre que le meilleur J_{SC} est obtenu pour le nombre de puits et l'épaisseur les plus élevés, tandis que le plus grand V_{oc} est observé pour les puits étroits, car les meilleures valeurs de V_{oc} sont obtenues pour la cellule solaire CZTS sans nanostructures. En conséquence, les meilleures valeurs d'efficacité ne sont pas seulement observées pour les puits quantiques avec le plus grand nombre et les plus grandes épaisseurs, mais également pour des puits très étroits, cette valeur étant d'environ 29%, ce qui est inférieur à celle du dispositif CZTSSe optimisé sans puits. En d'autres termes, il est important d'explorer l'utilisation de nombres et d'épaisseurs de puits plus élevés

pour franchir la barrière d'efficacité de 30%. Un autre point important à souligner à partir de la Figure 3.8 est que les variations de l'épaisseur des puits entraînent des variations plus importantes de J_{SC} et V_{oc} par rapport aux changements du nombre de puits. Par conséquent, l'absorption des photons et la recombinaison des porteurs sont plus influencées par la variation de l'épaisseur des puits que par la variation du nombre de puits.

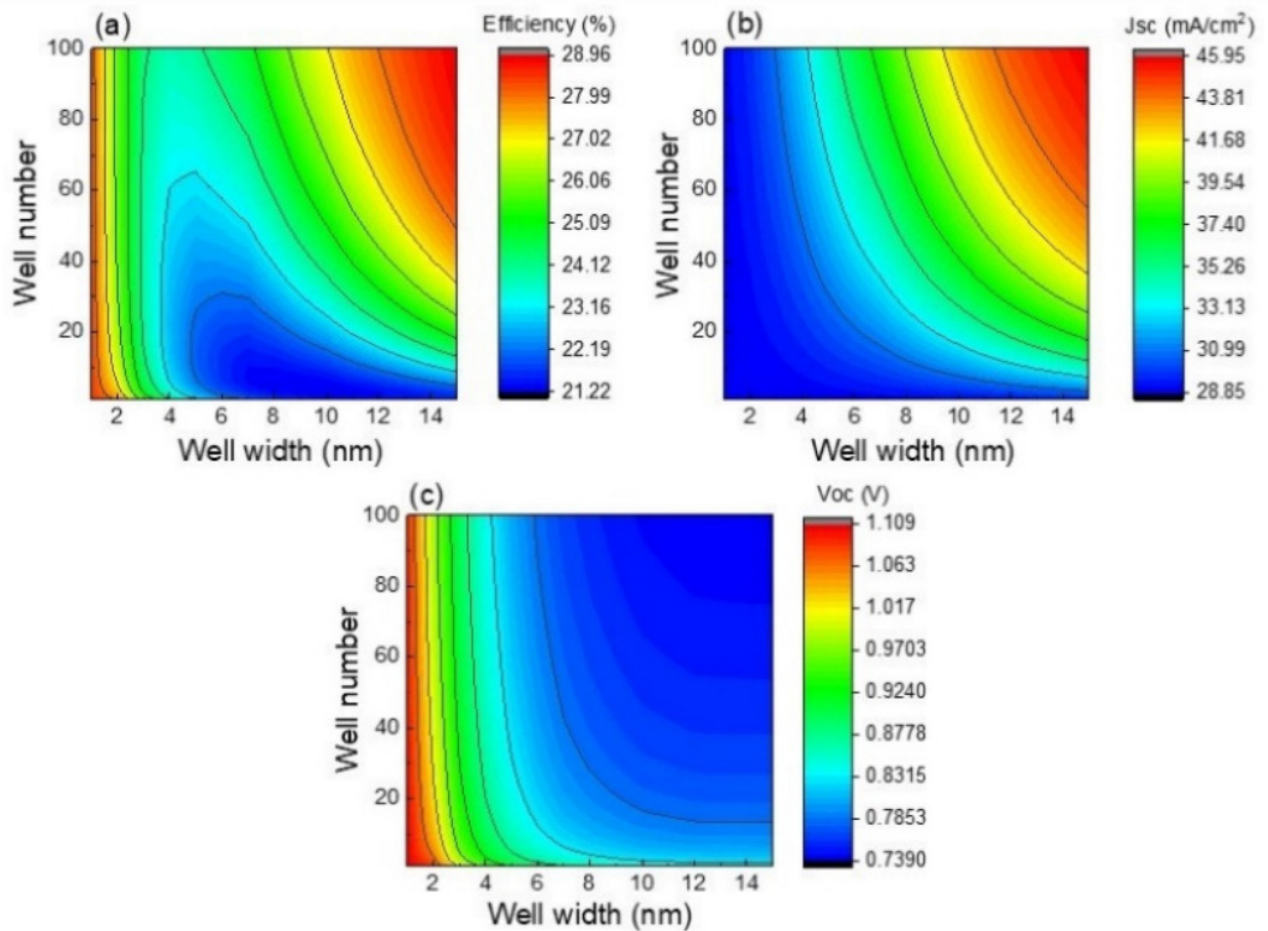


FIGURE 3.8 – Efficacité (a), J_{sc} (b) et V_{oc} (c) en fonction de l'épaisseur et du nombre de puits.

Les résultats de la Figure 3.8 ont démontré que des épaisseurs et des nombres de puits plus élevés sont nécessaires pour obtenir les meilleures performances. Cependant, il a été montré que l'épaisseur des puits joue le rôle le plus important en raison de l'incorporation de nouveaux niveaux d'énergie dans les puits.

Dans cette optique, pour l'étape suivante, l'épaisseur des puits a été augmentée

de 15 nm à 50 nm, comme discuté précédemment dans la Figure 3.3, il est nécessaire de réduire le nombre de puits afin de maintenir des épaisseurs de barrière supérieures ou égales à 5 nm. Les résultats sur l'impact de différentes épaisseurs et nombres de puits sur les paramètres optoélectroniques sont présentés dans la Figure 3.9. L'augmentation de l'épaisseur des puits conduit à des valeurs plus élevées de J_{SC} et V_{oc} . Des épaisseurs plus grandes permettent une absorption plus importante des photons, tandis que le confinement des porteurs dans les puits est réduit, facilitant leur évacuation vers le matériau en vrac. Il est important de souligner que les rendements des cellules solaires avec nanostructures sont supérieurs à ceux des dispositifs sans nanostructures pour des valeurs de largeur de puits supérieures à 20 nm. La meilleure performance, soit 36,2%, est obtenue lorsque 36 puits de 50 nm sont intégrés dans le matériau CZTS de 2 μm . En particulier, pour ce point de rendement maximal, les valeurs de J_{SC} et V_{oc} sont respectivement de 48 mA/cm^2 et 867 mV. Une valeur de J_{SC} de 48 mA/cm^2 est légèrement inférieure à celle du dispositif CZTSe en vrac sans nanostructures, comme discuté précédemment dans la Figure 3.2. Par conséquent, un puits CZTSe de 50 nm garantit presque l'absorption complète des photons. En revanche, une valeur de V_{oc} de 867 mV se situe entre celles des dispositifs CZTSe optimisés (658 mV) et CZTS (1,11 V), comme présenté dans la Figure 3.2. Ainsi, l'ajout de 36 puits de 50 nm permet d'augmenter J_{SC} , cet avantage étant supérieur aux pertes dues à la réduction de V_{oc} , entraînant ainsi une amélioration de l'efficacité à 36,2%. Par conséquent, pour les calculs suivants, 36 puits de 50 nm seront considérés. Dans d'autres types de cellules solaires à puits quantiques, des résultats expérimentaux ont montré que l'ajout de plus de 50 puits entraîne une recombinaison plus importante aux interfaces [20, 32]. Par conséquent, l'utilisation de 36 puits pourrait être plus appropriée du point de vue expérimental.

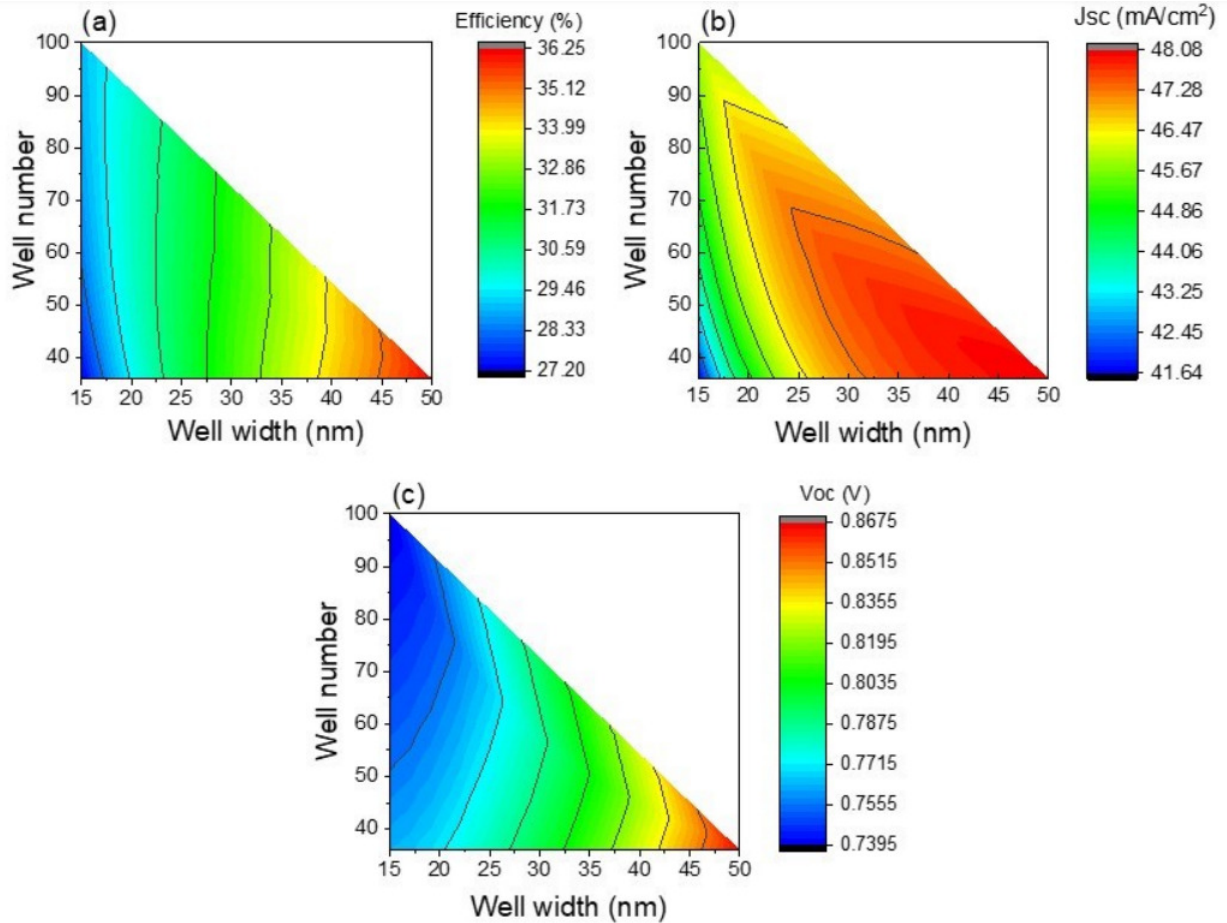


FIGURE 3.9 – Efficacité (a), J_{sc} (b) et V_{oc} (c) en fonction de l'épaisseur et du nombre de puits, où bien les épaisseurs supérieures à 15 nm sont évaluées.

Jusqu'à présent dans nos analyses, le processus d'optimisation n'a pris en compte que des puits basés sur le matériau CZTSe ($S/(S + Se) = 0$). Le remplacement partiel des atomes de Se par du S dans le matériau CZTSe augmente son gap électronique, réduisant ainsi la profondeur des puits. Bien qu'une réduction de la profondeur des puits puisse entraîner une absorption photonique moindre, la recombinaison des porteurs est réduite, ce qui augmente V_{oc} . Par conséquent, l'influence de la composition $S/(S + Se)$ sur les caractéristiques des cellules solaires doit être étudiée en détail. L'influence de différentes compositions de $S/(S + Se)$ sur les cellules solaires est présentée dans la Figure 3.10. À mesure que la composition de S augmente, la profondeur des puits diminue, ce qui entraîne une moindre absorption des photons et, par conséquent, une diminution de J_{sc} . Cependant, une tendance opposée est

observée pour V_{oc} , où des ratios de composition $S/(S + Se)$ plus élevés favorisent l'augmentation de V_{oc} en raison de la formation de puits moins profonds. La Figure 3.10 montre également qu'une promotion de l'efficacité est encore possible. En particulier, l'encart de la Figure 3.10 montre qu'une efficacité de 37,2% est attendue pour une composition $S/(S + Se)$ de 0,2.

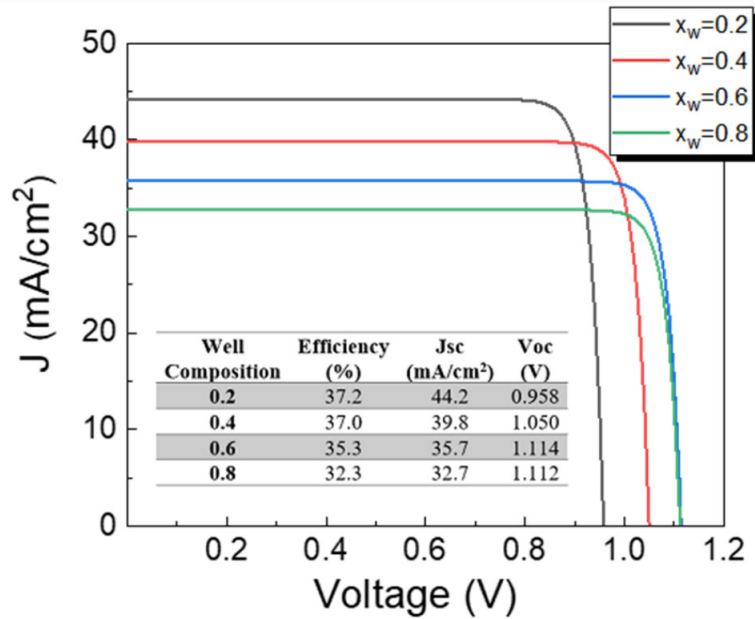


FIGURE 3.10 – Influence des différentes compositions $S/(S + Se)$ au niveau des puits (0,2, 0,4, 0,6 et 0,8) sur une cellule solaire CZTS avec puits quantiques CZTSSe. L'encadré montre les paramètres optoélectroniques des appareils.

Une analyse détaillée de l'influence de la composition $S/(S + Se)$ des puits, allant de 0 à 0,99, sur les cellules solaires est illustrée dans la Figure 3.11(a-d). Pour les calculs, 36 puits de 50 nm de large sont intégrés dans le matériau CZTS de 2 μm . De plus, les paramètres optoélectroniques correspondants aux dispositifs CZTS ($x = 1$) et CZTSe ($x = 0$) sans nanostructures sont ajoutés à des fins de comparaison. Une réduction de J_{SC} est observée à mesure que la composition $S/(S + Se)$ augmente (Figure 3.11(b)). Lorsque la composition des puits est proche de zéro (puits basés sur le matériau CZTSe), J_{SC} est très proche de celui du dispositif optimisé CZTSe sans puits, car l'absorption complète des photons est presque atteinte, comme discuté précédemment dans la Figure 3.9(b). Cependant, lorsque la composition des

puits approche 1 (les puits deviennent très peu profonds), l'effet des nanostructures devient négligeable, et J_{SC} devient similaire à celui du dispositif optimisé CZTS sans nanostructures, ce qui est un résultat attendu. En revanche, lorsque la composition $S/(S + Se)$ des puits augmente jusqu'à 0,55, une augmentation linéaire de V_{oc} est observée (Figure 3.11(c)), ce qui résulte de la réduction linéaire de J_0 (Figure 3.11(d)). Pour des compositions de $S/(S + Se)$ supérieures à 0,55, comme les porteurs s'échappent facilement avec l'aide du champ électrique des puits, V_{oc} devient proche de celui du dispositif CZTS en vrac sans l'inclusion de nanostructures. Ces tendances dans J_{SC} et V_{oc} entraînent un comportement particulier de l'efficacité. À mesure que la composition des puits augmente, l'efficacité des cellules solaires est améliorée, atteignant une valeur maximale de 37,5% pour une composition des puits de 0,26, comme montré dans la Figure 3.11(a). Pour des compositions supérieures à 0,26, l'efficacité diminue en raison de l'augmentation de V_{oc} qui ne parvient pas à compenser les pertes de J_{SC} . Il est intéressant de noter que pour toutes les compositions, l'efficacité des cellules solaires est supérieure à celles obtenues pour les cellules solaires optimisées CZTS et CZTSe sans nanostructures.

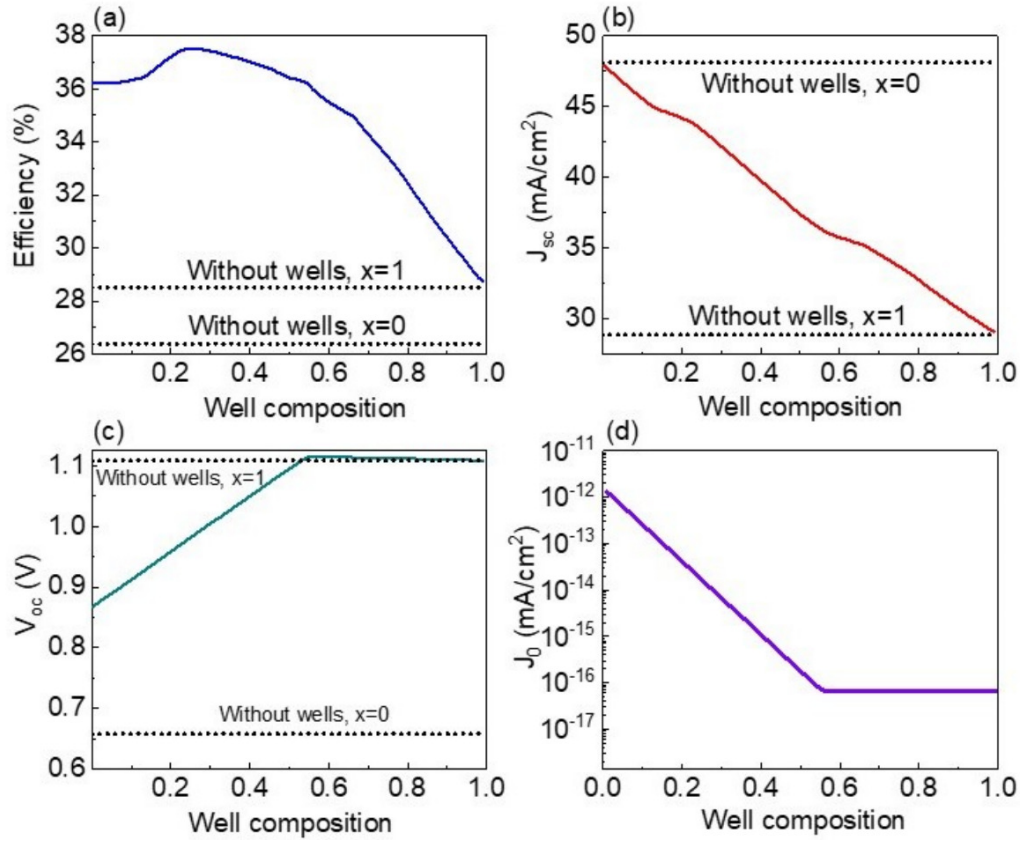


FIGURE 3.11 – Efficacité (a), J_{sc} (b), V_{oc} (c) et J_0 (d) en fonction de la composition du puits ($\frac{S}{S+S_e}$ rapport de composition). Les paramètres optoélectroniques correspondant à CZTS ($x = 1$) et CZTSe ($x = 0$) des dispositifs sans nanostructures sont ajoutés à des fins de comparaison.

Il est important de souligner que la supériorité des cellules solaires à puits quantiques CZTS/CZTSSe est démontrée en comparant les résultats de ce travail à ceux d'autres technologies, telles que les cellules solaires à puits quantiques AlGaAs/GaAs et SnS/SnSSe. Dans le cas des cellules solaires à puits quantiques AlGaAs/GaAs, des efficacités inférieures à 30% sont attendues [34], car l'absorption des photons est limitée aux énergies supérieures à l'écart de bande du GaAs de 1,4 eV, contrairement aux cellules solaires à puits quantiques CZTS/CZTSSe, qui permettent l'absorption de photons dont l'énergie est supérieure à l'écart de bande du CZTSe de 1,0 eV. En conséquence, des valeurs plus élevées de J_{SC} sont attendues pour les cellules solaires à puits quantiques CZTS/CZTSSe, ce qui peut conduire à une efficacité de 37,5%. L'avantage des puits quantiques CZTSSe est également démontré lors-

qu'on compare les résultats de ce travail à ceux obtenus pour les cellules solaires SnS avec un puits quantique SnSSe, pour lesquelles des épaisseurs de puits de 54 nm peuvent conduire à une efficacité maximale de 32,1%, avec des valeurs de 40,6 mA/cm² et 906 mV pour J_{SC} et V_{oc} , respectivement [28]. En ce qui concerne les cellules solaires à puits quantiques SnS/SnSSe, l'ajout de puits quantiques SnSe ne garantirait que l'absorption supplémentaire de photons dans la gamme de 1,0 à 1,3 eV, comparée à la gamme de 1,0 à 1,5 eV lorsqu'on utilise des puits quantiques CZTSSe. La limite radiative fournit non seulement des informations sur les valeurs maximales attendues pour les paramètres optoélectroniques du dispositif analysé, mais elle indique également les exigences fondamentales à atteindre pour obtenir ces valeurs maximales. Afin d'atteindre les meilleures performances dans les cellules solaires à puits quantiques CZTS/CZTSSe au niveau du laboratoire, une qualité cristalline des matériaux et leur couplage doivent garantir des pertes de transport de charges réduites. L'implémentation de puits quantiques dans les cellules solaires kesterite devrait être développée en considérant une structure p-i-n. Autrement dit, des substrats traditionnels en Mo peuvent être utilisés pour déposer dans une première étape un matériau CZTS typique avec une conductivité de type p, suivi d'une déposition d'une région intrinsèque composée de couches superposées de CZTS et de CZTSSe, pour enfin compléter la fabrication du dispositif par la déposition de couches minces traditionnelles telles que le CdS (couche tampon de type n) ainsi que des matériaux fenêtres ZnO et ZnO :Al. Des techniques traditionnelles de déposition de films minces peuvent être utilisées pour obtenir du Mo, du CZTS avec conductivité de type p, du CdS, du ZnO et du ZnO :Al. Cependant, étant donné qu'il est nécessaire d'obtenir un contrôle précis de l'épaisseur et de la composition des puits et des barrières pendant la croissance des films de la région intrinsèque, les techniques de déposition traditionnelles ne peuvent pas être utilisées pour la déposition de la région intrinsèque. L'épîtaxie par faisceau moléculaire (MBE) est une

technique adéquate pour le traitement précis de ces structures. En effet, la MBE est une technique potentielle pour obtenir une phase unique de haute qualité cristalline dans les couches, ce qui est requis pour des cellules solaires à haute efficacité. Bien qu'il n'existe que quelques travaux explorant la déposition de films minces de kesterite par MBE dans la littérature, des taux de déposition d'environ 1 \AA/s ont été rapportés lors de la déposition des couches de kesterite [35, 36], ce qui rend possible la fabrication de dispositifs avec la composition requise et des puits et barrières très fins. D'un point de vue technologique, c'est un résultat important, car des barrières très fines de 5 nm pourraient être traitées dans des temps modérés de 50 secondes. Néanmoins, le traitement du CZTSSe par MBE en est encore à un stade préliminaire, des études supplémentaires étant nécessaires pour obtenir du matériau kesterite à phase pure avec la qualité cristalline requise pour les applications dans les dispositifs. L'atténuation des problèmes actuels concernant les cellules solaires kesterite, tels que les défauts de volume, les défauts d'interface, les joints de grain et les phases secondaires, est une étape préalable indispensable au succès des cellules solaires à puits quantiques kesterite. Bien que la MBE soit une technique très attractive pour obtenir la qualité cristalline requise dans les matériaux de puits et de barrières, le remplacement du CdS est fortement recommandé pour réduire les défauts à l'interface kesterite/tampon. À cet égard, l'utilisation du CdZnS pourrait constituer une proposition plus appropriée non seulement pour réduire les défauts d'interface, mais aussi pour diminuer la concentration en Cd tout en permettant l'absorption de photons à longue longueur d'onde, grâce à l'augmentation de l'écart de bande de la couche tampon par rapport à la couche traditionnelle de CdS [37]. Ces points sont ouverts à la recherche.

3.5 Conclusion

En résumé, les cellules solaires à puits quantiques CZTS/CZTSSe sont présentées comme une voie potentielle pour l'amélioration de l'efficacité. Une étude analytique sous la limite radiative a été réalisée. La physique régissant les processus d'absorption et de recombinaison a été analysée pour les cellules solaires avec et sans puits quantiques. Les résultats ont montré que notre proposition permet d'élargir l'efficacité quantique grâce aux états propres discrets formés dans les puits, contribuant ainsi à l'augmentation du J_{SC} des cellules solaires. De manière générale, l'incorporation de puits quantiques entraîne une réduction de la V_{oc} . Il était donc important de déterminer les conditions permettant d'obtenir une efficacité supérieure à celle d'un dispositif sans nanostructures. Nous avons constaté que les puits fins ne permettent pas d'atteindre des efficacités supérieures à celles du dispositif en vrac en raison d'un confinement plus élevé des porteurs dans les puits. Ce n'est qu'avec des épaisseurs de puits supérieures à 20 nm que des efficacités supérieures à 29% sont attendues. Un résultat important révélé par cette étude est que l'épaisseur des puits joue un rôle plus fondamental dans les paramètres optoélectroniques que le nombre de puits. Après l'optimisation des cellules solaires CZTS/CZTSSe à puits quantiques, nous avons constaté que 36 puits de 50 nm d'épaisseur, caractérisés par un rapport de composition $S/(S + Se)$ des puits de 0,25, peuvent conduire à une efficacité de 37,5%. Cependant, pour atteindre cet objectif, des études supplémentaires sont nécessaires pour affiner le processus de dépôt de kesterite via la technique MBE, afin d'atteindre la qualité cristalline, l'épaisseur et la composition requises pour le matériau.

Bibliographie

- [1] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 60),” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 30, pp. 687–701, 2022.
- [2] S. Hayes and E. McCullough, “Critical minerals : A review of elemental trends in comprehensive criticality studies,” *Resources Policy*, vol. 59, pp. 192–199, 2018.
- [3] M. He, C. Yan, J. Li, M. Suryawanshi, J. Kim, M. Green, and X. Hao, “Kesterite solar cells : Insights into current strategies and challenges,” *Advanced Science*, vol. 8, p. 2004313, 2021.
- [4] S. Chen, A. Walsh, J. Yang, X. Gong, L. Sun, P. Yang, J. Chu, and S. Wei, “Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ alloys for thin film solar cells,” *Physical Review B*, vol. 83, p. 125201, 2011.
- [5] J. Zhou, X. Xu, H. Wu, J. Wang, L. Lou, K. Yin, Y. Gong, J. Shi, Y. Luo, D. Li, and et al., “Control of the phase evolution of kesterite by tuning of the selenium partial pressure for solar cells with 13.8% certified efficiency,” *Nature Energy*, vol. 8, pp. 526–535, 2023.
- [6] S. Wallace, D. Mitzi, and A. Walsh, “The steady rise of kesterite solar cells,” *ACS Energy Letters*, vol. 2, pp. 776–779, 2017.
- [7] A. Wang, M. He, M. Green, K. Sun, and X. Hao, “A critical review on the

- progress of kesterite solar cells : Current strategies and insights,” *Advanced Energy Materials*, vol. 13, p. 2203046, 2023.
- [8] J. Ramanujam and U. Singh, “Copper indium gallium selenide based solar cells—a review,” *Energy & Environmental Science*, vol. 10, pp. 1306–1319, 2017.
- [9] V. Karade, M. Suryawanshi, J. Jang, K. Gour, S. Jang, J. Park, J. Kim, and S. Shin, “Understanding defects and band tailing characteristics and their impact on the device performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{s,se})_4$ solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, p. 8466, 2022.
- [10] V. Karade, E. Choi, M. Gang, Y. Hyesun, A. Lokhande, P. Babar, J. Jang, J. Seidel, J. Yun, J. Park, and et al., “Achieving low voc-deficit characteristics in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{s,se})_4$ solar cells through improved carrier separation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, pp. 429–437, 2021.
- [11] A. Luque and A. Martí, “Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels,” *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 5014–5017, 1997.
- [12] A. Aouami, L. Pérez, K. Feddi, M. El-Yadri, F. Dujardin, M. Suazo, D. Laroze, M. Courel, and E. Feddi, “Influence of geometrical shape on the characteristics of the multiple inn/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum dot solar cells,” *Nanomaterials*, vol. 11, p. 1317, 2021.
- [13] K. Barnham and G. Duggan, “A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 67, pp. 3490–3493, 1990.
- [14] R. Welsch, S. Polly, M. Kacharia, A. Fedorenko, A. Sood, and S. Hubbard, “Design and demonstration of high-efficiency quantum well solar cells employing thin strained superlattices,” *Scientific Reports*, vol. 9, p. 13955, 2019.
- [15] M. Steiner, R. France, J. Buencuerpo, J. Geisz, M. Nielsen, A. Pusch, W. Olavarria, M. Young, and N. Ekins-Daukes, “High efficiency inverted GaAs and

- gainp/gaas solar cells with strain-balanced gainas/gaasp quantum wells,” *Advanced Energy Materials*, vol. 11, p. 2002874, 2021.
- [16] M. Courel, J. Rimada, and L. Hernandez, “An approach to high efficiencies using gaas/gainnas multiple quantum well and superlattice solar cell,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 054511, 2012.
- [17] M. Courel, J. Rimada, and L. Hernandez, “Algaas/gaas superlattice solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, pp. 276–282, 2013.
- [18] M. Courel, J. Rimada, and L. Hernandez, “Gaas/gainnas quantum well and superlattice solar cell,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 073508, 2012.
- [19] I. Sayed, N. Jain, M. Steiner, J. Geisz, and S. Bedair, “100-period ingaasp/ingap superlattice solar cell with sub-bandgap quantum efficiency approaching 80%,” *Applied Physics Letters*, vol. 111, p. 082107, 2017.
- [20] I. Sayed and S. Bedair, “Quantum well solar cells : Principles, recent progress, and potential,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 9, pp. 402–423, 2019.
- [21] M. Courel, “An approach towards the promotion of kesterite solar cell efficiency : The use of nanostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 115, p. 123901, 2019.
- [22] L. Sravani, S. Routray, and K. Pradhan, “Toward quantum efficiency enhancement of kesterite nanostructured absorber : A prospective of carrier quantization effect,” *Applied Physics Letters*, vol. 117, p. 133901, 2020.
- [23] C. Palanisamy, S. Routray, and S. Palaniswamy, “Diversity analysis of defect distribution and carriers quantization in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ kesterite quantum well solar cell,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 12, p. 055009, 2023.
- [24] S. Varku, K. Pradhan, and S. Routray, “Retrieving carrier population and collection efficiency in cfts/cftse-based solar cell using low-dimensional multiple nanostructures,” *Physica Status Solidi*, vol. 219, p. 2200567, 2022.

- [25] P. Chandrasekar, S. Routray, S. Palaniswamy, T. Lenka, and P. Menon, “Determinants affecting the performance of cztsse : Antisite defects and multiple quantum confinement for photon-sensitive devices,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 22, pp. 15944–15952, 2022.
- [26] S. Varku, S. Routray, and K. Pradhan, “Contribution of carrier quantization effect towards performance of nanostructured cfts/cftse solar cells,” in *Proceedings of the 2022 IEEE Latin American Electron Devices Conference (LAEDC)*, pp. 4–6 July 2022, 2022. [CrossRef 28].
- [27] T. Jimenez, D. Seuret-Jimenez, O. Vigil-Galan, M. Basurto-Pensado, and M. Courel, “ $Sb_2(s_{1-x}se_x)_3$ solar cells : The impact of radiative and non-radiative loss mechanisms,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 51, p. 435501, 2018.
- [28] M. Courel, P. Beltrán-Bobadilla, F. Sánchez-Rodríguez, I. Montoya De Los Santos, M. Ojeda, A. Carrillo-Osuna, H. Cortina-Marrero, L. Hechavarría-Difur, L. Pérez, D. Laroze, and et al., “A proposal to enhance sns solar cell efficiency : The incorporation of snsse nanostructures,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 54, p. 505501, 2021.
- [29] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Les Ulis, France : Les Editions de Physique, 1988.
- [30] W. Shockley and H. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 510–519, 1961.
- [31] D. Bushnell, T. Tibbits, K. Barnham, J. Connolly, M. Mazzer, N. Ekins-Daukes, J. Roberts, G. Hill, and R. Airey, “Effect of well number on the performance of quantum-well solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 124908, 2005.
- [32] R. Farrell, C. Neufeld, S. Cruz, J. Lang, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S. DenBaars, U. Mishra, and J. Speck, “High quantum efficiency ingan/gan multiple quantum well solar cells with spectral response extending out to 520 nm,” *Ap-*

- plied Physics Letters*, vol. 98, p. 201107, 2011.
- [33] S. Laznek, A. Meftah, and N. Sengouga, “Semi-analytical simulation and optimization of algaas/gaas p-i-n quantum well solar cell,” *Applied Solar Energy*, vol. 54, pp. 261–269, 2018.
- [34] Y. Cure, S. Pouget, V. Reita, and H. Boukari, “Cu₂ZnSnSe₄ thin films grown by molecular beam epitaxy,” *Scripta Materialia*, vol. 130, pp. 200–204, 2017.
- [35] N. Song, M. Young, F. Liu, P. Erslev, S. Wilson, S. Harvey, G. Teeter, Y. Huang, X. Hao, and M. Green, “Epitaxial Cu₂ZnSnS₄ thin film on si (111) substrate,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 252102, 2015.
- [36] M. Nicolás-Marín, F. Ayala-Mato, O. Vigil-Galán, and M. Courel, “Simulation analysis of cd_{1-x}zn_xs/sb₂(se_{1-x}s_x)₃ solar cells with nip structure,” *Solar Energy*, vol. 224, pp. 245–252, 2021.
- [37] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, “Preparation and evaluation of cu₂znsns₄ thin films by sulfurization of e-b evaporated precursors,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 49, pp. 407–414, 1997.

Chapitre 4* | Modélisation d'une cellule solaire kesterite hautement efficace basée sur le CNGS : Une étude DFT accompagnée d'une analyse SCAPS-1D

4.1	Introduction	122
4.2	Cellule solaire à couches minces basée sur la kesterite $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$	124
4.3	Principes de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)	126
4.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	127
4.3.2	L'approximation de Hartree-Fock	128
4.3.3	L'énergie de corrélation	129
4.4	Principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	130
4.4.1	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	130
4.4.2	Les équations de Kohn-Sham	131
4.4.3	Les approximations d'échange-corrélation	133
4.4.4	Méthodes pour les calculs de structure électronique	137

4.5	Paquets de calculs DFT	143
4.6	Détails des calculs DFT	144
4.7	Les propriétés électroniques et optiques du matériau CNGS	146
4.8	Simulation SCAPS	148
4.8.1	Introduction à SCAPS	148
4.8.2	Structure du dispositif et paramètres de simulation	150
4.9	Résultats et discussion	152
4.9.1	Impact de l'épaisseur des couches sur l'efficacité du dispositif	153
4.9.2	L'influence de l'effet de la densité des défauts de la couche absorbante CNGS	158
4.9.3	L'effet de la concentration de dopage sur le comportement du dispositif	159
4.9.4	Effet de différentes couches tampons sur les performances de la cellule	162
4.10	Meilleures performances du dispositif	166
4.11	Conclusion	168

* *N. El Ouarie, J. El Hamdaoui, G.S. Sahoo, K.G. Rodriguez-Osorio, M. Courel, M. Zazoui, L.M. Pérez, D. Laroze, E. Feddi, 263, 111929, 2023.*

4.1 Introduction

La demande pour des sources d'énergie renouvelable à la fois économiques et respectueuses de l'environnement est devenue cruciale à notre époque. Les systèmes photovoltaïques offrent une solution pour répondre à cette demande énergétique grâce à leur efficacité élevée de conversion énergétique et à la longue durée de vie des matériaux [1]. En adoptant ces systèmes photovoltaïques, nous répondons non seulement au besoin de sources d'énergie durables, mais nous contribuons également activement à la transition mondiale vers la neutralité carbone et à l'atténuation du réchauffement climatique, comme le stipule l'Accord de Paris [2]. Dans la quête de progrès dans la technologie des couches minces, les matériaux semi-conducteurs composés tels que CdTe, CdSe, CIGS (CuInGaSe_2), GaAs, GaN et les pérovskites, ainsi que leurs composites, se sont révélés être une alternative très prometteuse aux technologies conventionnelles à base de silicium. Cependant, certains inconvénients freinent leur adoption à grande échelle. Par exemple : le CdTe est associé à l'élément toxique cadmium (Cd), le CIGS contient des éléments rares et coûteux comme le gallium (Ga) et l'indium (In), tandis que les matériaux pérovskites rencontrent des problèmes de stabilité limitant leur viabilité commerciale à grande échelle [3]. Pour relever ces défis, il est essentiel d'explorer de nouveaux matériaux qui possèdent une combinaison de propriétés clés telles que la non-toxicité, une abondance naturelle, une grande stabilité, une facilité de fabrication et un faible coût. Les composés dérivés de la kesterite, tels que $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe), se sont imposés comme des candidats prometteurs pour la production à moindre coût de dispositifs photovoltaïques (PV) dans un avenir proche. Il convient de mentionner que le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) est considéré comme un matériau chalcogénure avec une bande interdite ajustable allant de 1 à 1,5 électron-volt et un coefficient d'absorption significatif de 10^4 cm^{-1} [4]. De

plus, l'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques à base de CZTSe peut atteindre près de 14,14% [5], ce qui reste inférieur à celui des cellules photovoltaïques à couche mince CIGSe, dont l'efficacité de conversion atteint 20% [6]. Dans une étude récente, Kuldeep Singh Gour et al. [7] proposent un aperçu des avancées dans les films minces à base de kesterite CZTSSe en termes de synthèse, de propriétés des matériaux et de leurs applications variées. Dans cette revue intéressante, les auteurs développent une analyse complète pour chaque application de dispositif, englobant les progrès en cours, la fabrication des dispositifs et les problèmes associés. En lien avec l'exploration de ces matériaux, des revues intéressantes [8,9] ont résumé et discuté en détail l'état de l'art concernant les problèmes liés aux cellules solaires CZTSSe. Les auteurs suggèrent des stratégies pour améliorer l'efficacité de conversion de puissance, en se concentrant sur trois régions critiques des dispositifs : l'absorbeur de kesterite, l'interface tampon/kesterite et l'interface kesterite/contact arrière. Pour comprendre l'impact des défauts, des amas de défauts et de l'élargissement de la bande interdite sur les performances des cellules solaires $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, V. C. Karade et al. [10] ont proposé une étude détaillée conduisant à des conclusions importantes. Les auteurs montrent que la concentration relative des défauts ZnCu et SnCu, ainsi que des amas de défauts de type B [$2\text{ZnCu} + \text{ZnSn}$] et de type C [$2\text{CuZn} + \text{SnZn}$], joue un rôle clé dans les paramètres des cellules solaires (V_{OC} , facteur de remplissage (FF), et efficacité de conversion de puissance (PCE)). Ils observent également que la tendance des densités de courant de court-circuit (J_{SC}) est indépendante des concentrations de défauts et d'amas de défauts, et que le comportement d'élargissement de la bande interdite peut être influencé par l'existence de phases secondaires mineures à la surface de la kesterite. Plus précisément, les mécanismes microscopiques de perte de porteurs et leur impact sur les performances du $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) restent en grande partie inconnus. Ces mécanismes ont été investigués dans une étude récente menée par Jianjun Li et al. [11], en combinant

des caractérisations microscopiques et macroscopiques avec des simulations tridimensionnelles de dispositifs. Leurs conclusions indiquent que les films de CZTSe présentent une durée de vie des électrons intragrains relativement longue de 10 à 30 ns, avec de faibles pertes par recombinaison dues aux fluctuations de la bande interdite et/ou du potentiel électrostatique. Ils montrent que la durée de vie effective des porteurs minoritaires dans le CZTSe est principalement limitée par une vitesse élevée de recombinaison aux joints de grains ($\sim 10^4 \text{ cm s}^{-1}$), ce qui constitue le principal facteur limitant les performances actuelles des dispositifs.

4.2 Cellule solaire à couches minces basée sur la kesterite $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$

Les cellules solaires à base de kesterite représentent une option prometteuse pour le développement des technologies photovoltaïques, grâce à leurs propriétés distinctives et à leur faible coût de fabrication. Cependant, la diminution des performances de conversion de puissance peut être attribuée à divers effets, tels que la présence de phases secondaires, comme ZnS, SnS, SnS_2 et Cu_2S , ainsi qu'au désordre structural imprévisible et à l'abondance de défauts antisites CuZn et ZnCu [12]. Pour atténuer ces effets, une solution potentielle consiste à substituer des éléments chimiques alternatifs ayant des configurations de valence comparables aux ions Cu^+ , Zn^{2+} et Sn^{4+} . Par exemple, remplacer les atomes d'étain par des atomes de germanium permet d'augmenter la bande interdite optique du matériau, qui représente l'énergie nécessaire pour exciter les électrons [13]. Cette substitution permet au matériau d'être utilisé en combinaison avec une cellule photovoltaïque à faible bande interdite, facilitant une conversion efficace d'une grande partie du rayonnement solaire en énergie électrique tout en réduisant les défauts associés à l'étain (Sn). Le CZGX (X=S ou Se), en particulier le $\text{Cu}_2\text{ZnGeX}_4$, est un type de semi-conducteur chal-

cogénure offrant une bande interdite ajustable allant de 1,3 à 2 électron-volts [13]. Cependant, la substitution du zinc par du nickel dans le CZGS produit le composé $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS), qui a reçu moins d'attention dans les recherches sur les cellules solaires [14]. Les chercheurs ont mené des investigations expérimentales limitées sur ces matériaux et ont conclu que le CNGS peut être synthétisé à l'aide d'une méthode simple et économique. Ils ont également observé son taux d'absorption élevé et sa bande interdite de 1,8 eV [15]. Compte tenu de ces caractéristiques prometteuses, le CNGS émerge comme un candidat approprié pour les applications de cellules solaires, offrant un potentiel significatif dans ce domaine. Cependant, la recherche sur le matériau CNGS est encore à un stade précoce. De plus, aucune simulation computationnelle n'a été réalisée sur le CNGS pour évaluer ses propriétés photovoltaïques. Une telle modélisation pourrait fournir des informations précieuses et permettre de gagner du temps et des ressources avant de passer à la fabrication expérimentale des cellules. Dans notre étude, nous avons mené des simulations pour examiner comment divers paramètres influencent les performances des cellules solaires CNGS. Les paramètres étudiés comprenaient la concentration de dopage, la densité des défauts, l'épaisseur de la couche d'absorption, l'épaisseur de la couche tampon et l'épaisseur de la couche de fenêtre. De plus, nous avons exploré l'utilisation de couches tampons adaptées telles que CdS, ZnS et leur alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, chacune avec des épaisseurs différentes, afin d'améliorer les performances globales de la cellule solaire CNGS. Notre objectif principal était de maximiser les paramètres photovoltaïques de la cellule CNGS supérieure, comprenant J_{SC} , V_{OC} , FF et l'efficacité. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé le simulateur SCAPS 1D pour réaliser les simulations. Ces simulations nous ont permis d'identifier les valeurs optimales pour les paramètres, améliorant ainsi les performances globales de la cellule solaire CNGS.

4.3 Principes de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Le noyau et les électrons constituent tout ce qui existe dans l'univers. La configuration de ces ions et électrons détermine les propriétés macroscopiques des matériaux que nous observons. En principe, il suffit donc de connaître la composition atomique d'un matériau pour calculer son énergie et sa fonction d'onde en utilisant l'équation de Schrödinger [16] :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (4.1)$$

Où R_i et r_i représentent les positions du noyau et des électrons, H est le Hamiltonien du système, et Ψ est la fonction d'onde du système. En général, le Hamiltonien du système est défini comme suit :

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i,I} \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (4.2)$$

m_e représente la masse de l'électron, tandis que M_I et Z_I désignent respectivement la masse et la charge du noyau. En décomposant ce Hamiltonien en ses cinq termes, on obtient l'expression suivante :

$$H = T_e + T_N + V_N + V_{int} + V_{ext} \quad (4.3)$$

où V_{ext} représente le potentiel des électrons dans le champ des noyaux, V_{int} désigne l'interaction coulombienne entre les électrons, et V_N indique l'interaction coulombienne entre les noyaux. T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

Puisqu'elles sont fondées uniquement sur les principes fondamentaux de la phy-

sique et les valeurs des constantes physiques, telles que la charge de l'électron e et la constante de Planck, ces calculs sont appelés calculs de premiers principes ou *ab initio*. Aucune autre valeur empirique ou hypothèse n'est utilisée. Cependant, l'équation de Schrödinger ne peut être résolue exactement que pour des systèmes de base très petits, comme l'atome d'hydrogène, qui possède une symétrie sphérique. Des approximations supplémentaires doivent être adoptées pour des systèmes plus grands, tels que les molécules et les solides.

4.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La séparation des mouvements des noyaux et des électrons constitue la base de l'approximation de Born-Oppenheimer et la première étape pour la DFT. Cela s'explique par le fait que la masse du noyau est significativement plus grande que celle d'un électron, de sorte que leurs mouvements se produisent sur des échelles de temps distinctes [17]. Du point de vue de l'électron, le noyau est stationnaire, et le nuage électronique se réorganise instantanément pour toute nouvelle configuration ionique [18]. Ainsi, la fonction d'onde peut être représentée mathématiquement comme le produit de la fonction d'onde nucléaire et de la fonction d'onde électronique :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = \psi_e(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \cdot \psi_N(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (4.4)$$

La fonction d'onde électronique comporte un point-virgule pour indiquer qu'elle dépend des positions ioniques en tant que paramètres, et non en tant que variables. Pour un état spécifique du noyau gelé, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit comme suit :

$$H' \psi_e(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E' \psi_e(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (4.5)$$

Le Hamiltonien électronique est noté H' et ne contient que des termes électroniques :

$$H' = T_e + V_{ext} + V_{int} \quad (4.6)$$

et le Hamiltonien total résultant est :

$$H = T_e + V_{ext} + V_{int} + V_N \quad (4.7)$$

Le problème initial est désormais formulé, en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, comme un problème quantique à plusieurs corps pour les électrons dans un Hamiltonien défini par les positions des noyaux. L'équation à plusieurs électrons ci-dessus doit être simplifiée pour devenir un problème solvable, ce qui constitue le défi le plus difficile.

4.3.2 L'approximation de Hartree-Fock

Étant donné que les électrons sont des fermions, l'échange d'électrons est nécessaire pour que la fonction d'onde exacte à plusieurs particules soit antisymétrique :

$$\psi(r_i, r_2, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) = -\psi(r_2, r_i, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) \quad (4.8)$$

En remplaçant la fonction d'onde dans l'équation (4.8) par un déterminant de Slater, cette exigence peut être intégrée dans la méthode de Hartree pour électrons indépendants [19].

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \cdots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \cdots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (4.9)$$

Il peut être démontré que la résolution de l'équation de Hartree-Fock fournit la meilleure solution en utilisant l'approche variationnelle avec ce déterminant de Slater.

ter :

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_j \int \phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_j(r_j) \right] \phi_i(r_i) - \sum_j \left[\int \phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_i(r_j) \right] \phi_j(r_i) = \epsilon_i \phi_i^*(r_i) \quad (4.10)$$

Le potentiel d'échange est un nouveau terme ajouté à l'équation de Hartree (4.10) en raison de l'exigence supplémentaire.

4.3.3 L'énergie de corrélation

Le problème réel à plusieurs corps est approximé par la méthode de Hartree-Fock, qui suppose des électrons indépendants dans un potentiel effectif. L'énergie de corrélation, $E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}$, caractérise l'énergie manquante. Diverses approches pour introduire cette énergie de corrélation avec précision incluent les méthodes de cluster couplé, l'interaction de configuration, la théorie de la perturbation de Moller-Plesset et les approches de Monte-Carlo quantique. Cependant, en raison de leur coût de calcul élevé, seules les structures les plus simples peuvent être simulées. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en revanche, présente un bon compromis entre l'effort de calcul nécessaire pour produire le résultat et la description qualitative de la structure électronique. La DFT est l'une des méthodes mécaniques quantiques les plus largement utilisées et fructueuses pour décrire la matière. Elle est souvent employée pour déterminer la structure de bande électronique des matériaux en physique et l'énergie de liaison des molécules en chimie.

4.4 Principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

4.4.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) [20] constituent les bases de la théorie moderne de la DFT. Le premier théorème affirme que la densité électronique de l'état fondamental peut être utilisée à la place de la fonction d'onde à plusieurs corps sans aucune perte d'information. Le second théorème est similaire au principe variationnel de la mécanique quantique classique. La densité électronique est un facteur crucial dans la DFT. La densité électronique d'un système de n électrons est donnée par l'expression suivante, dérivée des fonctions d'onde [21] :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \int \cdots \int dr_1 \dots dr_N \Psi^*(r_i, \dots, r_N) \delta(r_i - r) \Psi(r_i, \dots, r_N) \quad (4.11)$$

L'énergie est maintenant réécrite comme une fonction dépendante de la densité et indépendante de la fonction d'onde, plutôt que comme la valeur moyenne de l'Hamiltonien électronique. Selon le premier théorème de Hohenberg-Kohn, la densité de l'état fondamental $n_0(r)$ détermine le potentiel $V_{ext}(r)$ pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$. Cela signifie que la densité électronique correcte de l'état fondamental peut être utilisée pour déterminer toutes les propriétés du système. La seule question restante est de savoir comment déterminer cette densité.

Le second théorème, basé sur le principe variationnel, est très utile dans ce contexte. Ce théorème stipule que, pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$, il existe une fonctionnelle universellement applicable pour l'énergie $E[n]$ en termes de densité $n_0(r)$. En d'autres termes, l'énergie dans l'état fondamental exact est le minimum global de cette fonctionnelle. La densité pour laquelle cette fonctionnelle est mini-

misée est la densité exacte de l'état fondamental $n_0(r)$.

Cela simplifie le défi de trouver tous les paramètres physiques de l'état fondamental d'un système à la détermination de l'énergie minimale en fonction de la densité électronique. La fonctionnelle d'énergie s'exprime comme suit :

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (4.12)$$

$E_{HK}[n]$ représente la fonctionnelle d'énergie totale, $T[n]$ en est la composante pour l'énergie cinétique, et $E_{int}[n]$ sa composante pour les interactions électroniques. Il convient de noter que l'utilisation de la formulation de Hohenberg-Kohn de la DFT implique de travailler à une température de $T = 0K$. Il est également important de mentionner qu'un état fondamental non dégénéré est nécessaire pour que le premier théorème de Hohenberg-Kohn soit applicable.

4.4.2 Les équations de Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn montrent qu'il est possible de faire de la densité électronique la quantité principale dans le problème à plusieurs corps. Cependant, ces théorèmes ne fournissent aucune information sur la manière de déterminer la densité de charge correcte.

Selon Kohn et Sham, il est possible de transformer le défi de résoudre l'Éq. (4.12) en un problème consistant à résoudre un système d'électrons non interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif généré par tous les autres électrons [22]. Toutes les méthodes permettant de déterminer la densité électronique exacte sont valides si elles conduisent à l'énergie minimale (comme stipulé par le théorème 2). Kohn et Sham ont proposé d'utiliser un système d'électrons non interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif comme référence pour calculer la densité électronique, bien qu'une estimation initiale puisse également être envisagée.

Pour obtenir une équation analogue à celle de Schrödinger, connue sous le nom d'équations de Kohn-Sham, cette variation doit être développée avec la fonctionnelle d'énergie totale ajoutée dans l'Éq. (4.12), sous la condition que la densité totale sur l'ensemble de la molécule ou du solide reste constante et égale au nombre total d'électrons.

$$\int_V n(r) dr = n_e \quad (4.13)$$

Les équations de Kohn-Sham :

$$\mathcal{H}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i = \epsilon\phi_i \quad (4.14)$$

$V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif dans lequel l'électron se déplace, et \mathcal{H} est l'Hamiltonien à un électron. L'équation suivante détermine le potentiel effectif :

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_H + V_{XC} = V_{ext} + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta[n(r)]} \quad (4.15)$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente, car la densité électronique est nécessaire pour calculer les deux autres termes : le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel coulombien provenant de tous les électrons.

$$n(r) = \sum_{i=1}^{occ.} |\phi_i(r)|^2 \quad (4.16)$$

Le potentiel d'échange-corrélation inclut ici toutes les interactions à plusieurs corps qui ne sont pas contenues dans le terme d'interaction de Hartree conventionnel. Une superposition de densités atomiques peut être un choix possible pour la densité électronique initiale. Au lieu de chercher le minimum de l'équation (4.12), nous pouvons désormais résoudre les équations de Kohn-Sham, et les orbitales $\phi_i(r)$ fourniront la densité électronique comme dans l'équation (4.16). Ces orbitales, connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham, contiennent deux électrons dans un système non polarisé en spin.

4.4.3 Les approximations d'échange-corrélation

Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'Approximation de la Densité Locale (LDA) est la méthode physique la plus simple pour approximer le potentiel d'échange-corrélation. Deux hypothèses sont utilisées dans cette approximation [23] :

- (i) La densité locale est le seul facteur influençant l'énergie d'échange-corrélation locale par particule (d'où le nom de l'approximation) ;
- (ii) La densité locale est équivalente à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène ayant la même densité dans un fond positif neutralisant.

Il en découle que l'énergie totale d'échange-corrélation E_{XC} est égale à la somme des contributions de tous les points dans l'espace, en supposant que la contribution d'un point particulier dépend uniquement de sa densité et non des densités des autres points. Ainsi :

$$E_{XC}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_{XC}(n(r))dr \quad (4.17)$$

où $E_{XC}[n(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons ayant une densité uniforme de $n(r)$. $E_{XC}[n(r)]$ peut être décomposée en contributions provenant des parties d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}(n(r)) = \epsilon_X(n(r)) + \epsilon_C(n(r)) \quad (4.18)$$

Dans un gaz d'électrons uniforme, la partie d'échange ϵ_X représente l'énergie d'échange d'un électron donnée par :

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3n(r)}{\pi}} \quad (4.19)$$

Ceperly et Alder [24] proposent d'utiliser des simulations Monte-Carlo quantiques d'un gaz d'électrons homogène pour calculer la partie de corrélation ϵ_C . Étant donné que l'hypothèse repose sur une densité localement constante, cette approximation est plus précise pour les systèmes à densités faiblement variables. Cette approximation est très efficace malgré sa simplicité. Dans la plupart des cas, la LDA décrit avec précision le comportement de liaison à travers le tableau périodique. Les prédictions d'autres paramètres, tels que les énergies vibratoires, les longueurs de liaison, les structures, les spectres de phonons, etc., sont précises ou présentent seulement des erreurs systématiques. Les longueurs de liaison sont généralement sous-estimées en raison des énergies de liaison surestimées pour les molécules et les solides. On observe également une sous-estimation des bandes interdites.

Approximation par Gradient Généralisé (GGA)

Dans la LDA, on utilise l'information sur la densité en un point r . Dans les systèmes réels, la densité varie spatialement. Pour améliorer l'approximation LDA, il est logique d'intégrer ce taux de variation dans la fonctionnelle. Une façon d'y parvenir est d'inclure des termes de gradient. Cette méthode est connue sous le nom d'approximation par expansion en gradient. Dans cette classe d'approximation, la LDA est corrigée par des termes de gradient sous la forme $|\nabla n(r)|$, $|\nabla n(r)|^2$, $|\nabla^2 n(r)|$, etc. Ajouter des corrections de gradient d'ordre faible améliore rarement la LDA et, souvent, l'aggrave. Les ajustements d'ordre élevé sont généralement complexes à calculer, et on en sait encore moins à leur sujet. Une autre approche consiste à essayer différentes fonctions de $n(r)$ et $|\nabla n(r)|$ qui ne nécessitent pas de progression par ordre, au lieu d'une expansion systématique en série de puissances. En général, ces fonctionnelles prennent la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}(n(r), \nabla n(r), \nabla^2 n(r)) dr \quad (4.20)$$

et sont souvent appelées "approximations par gradient généralisé (GGAs)" [25]. Les GGAs actuelles sont largement utilisées en chimie computationnelle car elles produisent des résultats précis pour le type de liaison chimique le plus courant.

On considère généralement que les fonctionnelles de type GGA, telles que Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [26], sont plus précises que les fonctionnelles de type LDA ; cela signifie qu'une fonctionnelle GGA devrait fournir de meilleurs résultats pour une plus grande variété de systèmes. Dans certains cas, les fonctionnelles LDA surpassent les fonctionnelles GGA, mais, en règle générale, les fonctionnelles GGA devraient donner des résultats supérieurs.

DFT+U (GGA+U, LDA+U)

Les propriétés de l'état fondamental et même les structures de bande, qui sont des propriétés d'état excité, peuvent être raisonnablement prédites en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA pour les systèmes faiblement corrélés. Cependant, les systèmes fortement corrélés, qui incluent généralement des métaux de transition ou des métaux des terres rares (ayant en pratique des électrons localisés $d(f)$), peuvent trouver cette approche inefficace et incorrecte [27, 28]. En d'autres termes, elle ignore la dépendance orbitale de l'interaction coulombienne [29]. La dépendance orbitale des opérateurs d'énergie propre devrait être utilisée pour les électrons d et f afin d'évaluer ces systèmes fortement corrélés. Bien qu'il existe des approches (la méthode Hartree-Fock et l'approche GW) pour considérer les fortes corrélations entre les électrons d et f , la méthode LDA+U est la plus largement utilisée. Au cours des deux dernières décennies, Anisimov et ses collègues [30], sur la base du modèle hamiltonien de Hubbard, ont proposé une expansion considérable de la technique LDA dans la théorie de la fonctionnelle de densité connue sous

le nom de méthode LDA+U [27, 31]. Dans cette méthode, les variations spatiales du potentiel coulombien sont approximées par une représentation simplifiée de la dépendance orbitale des opérateurs d'énergie propre.

Cette approche utilise une correction additive à la fonctionnelle standard de la DFT :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U \quad (4.21)$$

où E_{DFT} est l'énergie DFT approximée (calculée à l'aide de la LDA ou de la GGA) et E_U inclut le terme supplémentaire de Hubbard [32] :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{l,j,\sigma} \rho_{l,j}^\sigma \quad (4.22)$$

où $\rho_{l,j}^\sigma$ est la matrice densité des électrons d et U est le potentiel de Hubbard.

Fonctionnelles hybrides

Becke a proposé des fonctionnelles hybrides pour pallier les lacunes de la DFT et de la HF [33]. Cette solution pragmatique combine l'échange exact de HF avec le terme d'échange-corrélation de la DFT. Les fonctionnelles hybrides à portée complète ont une forme qui est une combinaison linéaire de l'échange HF et de l'échange DFT :

$$E_{xc}^{hybrid} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (4.23)$$

où E_c^{PBE} est la fonctionnelle d'énergie de corrélation de l'approximation par gradient généralisé (GGA-PBE), et E_x^{PBE} est la fonctionnelle d'énergie d'échange PBE. E_x^{HF} désigne l'énergie de Hartree-Fock, et α est le paramètre de mélange.

En raison du coût de calcul élevé, l'échange exact pour les interactions à longue portée est divisé en composantes à courte portée (SR) et à longue portée (LR).

L'interaction coulombienne est divisée ainsi :

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (4.24)$$

où ω est le paramètre de criblage qui détermine la séparation des portées, et r est la distance interatomique entre r et r_0 . HSE06 est l'une des hybrides les plus courantes [34], avec 25% de l'échange exact HF mélangé à l'échange PBE. HSE06 est une fonctionnelle hybride à courte portée définie comme :

$$E_{xc}^{hybrid} = 0.25.E_x^{HF, sr} + 0.75.E_x^{PBE, sr} + E_x^{PBE, lr} + E_c^{PBE} \quad (4.25)$$

4.4.4 Méthodes pour les calculs de structure électronique

Nous passons en revue ici brièvement les trois approches les plus courantes pour déterminer les propriétés électroniques d'un matériau. Celles-ci incluent la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW), l'approche des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), et les pseudopotentiels combinés avec la base d'ondes planes.

Méthode des pseudopotentiels avec ondes planes

En utilisant des ondes planes comme base, nous pouvons écrire le développement des fonctions périodiques $u_{nk}(r)$ comme suit :

$$u_{nk} = \sum_G c_{nk,G} e^{iG \cdot r} \quad (4.26)$$

où la sommation porte sur tous les vecteurs de réseau réciproque G du système étudié. Les fonctions d'onde électroniques sont représentées de la manière suivante :

$$\phi_{nk} = \sum_G c_{nk,G} e^{i(k+G) \cdot r} \quad (4.27)$$

Un ensemble discret d'ondes planes est maintenant utilisé pour définir les fonctions d'onde électroniques à chaque point k . En principe, cette série de Fourier est infinie. Malheureusement, un ensemble de base infini ne peut pas être utilisé en pratique ; il doit être tronqué. Limiter le nombre d'ondes planes peut être réalisé en imposant une limite supérieure à l'énergie cinétique des ondes planes. Cette limite est appelée énergie de coupure E_{cut} , et seules les ondes planes satisfaisant la condition suivante sont prises en compte dans le calcul :

$$\frac{|k + G|^2}{2} < E_{cut} \quad (4.28)$$

L'utilisation de la DFT a considérablement réduit la complexité du problème. Cependant, cela reste coûteux en calcul pour les systèmes comportant de nombreux électrons. Les pseudopotentiels sont essentiels pour rendre les calculs réalisables. L'effort computationnel peut être considérablement réduit en exploitant le fait que les électrons de valence déterminent principalement les propriétés physiques des solides. Dans l'approximation pseudopotentielle, les électrons de cœur sont supprimés, et le potentiel ionique fort est remplacé par un pseudopotentiel plus faible V_{pseudo} , qui agit sur un ensemble de fonctions d'onde pseudo Ψ_{pseudo} plutôt que sur les véritables fonctions d'onde de valence (Ψ). Au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , le pseudopotentiel généré et la pseudo-fonction d'onde sont identiques au potentiel et à la fonction d'onde originaux, comme illustré dans la figure 4.1. La pseudo-fonction d'onde est conçue pour éliminer tous les nœuds dans la région du cœur tout en conservant la norme. Le nombre de fonctions de base en ondes planes nécessaires pour représenter cette fonction d'onde dans la région du cœur est significativement réduit grâce à l'élimination des nœuds des états de cœur, ce qui diminue le temps de calcul. Cela a conduit au développement de la méthode bien connue des pseudopotentiels avec ondes planes.

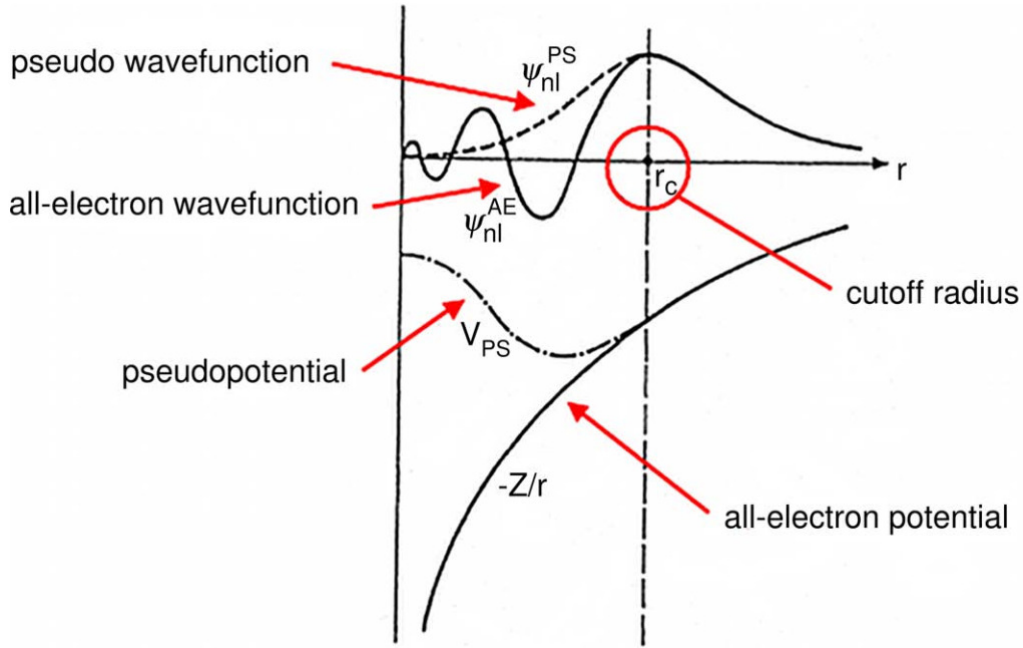


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de la relation entre les potentiels et fonctions d'onde pour tous les électrons et les pseudopotentiels.

Méthodes pour tous les électrons

Les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues en ignorant la description du pseudopotentiel qui sépare artificiellement les électrons de cœur et de valence. Ces méthodes sont connues sous le nom de méthodes pour tous les électrons, car elles utilisent explicitement tous les électrons dans les calculs.

i) Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW utilise une base d'ondes planes spécialement ajustée pour résoudre le problème. Cette correction est réalisée en divisant la cellule unitaire en deux parties : (I) une zone interstitielle et (II) un ensemble de sphères atomiques centrées sur les sites atomiques. La figure 4.2 illustre ce concept en représentant une cellule unitaire avec des atomes de type A et B. Le potentiel électronique $V(r)$ est développé comme suit pour les deux régions :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_G V_G e^{iG \cdot r} & : (r \in I) \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) & : (r \in MT) \end{cases} \quad (4.29)$$

Des ensembles de bases différents sont utilisés dans les deux régions :

$$\phi_{k_n}^{APW}(r, \epsilon_l) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_n \cdot r} & : (r \in I) \\ \sum_{lm} A_{lm, k_n} u_l(r, \epsilon_l) Y_{lm}(\hat{r}) & : (r \in MT) \end{cases} \quad (4.30)$$

où $k_n = k + G_n$; k est le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin, G_n sont les vecteurs du réseau réciproque, et V est le volume de la cellule unitaire.

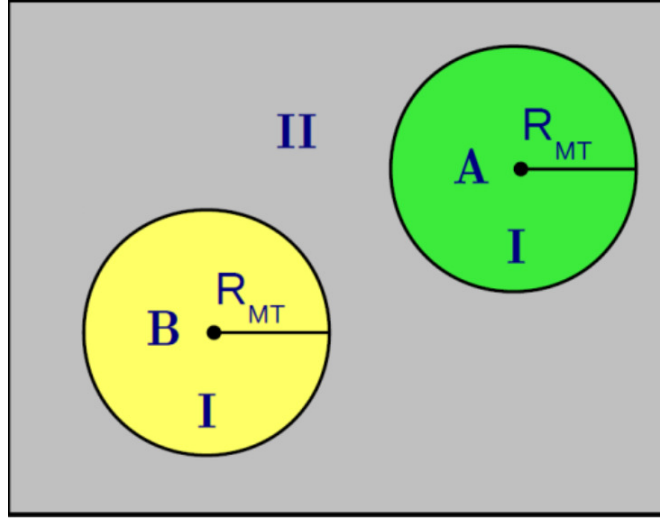


FIGURE 4.2 – Diagramme montrant la partition d'une cellule unitaire en sphères Muffin-Tin (I), qui contiennent deux types d'atomes (A et B), ainsi qu'un espace interstitiel (II).

Dans les sphères atomiques (MT), les fonctions d'onde sont développées en fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques. La solution régulière de l'équation de Schrödinger radiale pour un potentiel sphérique $V(r)$ à l'énergie ϵ_l est représentée par $u_l(r, \epsilon_l)$.

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du_l}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_l \right] r u_l = 0 \quad (4.31)$$

Cependant, des ondes planes sont utilisées pour construire la fonction d'onde dans la région interstitielle (I). Il est nécessaire que les fonctions d'onde dans les régions MT et interstitielle correspondent à la frontière MT afin de calculer les coefficients A_{lm} dans l'expansion de la sphère atomique.

Ainsi, l'ensemble de bases utilisé pour développer la fonction d'onde de Kohn-

Sham (Ψ) se compose d'ondes planes complétées par des fonctions de type atomique dans chaque sphère atomique :

$$\psi_k(r) = \sum_n c_n \phi_{k_n}(r) \quad (4.32)$$

L'inconvénient de la méthode APW réside dans le paramètre inconnu ϵ_l dans l'équation (4.30), ce qui empêche d'obtenir les valeurs propres par une seule diagonalisation. La valeur exacte de ϵ_l est nécessaire pour décrire précisément l'état propre $k(r)$. Le problème des valeurs propres résultant a une dépendance énergétique non linéaire car sa solution dépend de la fonction $u_l(r, \epsilon_l)$. Ainsi, la méthode APW est inefficace sur le plan computationnel car elle doit être résolue de manière auto-cohérente.

ii) Approche des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

L'approche LAPW a été créée pour résoudre le problème de non-linéarité de la méthode APW. Une série de Taylor de la fonction d'onde radiale autour de ϵ_l donne les expressions suivantes :

$$u_l(r, \epsilon_l) = u_l(r, \epsilon_l^1) + (\epsilon_l - \epsilon_l^1) \dot{u}_l(r, \epsilon_l^1) + O\left((\epsilon_l - \epsilon_l^1)^2\right) \quad (4.33)$$

où $\dot{u}_l = \frac{\delta u}{\delta \epsilon_l}$.

Dans ce cas, l'erreur de la fonction radiale est d'ordre deux, tandis que l'erreur énergétique est d'ordre quatre. Les erreurs sont négligeables lorsque ϵ_l^1 est proche de ϵ_l . Nous pouvons ainsi définir l'ensemble de bases LAPW comme suit :

$$\phi_{k_n}^{LAPW}(r, \epsilon_l) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_n \cdot r} & : (r \in I) \\ \sum_{lm} [A_{lm, k_n} u_l(r, \epsilon_l) + B_{lm, k_n} \dot{u}_l(r, \epsilon_l)] Y_{lm}(\hat{r}) & : (r \in MT) \end{cases} \quad (4.34)$$

Dans la région interstitielle, l'ensemble de bases est identique à celui de la mé-

thode APW. Cependant, dans les sphères Muffin-Tin, les fonctions de base de la méthode LAPW dépendent à la fois de u_l et de sa dérivée énergétique, \dot{u}_l . Cette méthode fournit ainsi plus de flexibilité que l'APW. La connaissance précise de u_l n'est plus essentielle. Les fonctions de base ajustées permettent de couvrir une large zone énergétique autour de cette énergie de linéarisation pour une valeur donnée de E_l^1 . Ces fonctions de base doivent correspondre à chaque onde plane (PW), qui est la fonction de base correspondante de la région interstitielle, en termes de valeur et de pente, afin de calculer les coefficients A_{lm} et B_{lm} .

iii) Méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW)

Blöchl [35] a introduit la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW), qui se situe entre les approches LAPW et pseudopotentielle. Tout en maintenant la caractéristique de tous les électrons, cette méthode utilise une pseudo-fonction d'onde lisse pour décomposer la fonction d'onde de tous les électrons en une contribution lisse et une contribution fortement variable localisée dans la région du cœur. Une transformation linéaire relie les vraies fonctions d'onde et les pseudo-fonctions d'onde :

$$|\Psi_n^{AE}\rangle = |\Psi_n^{PS}\rangle + \sum_i (|\phi_i^{AE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle) \langle p_i^{PS} | \Psi_n^{PS} \rangle \quad (4.35)$$

Les pseudo-fonctions d'onde, notées Ψ_n^{PS} , sont des quantités variationnelles développées en ondes planes où n est l'indice de bande. Les Ψ_n^{PS} sont équivalentes aux fonctions d'onde AE Ψ_n^{AE} dans les zones entre les sphères PAW entourant les atomes. Cependant, à l'intérieur des sphères, les Ψ_n^{PS} sont une approximation pauvre des fonctions d'onde exactes et ne sont utilisées que comme outil de calcul.

Pour un atome non polarisé en spin à l'énergie de référence ϵ_i dans le domaine de valence et un moment angulaire I_i , les ondes partielles AE ϕ_i^{AE} sont des solutions

de l'équation de Schrödinger sphérique scalaire-relativiste :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{AE}\right) |\phi_i^{AE}\rangle = \epsilon_i |\phi_i^{AE}\rangle \quad (4.36)$$

où V_{eff}^{AE} est la composante sphérique du potentiel AE . Les coordonnées atomiques R_i , les nombres quantiques de moment angulaire l_i , et m_i sont inclus dans l'indice i avec l'énergie de référence ϵ_i . Au-delà d'un rayon de cœur r_c (environ équivalent à la moitié de la distance au plus proche voisin), les ondes partielles PS ϕ_i^{PS} sont sans nœuds et identiques aux ondes partielles AE . Elles correspondent de manière cohérente à ϕ_i^{PS} à l'intérieur de ces sphères.

Les fonctions de projecteur p_i^{PS} sont créées via un processus en deux étapes et doivent être duales aux ondes partielles. Tout d'abord, elles sont calculées en utilisant des fonctions intermédiaires χ_i :

$$|\chi_i\rangle = \left(\epsilon_i + \frac{1}{2}\nabla^2 - V_{eff}^{PS}\right) |\chi_i\rangle \quad (4.37)$$

où V_{eff}^{PS} est la composante sphérique du pseudopotentiel effectif, qui peut être choisi arbitrairement dans le rayon r_c , mais doit correspondre à V_{eff}^{AE} pour $r \geq r_c$. Les fonctions de projecteur sont des combinaisons linéaires des χ_i :

$$|\phi_i^{PS}\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle ; B_{ij} = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j \rangle \quad (4.38)$$

telles que les ϕ_i^{PS} et p_i^{PS} sont duales, $\langle p_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij}$ et $\langle r | p_i^{PS} \rangle = 0$ pour $r \geq r_c$.

4.5 Paquets de calculs DFT

WIEN2k

Le package WIEN2k est un programme basé sur Fortran pour effectuer des cal-

culs quantiques sur des solides périodiques [71]. Il utilise l'ensemble de bases des ondes planes augmentées linéarisées et des orbitales locales à potentiel complet (FP-LAPW) pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité [36]. WIEN2k a été créé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne. Dès 1990, le code a été mis à disposition du public pour la première fois [36]. Ensuite, WIEN93, WIEN97 et WIEN2k ont été publiés [37]. La version la plus récente, WIEN2k 21.1, a été mise à disposition le 14 avril 2021 [71]. Plus de 3400 groupes d'utilisateurs l'ont licencié, et selon Google Scholar, il compte environ 16 000 citations [71].

Détermination des propriétés des solides, optimisation des structures, énergie totale, force, champ hyperfin, gradient du champ électrique, déplacement isomérique, spectres de perte d'énergie des électrons, couplage spin-orbite, spectres d'émission et d'absorption des rayons X, polarisation de spin (structures ferromagnétiques et antiferromagnétiques). Calcul des propriétés optiques des solides, LDA+U, polarisation orbitale, GGA, et méta-GGA. Deux cent trente groupes d'espace intégrés, réseaux centrosymétriques et non centrosymétriques. L'environnement convivial W2web (WIEN to WEB) simplifie la création et l'édition des fichiers d'entrée.

4.6 Détails des calculs DFT

La méthode standard DFT (LDA et GGA) est bien connue pour sous-estimer significativement l'énergie de bande interdite [26]. Plusieurs approches permettent de compenser cette sous-estimation. Dans ce travail, nous avons utilisé deux de ces approches : DFT+U (mBJ+U) et les fonctionnelles hybrides. Ces deux méthodes sont couramment utilisées dans la recherche théorique [38–40]. Alors que l'approche DFT+U est computationnellement équivalente à la méthode DFT standard, les fonctionnelles hybrides sont plus coûteuses en calcul et plus précises que DFT+U.

Pour la méthode DFT+U, nous avons utilisé le potentiel modifié de Becke et Johnson par Tran-Blaha combiné au potentiel de Hubbard U [41, 42], basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k [71]. mBJ est une correction utilisée pour le bandgap GGA. Cependant, dans notre cas, obtenir un bandgap proche des données expérimentales n'était pas suffisant. Nous l'avons donc associé au potentiel de Hubbard. Cette valeur semi-empirique peut être ajoutée aux calculs DFT pour toute orbitale de coquille ouverte, comme d ou f , dans le cas des métaux de transition (Cu et Ni dans notre cas) et des pérovskites lorsque des corrélations fortes sont présentes [42]. La valeur du bandgap peut être ajustée en modifiant la valeur de U , et dans nos calculs, plusieurs valeurs de U ont été examinées. La valeur optimale de Hubbard U qui correspond bien aux données expérimentales a été déterminée à 6 eV.

Après le test de convergence, avec la méthode FP-LAPW, nous avons pris des rayons Muffin-Tin suffisamment grands pour éviter les chevauchements. Le produit du plus petit rayon Muffin-Tin et de la plus grande valeur de vecteur k est fixé à $R_{mt} * K_{max} = 9$. L'énergie de coupure de l'expansion en ondes planes est par défaut fixée à -6 Ry, et le nombre de points K dans la première zone de Brillouin est fixé à 1000.

Les paramètres de réseau relaxés de nos matériaux ont été obtenus avec le package WIEN2k, où les paramètres de réseau optimisés sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [43].

Pour calculer les propriétés optiques, la formule suivante de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$ a été utilisée, où ε_r représente la partie réelle obtenue à l'aide de la transformation Kramer-Kronig [44], et ε_i représente sa partie imaginaire

donnée par l'élément de matrice du moment entre les états occupés et inoccupés selon l'équation suivante :

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega} \sum_{v,c} \int_{BZ} |ck\varepsilon \nabla vk|^2 \delta(\omega_{ck}(k) - \omega) d^3k \quad (4.39)$$

où c et v représentent respectivement les bandes de conduction et de valence des états de Kohn-Sham.

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \omega' d\omega' \quad (4.40)$$

D'autres propriétés optiques, comme l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, peuvent être calculées à partir des parties de la fonction diélectrique comme suit :

$$n(\omega) = \frac{1}{2} [(\varepsilon_{re}^2(\omega) + \varepsilon_{im}^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_{re}(\omega)]^{1/2} \quad (4.41)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{2} [(\varepsilon_{re}^2(\omega) + \varepsilon_{im}^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_{re}(\omega)]^{1/2} \quad (4.42)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} [(\varepsilon_{re}^2(\omega) + \varepsilon_{im}^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_{re}(\omega)]^{1/2} \quad (4.43)$$

4.7 Les propriétés électroniques et optiques du matériau CNGS

Le calcul ab initio est effectué en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le logiciel Wien2k pour obtenir les caractéristiques électroniques et optiques du matériau CNGS [45]. Ici, l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) est utilisée avec le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha, combiné au potentiel de Hubbard de 0,44 Ry pour les effets de corrélation [46]. Pour garantir l'exactitude des résultats obtenus, un

test de convergence est réalisé avec un produit R_{mt} et K_{max} fixé à 9, 1000 points k dans la première zone de Brillouin, et une énergie de coupure de -6 Ry. Lorsque la variation d'énergie entre deux itérations est inférieure à 10^{-4} , il est considéré que le calcul auto-cohérent a convergé [47]. La structure électronique du matériau kesterite CNGS est cruciale pour déterminer ses caractéristiques et choisir une fonction d'échange-corrélation appropriée pour sa modélisation. Les méthodes LDA et GGA sont généralement utilisées pour calculer le bandgap, mais elles tendent à calculer de manière inexacte l'énergie du bandgap dans la structure de bande électronique du CNGS [45].

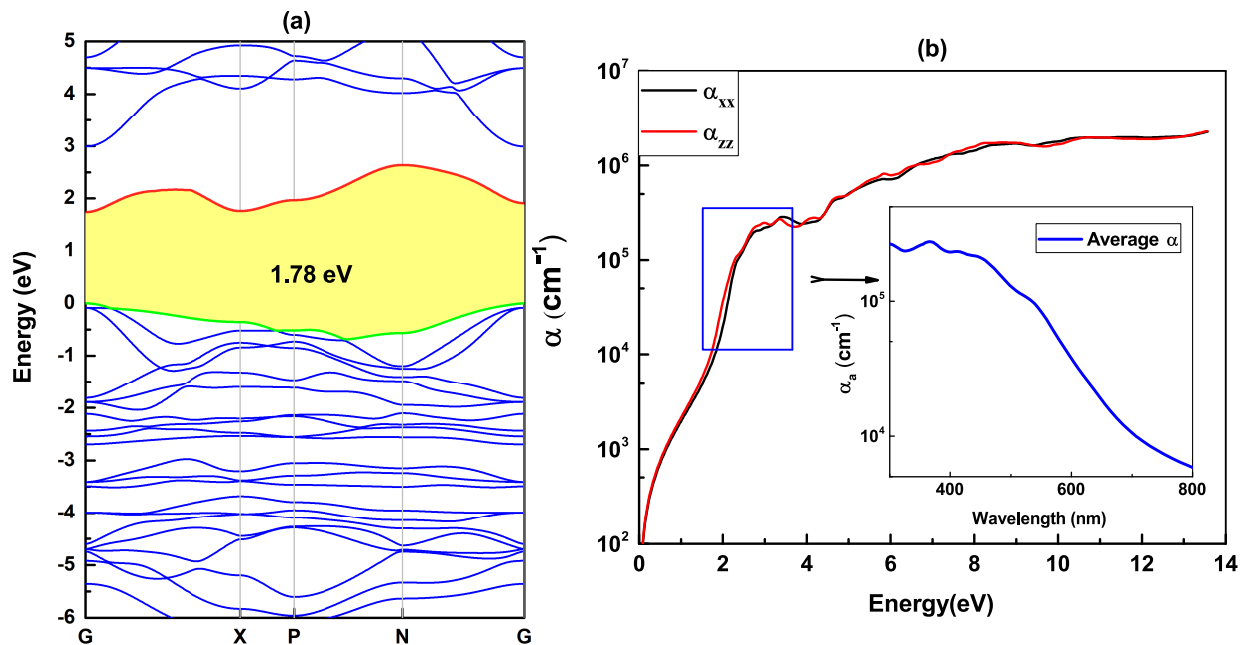


FIGURE 4.3 – La structure de bande du CNGS le long des directions de haute symétrie (a) et le spectre du coefficient d'absorption du CNGS en fonction de l'énergie des photons incidents (b).

Pour résoudre ce problème, une méthode plus adaptée, mBJ + U, est utilisée pour obtenir un calcul plus précis de la structure de bande du CNGS, comme illustré à la Fig. 4.3.a le long des directions de haute symétrie. Cette approche offre une solution réaliste et fournit une représentation quantitative précise du CNGS. À partir de la Fig. 4.3.a, il est constaté que le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont tous deux situés au point gamma au centre de la

zone de Brillouin, indiquant que le CNGS est un matériau semi-conducteur à gap direct [48]. L'énergie du gap a été trouvée à 1,78 eV, ce qui est approximativement égal au résultat expérimental de 1,8 eV rapporté dans la littérature [15]. Des détails supplémentaires sur les propriétés électroniques discutées dans ce paragraphe peuvent être trouvés dans la référence [48]. Le coefficient d'absorption du CNGS en fonction de l'énergie des photons incidents est présenté à la Fig. 4.3.b. De manière distincte, le CNGS affiche un taux d'absorption élevé dans le spectre visible, avec un coefficient de 10^4 cm^{-1} . Ainsi, le CNGS peut absorber la lumière dans la gamme visible avec une grande efficacité, ce qui permet son utilisation dans des applications telles que les cellules solaires et les photodétecteurs.

4.8 Simulation SCAPS

4.8.1 Introduction à SCAPS

SCAPS, acronyme de Solar Cell Capacitance Simulator, est un programme qui simule des cellules solaires en une dimension. Ce programme a été créé par Marc Burgelman, Alex Niemegeers, Koen Decock, Johan Verschraegen, et Stefaan Degraeve du département des systèmes électroniques et informatiques (ELIS) de l'Université de Gand, en Belgique. Le logiciel a été décrit dans de nombreux articles, dont certains sont référencés ici ([49–53]). La première source principale a été publiée dans un article de Burgelman en 2000 [49]. Les algorithmes pour simuler les défauts multivalents sont décrits dans [50]. Une cellule solaire construite dans SCAPS peut avoir jusqu'à sept couches, y compris les contacts avant et arrière. Les propriétés des matériaux de chaque couche peuvent être personnalisées, notamment la densité des atomes dopants, qui détermine si la couche est de type p ou n. L'utilisateur a un contrôle total sur le côté de la cellule qui est illuminé. La vitesse de recom-

binaison en surface aux contacts peut être ajoutée aux recombinaisons radiatives, Auger et Shockley-Read-Hall (SRH). Les caractéristiques des interfaces des couches peuvent être adaptées. Divers mécanismes de tunneling peuvent être introduits. Le coefficient d'absorption peut être calculé à l'aide de différents modèles ou fichiers de données. Des impuretés et des défauts peuvent être ajoutés. Plusieurs facteurs, comme ceux contrôlant l'effet photovoltaïque des impuretés, peuvent être adaptés pour définir les caractéristiques des impuretés ou des défauts. L'illumination peut être activée ou désactivée pour différentes cellules dans les cas de simulation sous obscurité ou sous illumination. Divers modèles ou fichiers contenant des informations sur le spectre solaire peuvent être utilisés pour calculer l'illumination. La génération à travers la cellule est alors déterminée. Une configuration directe des profils de génération est également possible. Les résistances série et shunt peuvent être incluses dans la simulation pour obtenir un résultat réaliste. Outre les simulations habituelles courant-tension, SCAPS permet de réaliser des simulations d'efficacité quantique, de capacité-fréquence et de capacité-tension. Les calculs par lots, où un ou plusieurs paramètres de la cellule peuvent être variés sur une plage définie, sont également disponibles. La fonction d'enregistreur permet à l'utilisateur de surveiller un paramètre spécifique (comme l'efficacité) en fonction des paramètres variables de la cellule issus du calcul par lots. Ces simulations, ainsi que d'autres, comme les diagrammes de bandes d'énergie et la probabilité d'occupation, conduisent à différents résultats. Certains résultats clés, comme l'efficacité de la cellule, sont affichés explicitement dans les graphiques des résultats de la simulation. Les ensembles de données des graphiques peuvent être exportés dans des fichiers pour être utilisés dans d'autres programmes pour le traçage ou l'analyse. SCAPS propose également une fonction d'ajustement de courbe, permettant de faire correspondre les résultats de la simulation à une courbe expérimentale mesurée en ajustant un ou plusieurs paramètres. Des scripts peuvent être utilisés pour exécuter SCAPS, permettant aux

utilisateurs de créer une "recette" spécifiant les étapes à suivre. Cela peut être une manière utile de sauvegarder les paramètres et les actions de simulation, facilitant ainsi leur reprise ultérieure, si nécessaire. Enfin, il est conseillé aux utilisateurs de ne pas simuler des scénarios irréalistes ou d'utiliser des valeurs trop grandes pour les paramètres d'entrée, ce qui pourrait compromettre la stabilité de la simulation.

4.8.2 Structure du dispositif et paramètres de simulation

Nous procédons ensuite à une simulation numérique de la cellule solaire photovoltaïque, en utilisant les matériaux d'intérêt comme couche absorbante, tout en prenant en compte les propriétés optiques spécifiques du CNGS. Cette approche s'inspire de la conception des cellules solaires CZTS et CIGS, qui a servi de base pour le CNGS, ce dernier formant une structure kesterite lorsqu'il est utilisé sous forme de films minces [54]. Le dispositif proposé a été construit sur un substrat en verre servant de support arrière, sur lequel une couche de molybdène a été déposée. Une couche de MoS₂ (de type p) d'une épaisseur de 40 à 200 nm a été ajoutée, suivie d'une couche absorbante CNGS (de type p) d'une épaisseur de 400 à 2400 nm et d'une couche tampon CdS (de type n) d'une épaisseur de 20 à 100 nm pour former la jonction PN. Une couche intrinsèque de ZnO (de type n) de 80 nm d'épaisseur et une couche de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO :Al) de 200 nm d'épaisseur ont été utilisées comme couche d'oxyde conducteur transparent, jouant le rôle de couche de fenêtre de la cellule solaire. L'agencement des couches est illustré à la Fig 4.4. La solution précise des équations des semi-conducteurs permet de révéler le comportement correct du dispositif et nécessite une compréhension approfondie des propriétés physiques du matériau. Cette étude nécessite d'obtenir les paramètres physiques à partir de diverses sources, telles que des études expérimentales, la littérature et les calculs DFT. Le tableau 4.1 fournit une compilation complète des paramètres d'entrée utilisés dans l'analyse numérique effectuée avec le logiciel SCAPS 1D. En

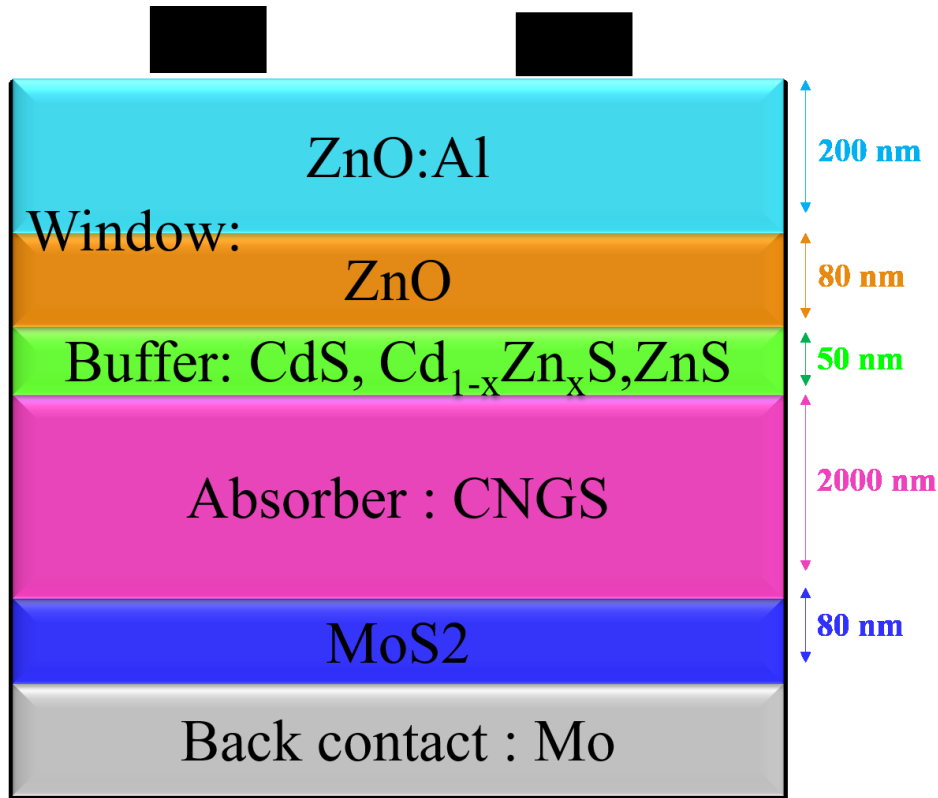


FIGURE 4.4 – Structure des cellules solaires à base de CNGS.

revanche, le tableau 4.2 présente les caractéristiques spécifiques des paramètres des contacts avant et arrière [54]. Dans la simulation, la couche absorbante considère un seul type de défaut situé au centre de la bande interdite, ayant une section efficace de capture de 10^{-14} cm^2 pour les électrons et les trous et une densité de 10^{15} cm^{-3} [55]. Les données du coefficient d'absorption pour chaque couche utilisées dans la simulation ont été obtenues à partir de sources externes. Les données pour la couche CNGS ont été extraites de la Fig. 4.3.b, tandis que celles des autres couches proviennent de résultats expérimentaux trouvés dans la littérature [48]. Dans cette étude, nous avons considéré les résistances série et shunt expérimentales du CZTS comme étant de $4,5 \Omega \text{ cm}^2$ et $340 \Omega \text{ cm}^2$, respectivement [48]. Les simulations ont été réalisées en utilisant un rayonnement solaire AM 1.5 G avec une densité de puissance de 100 mW/cm^2 . Pour optimiser les performances du dispositif photovoltaïque, la courbe J-V, le diagramme d'alignement des bandes, la réponse spectrale et d'autres paramètres importants, tels que la tension en circuit ouvert (V_{OC}), la

densité de courant de court-circuit (J_{SC}) et le facteur de remplissage (FF), sont analysés [59]. Ces paramètres sont cruciaux pour déterminer l'efficacité de la cellule solaire et essentiels pour le processus d'optimisation.

Parameters	ZnO :Al	ZnO	CdS	CNGS	Mo
Thickness(nm)	200	80	50	2000	80
Bandgap(eV)	3.3	3.3	2.4	1.8	1.3
Electron affinity(eV)	4.5	4.5	4.4	4.3	4.2
Dielectric permittivity	9	9	10	6.56	4
CB effective density of states (cm^{-3})	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.58 \cdot 10^{18}$	7.5
VB effective density of states (cm^{-3})	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$4.54 \cdot 10^{18}$	1.8
Electron thermal velocity (cm /s)	10^7	10^7	10^7	10^7	10^5
Hole thermal velocity (cm/s)	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7
Electron mobility (cm^2/Vs)	100	100	100	100	100
Hole mobility (cm^2/Vs)	25	25	25	25	150
Shallow uniform donor density N_D (cm^{-3})	10^{18}	10^{18}	10^{18}	0	0
Shallow uniform acceptor density N_A (cm^{-3})	0	0	0	10^{16}	10^{16}
Absorption	Scaps file	Scaps file	Scaps file	Data Figure 1,b	Exp

TABLE 4.1 – Les paramètres physiques de chaque couche ont été utilisés pour simuler une cellule solaire CNGS à T=300K. [48, 54, 57, 58]

Parameters	Left Contact (back)	Right Contact (Front)
Surface recombination velocity of electrons (cm/s)	1×10^5	1×10^7
Surface recombination velocity of holes (cm/s)	1×10^7	1×10^7
Work function (ev)	5	4.42

TABLE 4.2 – Propriétés des paramètres des contacts arrière et avant à T=300K. [54]

4.9 Résultats et discussion

Conception de base du dispositif

En utilisant SCAPS-1D, le dispositif Mo/MoS₂/CNGS/CdS/ZnO/ZnO :Al a été analysé. La Fig. 4.5.a montre la courbe de densité de courant en fonction de la tension, révélant une efficacité de 16,08 %, une tension en circuit ouvert de 0,844 V, une

densité de courant de court-circuit de $30,30 \text{ mA/cm}^2$, et un facteur de remplissage de 62,83 %. Cependant, la faible tension en circuit ouvert (V_{OC}) de ce dispositif peut être due à des défauts en volume qui pourraient agir comme des centres de recombinaison pour les porteurs photo-générés.

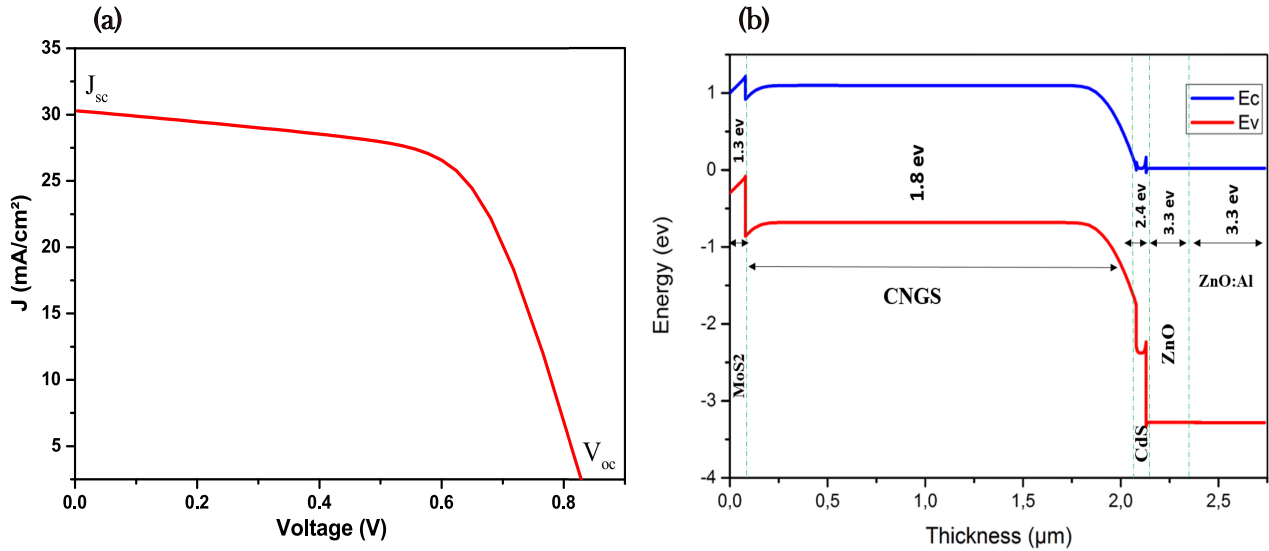


FIGURE 4.5 – (a) Analyse des performances de la cellule solaire CNGS à l’aide de la courbe J-V. (b) Diagramme de bande d’énergie du dispositif de cellule solaire CNGS.

Le diagramme de bande pour la cellule de base CNGS est présenté dans la Fig. 4.5.b. La structure en forme de pic à l’interface entre la couche absorbante CNGS et la couche tampon CdS réduit le taux de recombinaison et améliore la collecte des électrons photo-générés, ce qui conduit à un J_{sc} plus élevé et à une cellule solaire plus efficace [60]. Par conséquent, l’optimisation de la structure du dispositif et la réduction de la présence de défauts en volume pourraient entraîner des améliorations supplémentaires des performances.

4.9.1 Impact de l’épaisseur des couches sur l’efficacité du dispositif

La Fig. 4.6 montre l’effet de l’épaisseur de la couche absorbante CNGS sur les performances de la cellule solaire. L’épaisseur de la couche absorbante a été variée

entre 400 et 2400 nm, et les résultats sont illustrés dans la Fig. 4.6. Une légère augmentation de la tension en circuit ouvert (V_{OC}) a été observée. Cela est dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante, qui entraîne une augmentation des porteurs de charge majoritaires. Cependant, une augmentation significative de J_{SC} a été constatée à mesure que l'épaisseur de l'absorbeur augmentait, comme révélé dans la Fig. 4.6. Ce changement est dû à une augmentation des porteurs de charge photogénérés dans les couches absorbantes plus épaisses, ce qui améliore l'efficacité. Il est également observé que l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante provoque un changement minimal dans le facteur de remplissage (FF), qui varie de 60% à 63% sur l'ensemble de la plage d'épaisseur. Cette variation du facteur de remplissage est probablement liée aux pertes résistives [61]. La longueur

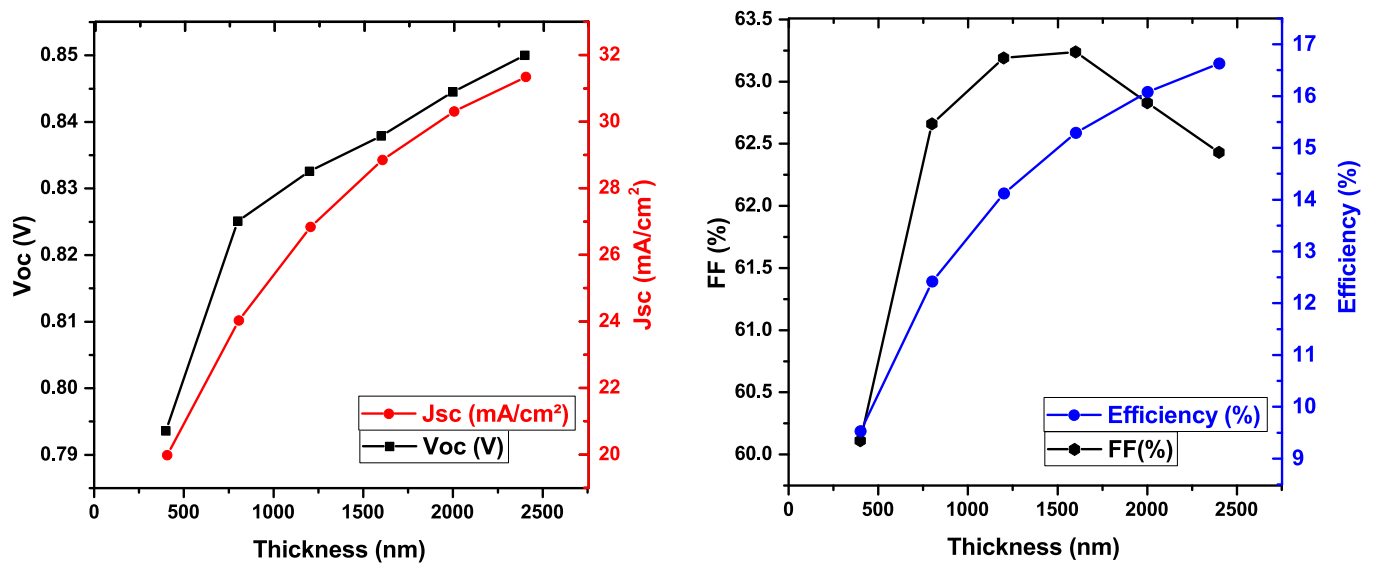


FIGURE 4.6 – L'effet de l'épaisseur de la couche CNGS sur le V_{oc} , le J_{sc} , le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité de la cellule.

d'onde de la lumière et son effet sur la génération de paires électron-trou peuvent être étudiés à partir de la courbe d'efficacité quantique (QE). Ces variations sont dues à l'épaisseur de la couche CNGS, une couche CNGS plus épaisse pouvant absorber davantage de photons sur une plage de longueurs d'onde plus large [62]. La Fig. 4.7 illustre l'effet de l'épaisseur de la couche CNGS sur le QE%. L'augmentation de l'épaisseur de la couche CNGS a entraîné une amélioration du QE%. À mesure

que l'épaisseur de la couche absorbante CNGS augmente, la quantité de matériau disponible pour absorber la lumière incidente s'accroît. Cette augmentation fournit plus d'opportunités pour les photons d'interagir avec la couche absorbante et de générer des paires électron-trou. En conséquence, la quantité de lumière absorbée par la cellule solaire augmente. Une absorption accrue de la lumière conduit à une augmentation du photocourant, le courant électrique généré par la cellule solaire lorsqu'elle est exposée à la lumière. Plus les photons sont absorbés, plus le nombre de paires électron-trou générées est élevé, et plus le photocourant est important. Étant donné que le courant de la cellule augmente considérablement avec l'épaisseur de la couche CNGS jusqu'à 2400 *nm*, le spectre QE est également amplifié dans cette plage. Cependant, pour des épaisseurs supérieures à 2000 *nm*, l'effet sur l'augmentation du QE% devient insignifiant en raison de la saturation de l'absorption de la lumière incidente. Cette augmentation du photocourant peut contribuer à une amélioration de l'efficacité globale de la cellule solaire, car cela indique qu'une plus grande partie de l'énergie lumineuse est convertie en électricité.

Les résultats suggèrent qu'une épaisseur de 2400 *nm* est suffisante pour absorber la plupart des photons incidents, car cette épaisseur permet d'obtenir la plus haute efficacité de conversion, soit 16,63%, comme illustré dans la Fig. 4.6. Le MoS₂ a récemment suscité un intérêt considérable en raison de ses propriétés électroniques distinctives, notamment une grande transparence optique, d'excellentes capacités de transport des porteurs, ainsi qu'une remarquable stabilité chimique, mécanique et thermique [63]. L'interface entre le molybdène et le CNGS présente un désaccord, entraînant une augmentation de la résistance série (R_s) et, par conséquent, une recombinaison accrue. Cela a un effet négatif sur la tension en circuit ouvert (V_{oc}) [48]. Cependant, l'inclusion d'une fine couche de disulfure de molybdène (p-MoS₂), agissant comme un champ de surface arrière (BSF), peut réduire efficacement le taux de recombinaison. En créant un champ électrique intégré sur la surface arrière,

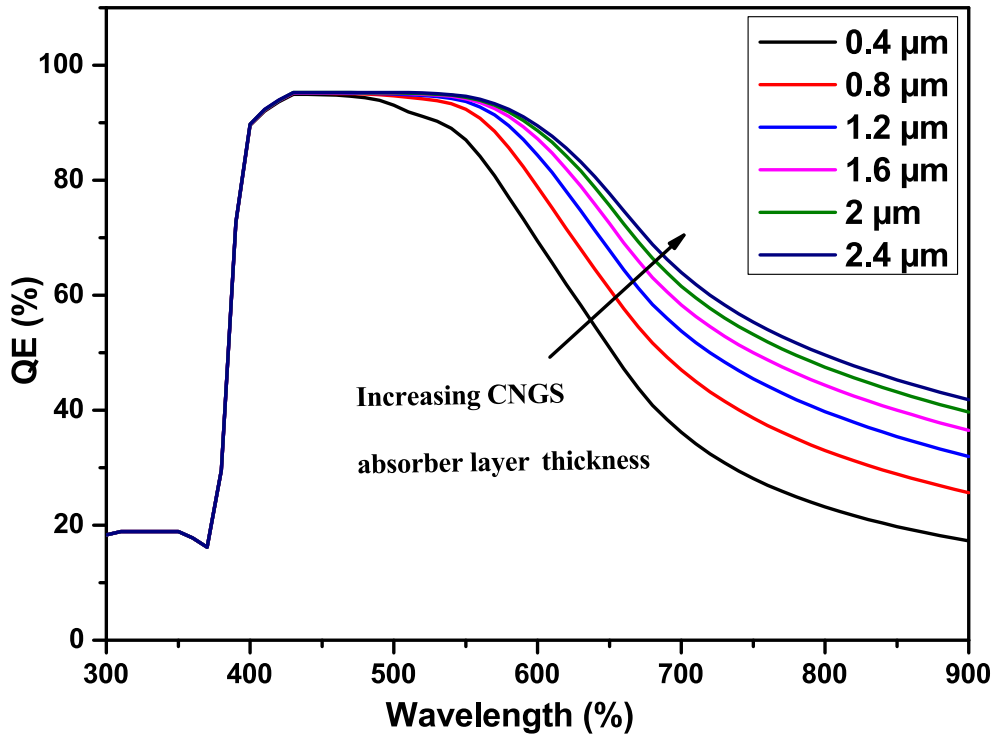


FIGURE 4.7 – Pourcentage d'efficacité quantique ($QE\%$) de la cellule à différentes épaisseurs. Les épaisseurs des couches de MoS_2 , CdS , ZnO et $ZnO :Al$ ont été respectivement fixées à 80 nm , 50 nm , 80 nm et 200 nm pour les calculs effectués à $T = 300\text{ K}$.

la couche p- MoS_2 agit comme une barrière, empêchant les électrons et les trous de se recombiner entre la couche absorbante et le contact arrière en molybdène. En conséquence, le V_{oc} de la cellule solaire peut être amélioré [63]. L'impact de l'épaisseur de la couche de transport des porteurs (MoS_2) sur les performances de la cellule solaire est illustré dans la Fig. 4.8. L'ajout d'une couche de p- MoS_2 à l'interface entre la couche absorbante et le contact métallique a entraîné une légère modification des caractéristiques de la cellule solaire, avec une efficacité améliorée, donnant $V_{oc} = 0,849\text{ V}$, $J_{sc} = 30,30\text{ mA/cm}^2$, et $FF = 62,90\%$, avec $\eta = 16,20\%$. La meilleure efficacité, de $16,20\%$, a été atteinte pour un film de 200 nm .

En augmentant l'épaisseur de la couche de MoS_2 , des chemins plus conducteurs sont créés pour les porteurs de charge, permettant aux électrons ou aux trous de se déplacer plus facilement à travers le matériau. Cela entraîne une réduction de la résistance, et l'augmentation de l'épaisseur de la couche de transport des por-

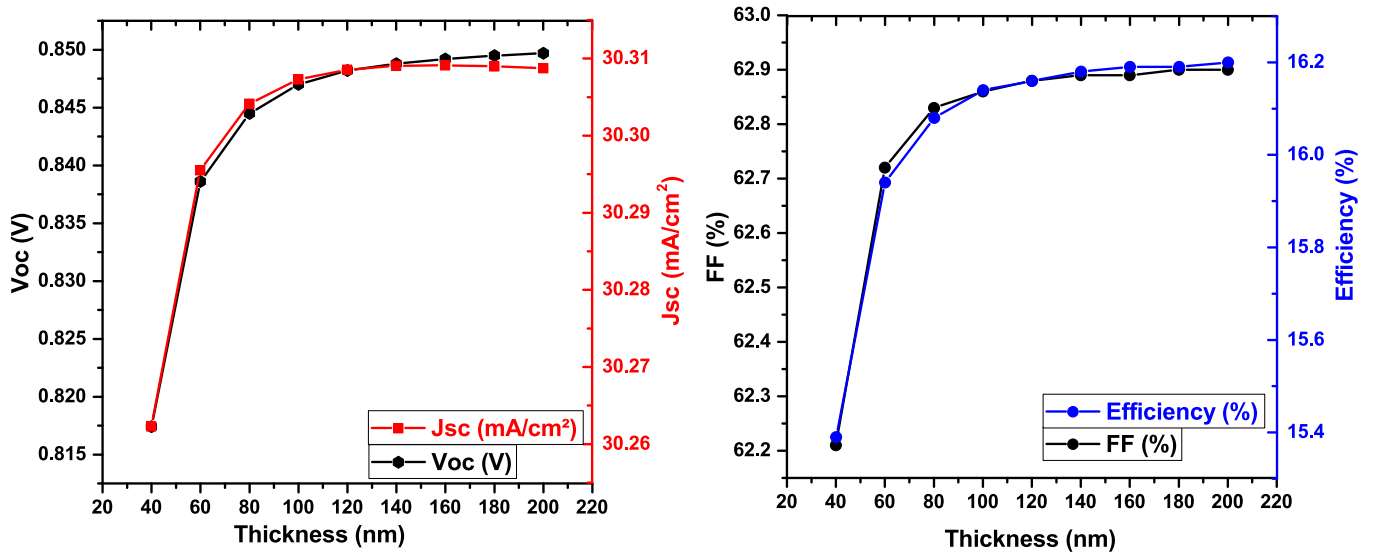


FIGURE 4.8 – L’impact de l’épaisseur de la couche MoS₂ sur le V_{oc} , le J_{sc} , le facteur de remplissage (FF) et l’efficacité de la cellule solaire CNGS.

teurs permet un transport plus fluide des trous photogénérés dans la cellule solaire. Comme le montre la Fig. 4.8, tous les paramètres subissent des changements mineurs seulement lorsque l’épaisseur dépasse 100 nm, ce qui indique que cette épaisseur pourrait être suffisante pour atteindre de bonnes performances. L’objectif de la simulation est de minimiser les pertes optiques et électriques de rayonnement de la couche tampon dues à l’exposition au rayonnement solaire. La Fig. 4.9 illustre les résultats de simulation pour une couche de CdS dont l’épaisseur varie de 20 nm à 100 nm. Les résultats montrent qu’une augmentation de l’épaisseur de la couche de CdS a un impact limité sur les performances du dispositif solaire, en particulier sur la tension en circuit ouvert (V_{OC}), le facteur de remplissage (FF), et le taux de conversion de l’efficacité, avec seulement un faible impact sur la densité de courant de court-circuit (J_{SC}) [64].

La raison de l’impact minimal sur le courant de court-circuit et le facteur de remplissage est qu’une couche de CdS plus épaisse entraîne des pertes de photons. Une couche tampon plus épaisse absorbe davantage de photons du rayonnement incident, réduisant ainsi le $QE\%$ et le nombre de photons atteignant la couche CNGS pour l’absorption, ce qui entraîne une diminution des paires électron-trou

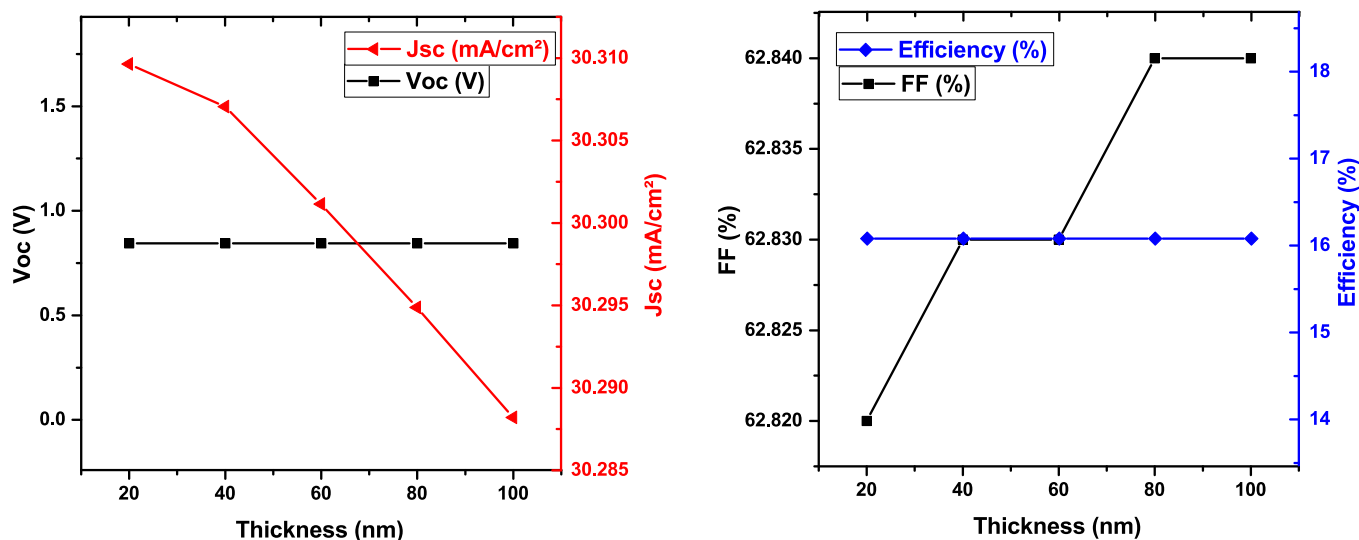


FIGURE 4.9 – Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur le J_{sc} , le V_{oc} , le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité des cellules solaires à 300 K. Les épaisseurs des couches de CNGS, MoS₂, ZnO et ZnO :Al ont été maintenues constantes à 2000 nm, 80 nm, 80 nm et 200 nm, respectivement.

photogénérées [65]. Inversement, une couche tampon plus fine peut entraîner des courants de fuite, tandis qu'une couche plus épaisse réduit le taux de séparation des porteurs. Sur la base de ces résultats, il est recommandé que l'épaisseur de la couche tampon soit fixée à 50 nm pour des performances optimales.

4.9.2 L'influence de l'effet de la densité des défauts de la couche absorbante CNGS

Une génération et une recombinaison efficaces au sein de la couche absorbante sont des paramètres essentiels pour atteindre une efficacité optimale. La recombinaison dans la couche absorbante est déclenchée par la densité des défauts. Par conséquent, comprendre l'impact des densités de défauts sur les performances du dispositif est impératif pour obtenir un rendement maximal. La densité des défauts dans l'absorbeur CNGS est principalement composée de défauts ponctuels, tels que les lacunes et les interstitiels. La densité des défauts a été variée entre 10^{10} cm^{-3} et 10^{16} cm^{-3} pour étudier son impact. La Fig. 4.10 illustre l'évolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la densité des défauts. Comme le montre la Fig.

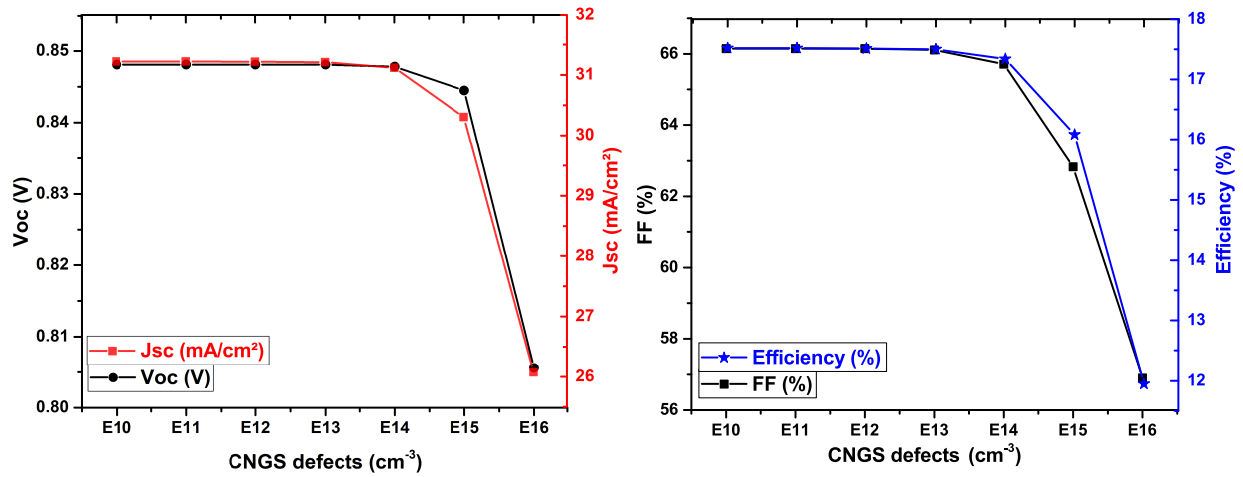


FIGURE 4.10 – L’impact de la densité des défauts sur les propriétés optoélectroniques des cellules solaires CNGS.

4.10, les performances de la cellule restent relativement stables lorsque la densité des défauts est inférieure à 10^{14} cm^{-3} . Cependant, les paramètres de sortie sont considérablement affectés lorsque la densité des défauts dépasse ce seuil. Il a été constaté que des niveaux plus élevés de défauts dans la couche absorbante CNGS entraînent une recombinaison significative et une détérioration du film, ce qui se traduit par une réduction de la stabilité et des performances globales de la cellule [54]. Cela suggère qu’une augmentation des états de défauts dans la couche absorbante crée davantage de centres de recombinaison, entraînant une recombinaison plus importante des porteurs photo-générés. Cela réduit finalement J_{sc} , V_{oc} , l’efficacité de conversion, et le facteur de remplissage.

4.9.3 L’effet de la concentration de dopage sur le comportement du dispositif

La Fig. 4.11 illustre l’impact de la variation de la concentration des porteurs accepteurs (N_A) dans la couche absorbante CNGS, de 10^{10} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} , sur les caractéristiques de la cellule. La figure montre que J_{sc} diminue avec l’augmentation du dopage de l’absorbeur, tandis que V_{oc} augmente. Ces phénomènes peuvent être expliqués par l’équation de Shockley dans le contexte d’un modèle simple de jonction

p-n [66].

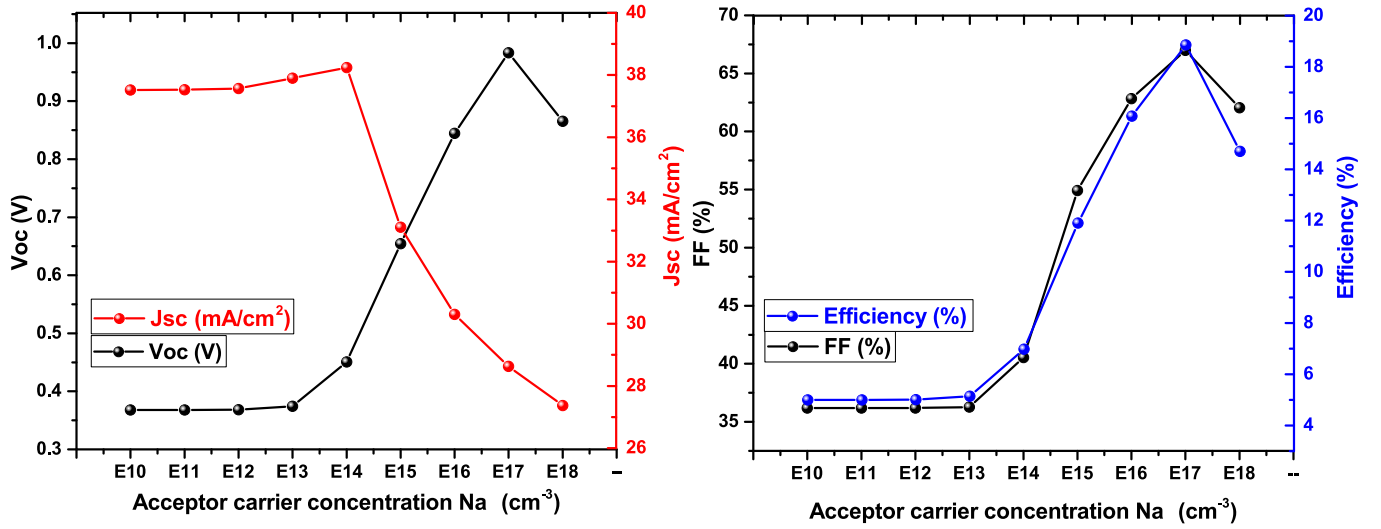


FIGURE 4.11 – L’impact de la concentration des porteurs dans la couche absorbante (N_A) sur le paramètre d’efficacité de la cellule ($T=300$ K) dans le matériau CNGS.

$$I_0 = Aqn_i^2 \left(\frac{D_e}{L_e N_A} + \frac{D_h}{L_h N_D} \right) \quad (4.44)$$

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

Le courant de saturation diminue à mesure que la densité des porteurs augmente, ce qui entraîne une tension en circuit ouvert (V_{oc}) plus élevée. Cependant, le courant de court-circuit (J_{sc}) diminue en raison du processus de recombinaison accru et de la réduction de l’efficacité quantique pour les photons de longue longueur d’onde. Le facteur de remplissage (FF) augmente initialement lorsque la densité des porteurs augmente de 10^{14} à 10^{17} cm^{-3} , mais diminue au-delà de ce point en raison d’une mobilité accrue et d’une réduction de la durée de vie des porteurs. À des densités de porteurs élevées, la mobilité des porteurs de charge augmente en raison de champs électriques plus forts, ce qui conduit à une recombinaison accrue et à une diminution de la durée de vie utile des porteurs, entraînant ainsi une baisse du FF. L’efficacité de conversion énergétique de la cellule solaire commence à diminuer lorsque la densité des porteurs dépasse 10^{17} cm^{-3} en raison de l’augmentation de la recombinaison des porteurs. Une densité de porteurs de 10^{17} cm^{-3} a permis d’atteindre la plus haute

efficacité de conversion énergétique, soit 18,86%. La Fig. 4.12 illustre l'impact de l'ajustement de la concentration des porteurs dans l'intercouche MoS₂, variant de 10¹⁰ cm⁻³ à 10¹⁸ cm⁻³, sur les paramètres de la cellule. L'inclusion de la couche MoS₂ en tant que champ de surface arrière réduit les taux de recombinaison, en créant un champ électrique intégré agissant comme une barrière pour empêcher la recombinaison des électrons et des trous.

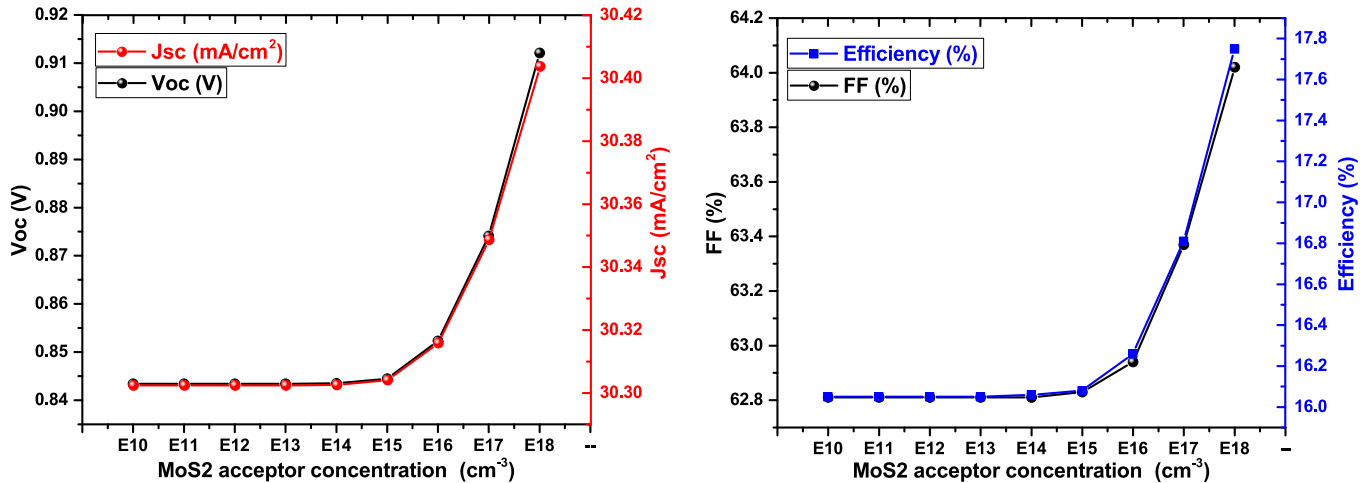


FIGURE 4.12 – L'effet de la concentration des porteurs de MoS₂ (N_A) sur les paramètres optoélectroniques de la cellule.

L'augmentation de la concentration des porteurs accepteurs dans le MoS₂ entraîne une diminution des centres de recombinaison, une réduction du taux de recombinaison et une amélioration de l'efficacité de la cellule solaire CNGS. De plus, une augmentation de la concentration des porteurs provoque une diminution du niveau de Fermi (E_F), ce qui réduit à son tour la recombinaison des porteurs [63]. Pour une concentration des accepteurs de 10¹⁸ cm⁻³ dans le MoS₂, la cellule atteint une efficacité de 17,75%, avec une tension en circuit ouvert (V_{oc}) de 0,912 V, un courant de court-circuit (J_{sc}) de 30,40 mA/cm², et un facteur de remplissage (FF) de 64,02%.

Le niveau de concentration des porteurs dans la couche de CdS a été modifié de 10¹⁰ à 10¹⁸ cm⁻³ pour cette étude. L'impact de la couche tampon CdS sur les performances du CNGS est illustré dans la Fig. 4.13.

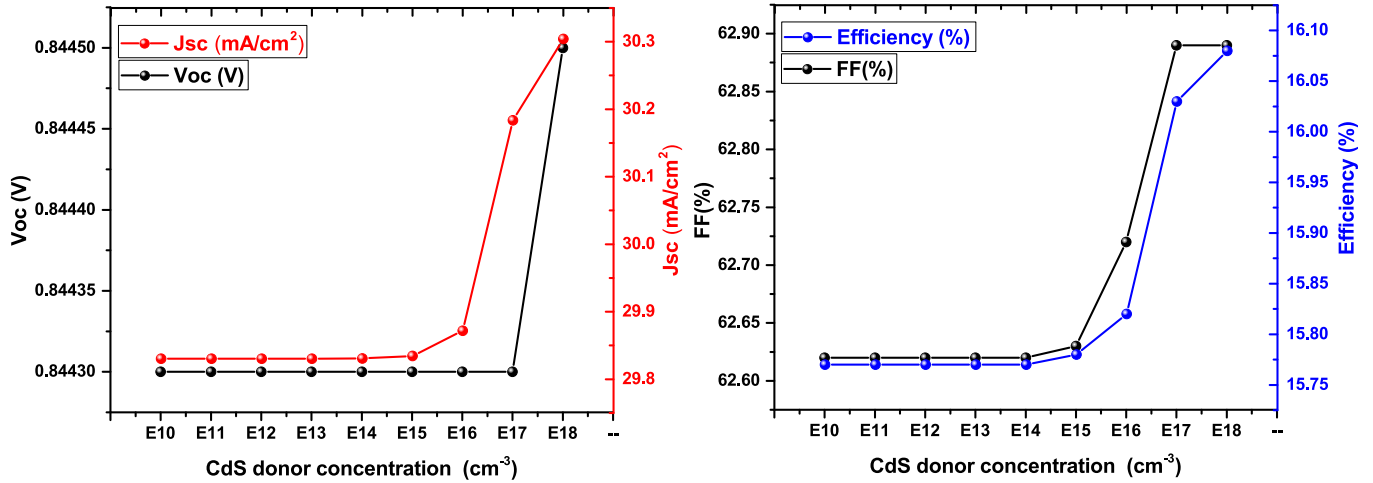


FIGURE 4.13 – Illustre l'impact de la concentration des porteurs (N_D) dans la couche tampon (CdS) sur le paramètre d'efficacité de la cellule.

Les résultats obtenus suggèrent qu'il n'y a pas de changements dans V_{oc} , J_{sc} , le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité jusqu'à une concentration de dopage (N_D) de 10^{15} cm^{-3} dans la couche tampon. Une augmentation supplémentaire du niveau de dopage a entraîné une amélioration globale de l'efficacité du CNGS à une concentration de donneurs plus élevée, de 10^{18} cm^{-3} . Cependant, il est recommandé de maintenir la couche tampon aussi mince que possible avec un niveau de dopage très élevé pour préserver les remarquables performances globales des cellules solaires basées sur le CNGS.

4.9.4 Effet de différentes couches tampons sur les performances de la cellule

La couche tampon joue un rôle central dans la génération du champ électrique dans la région de charge d'espace au niveau de la jonction. L'objectif de cette étude est d'examiner l'impact de différentes couches tampons, en particulier CdS, ZnS, et leur alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, sur l'efficacité de la cellule photovoltaïque CNGS.

Pour évaluer l'influence de la couche tampon, son épaisseur a été variée entre 20 et 100 nm , tandis que l'épaisseur de la couche CNGS a été maintenue constante à

Parameters	x=0.2	x=0.3	x=0.5	x=1
Thickness(nm)	20-100	20-100	20-100	20-100
E_g (eV)	2.58	2.64	2.7	3.5
X (eV)	4.38	4.32	4.26	4.5
ε	9.3	9.3	9.3	10
N_c (cm ⁻³)	2.1 10 ¹⁸	2.1 10 ¹⁸	2.1 10 ¹⁸	1.8 10 ¹⁸
N_v (cm ⁻³)	1.7 10 ¹⁹	1.7 10 ¹⁹	1.7 10 ¹⁹	1.8 10 ¹⁹
ν_e (cm /s)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
ν_h (cm/s)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
μ_e (cm ² /Vs)	85	75	70	100
μ_h (cm ² /Vs)	30	25	20	25
N_D (cm ⁻³)	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ¹⁸
N_A (cm ⁻³)	0	0	0	0
Absorption	Scaps file	Data	Data	Scaps file

TABLE 4.3 – Les paramètres électriques pour les couches de transport des électrons de Cd_{1-x}Zn_xS sont utilisés dans cette simulation, où x représente la concentration molaire de Zn [67, 68].

2000 nm. De plus, un unique défaut de type accepteur avec une densité de défauts de 10¹⁵ cm⁻³ a été introduit dans la couche tampon. Les paramètres d'entrée pour les différentes couches tampons sont présentés dans le tableau 4.3.

La Fig.4.14 illustre les variations des paramètres de la cellule solaire, tels que la tension en circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité (η), en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon. Les couches tampons CdS, Cd_{0.8}Zn_{0.2}S, Cd_{0.7}Zn_{0.3}S, et Cd_{0.5}Zn_{0.5}S présentent des caractéristiques comparables en raison de leurs énergies de bande interdite proches, ce qui conduit à des performances similaires. La similitude des énergies de bande interdite entraîne des caractéristiques d'absorption comparables et une génération similaire de paires électron-trou dans la couche absorbante [65].

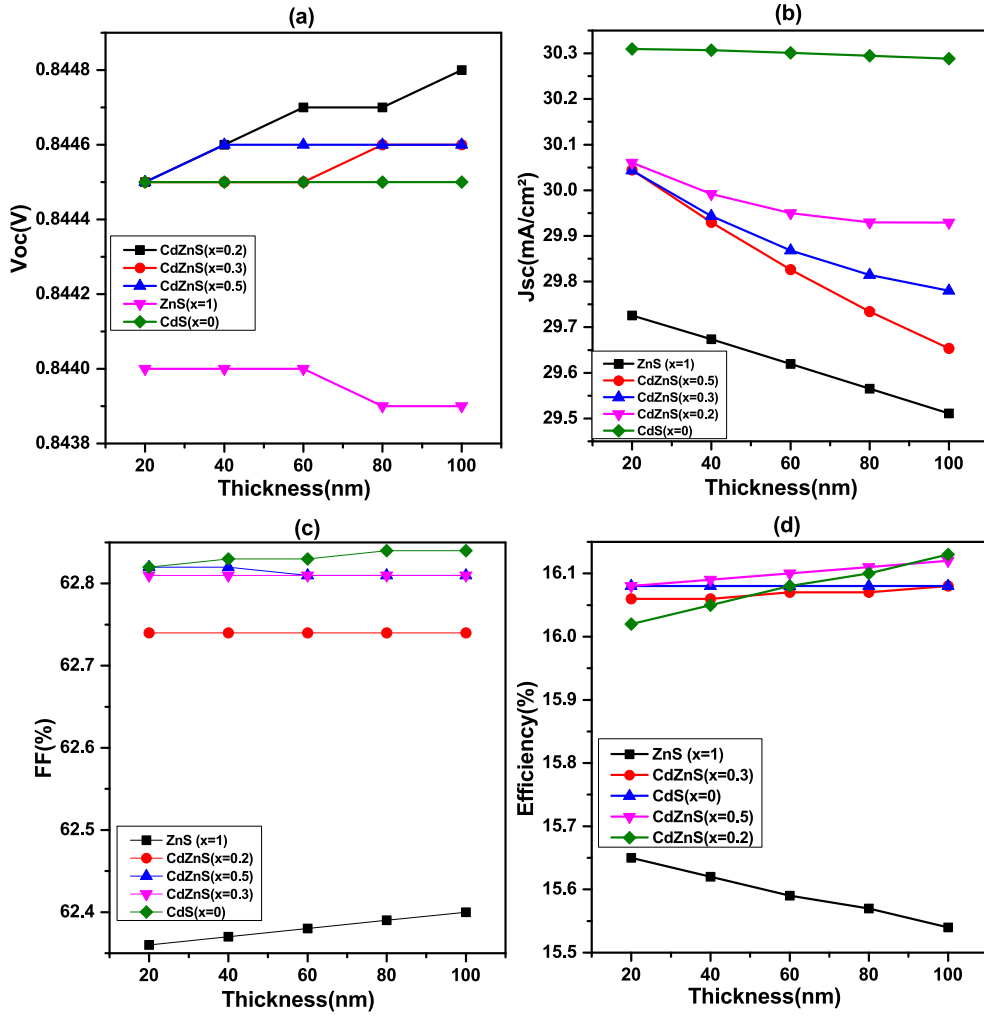


FIGURE 4.14 – Tension en circuit ouvert (a), densité de courant de court-circuit (b), facteur de remplissage (FF) (c) et efficacité (η) (d) pour différentes épaisseurs de couches tampons.

Cependant, bien que la bande interdite de la couche tampon ZnS soit relativement plus large que celle des autres couches tampons, il est important de noter que ses performances diffèrent en termes de J_{sc} et d'efficacité globale. Cette déviation peut être attribuée aux caractéristiques distinctes du diagramme de bande entre le ZnS et les autres matériaux utilisés. Contrairement aux autres couches tampons, le ZnS ne présente pas d'interface en forme de pic. Cette absence d'interface en forme de pic dans le ZnS entraîne un alignement différent des bandes d'énergie par rapport aux autres couches tampons. Par conséquent, les mécanismes régissant la séparation et le transport des charges peuvent varier dans la configuration basée sur le ZnS. Ces différences dans l'alignement des bandes et la structure de l'interface

entre le ZnS et les autres matériaux contribuent probablement aux écarts observés dans les valeurs de J_{sc} et d'efficacité. La présence d'une interface en forme de pic, comme observée dans la configuration CNGS/CdS, crée un alignement favorable des bandes d'énergie. Plus précisément, la bande de conduction du matériau absorbant (CNGS) est plus élevée que celle du matériau de la couche tampon (CdS). Cet écart de niveaux d'énergie facilite la séparation efficace des électrons photogénérés dans la couche absorbante, car ils peuvent migrer facilement vers la bande de conduction de la couche tampon.

En l'absence de l'interface en forme de pic, comme dans la configuration CNGS/ZnS, l'alignement des bandes est différent. Les niveaux d'énergie des bandes de conduction dans le CNGS et le ZnS peuvent être plus proches. En conséquence, cet alignement moins favorable des bandes rend le processus d'extraction des charges moins efficace. Dans cette configuration, une tension intégrée plus faible est observée pour le ZnS. Cela pourrait expliquer pourquoi, malgré une absorption photonique potentiellement plus élevée dans le ZnS, une valeur légèrement inférieure de J_{sc} est obtenue, car le champ électrique est affaibli par rapport au dispositif avec CdS, ce qui réduit l'efficacité de la séparation des paires électron-trou photogénérées. De plus, la présence d'une concentration plus élevée de zinc (Zn) dans le diagramme de bande complique le mouvement des porteurs de charge, ce qui affecte le transport des porteurs. Cette complication entraîne un comportement similaire pour le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert. En ce qui concerne le facteur de remplissage (FF), une légère tendance à l'augmentation est observée avec la couche tampon ZnS, tandis qu'aucun changement significatif n'est noté pour le CdS et les autres couches tampons. La Fig.4.14d illustre les courbes de rendement pour les différentes couches tampon. Les résultats indiquent que le rendement de la cellule solaire utilisant des couches tampon de ZnS est légèrement inférieur de plus de 0,5 % par rapport à celui avec CdS, et cette tendance présente une légère diminu-

Thin film solar cell	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Mo/MoS ₂ /CNGS/CdS/ZnO/ZnO :Al	0.8445	30.3070	62.83	16.08
Mo/MoS ₂ /CNGS/ Cd _{0.8} Zn _{0.2} S /ZnO/ZnO :Al	0.8448	30.4278	62.74	16.13
Mo/MoS ₂ /CNGS/ Cd _{0.7} Zn _{0.3} S /ZnO/ZnO :Al	0.8446	30.3126	62.81	16.08
Mo/MoS ₂ /CNGS/ Cd _{0.5} Zn _{0.5} S /ZnO/ZnO :Al	0.8446	30.3868	62.81	16.12
Mo/MoS ₂ /CNGS/ZnS/ZnO/ZnO :Al	0.8439	29.5108	62.40	15.54

TABLE 4.4 – Analyse des performances des cellules solaires CNGS par une étude photovoltaïque.

tion avec l'augmentation de l'épaisseur. En revanche, on observe que les rendements du CdS et des autres couches tampon augmentent légèrement. Les fluctuations du rendement sont influencées par les effets combinés de V_{oc} , J_{sc} et du facteur de remplissage. La couche tampon de ZnS présente une baisse plus marquée de J_{sc} , ce qui entraîne une diminution du rendement. Les résultats montrent que le rendement des couches tampon constituées de Cd_{0.8}Zn_{0.2}S et de Cd_{0.5}Zn_{0.5}S augmente légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur, affichant respectivement d'excellents rendements de 16,13 % et 16,12 %. Ainsi, l'étude propose Cd_{0.8}Zn_{0.2} et Cd_{0.5}Zn_{0.5}S comme alternatives prometteuses au CdS en tant que couche tampon. Le Tableau 4.4 résume les rendements optimaux pour le CdS, le ZnS et leurs alliages selon les résultats obtenus.

4.10 Meilleures performances du dispositif

Dans notre étude, notre objectif principal était d'identifier les combinaisons de paramètres les plus efficaces pour améliorer l'efficacité et la stabilité des cellules solaires à base de CNGS. Voici un résumé des paramètres optimisés et des résultats de simulation. Les résultats indiquent qu'une épaisseur de 2400 nm pour la couche absorbante des cellules solaires CNGS est la plus adaptée. La plus haute efficacité de conversion énergétique est atteinte avec une densité de porteurs de 10^{17} cm^{-3} .

Pour le MoS₂, l'épaisseur optimale est de 100 nm, et la meilleure efficacité est obtenue avec une concentration d'accepteurs de 10¹⁸ cm⁻³. Les simulations démontrent également qu'une couche tampon de 50 nm composée de Cd_{0,8}Zn_{0,2}S conduit à une efficacité exceptionnelle. Cependant, il est préférable de maintenir la couche tampon aussi mince que possible dans une configuration fortement dopée, nécessitant une concentration de donneurs de porteurs de 10¹⁸ cm⁻³. Les résultats optimisés donnent un taux de conversion de l'efficacité de 20,05%, un facteur de remplissage (FF) de 66,77%, un courant de court-circuit (J_{sc}) de 29,67 mA/cm², et une tension en circuit ouvert (V_{oc}) de 0,983 V. Pour offrir une vue d'ensemble de nos simulations numériques, nous avons résumé nos résultats dans une comparaison concise présentée dans le tableau 4.5.

Absorber Layer	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	References
CNGS	0.983	29.67	66.77	20.05	Present Study
CZTS	0,479	36.9	70.45	12.45	Experimental [11]
CZTS	0.744	32.585	75.43	18.29	Theoretical [61]
CZTS	0.99	21.89	69.79	15.23	Theoretical [69]

TABLE 4.5 – Un tableau comparatif présentant la cellule CNGS optimale aux côtés d'autres cellules CZTS trouvées dans la littérature.

En outre, pour approfondir notre étude, nous avons intégré des informations précieuses provenant de diverses sources, en accordant une attention particulière aux cellules solaires basées sur CZTS [70]. Les matériaux CNGS et CZTS ont tous deux démontré des performances prometteuses dans le domaine des applications de cellules solaires. Bien que les valeurs d'efficacité spécifiques puissent différer, notre analyse révèle que le CNGS présente des résultats comparables à ceux du CZTS. Cela suggère que le CNGS a un potentiel significatif en tant qu'alternative viable au CZTS dans le contexte de la technologie des cellules solaires. Ces résultats soulignent

les perspectives remarquables d'avancées dans la technologie des cellules solaires, en particulier dans le domaine des cellules solaires à base de films minces CNGS. En mettant en lumière les performances et le potentiel du CNGS, cette étude ouvre la voie à des développements futurs prometteurs.

4.11 Conclusion

Cette étude a utilisé l'outil SCAPS pour modéliser et évaluer une cellule solaire kesterite basée sur une configuration Mo /MoS₂ /Cu₂NiGeS₄ (CNGS) /CdS /ZnO /ZnO :Al. Cette recherche met en évidence l'importance de la modélisation numérique dans le développement des cellules solaires et souligne la nécessité de simulations précises et fiables pour comprendre et optimiser les performances des systèmes basés sur le CNGS.

Tout d'abord, l'énergie de bande interdite et le coefficient d'absorption du CNGS ont été déterminés à 1,78 eV et 10⁴ cm⁻¹ à l'aide du potentiel mBJ+U, confirmant son potentiel en tant que matériau prometteur pour les dispositifs photovoltaïques. Cette étude a également examiné l'impact de divers paramètres, tels que l'épaisseur des couches, les concentrations de donneurs et d'accepteurs, ainsi que les défauts, sur les performances de la couche absorbante CNGS. Des couches tampons appropriées, telles que le CdS, le ZnS, et le Cd_{1-x}Zn_xS, ont été explorées pour améliorer les performances globales. En optimisant ces paramètres, une amélioration significative de l'efficacité a été obtenue, avec un taux de conversion de 20,05%, un facteur de remplissage (FF) de 66,77%, un courant de court-circuit (J_{sc}) de 29,67 mA/cm², et une tension en circuit ouvert (V_{oc}) de 0,983 V. Dans l'ensemble, les résultats montrent que le CNGS possède un potentiel considérable en tant que matériau prometteur pour les dispositifs photovoltaïques.

Bibliographie

- [1] N. Mariotti, M. Bonomo, L. Fagiolari, N. Barbero, C. Gerbaldi, F. Bella, and C. Barolo, “Green chem,” *Green Chem*, vol. 22, pp. 7168–7218, 2020.
- [2] W. Obergassel, C. Arens, L. Hermwille, N. Kreibich, F. Mersmann, H. E. Ott, et H. Wang-Helmreich, “Titre de l’article,” *Nom du Journal*, vol. XX, pp. YYYY–ZZZZ, 2015.
- [3] T. J. Huang, X. Yin, G. Qi, and H. Gong, “Physica status solidi (rrl)–rapid research letters,” *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 8, pp. 735–762, 2014.
- [4] P. Fan, Z. Xie, G. Liang, M. Ishaq, S. Chen, Z. Zheng, C. Yan, J. Huang, X. Hao, Y. Zhang, and Z. Su, “Energy chemistry,” *J. Energy Chem*, vol. 61, p. 186, 2021.
- [5] J. Zhou, X. Xu, H. Wu, J. Wang, L. Lou, K. Yin, Y. Gong, J. Shi, Y. Luo, D. Li, and Q. Meng, “Nature energy,” *Nature Energy*, vol. 8, pp. 526–535, 2023.
- [6] J. Eid, H. Liang, I. Gereige, S. Lee, and J. Van Duren, “Progress in photovoltaics : Research and applications,” *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, vol. 23, pp. 269–280, 2015.
- [7] K. S. Gour, V. Karade, P. Babar, J. Park, D. M. Lee, V. N. Singh, and J. H. Kim, “Solar rrl,” *Solar RRL*, vol. 5, p. 2000815, 2021.
- [8] A. Wang, M. He, M. A. Green, K. Sun, and X. Hao, “Advanced energy materials,” *Advanced Energy Materials*, vol. 13, p. 2203046, 2023.

- [9] M. He, C. Yan, J. Li, M. P. Suryawanshi, J. Kim, M. A. Green, and X. Hao, “Advanced science,” *Advanced Science*, vol. 8, p. 2004313, 2021.
- [10] V. C. Karade, M. P. Suryawanshi, J. S. Jang, K. S. Gour, S. Jang, J. Park, J. H. Kim, and S. W. Shin, “J. mater. chem,” *J. Mater. Chem*, vol. 10, p. 8466, 2022.
- [11] J. Li, J. Huang, F. Ma, H. Sun, J. Cong, K. Privat, R. F. Webster, S. Cheong, Y. Yao, R. L. Chin, X. Yuan, M. He, K. Sun, H. Li, Y. Mai, Z. Hameiri, N. J. Ekins-Daukes, R. D. Tilley, T. Unold, M. A. Green, and X. Hao, “Nature energy,” *Nature Energy*, vol. 7, pp. 754–764, 2022.
- [12] J. Just, C. Sutter-Fella, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, and T. Unold, “Phys. chem. chem. phys,” *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 18, pp. 15988–15994, 2016.
- [13] E. Hamdaoui, M. El-Yadri, M. Farkous, M. Kria, M. Courel, M. Ojeda, L. Pérez, A. Tiutiunyk, D. Laroze, and E. Feddi, “Nanomaterials,” *Nanomaterials*, vol. 11, p. 2692, 2021.
- [14] G. Delgado and V. Sagredo, “Rev. mex. fis,” *Rev. Mex. Fis*, vol. 237, pp. 65–510, 2020.
- [15] M. Beraich, H. Shaili, E. Benhsina, Z. Hafidi, M. Taibi, F. Bentiss, A. Guenbour, A. Bellaouchou, A. Mzerd, A. Zarrouk, and M. Fahoume, “Applied surface science,” *Applied Surface Science*, vol. 527, p. 146800, 2020.
- [16] E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Physical review*, vol. 28, no. 6, p. 1049, 1926.
- [17] M. Born and J. R. Oppenheimer, “On the quantum theory of molecules,” *Collection of articles for a multimedia electronic educational and methodological complex in the discipline physics of the atom and atomic phenomena, Shundalov MB; BSU, Faculty of Physics*, 1927.

- [18] C. D. Sherrill, “The born-oppenheimer approximation,” *School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology*, vol. 242, 2005.
- [19] C. D. Sherrill, “An introduction to hartree-fock molecular orbital theory,” *School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology*, 2000.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, “Density functional theory (dft),” *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [21] M. Levy, “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, no. 12, pp. 6062–6065, 1979.
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [23] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, and M. J. Ramos, “General performance of density functionals,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 42, pp. 10439–10452, 2007.
- [24] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [25] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, and M. J. Ramos, “General performance of density functionals,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 42, pp. 10439–10452, 2007.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [27] W. Pickett, S. Erwin, and E. Ethridge, “Reformulation of the lda+ u method for a local-orbital basis,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 3, p. 1201, 1998.
- [28] A. Petukhov, I. Mazin, L. Chioncel, and A. Lichtenstein, “Correlated metals and the lda+ u method,” *Physical Review B*, vol. 67, no. 15, p. 153106, 2003.

- [29] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, “Band theory and mott insulators : Hubbard u instead of stoner i ,” *Physical Review B*, vol. 44, no. 3, p. 943, 1991.
- [30] W. Schmidt and M. Schreiber, “Exact and approximate solutions of the peierls–hubbard model,” *The Journal of chemical physics*, vol. 86, no. 2, pp. 953–962, 1987.
- [31] J. Hubbard, “Electron correlations in narrow energy bands,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 276, no. 1365, pp. 238–257, 1963.
- [32] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. Humphreys, and A. P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An lsdas+ u study,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 3, p. 1505, 1998.
- [33] A. D. Becke, “A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories,” *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- [34] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential,” *The Journal of chemical physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, 2003.
- [35] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey, “Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems,” *Computer physics communications*, vol. 59, no. 2, pp. 399–415, 1990.
- [37] K. Schwarz and P. Blaha, “Solid state calculations using wien2k,” *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 259–273, 2003.
- [38] C. Franchini, “Hybrid functionals applied to perovskites,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 26, no. 25, p. 253202, 2014.

- [39] G. Luo, Y. Bian, R. Wu, G. Lai, X. Xu, W. Zhang, and X. Chen, “First principles study of the electronic structure and photovoltaic properties of β -cugao₂ with mbj+ u approach,” *Journal of Semiconductors*, vol. 41, no. 10, p. 102102, 2020.
- [40] Y. Zhang, J. Zhang, W. Gao, T. A. Abteu, Y. Wang, P. Zhang, and W. Zhang, “Near-edge band structures and band gaps of cu-based semiconductors predicted by the modified becke-johnson potential plus an on-site coulomb u,” *The Journal of chemical physics*, vol. 139, no. 18, p. 184706, 2013.
- [41] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Physical review letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [42] N. E. Kirchner-Hall, W. Zhao, Y. Xiong, I. Timrov, and I. Dabo, “Extensive benchmarking of dft+ u calculations for predicting band gaps,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 5, p. 2395, 2021.
- [43] V. Tyuterev and N. Vast, “Murnaghan’s equation of state for the electronic ground state energy,” *Computational materials science*, vol. 38, no. 2, pp. 350–353, 2006.
- [44] J. El Hamdaoui, M. El-Yadri, M. Farkous, M. Kria, M. Courel, M. Ojeda, L. M. Pérez, A. Tiutiunnyk, D. Laroze, and E. M. Feddi, “Strain effects on the electronic and optical properties of kesterite cu₂zngex₄ (x= s, se) : First-principles study,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 10, p. 2692, 2021.
- [45] J. Perdew, “International journal of quantum chemistry,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 28, pp. 497–523, 1985.
- [46] F. Tran and P. Blaha, “Physical review letters,” *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [47] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Physical review b,” *Physical Review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.

- [48] J. El Hamdaoui, M. El-Yadri, K. Lakaal, M. Kria, M. Courel, M. Ojeda, L. Pérez, D. Laroze, and E. Feddi, “Solar energy,” *Solar Energy*, vol. 237, 2022.
- [49] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, “Modelling polycrystalline semiconductor solar cells,” *Thin solid films*, vol. 361, pp. 527–532, 2000.
- [50] K. Decock, S. Khelifi, and M. Burgelman, “Modelling multivalent defects in thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7481–7484, 2011.
- [51] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, and A. Abass, “Advanced electrical simulation of thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 296–301, 2013.
- [52] J. Verschraegen and M. Burgelman, “Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6276–6279, 2007.
- [53] K. Decock, P. Zabierowski, and M. Burgelman, “Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 4, p. 043703, 2012.
- [54] L. Et-taya, T. Ouslimane, and A. Benami, “Solar energy,” *Sol. Energy*, vol. 201, 2020.
- [55] J. Li, Z. Yuan, S. Chen, X. Gong, and S. Wei, “Chem. mater.,” *Chem. Mater.*, vol. 31, pp. 826–833, 2019.
- [56] A. Beal and H. Hughes, “J. phys. c : Solid state phys.,” *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 12, p. 881, 1979.
- [57] S. Kukreti, G. Gupta, and A. Dixit, “Solar energy,” *Sol. Energy*, vol. 225, pp. 802–813, 2021.
- [58] A. Adewoyin, M. Olopade, and M. Chendo, “Optik,” *Optik*, vol. 133, pp. 122–131, 2017.
- [59] M. e. a. Burgelman, *SCAPS Manual*. University of Gent, Belgium, 2018.
- [60] A. Haddout, A. Raidou, and M. Fahoume, “Applied physics a,” *Appl. Phys. A*, vol. 125, 2019.

- [61] S. Çetinkaya, “Optik - international journal for light and electron optics,” *Optik*, vol. 181, 2019.
- [62] A. Benzetta, M. Abderrezek, and M. Djeghlal, “Optik - international journal for light and electron optics,” *Optik*, vol. 242, 2021.
- [63] H. Luo, Y. Zhang, and H. Li, “Solar energy,” *Solar Energy*, vol. 223, 2021.
- [64] S. H. Zyoud, A. H. Zyoud, N. M. Ahmed, A. R. Prasad, S. N. Khan, A. F. I. Abdelkader, and M. Shahwan, “Crystals,” *Crystals*, vol. 11, 2021.
- [65] F. J. Akter, M. S. Zaman, and M. J. Rashid, “Materials for renewable and sustainable energy,” *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 8, 2019.
- [66] M. Djinkwi Wanda, S. Ouédraogo, F. Tchoffo, F. Zougmore, and J. M. B. Ndjaka, “International journal of photoenergy,” *International Journal of Photoenergy*, 2016.
- [67] S. Borse, S. Chavhan, and R. Sharma, “Journal of alloys and compounds,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, 2007.
- [68] X. Yu, X. Zou, J. Cheng, C. Chang, Z. Zhou, G. Li, B. Liu, J. Wang, D. Chen, and Y. Yao, “Materials research express,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, 2020.
- [69] A. Latrous, R. Mahamdi, N. Touafek, and M. Pasquinelli, “International journal of thin film science and technology,” *Int.J.Thin.Fil.Sci.Tec*, vol. 10, 2021.
- [70] M. Ravindiran and C. Praveenkumar, “Renewable and sustainable energy reviews,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 94, 2018.
- [71] Wien2k, “Wien2k : A Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Package,” URL : <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>, retrieved May 21, 2021.

Conclusion générale

Résumé et Conclusions

La recherche rapportée dans cette thèse est axée sur le développement de cellules solaires de nouvelle génération en intégrant des nanostructures avancées et en optimisant les matériaux pour améliorer leurs performances. En réponse aux limites des dispositifs photovoltaïques classiques, cette étude s'est concentrée sur l'exploration des puits quantiques dans les cellules solaires chalcopyrites (CGSe/CISE) et CZTS/CZTSSe, ainsi que sur l'évaluation des kesterites comme matériaux absorbants prometteurs.

Dans les cellules chalcopyrites, l'intégration de puits quantiques a permis d'atteindre une efficacité remarquable de 43.45%, grâce à des mécanismes tels que l'absorption photonique en deux étapes, qui exploitent pleinement le spectre solaire. Ce résultat a été obtenu grâce à une optimisation précise des dimensions et de la composition des nanostructures, notamment avec des barrières de 5 nm et des rapports de composition spécifiques. Ces travaux montrent que les nanostructures peuvent non seulement surmonter les limites radiatives des cellules solaires conventionnelles, mais également ouvrir la voie à des rendements bien au-delà des technologies existantes.

Dans le cadre des cellules CZTS/CZTSSe, les résultats confirment que l'épaisseur des puits quantiques joue un rôle critique dans la performance globale. Les configurations optimisées, comprenant 36 puits de 50 nm avec des ratios de composition

bien définis, ont permis d'atteindre une efficacité théorique de 37.5%. Cependant, ces avancées sont conditionnées par une maîtrise précise des techniques de dépôt telles que la méthode *MBE* (Molecular Beam Epitaxy), nécessaire pour garantir une qualité cristalline élevée et minimiser les défauts. Cette approche confirme que les nanostructures ne sont pas seulement des outils d'innovation, mais également des défis techniques qui nécessitent des efforts concertés pour garantir leur mise en œuvre efficace.

Par ailleurs, l'étude des kesterites, notamment le $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS), démontre leur potentiel en tant que matériaux alternatifs dans les dispositifs photovoltaïques. Avec une bande interdite de 1.78 eV et un coefficient d'absorption élevé, le CNGS offre des propriétés intrinsèques favorables à l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires. L'optimisation des paramètres tels que l'épaisseur des couches, les concentrations de dopants et les couches tampons a permis d'atteindre un rendement de 20.05%, montrant la pertinence de ce matériau pour les applications solaires à faible coût.

Enfin, cette thèse met également en lumière l'importance cruciale des modélisations numériques, telles que celles réalisées avec *SCAPS*, pour comprendre les mécanismes fondamentaux et guider l'optimisation des dispositifs. Ces outils de simulation permettent de prédire avec précision l'impact des paramètres structurels et optoélectroniques sur les performances, offrant ainsi une approche rationnelle pour le développement des cellules solaires.

En conclusion, les travaux présentés dans cette thèse ouvrent de nouvelles perspectives pour le domaine photovoltaïque, combinant nanostructures innovantes et matériaux avancés pour maximiser les rendements. Ces avancées ne se limitent pas à des améliorations techniques, mais contribuent également à la transition vers des énergies renouvelables plus efficaces et accessibles. Ces résultats constituent une base

solide pour des recherches futures visant à industrialiser ces approches novatrices et à répondre aux besoins énergétiques mondiaux croissants.

Perspectives

Aussi, notre ambition est de poursuivre ces recherches en effectuant des calculs avec d'autres nanocristaux innovants, notamment en combinant des technologies avancées comme les pérovskites de troisième génération, les structures tandem et les Quantum Dots. Cette démarche vise à élargir les possibilités offertes par ces nanostructures, à optimiser leurs interactions et à maximiser leurs performances optoélectroniques. Ces travaux contribueront ainsi à affiner les technologies photovoltaïques et à renforcer leur potentiel pour des applications concrètes et efficaces.

Liste des publications

1. **N. El Ouarie**; J. El Hamdaoui; G.S. Sahoo; K.G. Rodriguez-Osorio; M. Courel; M. Zazoui; L.M. Pérez; D. Laroze; E. Feddi. Modeling of highly efficient CNGS based kesterite solar cell : A DFT study along with SCAPS1D analysis, Solar Energy, **2023**, vol. 263, p. 111929.

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.111929>.

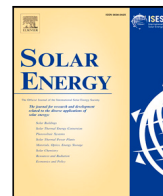
2. **N. El Ouarie**; J. El Hamdaoui; A. El Aouami; M. El-Yadri; G. S. Sahoo; K. G. Rodriguez-Osorio; M. Courel; L. M Pérez; P. Díaz; D. Laroze; V. C. Karade; A. El Fatimy and E. Feddi. Analytical modeling and performance enhancement of Cu(In, Ga)Se₂ chalcopyrite solar cells through nanostructure integration, Materials Research Bulletin, p. 113260. **2024**.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.113260>.

3. Rodriguez-Osorio, K. G. ; Morán-Lázaro, J. P. ; Ojeda-Martínez, M. ; Montoya De Los Santos, I. ; **N. El Ouarie** ; Feddi, E. M. ; Pérez, L. M. ; Laroze, D. ; Routray, S. ; Sánchez-Rodríguez, F. J. ; Courel, M. Analytical Modeling and Optimization of

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells with the Use of Quantum Wells under the Radiative Limit, Nanomatériaux, **2023**, vol. 13, no. 14, p. 2058. <https://doi.org/10.3390/nano13142058>.

4. El Hamdaoui, J. ; Pérez, L. M. ; Ojeda-Martínez, M. ; **N. El Ouarie** ; Díaz, P. ; Laroze, D. ; Feddi, E. M. First Principle Study on the Effect of Strain on the Electronic Structure and Carrier Mobility of the Janus MoSTe and WSTe Monolayers, Nanomatériaux, **2023**, vol. 13, no. 18, p. 2535. <https://doi.org/10.3390/nano13182535>.



Modeling of highly efficient CNGS based kesterite solar cell: A DFT study along with SCAPS-1D analysis

N. El Ouarie^{a,b}, J. El Hamdaoui^{a,b}, G.S. Sahoo^c, K.G. Rodriguez-Osorio^d, M. Courel^d, M. Zazoui^e, L.M. Pérez^{f,*}, D. Laroze^g, E. Feddi^{a,h}

^a Group of Optoelectronic of Semiconductors and Nanomaterials, ENSAM, Mohammed V University in Rabat, Morocco

^b Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCScI), Faculty of Sciences Rabat, Mohammed V University in Rabat, Morocco

^c School of Electronics Engineering (SENSE), Vellore Institute of Technology, Vandalur-Kellambakkam Road, Chennai, Tamil Nadu 600127, India

^d Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Ameca, 46600, Ameca, Jalisco, Mexico

^e Laboratory of Physics of Condensed Matter and Renewable Energy, Faculty of Sciences and Technology, Hassan II University of Casablanca, 146 Mohammedia, Morocco

^f Departamento de Física, FACL, Universidad de Tarapacá, Casilla 7D, Arica, Chile

^g Instituto de Alta Investigación, Universidad de Tarapacá, Casilla 7D, Arica, Chile

^h Institute of Applied Physics, Mohammed VI Polytechnic University, Lot 660, Hay Moulay Rachid Ben Guerir, 43150, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

Kesterite
Solar cell
Defect density
Absorption coefficient
CNGS

ABSTRACT

The electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS) are examined using the first-principle DFT calculations. A unique mBJ + U potential method is used for the band gap energy calculation of CNGS. With a remarkably high absorption coefficient (10^4 cm^{-1}), CNGS has become a promising candidate for photovoltaic applications. SCAPS-1D tool is used to simulate a thin-film solar cell with a $\text{Mo}/\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS)/ $\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ structure. The impact of various factors, such as layer thickness, donor and acceptor concentrations, and defect density on the CNGS layer was explored. This study also explores the combination of suitable buffer layers (such as CdS, ZnS, and their alloy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$), along with different doping concentrations and thicknesses, to be used as suitable buffer layers in the CNGS solar cell. The simulation outcomes suggest that the optimal thickness for the absorption layer in CNGS solar cells is between 2000 and 2400 nm, while the ideal thickness for MoS_2 is 100 nm. The buffer layer should be between 20 and 50 nm. Keeping the defect density of CNGS below 10^{14} cm^{-3} is crucial for high efficiency. The optimized results yield an efficiency conversion rate of 20.05%, a 66.77% fill factor, a short-circuit current of $29.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and an open-circuit voltage of 0.983 V.

1. Introduction

The demand for cost-effective and environmentally friendly renewable energy sources has become crucial in the current era. Photovoltaic systems offer a solution to fulfill this energy demand by providing high energy conversion efficiency and extended material lifespan [1]. By embracing the adoption of photovoltaic systems, we not only address the need for sustainable energy sources but also actively contribute to the global transition towards carbon neutrality and the mitigation of global warming, as outlined in the Paris Agreement [2]. In the pursuit of progress in thin-film technology, compound semiconductor materials such as CdTe, CdSe, CIGS (CuInGaSe_2), GaAs, GaN, and perovskite, as well as their composites have emerged as a highly promising substitute for conventional silicon-based technology. However, certain drawbacks hinder their widespread adoption. For instance: CdTe is associated

with the toxic element cadmium (Cd), CIGS contains expensive and rare earth elements like gallium (Ga) and indium (In) while perovskite materials face stability issues limiting their commercial viability on a large scale [3]. In order to address these challenges, it is essential to explore new materials that possess a combination of key properties such as non-toxicity, abundant availability in nature, high stability, ease of fabrication, and low cost. Compounds derived from kesterite, such as $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) have emerged as promising contenders for the cost-effective mass production of photovoltaic (PV) devices in the near future. It is worth mentioning that $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) is considered a chalcogenide material with a tunable band gap ranging from 1 to 1.5 electron volts and a significant absorption coefficient of 10^4 cm^{-1} [4]. Additionally, the conversion efficiency of CZTSe-based photovoltaic

* Corresponding author at: Departamento de Física, FACL, Universidad de Tarapacá, Casilla 7D, Arica, Chile.

E-mail addresses: lperez@academicos.uta.cl (L.M. Pérez), e.feddi@um5r.ac.ma (E. Feddi).



Research papers



Analytical modeling and performance enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite solar cells through nanostructure integration

Nassima El Ouarie ^{a,b}, Jawad El Hamdaoui ^c , Asmae El Aouami ^b, Mohamed El-Yadri ^b, Girija Shankar Sahoo ^d, Karina G. Rodriguez-Orsorio ^e , Maykel Courel ^e, Laura M. Pérez ^f, Pablo Díaz ^g, David Laroze ^h, Vijay Karade ⁱ, Abdelouahed El Fatimy ^c, El Mustapha Feddi ^{c,b} *

^a Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCS*i*), Faculty of Sciences Rabat, Mohammed V University in Rabat, Morocco

^b Group of Optoelectronic of Semiconductors and Nanomaterials, ENSAM, Mohammed V University in Rabat, Morocco

^c School of Applied and Engineering Physics, Mohammed VI Polytechnic University, Lot 660, Hay Moulay Rachid Ben Guerir, 43150, Morocco

^d School of Electronics Engineering (SENSE), Vellore Institute of Technology, Vandalur-Kellambakkam Road, Chennai, Tamil Nadu 600127, India

^e Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Amecca, 46600, Amecca, Jalisco, Mexico

^f Departamento de Ingeniería Industrial y de Sistemas, Universidad de Tarapacá, Casilla 7D, Arica, Chile

^g Departamento de Ciencias Físicas, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile

^h Instituto de Alta Investigación, Universidad de Tarapacá, Casilla 7 D, Arica 1000000, Chile

ⁱ Department of Energy Engineering, Korea Institute of Energy Technology (KENTECH), 72, Ujeong-Ro, Naju-Si, Jeollanam-do, South Korea

ARTICLE INFO

Keywords:

Chalcopyrite
CIGSe solar cells
Nanostructures
Quantum wells
Radiative limit

ABSTRACT

CuGaSe₂ (CGSe), CuInSe₂ (CISE), and Cu (In,Ga)Se₂ (CIGSe) are highly attractive chalcopyrite materials due to their exceptional optoelectronic properties, which make them a suitable candidate for solar cells application. However, highest power conversion efficiency (PCE) reported for these photo absorber materials is close to 20%, which is far below the theoretical limit. It is possible to approach the theoretical limit by incorporating nanostructures into the cell, which initiates the sub-bandgap (E_g) absorption by forming an intermediate band (IB). In this study, CISE nanostructures are incorporated within the CGSe host material to form a CGSe/CISE quantum wells (QWs). This method utilizes the host semiconductor's wider E_g to maintain the open-circuit voltage (V_{oc}) values that are comparable to those reported for CGSe solar cells. The study examines the effects of QWs thickness, QWs number, and Ga/(Ga+In) compositional ratio on the characteristics of solar cells. Results indicate that incorporating 50 QWs with thicknesses ranging from 20 to 150 nm and Ga/(Ga+In) compositional ratios of about 0.2 and 0.8, respectively, can enhance PCE, further highlighting the importance and positivity of nanostructures. In addition, improvements in short-circuit current density, V_{oc} , and overall PCE are also observed than the optimized device without nanostructures. The study proposes a promising approach to improve the photo absorption, carrier separation and thereby over all solar cell performance based on Chalcopyrite heterostructure QWs.

1. Introduction

Recently the Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) based thin films solar cells (TF-SCs) has received tremendous attention due to their fundamental properties: their low cost, easy integration, and high power conversion efficiency [1–3]. Though the Power Conversion Efficiency of CIGS solar cells still lies below theoretical Shockley–Queisser (S–Q) limit. One of the significant challenges that limits the further improvement in CIGS efficiency is the effective use of the solar spectrum. Briefly, the problem with these cells is that they are unable to absorb photons whose energy is below the bandgap (E_g) of the bulk semiconductor. The

device's current density would rise, if these photons were absorbed, leading to a boost in efficiency, provided that the voltage output of the cells is not significantly degraded. However, changing the semiconductor E_g alone cannot solve this problem, as narrowing the E_g value leads to an increase in recombination, which degrades the open-circuit voltage (V_{OC}) and thereby the Power Conversion Efficiency [4]. To overcome this issue, finding a new approach that guarantees a higher absorption of photons while minimizing the reduction in V_{OC} is crucial. Enhancing Power Conversion Efficiency can be achieved by integrating nanostructures like quantum wells (QWs) into the bulk material [5].

* Corresponding author at: School of Applied and Engineering Physics, Mohammed VI Polytechnic University, Lot 660, Hay Moulay Rachid Ben Guerir, 43150, Morocco.

E-mail address: e.feddi@um5r.ac.ma (E. Feddi).

<https://doi.org/10.1016/j.matresbull.2024.113260>

Received 26 August 2024; Received in revised form 27 November 2024; Accepted 9 December 2024

Available online 16 December 2024

0025-5408/© 2024 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



Article

Analytical Modeling and Optimization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells with the Use of Quantum Wells under the Radiative Limit

Karina G. Rodríguez-Osorio ¹, Juan P. Morán-Lázaro ¹, Miguel Ojeda-Martínez ¹, Isaac Montoya De Los Santos ² , Nassima El Ouarie ³, El Mustapha Feddi ^{3,4}, Laura M. Pérez ⁵ , David Laroze ⁶ , Soumyaranjan Routray ⁷, Fernando J. Sánchez-Rodríguez ⁸ and Maykel Courel ^{1,*}

- ¹ Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara—Ameca Km. 45.5, Ameca C.P. 46600, Jalisco, Mexico; karina.osorio@academicos.udg.mx (K.G.R.-O.); pablo.moran@academicos.udg.mx (J.P.M.-L.); miguel.ojeda9380@academicos.udg.mx (M.O.-M.)
- ² Instituto de Estudios de la Energía, Universidad del Istmo, Santo Domingo Tehuantepec C.P. 70760, Oaxaca, Mexico; isaacms88@gmail.com
- ³ Group of Optoelectronic of Semiconductors and Nanomaterials, ENSAM, Mohammed V University in Rabat, Rabat 10100, Morocco; nassima.elouari@usmba.ac.ma (N.E.O.); e.feddi@um5r.ac.ma (E.M.F.)
- ⁴ Institute of Applied Physics, Mohammed VI Polytechnic University, Lot 660, Hay Moulay Rachid, Ben Guerir 43150, Morocco
- ⁵ Departamento de Física, FACI, Universidad de Tarapacá, Casilla 7D, Arica 1000000, Chile; lperez@uta.cl
- ⁶ Instituto de Alta Investigación, Universidad de Tarapacá, Casilla 7D, Arica 1000000, Chile; dlarozen@uta.cl
- ⁷ Department of Electronics and Communication Engineering, SRM Institute of Science and Technology, Chennai 603203, India; s.r.routray@ieee.org
- ⁸ Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán C.P. 80010, Sinaloa, Mexico; sanchezr@uas.edu.mx
- * Correspondence: maykel.courel@academicos.udg.mx



Citation: Rodríguez-Osorio, K.G.; Morán-Lázaro, J.P.; Ojeda-Martínez, M.; Montoya De Los Santos, I.; Ouarie, N.E.; Feddi, E.M.; Pérez, L.M.; Laroze, D.; Routray, S.; Sánchez-Rodríguez, F.J.; et al. Analytical Modeling and Optimization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells with the Use of Quantum Wells under the Radiative Limit. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 2058. <https://doi.org/10.3390/nano13142058>

Academic Editor: Yia-Chung Chang

Received: 16 June 2023

Revised: 4 July 2023

Accepted: 7 July 2023

Published: 12 July 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: In this work, we present a theoretical study on the use of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ quantum wells in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells to enhance device efficiency. The role of different well thickness, number, and $S/(S + \text{Se})$ composition values is evaluated. The physical mechanisms governing the optoelectronic parameters are analyzed. The behavior of solar cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ without quantum wells is also considered for comparison. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ quantum wells with a thickness lower than 50 nm present the formation of discretized eigenstates which play a fundamental role in absorption and recombination processes. Results show that well thickness plays a more important role than well number. We found that the use of wells with thicknesses higher than 20 nm allow for better efficiencies than those obtained for a device without nanostructures. A record efficiency of 37.5% is achieved when 36 wells with a width of 50 nm are used, considering an $S/(S + \text{Se})$ well compositional ratio of 0.25.

Keywords: kesterite solar cells; quantum wells; solar cell modeling; radiative limit

1. Introduction

The second generation of photovoltaics has received a lot of attention from the scientific community because of CdTe and CuInGaSe_2 (CIGS) materials, with device efficiencies bigger than 22% [1]. Nevertheless, the low abundance of In, Ga, and Te along with Cd toxicity has limited the scale-up of this technology [2,3]. In order to solve these drawbacks, new materials based on non-toxic and earth-abundant elements have been extensively studied. Among the different proposals, the kesterite family based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) constitutes potential materials for solar cell applications. In particular, they have been described as non-toxic and earth-abundant elements along with producing direct band-gap transitions that result in a high absorption coefficient [3]. Furthermore, an interesting feature of CZTSSe compound is its band-gap variation from 1.0 (CZTSe) to 1.5 eV (CZTS) with $S/(S + \text{Se})$ compositional ratio changing

Article

First Principle Study on the Effect of Strain on the Electronic Structure and Carrier Mobility of the Janus MoSTe and WSTe Monolayers

Jawad El Hamdaoui ^{1,2} , Laura M. Pérez ³ , Miguel Ojeda-Martínez ⁴, Nassima El Ouarie ^{1,2}, Pablo Díaz ⁵ , David Laroze ^{6,*}  and El Mustapha Feddi ^{2,7} 

- ¹ Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCScI), Faculty of Sciences Rabat, Mohammed V University in Rabat, Rabat 10000, Morocco; jawad.elhamdaoui@um5r.ac.ma (J.E.H.)
 - ² Group of Optoelectronic of Semiconductors and Nanomaterials, ENSET of Rabat, Mohammed V University in Rabat, Rabat 10000, Morocco
 - ³ Departamento de Física, Universidad de Tarapacá, Casilla 7D, Arica 1000000, Chile; lperez@academicos.uta.cl
 - ⁴ Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Ameca, Ameca 46600, Jalisco, Mexico
 - ⁵ Departamento de Ciencias Físicas, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco 4780000, Chile
 - ⁶ Instituto de Alta Investigación, Universidad de Tarapacá, Casilla 7D, Arica 1000000, Chile
 - ⁷ Institute of Applied Physics, Mohammed VI Polytechnic University, Lot 660, Hay Moulay Rachid, Ben Guerir 43150, Morocco
- * Correspondence: dlaozen@academicos.uta.cl

Abstract: Using first-principle calculations, we investigate the impact of strain on the electronic structures and effective masses of Janus WSTe and MoSTe monolayers. The calculations were performed using the QUANTUM-ESPRESSO package, employing the PBE and HSE06 functionals. Our results demonstrate that strain fundamentally changes the electronic structures of the Janus WSTe and MoSTe monolayers. We observe that deformation causes a shift in the maxima and minima of the valence and conduction bands, respectively. We find that the effective electrons and hole masses of MoSTe and WSTe can be changed by deformation. In addition, the strain's effect on carrier mobility is also investigated in this work via the deformation potential theory.

Keywords: DFT; 2D Janus; carrier mobility; electronic structure; MoSTe; WSTe



Citation: El Hamdaoui, J.; Pérez, L.M.; Ojeda-Martínez, M.; El Ouarie, N.; Díaz, P.; Laroze, D.; Feddi, E.M. First Principle Study on the Effect of Strain on the Electronic Structure and Carrier Mobility of the Janus MoSTe and WSTe Monolayers. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 2535. <https://doi.org/10.3390/nano13182535>

Academic Editor: Elena V. Chamaya

Received: 13 June 2023

Revised: 25 August 2023

Accepted: 4 September 2023

Published: 11 September 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Two-dimensional (2D) materials have received much attention from the scientific community. In 2D materials, electrons are confined in two spatial directions, which implies that the quantum confinement effect could modify the electronic, vibrational, and optical properties. These properties could differ from their bulk counterparts [1–3], opening up the possibility of using 2D nanomaterials to create new devices, which could be used in areas such as electronics, spintronics, optoelectronics, energy conversion, and more. For example, the large surface area of 2D materials allows them to be used in sensors, light detectors, and supercapacitors, which means that 2D material applications encompass everything from batteries and electrocatalysis to electronics and photonics [3–5]. Some promising low-dimensional materials are monolayers based on transition metal dichalcogenides (TMDs), as reported previously by [1,6,7]. It is well known that TMD monolayers are formed by transition metal atoms (M) from groups IV to VII, and two chalcogen atoms (X), such as S, Se, and Te [8,9]. The chemical formula corresponds to MX_2 , representing materials such as MoS_2 , MoTe_2 , MoSe_2 , WS_2 , and WSe_2 . These materials have been theoretically studied and synthesized experimentally [2,4,6,7,10]. Even though bulk TMDs have indirect band gaps, the size reduction changes the band's structural behavior from an indirect to a direct band gap. Also, in accordance with some authors, the band gaps range from 1.0 to 2.0 eV [9,11].

Résumé

Cette thèse explore l'optimisation théorique des cellules solaires basées sur les chalcopyrites (CGSe, CISE, CIGS) et les kesterites (CZTS, CZTSe, CZTSSe), qui sont des matériaux prometteurs pour des dispositifs photovoltaïques à faible coût. Malgré leur potentiel, ces matériaux rencontrent des défis tels qu'une exploitation incomplète du spectre solaire et des défauts cristallins. Deux approches clés sont examinées : l'intégration de puits quantiques (QWs) dans les matrices CIGS/CGSe et CZTS/CZTSe pour améliorer l'absorption photonique tout en maintenant une tension en circuit ouvert élevée, ainsi que l'optimisation des paramètres des QWs épaisseur, nombre et composition pour améliorer les performances des dispositifs. En outre, le $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS) est proposé comme matériau absorbant alternatif. Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) révèlent une énergie de bande interdite directe de 1,78 eV et un coefficient d'absorption de 10^4 cm^{-1} . Les simulations SCAPS-1D atteignent une efficacité de 20,05 % pour les cellules solaires à base de CNGS. Cette étude met en évidence le rôle des nanostructures et le potentiel du CNGS pour développer des cellules solaires performantes et respectueuses de l'environnement.

Mots-clefs : chalcopyrites, kesterites, nanostructures, puits quantiques, limite radiative, CNGS, DFT, propriétés électroniques, propriétés optiques, SCAPS, cellules solaires.

Abstract

This thesis explores the theoretical optimization of solar cells based on chalcopyrites (CGSe, CISE, CIGS) and kesterites (CZTS, CZTSe, CZTSSe), which are promising materials for cost-effective photovoltaic devices. Despite their potential, these materials face challenges such as incomplete utilization of the solar spectrum and crystalline defects. Two key approaches are examined: the integration of quantum wells (QWs) into CIGS/CGSe and CZTS/CZTSe matrices to enhance photon absorption while maintaining high open-circuit voltage, and the optimization of QW parameters thickness, number, and composition for improved device performance. Additionally, $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ (CNGS) is proposed as an alternative absorber material. Density Functional Theory (DFT) calculations reveal a direct bandgap energy of 1.78 eV and an absorption coefficient of 10^4 cm^{-1} . SCAPS-1D simulations achieve an efficiency of 20.05% for CNGS-based solar cells. This study highlights the role of nanostructures and the potential of CNGS in developing high-performance, environmentally friendly solar cells.

Keywords: chalcopyrites, kesterite, nanostructures, quantum wells, radiative limit, CNGS, DFT, electronic properties, optical properties, SCAPS, solar cells.