

Effet du taux de sélénium et de la couche tampon sur les caractéristiques électriques des cellules solaires à base de CZT (S, Se)

Salah Fadili¹, Bouchaib Hartiti^{1,2*}, Zahira El khalidi¹ et Philippe Thevenin³

¹ *Laboratoire ERDyS, MEEMDD Group FSTM, Université Hassan II Casablanca, Maroc*

² *Senior Associate, ICTP-UNESCO-IAEA, Trieste, Italie*

³ *Laboratoire LMOPS, Université de Lorraine Metz, France*

* Correspondance, courriel : bhartiti@gmail.com

Résumé

Cet article présente l'étude numérique, en utilisant le programme SCAPS-1D, des effets de la teneur du sélénium dans la couche absorbante CZTS_{1-x}Se_x où x est le rapport $x = [Se] / [S]$ avec [Se] et [S] les concentrations du sélénium et du soufre respectivement, sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire, pour différentes couches tampons CdS, ZnS et ZnSe. Les paramètres des matériaux utilisés dans cette simulation sont l'énergie du gap, l'affinité électronique, la constante diélectrique relative, les densités effectives, les vitesses thermiques, les mobilités des porteurs de charge et les densités des dopants. La variation de la bande interdite de CZTS_{1-x}Se_x est calculée à partir de la loi de Vegard. Les valeurs numériques des rendements obtenues avec les couches ZnS et ZnSe sont comparables à celle de la couche CdS. Le maximum, relatif à la couche ZnS, est de l'ordre de 19.04 % pour un taux de sélénium avoisinant 20 % c'est-à-dire pour un gap de 1.4 eV.

Mots-clés : CZT (S, Se), taux de sélénium, couche tampon, CdS, ZnS, ZnSe.

Abstract

Selenium rate and buffer layer effect on electrical characteristics of solar cells based on CZT (S, Se)

This paper presents the numerical study, using SCAPS-1D program, of selenium content effect in the absorbent layer CZTS_{1-x}Se_x where x is the ratio $x = [Se] / [S]$ with [Se] and [S] the concentrations of selenium and sulfur respectively, on the electrical characteristics of the solar cell, for different buffer layers CdS, ZnS and ZnSe. The parameters of the materials used in this simulation are the gap energy, electronic affinity, relative dielectric, effective densities, thermal speeds, mobilities of charge carriers and the densities of dopants. The variation of CZTS_{1-x}Se_x band gap is calculated from Vegard's law. The numerical values of the efficiency obtained with the ZnS and ZnSe layers are comparable to those of the CdS layer. The maximum, relative to the ZnS layer, is in the order of 19.04 % for a selenium rate close to 20 %, for a gap of 1.4 eV.

Keywords : CZT (S, Se), selenium rate, buffer layer, CdS, ZnS, ZnSe.

1. Introduction

L'intérêt de la couche absorbante CZTS_{1-x}S_{ex}, où x est le taux de sélénium $x = S_e/S$, pour les cellules solaires repose sur quatre facteurs principaux. Premièrement, la bande interdite de ce semi-conducteur est comprise entre 1 eV et 1.5 eV; permet d'utiliser une plus grande partie du spectre solaire. Deuxièmement, son coefficient d'absorption est élevé avec une valeur voisine de 10^4 cm^{-1} . Troisièmement, elle est formée d'éléments abondants et moins chers que l'indium ou le gallium de la cellule CIGS. Finalement, sa toxicité est moindre que celle de certains autres matériaux contenant du cadmium. Les dispositifs photovoltaïques standard à base de CZTS_{1-x}S_{ex} sont constitués d'un empilement de couches minces Mo/CZTS_{1-x}S_{ex}/(CdS, ZnS ou ZnSe...)/i-ZnO/ZnO:Al. Une électrode métallique arrière en Molybdène (Mo), une couche absorbante, élément fondamental du dispositif, CZTS_{1-x}S_{ex}, une couche tampon, assurant respectivement la jonction et l'absence de courts circuits (CdS, ZnS, ZnSe...), une couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur, et enfin une fenêtre optique de ZnO dopé en Aluminium (ZnO :Al) qui doit combiner deux propriétés essentielles, à savoir la conductivité électrique et la transparence optique. Les couches tampons élaborées de semi-conducteurs II et IV à base de Cadmium CdS et à base de zinc ZnS et ZnSe sont caractérisées par une grande largeur de bande interdite, correspond à des longueurs d'onde situées dans le visible jusqu'à l'ultraviolet. Par conséquent, leurs études sont orientées vers le domaine des cellules solaires à haut rendement. Mais la fabrication des cellules solaires à couches tampons CdS est la cible de beaucoup de critique à cause de l'utilisation de cadmium, un matériau toxique. Pour remédier à ce problème, des travaux ont été réalisés pour substituer la couche tampon CdS. Ainsi, des cellules, à base de la couche absorbante CZTS, contenant les couches tampons non toxiques appropriées ZnO, ZnS, InS, ZnSe, In₂S₃ et SnS₂ ont fait l'objet de plusieurs travaux. [1] ont obtenu un rendement de 6.76 % en utilisant ZnSe. Cette valeur passe à 13,71 % dans le cas de la couche ZnS par comparaison avec les études menées pour les couches ZnO, ZnSe et InS, [2]. De leur côté, [3, 4], ont respectivement étudié des cellules solaires à base de CZTS en substituant la couche CdS par ZnSe, ZnS, In₂S₃ et SnS₂. Un rendement de l'ordre de 20 % est atteint par [3] pour des épaisseurs de CZTS de l'ordre de 4 um. De même, ce procédé de substitution, CdS par ZnSe, a été étudié par [5] et un rendement inférieur est obtenu soit 06,85 % au lieu de 12,15 %. Dans ce travail, nous allons utiliser le logiciel SCAPS-1D pour simuler des cellules solaires à base de couches absorbantes CZTS_{1-x}S_{ex} afin d'étudier l'effet du taux de sélénium, donc du gap E_g , et des couches tampon de substitution ZnS et ZnSe sur les performances électriques de ces cellules.

2. Méthodologie

Notre étude consiste à substituer la couche tampon CdS toxique par une couche jouant un rôle équivalent. Cette couche a le grand avantage d'aligner les bandes de conduction et d'avoir des cellules solaires à haut rendement. Les cellules solaires étudiées sont présentées sur la **Figure 1**. Elles sont constituées de quatre couches minces. Une couche absorbante CZTS, une couche tampon CdS ou l'une des couches de substitution ZnS ou ZnSe, une couche intrinsèque i-ZnO et une dernière couche dopée aluminium ZnO : Al. Pour la simulation numérique, nous avons utilisé le logiciel SCAPS-1D développé au Département d'Electronique et des Systèmes d'Information de l'Université de Gand, Belgique [6]. En incorporant les différents paramètres des matériaux dans SCAPS-1D on peut observer et enregistrer les variations dans les valeurs du courant de court-circuit J_{sc} , le tension en circuit ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF et donc de l'efficacité. Les paramètres des matériaux utilisés dans cette simulation qui ont été sélectionnés sur la base des valeurs de la littérature sont listés dans le **Tableau 1** [7, 8]. La variation de la bande interdite de la couche absorbante CZTS_{1-x}S_{ex}; où x est le taux de sélénium $x = S_e/S$ est calculée à partir de la loi de Vegard, [9]. En fonction du taux du sélénium $x = S_e/S$, E_g (CZTS_{1-x}S_{ex}) s'écrit :

$$E_g(\text{CZTS}_{1-x}\text{S}_{ex}) = x.E_g(\text{CZTS}_e) + (1-x).E_g(\text{CZTS})$$

avec, $E_g(\text{CZTS}_e) = 1 \text{ eV}$; $E_g(\text{CZTS}) = 1.5 \text{ eV}$

ZnO: Al
i-ZnO
CdS, ZnS ou ZnSe
CZTS _{1-x} S _{ex}

Figure 1 : Structure de la cellule solaire à base de CZTS_{1-x}S_{ex}

Tableau 1 : Paramètres physique utilisés dans la simulation

	CZTS _{1-x} S _{ex}	CdS	ZnS	ZnSe	i-ZnO	ZnO : Al
e (μ.m)	2.5	100	100	100	80	450
E _g (eV)	Variable	2.4	2.944	2.9	3.3	3.3
X (eV)	4.1	4.215	4.022	4.09	4.4	4.4
ε / ε ₀	7	10	9	10	9	9
N _c (cm ⁻³)	2.2x10 ¹⁸	2.2x10 ¹⁸	2.2x10 ¹⁸	1.5x10 ¹⁸	2.2x10 ¹⁸	2.2x10 ¹⁸
N _v (cm ⁻³)	1.8x10 ¹⁹	9.1x10 ¹⁸	1.8x10 ¹⁹	1.8x10 ¹⁹	1.8x10 ¹⁹	2.2x10 ¹⁹
V _e (cm/s)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
V _h (cm/s)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
μ _e (cm ² /Vs)	6x10 ¹	1x10 ²	1x10 ²	5x10 ¹	1x10 ²	1x10 ²
μ _h (cm ² /Vs)	2x10 ²	2.5x10 ¹	2.5x10 ¹	2x10 ¹	2.5x10 ¹	2.5x10 ¹
N _a , N _d (cm ⁻¹)	1x10 ¹⁶	1x10 ¹⁸	1x10 ¹⁷	5.5x10 ⁷	1x10 ¹⁸	1x10 ²⁰

3. Résultats et discussion

Les **Figures 2 à 5** représentent, respectivement, l'évolution du courant de court-circuit I_{cc} , la tension en circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme FF et le rendement η , en fonction du taux de sélénium x dans la couche absorbante CZT(S,S_e), pour différentes couches tampon CdS, ZnS et ZnSe. Nous remarquons que les variations des caractéristiques électriques en fonction de x , donc en fonction du gap, des cellules solaires ne dépendent pas de la couche tampon. En revanche, l'élargissement du gap optique de la couche absorbeur réduit l'absorption optique, qui se résume en la réduction de la densité du photocourant alors que, la tension de circuit ouvert augmente et leur valeur ne dépendent pas de la couche tampon; les courbes sont presque confondues. Le compromis entre ces deux phénomènes donne une valeur optimale du rendement de l'ordre de 19,04 %, ceci correspond, dans le cas de la couche tampon ZnS, à un gap $E_g = 1,4$ eV, donc un taux de sélénium de 20 % dans la couche CZTS_{1-x}S_{ex}. La figure 5 illustre les changements dans les valeurs de l'efficacité en fonction du taux de sélénium. Il est important de souligner que les valeurs du rendement les élevés sont obtenues dans le cas se la couche tampon, non toxique composée de matériaux abondants dans l'écorce terrestre, ZnS. Cette conclusion est similaire à celle des auteurs [10].

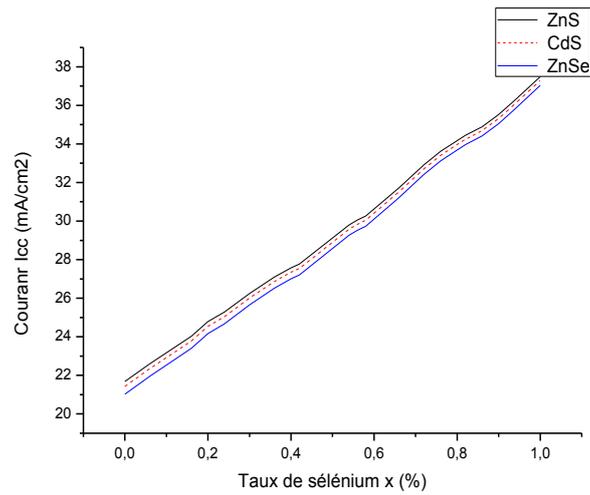


Figure 2 : Variation du courant ICC en fonction du taux de sélénium

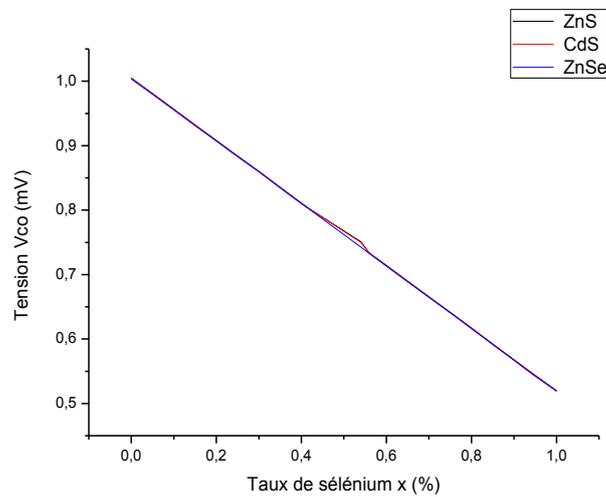


Figure 3 : Variation de la tension V_{co} en fonction du taux de sélénium

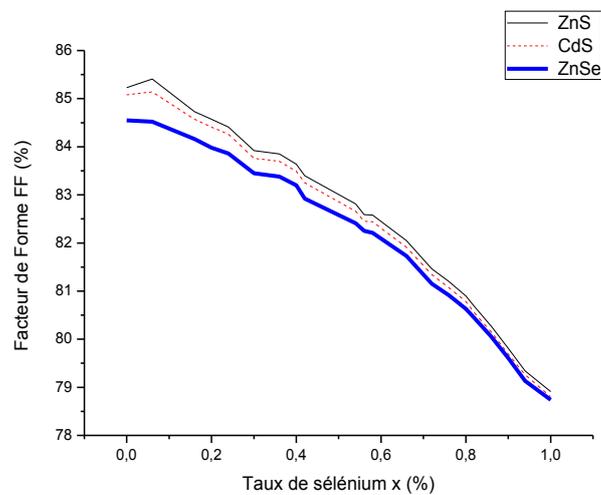


Figure 4 : Variation du Facteur de Forme FF en fonction du taux de sélénium

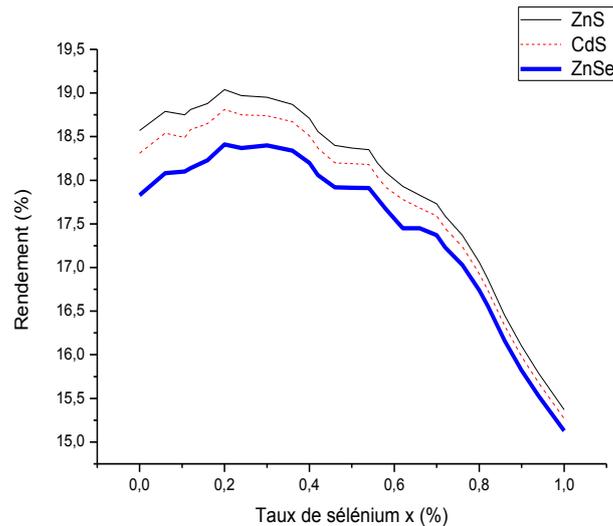


Figure 5 : *Variation du rendement en fonction du taux de sélénium*

4. Conclusion

La toxicité et la rareté des matériaux des cellules sont deux problèmes que vient le développement des panneaux solaires. Il est tout à fait naturel que d'intenses recherches se sont orientées vers d'éventuelles possibilités de substituer les couches minces toxiques, ici CdS, par des couches dépourvues de toute toxicité. Dans ce travail, nous avons utilisé le programme SCAPS-1D pour étudier l'effet du taux de sélénium x sur les caractéristiques électriques des cellules à base de la couche absorbante CZTS_{1-x}S_{ex}, pour différentes couches tampon CdS, ZnS et ZnSe. La bande interdite de CZTS_{1-x}S_{ex} a été calculée à l'aide de la loi de Vegard. Les résultats numériques obtenus montrent que l'allure des courbes des différentes grandeurs électriques est indépendante de la couche tampon. Le rendement maximal est de l'ordre de 19.04 %, pour une valeur du taux de sélénium x = 20 % ou une valeur de gap de 1,4 eV, correspond à la couche tampon ZnS comparativement à celui de CdS (18,81 %). Sur la base de ces résultats, nous estimons que la couche tampon ZnS pourrait être utilisée comme alternative à la couche toxique CdS.

Références

- [1] - M. A. OLOPADE, O. OYEBOLA and B. S. ADELEKE, " Investigation of some materials as buffer layer in copper zinc tin sulphide (Cu₂ZnSnS₄) solar cells by SCAPS-1D ", *Advances in Applied Science Research*, 3 (6) (2012) 3396 - 3400 p.
- [2] - M. I. HOSSAIN P. CHELVANATHAN, M. M. ALAM, M. AKHTARUZZAMAN, K. SOPIAN and N. AMIN, " Potential Buffer Layers For Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Solar Cells from Numerical Analysis ", presented at the *IEEE Conference on Clean Energy and Technology*, Langkawvi, Malaysia, (18 Nov - 20 Nov 2013) 450 - 454 p.
- [3] - P. LIN, L. LIN, J. YU, S. CHENG, P. LU and Q. ZHENG, "Numerical Simulation of Cu₂ZnSnS₄ Based Solar Cells with In₂S₃ Buffer Layers by SCAPS-1D ", *Journal of Applied Science and Engineering*, Vol. 17, N° 4 (2014) 383 - 390 p.
- [4] - A. KUMAR and A. D. THAKUR, "Analysis Of SnS₂ Buffer Layer And SnS Back Surface Layer Based CZTS Solar Cells Using SCAPS ", arXiv : 1510, (2015)

- [5] - C. MEBARKIAL, D. DIB, H. ZERFAOUIL and R. BELGHIT, "Energy efficiency of a Photovoltaic cell based thin films CZTS by SCAPS ", *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, (01 May 2016)
- [6] - <http://scaps.elis.ugent.be/>
- [7] - M. MJINKWI WANDA, S. OUEDRAOGO, F. TCHOFFO, F. ZOUGMORE, and J. M. B. NDJAKA, "Numerical Investigations and Analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Based Solar Cell by SCAPS-1D ", Volume 2016 (2016), Article ID 2152018, 9 p.
- [8] - GUNAVATHY K V, PARTHIBARAJ V, RANGASAMI C, TAMILARASAN K, "Prospects of alternate buffer layers for CZTS based thin films solar cells from Numerical Analysis - A Review ", *South Asian Journal of Engineering and Technology*, Vol. 2, N°16 (2016) 88 - 96
- [9] - V. FONCROSE "Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par impression d'encres ", Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (2015)
- [10] - M. MOSTEFAOUI, H. MAZARI, S. KHELIFI, R. DABOU "Effect of a buffer layer on the Performance of Thin-film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells ", *Journal of New Technology and Materials JNTM*, Vol. 04, N°01 (2014) 73 - 76
- [11] - FADILI S, HARTITI B, EL KHALIDI Z, KOTBI A, RIDAH A and THEVENIN P. "Numerical simulation of solar cells based CZTS buffer layer ($\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$) using SCAPS-1D software ", *J. Fundam. Appl. Sci.*, 9 (2), (2017) 1001 - 1011
- [12] - J. H. N. TCHOGNIA, B. HARTITI, J. M. NDJAKA, A. RIDAH et P. THEVENIN "Performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) : Une analyse par simulations numériques via le simulateur SCAPS " *Afrique SCIENCE*, 11 (4) (2015) 16 - 23, ISSN 1813-548X, <http://www.afriquescience.info>
- [13] - Z. EL KHALIDI, E. COMINI, B. HARTITI, A. MOUMEN, H. M. M. ARACHCHIGE, S. FADILI, P. THEVENIN, A. KAMAL, "Effect of Vanadium doping on ZnO sensing properties synthesized by Spray Pyrolysis " *Materials & Design*. Accepté 30 October 2017
- [14] - A. ZITI, B. HARTITI, S. FADILI, M. RAFI, A. RIDAH, S. B. MARI, P. THEVENIN, " Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sol gel method for photovoltaic application " *International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, Marrakech Morocco, (2016) 189 - 194 p. IEEE Publisher (2017), DOI : 10.1109/IRSEC.7984065. Electronic ISSN 2380-7393. 2016
- [15] - Z. EL KHALIDI, HARTITI B. , S. FADILI, A. LFAKIR, P. THEVENIN, " EFFECT OF PRECURSORS ON ZINC OXIDE THIN FILMS PROPERTIES " *The First International Conference on Solar Energy and Materials " ICSEMA'16*. March 21, 23, (2016) Marrakech, Morocco
- [16] - A. ZITI, B. HARTITI, H. LABRIM, S. FADILI, A. RIDAH, B. BELHORMA, M. TAHRI, P. THEVENIN, " Study of kesterite CZTS thin films deposited by spin coating technique for photovoltaic applications" *Superlattices and Microstructures*, <https://doi.org/10.2016/j.spmi.2017.11.023>
- [17] - H. HERICHE, Z. ROUABAHA, S. BENABBESSA and L. SELMANIB, " Thickness optimization of various layers of CZTS solar cell " *Journal of New Technology and Materials JNTM*, Vol. 04, N° 01 (2014) 27 - 30
- [18] - M. MOSTEFAOUI, H. MAZARI, S. KHELIFI, A. BOURAIOU, R. DABOU, " Simulation of High Efficiency CIGS Solar Cells with SCAPS-1D Software ", *Energy Procedia*, Vol. 74, (August 2015) 736 - 744 p.