

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF 1
UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Optique et Mécanique de Précision
Spécialité : Matériaux pour l'optique et l'optoélectronique
Par:

DEKHIL Djohra

THÈME:

Etude du comportement optique et électrique des matériaux absorbeurs en couches minces : application aux photovoltaïques.

Soutenu le 17 Juillet 2025 devant le jury:

Président :	Meguelliati Said	Prof	Université de Sétif 1
Rapporteur :	Guessas Hocine	Prof	Université de Sétif 1
Examineur :	Bentabet Abdelouahab	Prof	Université de BBA
Examineur :	Rezki Mohamed	MCA	Université de Bouira
Examineur :	Guechi Abba	MCA	Université de Sétif 1

Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des films absorbeurs de sulfure d'étain (SnS) pour l'application photovoltaïques. Nous avons utilisé la technique de spray ultrasonique à cause de sa simplicité et son faible coût. Pour préparer la solution chimique, nous avons utilisé du chlorure d'étain et de la thiourée comme source d'étain et de soufre respectivement. Après leur élaboration, les films ont subi diverses caractérisations : structurale, optique et électrique ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), les spectrométries (UV-Vis), la mesure photocourant et l'effet hall. Les résultats de diffraction des rayons X ont montré que tous les films cristallisés sous la structure orthorhombique d'orientation préférentielle sur le plan (111). La caractérisation optique a montré que les films SnS ont une forte absorption dans le visible, la taille des grains est de l'ordre de 85 nm, la valeur du gap optique est de l'ordre de 1,3 eV; Les mesures du photocourant présentent des meilleures propriétés de photocourant des films minces, et le dopage a amélioré le photocourant des films.

Abstract

This thesis aims to develop and characterize tin sulfide (SnS) absorber films for photovoltaic applications. The ultrasonic spray technique was chosen for its simplicity and low cost. To prepare the chemical solution, tin chloride and thiourea were used as sources of tin and sulfur, respectively. After deposition, the films underwent various characterizations, including structural, optical, and electrical analyses, which were performed using X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, photocurrent measurements, and the Hall effect. XRD results revealed that all the films crystallized in an orthorhombic structure with a preferential orientation along the (111) plane. Optical characterization showed that SnS films exhibit strong absorption in the visible range, with an average grain size of approximately 85 nm and an optical band gap of about 1.3 eV. Photocurrent measurements indicated excellent photocurrent properties for the thin films, which were further enhanced by doping.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى تطوير وتوصيف أغشية امتصاص كبريتيد القصدير (SnS) للتطبيقات الكهروضوئية. تم اختيار تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية لبساطتها وتكلفتها المنخفضة. لإعداد المحلول الكيميائي، تم استخدام كلوريد القصدير والثيوريوريا كمصدرين للقصدير والكبريت على التوالي. بعد الترسيب، خضعت الأغشية لخصائص مختلفة، بما في ذلك التحليلات البنيوية والبصرية والكهربائية، والتي تم إجراؤها باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، وقياسات الأشعة فوق البنفسجية المرئية، وقياسات التيار الضوئي، وتأثير هول. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الأغشية تبلورت في بنية معينة الشكل مع اتجاه تفضيلي على طول المستوى (111). أظهر التوصيف البصري أن أغشية SnS تظهر امتصاصاً قوياً في النطاق المرئي، مع متوسط حجم حبيبات يبلغ حوالي 85 نانومتر وفجوة نطاق بصري تبلغ حوالي 1.3 إلكترون فولت. أشارت قياسات التيار الضوئي إلى خصائص تيار ضوئي ممتازة للأغشية الرقيقة، والتي تم تعزيزها بشكل أكبر عن طريق التنشيط.

Remerciements

Louange à **Allah**, Le Tout-Puissant, pour Ses innombrables bienfaits et pour m'avoir accordé la patience, la persévérance et la force nécessaires pour mener à bien ce travail de recherche. Sans Sa guidance et Sa miséricorde, rien n'aurait été possible.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse et de laboratoire, **Pr. GUESSAS Hocine**, pour son accompagnement précieux, ses conseils éclairés et sa disponibilité tout au long de cette aventure scientifique. Son expertise, sa rigueur et son soutien indéfectible ont été une source d'inspiration tout au long de mon parcours.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail et de participer à ma soutenance : leurs remarques et suggestions enrichiront ce travail et ouvriront de nouvelles perspectives de recherche. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au **Pr. Meguellati Said** pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie chaleureusement **Pr. Bentabet Abdelouahab** , **Dr. Rezki Mohamed** et **Dr. Guechi Abla** pour m'avoir honoré de leur présence au sein du jury.

Un grand merci aux ingénieurs et aux techniciens des laboratoires de caractérisation, dont la compétence et le dévouement ont été essentiels à la réalisation des expériences et à l'obtention de résultats fiables.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon mari, **Dr. NOURI Abdelhak**, qui m'a beaucoup apporté tout au long de mon parcours pour terminer ma thèse.

Enfin, je remercie chaleureusement tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu tout au long de cette thèse : ma mère, ma famille, mes amis, mes collègues et tous ceux qui m'ont encouragé dans ce parcours exigeant mais gratifiant. Que Dieu vous bénisse tous.

Table des matières

	Introduction générale.....	1
	I. Cellules solaires à base de couches minces	
I.1	Introduction.....	5
I.2	Historique.....	5
I.3	Chalcogénures.....	8
I.3.1	Structure Cristalline.....	8
I.3.2	Défauts Cristallins.....	11
I.3.3	Taille des Grains et Texture.....	11
I.4	Conclusion.....	14
	II. Comportement optique et électrique des matériaux absorbeurs	
II.1	Introduction.....	15
II.2	Concepts Fondamentaux de la Polarisation.....	15
II.3	Types de polarisation.....	16
II.3.1	Polarisation Spontanée.....	16
II.3.2	Polarisation Induite.....	16
II.3.3	Polarisation de Surface.....	17
II.3.4	Polarisation totale.....	18
II.4	Les propriétés optiques.....	18
II.4.1	L'indice de réfraction.....	18
II.4.2	Le coefficient d'absorption.....	19
II.4.3	Gap optique.....	21
II.4	La longueur de Diffusion.....	21
II.5	Conclusion.....	25
	III. Caractéristiques d'une cellule solaire	
III.1	Introduction.....	26
III.2	Les semiconducteurs.....	26
III.2.1	Les différents types de semiconducteurs.....	26
III.3	Jonction PN.....	27
III.3.1	Les types de La jonction PN.....	29
III.3.2	L'équilibre de jonction PN.....	30
III.3.3	Jonction PN polarisée en direct.....	30
III.3.4	Jonction PN polarisée inverse.....	30
III.3.5	Zone de charge ZCE.....	30
III.4	Caractéristique d'une diode.....	31
III.5	La conversion photovoltaïque.....	32
III.5.1	Définition.....	32
III.5.2	Principe.....	32
III.5.3	Schéma d'équivalence.....	33
III.6	Modèle à barrière homogène.....	33
III.7	Paramètres photovoltaïques.....	34
III.7.1	Courant de court-circuit (I_{cc}).....	35
III.7.2	Tension de circuit ouvert (V_{co}).....	35
III.7.3	Facteur de forme FF.....	37
III.7.4	Le rendement η	37

III.8	Conclusion.....	37
VI. Résultats et discussion		
VI.1	Introduction.....	39
VI.2	Synthèse des nanostructures SnS.....	39
VI.2.1	Préparation des échantillons.....	39
VI.2.2	Préparation des substrats.....	40
VI.2.3	Pulvérisation pneumatique.....	40
VI.2.4	Traitement thermique.....	42
VI.3	Caractérisation des couches minces SnS.....	42
VI.3.1	Caractérisation structurale (DRX).....	42
VI.3.2	Fluorescence des Rayons X (XRF).....	45
VI.3.3	Caractérisation morphologique (MEB).....	47
VI.3.4	Caractérisation optique.....	49
VI.3.5	Caractérisation électrique (Effet Hall).....	52
VI.4	Effet de température de recuit.....	53
VI.4.1	Propriétés structurales.....	54
VI.4.2	Morphologie de surface.....	56
VI.4.3	Composition chimique.....	57
VI.4.4	Etude optique.....	59
VI.4.5	Etude électrique.....	62
VI.4.6	Réponse Photocourant.....	63
VI.5	Etude nucléation et croissance des nanostructures SnS.....	64
VI.5.1	Processus expérimentale.....	65
VI.5.2	Etude électrochimique.....	65
VI.5.3	Modes de nucléation des nanostructures SnS.....	67
VI.5.4	Etude structurale (DRX).....	69
VI.5.5	Etude Morphologique.....	70
VI.5.6	L'anisotropie de la conductivité électrique des nanostructures de SnS.....	70
VI.6	Implications pratiques et optimisation.....	73
VI.6.1	L'effet sur la réponse du photocourant.....	73
VI.6.2	Conductivité et génération du photocourant.....	74
VI.6.3	Mobilité des charges et transport des porteurs photoinduits.....	74
VI.6.4	Concentration des charges et densité des porteurs photoinduits.....	74
VI.6.5	Implications sur la réponse du photocourant.....	74
VI.7	Méthode de simulation de la caractéristique I-V.....	75
VI.7.1	Extraction des paramètres des cellules solaires.....	75
VI.7.2	Méthode de simulation de la caractéristique courant-tension.....	76
VI.8	Simulation numérique des paramètres électronique par logiciel SCAPS-1D.....	79
VI.8.1	Présentation d'une cellule solaire à base de SnS.....	81
VI.8.2	Résultats et discussion.....	82
VI.9	Simulation numérique des paramètres optiques par logiciel FORS-HET.....	94
VI.9.1	Introduction au logiciel AFORS-HET.....	94
VI.9.2	Structure de la jonction PN (modèle) de départ.....	95
VI.9.3	Caractéristique I-V.....	96
VI.9.4	La réponse spectrale.....	97
VI.9.5	Le rendement quantique.....	98
VI.9.6	l'effet des paramètres optiques sur le rendement.....	98
VI.9.7	L'effet de la constante diélectrique.....	99
VI.9.8	L'effet de l'énergie de gap optique.....	100
VI.9.9	L'effet de la réflexion et la transmission.....	101

VI.10	Conclusion.....	103
	Conclusion générale.....	105

Liste des figures

I.1	La structure cubique de type zinc-blende.....	9
I.2	La structure wurtzite (hexagonal).....	9
I.3	La structure chalcopyrite.....	10
I.4	La structure orthorhombique.....	10
II.1	L'indice de réfraction en fonction de la composition dans l'InGaN, l'AlGaN et l'InAlN	19
II.2	Courbes d'absorption de couches d'InGaN avec différentes compositions d'indium	21
II.3	Gap optique direct.....	22
III.1	Mécanisme de conduction des semiconducteur de type N.....	27
III.2	Mécanisme de conduction des semiconducteur de type P.....	28
III.3	Jonction PN.....	28
III.4	Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype.....	29
III.5	État d'équilibre d'une jonction PN.....	30
III.6	Zone de charge ZCE.....	31
III.7	caractéristique complète.....	32
III.8	Caractéristique directe d'une diode.....	32
III.9	Principe de l'effet photovoltaïque.....	33
III.10	Modèle à barrière homogène à 5 paramètres.....	33
III.11	Les zones de la courbe I-V.....	34
III.12	Caractéristique I(V) et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque.....	35
III.13	Les régimes d'une cellule photovoltaïque.....	36
VI.1	Le dispositif complet de la technique : Spray pyrolyse.....	42
VI.2	Diagramme DRX des couches minces de SnS déposées par spray pyrolyse.....	43
VI.3	La variation de la taille des cristallites suivant chaque échantillon.....	44
VI.4	Spectres fluorescence des rayons x des échantillons de différentes concentrations	46
VI.5	La variation du rapport stœchiométrique en fonction de la concentration.....	46
VI.6	Images des couches minces SnS obtenues par MEB de type FESEM, JEOL, JSM-6701F	48
VI.7	les spectres de l'analyse EDX	49
VI.8	Les spectres de la transmittance (Ech1=0.1, Ech2=0.04, Ech3=0.06, Ech4=0.08)mol	50
VI.9	Détermination du gap optique par la méthode de Tauc à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$	51
VI.10	La variation de la concentration des charges en fonction de concentration des précurseurs	52
VI.11	Les substrats : (a) substrat de verre, (b) substrat d'ITO.....	54
VI.12	Diffractogramme des rayons X des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C	55
VI.13	Micrographies MEB de couches minces de SnS soumises à un recuit à des températures de (A) 350 °C, (B) 400 °C et (C) 450 °C	56

VI.14	Images AFM 2D de films minces de SnS recuits à (A) 350 °C, (B) 400 °C et (C) 450 °C.	58
VI.15	Spectre EDX d'un film mince de SnS recuit à 400 °C pendant 1 h.....	59
VI.16	Spectres de transmittance des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450°C	60
VI.17	Coefficient d'absorption des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C	61
VI.18	Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C	61
VI.19	Réponse photocourant des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C	63
VI.20	Voltammogramme cyclique (0,1 M SnSO ₄ , 0,1 M Na ₂ SO ₄).....	65
VI.21	Courants transitoires des nanostructures SnS électrodéposées à -1 V en fonction de la SCE	66
VI.22	Tracé du modèle théorique (ligne rouge) nucléation instantanée, (ligne bleue) progression	68
VI.23	Diagrammes de DRX des films électrodéposés à -1 V à différentes concentrations de Na ₂ SO ₄ (0,05 M, 0,1 M et 0,15 M) et de SnSO ₄ (0,1 M)	69
VI.24	Images SEM de nanostructures SnS électrodéposées à -1 V par rapport à SCE à différentes concentrations A) 0,05 M, B) 0,10 M et C) 0,15 M	70
VI.25	Courbe expérimental courant-tension (I-V) des cellules solaires à base SnS/CdS	76
VI.26	Comparaison des courbes courant-tension (I-V) obtenues par simulation (en bleu) et par données expérimentales (en rouge)	78
VI.27	Comparaison des courbes courant-tension (I-V) obtenues par simulation sous éclaircissement (en rouge) et en obscurité (en noire)	79
VI.28	Fenêtre du logiciel SCAPS pour écrire les paramètres d'une cellule.....	80
VI.29	Exemple de simulation d'une cellule CdTe/CdS/SnO ₂ dans SCAPS.....	81
VI.30	La variation du rendement quantique externe en fonction de λ pour différents épaisseurs (μm)	83
VI.31	La variation de la densité J en fonction de V pour différents épaisseurs (μm)..	84
VI.32	L'effet de l'épaisseur de la couche absorbante	85
VI.33	Variation du rendement quantique (QE) en fonction de la concentration des accepteurs pour différentes épaisseurs de la couche absorbante	90
VI.34	L'effet de la concentration des accepteurs pour une épaisseur de 0.01 μm	93
VI.35	Fenêtre d'exécution du logiciel AFORS HET.....	94
VI.36	Structure de la jonction PN étudiée.....	96
VI.37	Caractéristique I-V de la 1 ^{ère} configuration de la cellule photovoltaïque.....	96
VI.38	Variation de la réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde.....	97
VI.39	La variation du rendement quantique de la cellule solaire SnS/Cds en fonction de la longueur d'onde incidente	98
VI.40	Variation des paramètres de la cellule en fonction de la constante diélectrique. A) V _{co} , b) I _{cc} , c) FF , d) rendement	100
VI.41	Variation des paramètres de la cellule en fonction de l'énergie de gap	101
VI.42	Variation des paramètres optique à l'intérieur de la cellule.....	102

Liste des tableaux

VI.1	les différents concentrations et masses du chlorure d'étain SnCl_2 et la thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	41
VI.2	Les paramètres calculés pour les nanostructures du SnS déposé par spray pyrolyse	45
VI.3	Les résultats de l'analyse quantitative en masse atomique.....	48
VI.4	Gap optique des échantillons de différentes concentrations.....	50
VI.5	Indice de réfraction.....	52
VI.6	Les concentrations de charge de chaque échantillon.....	52
VI.7	Les classifications des échantillons.....	53
VI.8	Les données utilisées.....	53
VI.9	Paramètres de réseau et taille des grains des films minces de SnS.....	53
VI.10	Composition élémentaire.....	59
VI.11	Paramètres électriques des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C...	62
VI.12	Résultat mesure par effet Hall.....	71
VI.13	Paramètres de simulation de la cellule étudiée n-ZnO /n-CdS/p-SnS.....	82
VI.14	les Propriétés physiques à différentes épaisseurs de la simulation des caractéristiques I-V	86
VI.15	Caractéristiques d'une cellule solaire en fonction de la concentration des accepteurs pour une épaisseur de 0.01 μm	93
VI.16	Les paramètres de la cellule solaire (SnS/Cds).....	95
VI.17	Les paramètres (I_{cc} , V_{co} , FF et η) d'une cellule solaire à base de SnS.....	97

Introduction générale

Depuis longtemps, l'humanité utilise différents types de sources d'énergie conventionnelles, notamment les combustibles fossiles, le charbon, le gaz naturel, les résidus agricoles et bien d'autres. L'utilisation de ces combustibles depuis tant d'années a entraîné de nombreux risques pour l'environnement, comme la pollution de l'eau et de l'air, ainsi que pour les espèces animales. Le réchauffement de la planète, les pluies acides et l'éruption des sols sont des effets néfastes de l'utilisation de ces sources d'énergie conventionnelles depuis l'ex temps. Les réservoirs limités de ces sources d'énergie conventionnelles et leurs différents risques environnementaux ont poussés à opter pour des sources d'énergie durables et propres, appelées sources d'énergie non conventionnelles [1]. Parmi eux l'énergie marémotrice, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse et l'énergie solaire sont sources d'énergie durables grâce auxquelles l'énergie peut être obtenue de manière répétée. L'énergie solaire est disponible dans le monde entier, ce qui en fait une alternative très souhaitable et appropriée aux combustibles fossiles [2].

Le soleil est une grande sphère gazeuse qui, par la fusion des noyaux d'hydrogène, dégage une grande quantité d'énergie sous la forme de radiations solaires. Le soleil émet environ $6,4 \cdot 10^7$ W/m². Sur ce total, environ 1370 W/m² sont émis dans l'atmosphère terrestre, sans absorption de la lumière solaire dans l'espace, et environ 980 W/m² atteignent la surface de la Terre [2]. L'énergie solaire est disponible sans aucun coût et peut être facilement convertie en électricité en utilisant des cellules solaires. Cette énergie est considérée comme la principale source d'énergie renouvelable sur terre et parmi elles, l'irradiation solaire possède à la fois le potentiel énergétique et la durée suffisante pour répondre aux besoins énergétiques futurs de l'humanité. Aujourd'hui, malgré l'important potentiel de la lumière solaire pour la fourniture d'énergie, l'énergie solaire ne fournit qu'une très petite fraction (d'environ 0,5 %) de la demande énergétique mondiale. Afin d'augmenter la capacité PV installée dans le monde, les systèmes solaires photovoltaïques doivent devenir plus efficaces, plus fiables, plus compétitifs en termes de coûts et plus réactifs aux demandes actuelles du marché [3].

Dans ce contexte, l'industrie photovoltaïque, en vue de l'adoption prochaine d'architectures plus complexes, exige l'amélioration des cellules photovoltaïques en termes de réduction du mécanisme de perte associé, en se concentrant sur l'optimisation de la conception du processus, ainsi que sur la réduction de la complexité et du coût de fabrication. Par conséquent, un choix

judicieux des matériaux, une architecture et une distribution géométrique appropriée, des techniques de passivation et l'adoption d'une stratégie de simulation et de modélisation numérique adéquate sont obligatoires pour booster des recherches intensives en vue de développer des cellules photovoltaïques hautement efficaces [4]. Dans cet égard, des technologies remarquables de cellules solaires telles que les cellules solaires à couche mince, les cellules solaires à jonction multiple et les cellules solaires en pérovskite ont entraîné une évolution de l'industrie des cellules solaires.

Les premières cellules photovoltaïques ont vu le jour dans les années 1950 grâce à l'avènement du silicium monocristallin. Bell Labs a développé en 1954 la première cellule solaire fonctionnelle avec un rendement d'environ 6% [5]. Basée sur un gap électronique indirect, le silicium a démontré une grande stabilité chimique et thermique, ce qui en a fait le matériau dominant des cellules solaires pendant des décennies. Cependant, malgré leur efficacité, ces cellules nécessitent des procédés coûteux pour produire des cristaux de haute pureté, ce qui limite leur adoption dans les applications de masse.

Pour réduire les coûts, des technologies utilisant du silicium polycristallin et amorphe ont émergé dans les années 1970 et 1980. Le silicium polycristallin, bien que moins performant que le monocristallin, a permis une production à moindre coût grâce à des procédés de croissance cristalline plus simples. Par ailleurs, le silicium amorphe, introduit pour les applications à faible coût comme les calculatrices solaires, a ouvert la voie à l'utilisation de films minces dans le photovoltaïque. Toutefois, sa faible efficacité et sa dégradation rapide sous lumière ont limité son adoption pour des applications énergétiques à grande échelle.

Les matériaux en couches minces se sont rapidement imposés comme une solution alternative prometteuse. Contrairement aux cellules traditionnelles en silicium, ces technologies utilisent des films de quelques microns d'épaisseur, réduisant considérablement la consommation de matériaux et les coûts de fabrication. Parmi ces matériaux, les chalcogénures tels que CdTe, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), et SnS ont reçu une attention particulière [6].

Le CdTe est devenu l'un des matériaux en couches minces les plus utilisés en raison de son gap direct d'environ 1,5 eV, idéal pour absorber efficacement la lumière solaire. Les cellules à base de CdTe ont atteint des rendements dépassant 22% [7], rivalisant avec les meilleures cellules en silicium monocristallin. Cependant, la toxicité du cadmium et la rareté du tellure posent des défis environnementaux et économiques. D'autre part, les cellules solaires CIGS, avec des rendements atteignant 23% [6], combinent une absorption élevée et une flexibilité exceptionnelle. Leur gap peut

être ajusté en modifiant les proportions d'indium et de gallium, ce qui permet une optimisation fine des propriétés optiques. Néanmoins, la dépendance à des matériaux rares comme l'indium limite leur potentiel de production à très grande échelle. En outre, le sulfure d'étain est un matériau émergent prometteur grâce à son abondance, son faible coût, et sa non-toxicité. Avec un gap direct d'environ 1,3 eV [8], il possède des propriétés optiques et électriques favorables. Cependant, des défis subsistent pour améliorer sa cristallinité et sa stabilité afin de maximiser ses performances dans les dispositifs photovoltaïques.

Malgré leurs avantages, les matériaux en couches minces présentent encore des défis, tels que la stabilité à long terme, l'uniformité des films et l'intégration industrielle. De plus, la disponibilité de certains éléments critiques, comme l'indium et le tellure, pose des questions sur la durabilité à long terme de ces technologies. Néanmoins, la recherche continue d'explorer de nouveaux matériaux et techniques de fabrication pour surmonter ces obstacles.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse dédiée à l'exploration de solutions technologiques avancées pour améliorer les performances de conversion des cellules solaires à couches minces à base d'un matériau absorbeur de famille chalcogénure. Ces types de cellules solaires suscitent un intérêt croissant en raison de leur faible consommation de matériaux et de leurs rendements élevés. Représentant une technologie photovoltaïque de deuxième génération, elles sont fabriquées à partir d'une ou plusieurs couches minces de matériaux photovoltaïques déposées sur des substrats en verre, en plastique ou en métal.

L'épaisseur de ces films varie généralement de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres, ce qui est considérablement plus mince que celle des cellules solaires traditionnelles en silicium cristallin (c-Si) de première génération, dont les plaquettes atteignent environ 200 μm d'épaisseur. Cette finesse confère aux cellules solaires à couches minces des avantages significatifs, notamment une manipulation simplifiée, une légèreté accrue et une réduction des contraintes mécaniques. Ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptées à des applications innovantes et diversifiées.

Dans le premier chapitre, on présente des généralités sur les cellules photovoltaïques, en particulier leurs structures, principe de fonctionnement et leurs filières technologiques ainsi que les matériaux destinés à la conversion photovoltaïque et utilisés comme semiconducteurs dans leur fabrication. Ensuite, on décrit plus en détail la technologie des cellules solaires à base des couches minces, ainsi que les méthodes employées pour réaliser les dépôts de couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré aux caractéristiques courant-tension (I-V) des cellules solaires. En particulier, une étude détaillée des principaux concepts liés aux mécanismes physiques tels que le processus de génération et de recombinaison, le mouvement, la collecte des porteurs de charge et le modèle à barrière homogène.

Nous abordons dans le troisième chapitre le comportement optique et électrique des matériaux absorbeurs et l'influence de différents types de polarisation sur les propriétés optique et électrique.

Le quatrième chapitre, scindé en deux parties, consiste à une discussion des résultats obtenus lors de cette étude, concernant la partie expérimentale telle que les caractéristiques des nanostructures de sulfure d'étain synthétisé et élaboré par voie électrochimique et spray pyrolyse.

Dans la deuxième partie, les résultats obtenus dans la partie expérimentale sont exploités pour simuler une cellule solaire à base de SnS en utilisant le modèle de barrière homogène et les logiciels spécialisés tels que SCAPS-1D et AFORS-HET.

Finalement, ce travail se termine par une conclusion générale.

Cellules Solaires à Base de Couches Minces

I.1 Introduction

Les cellules solaires à base de couches minces sont des dispositifs photovoltaïques conçus pour maximiser l'efficacité énergétique tout en minimisant les coûts et la quantité de matériau utilisé. Contrairement aux cellules à base de silicium cristallin, elles exploitent des semi-conducteurs sous forme de couches ultra-minces, généralement inférieures à quelques micromètres. Ces dispositifs se distinguent par leur faible coût de fabrication, leur flexibilité et leur légèreté, rendant leur intégration dans divers environnements plus accessible.

Le développement de ces cellules repose sur l'optimisation des propriétés physiques et chimiques des matériaux actifs, en particulier les chalcogénures, qui présentent une excellente absorption lumineuse et des propriétés électriques favorables. Ce chapitre explore l'évolution de ces matériaux, leurs composés clés, ainsi que les relations entre leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

I.2. Historique

L'évolution des cellules solaires à base de couches minces représente une succession de percées scientifiques et technologiques qui ont transformé l'industrie photovoltaïque. De la découverte des effets photoélectriques à l'amélioration continue des matériaux et des processus de fabrication, cette section retrace l'histoire des cellules solaires à couches minces, avec une attention particulière aux avancées jusqu'en 2024.

L'histoire des cellules solaires remonte au 1839, lorsqu'Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque dans les cellules électrochimiques qui produisent de l'électricité sous l'effet de la lumière. Toutefois, ce n'est qu'au début du 20^{ème} siècle que des progrès significatifs sont réalisés. En 1905, Albert Einstein explique théoriquement l'effet photoélectrique, une contribution qui lui vaudra le prix Nobel en 1921 [9].

Dans les années 1950, les premières cellules solaires en silicium sont développées par les laboratoires Bell, atteignant un rendement de 6%. Bien que ces cellules aient été principalement destinées à des applications spatiales, elles marquent le début d'une recherche intensive sur les technologies photovoltaïques [10].

Années 1960-1980 : L'émergence des cellules à couches minces

Dans les années 1960, les recherches se concentrent sur la réduction des coûts et l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires. C'est à cette époque que les premières cellules à base de couches minces voient le jour. Le CdS (sulfure de cadmium) est l'un des premiers matériaux utilisés, notamment en combinaison avec le CdTe (tellurure de cadmium). Ces cellules offrent un bon compromis entre coût et performance, mais l'impact environnemental des matériaux toxiques suscite des préoccupations [11].

Dans les années 1980, les recherches sur le CuInSe_2 (CIS) et plus tard sur le CIGS (Cu(In,Ga)Se_2) se multiplient. Ces matériaux, grâce à leur bande interdite ajustable, permettent une absorption plus efficace de la lumière solaire. En parallèle, des progrès significatifs sont réalisés dans le développement des techniques de dépôt, telles que la pulvérisation cathodique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), facilitant la production de couches minces homogènes [10].

Années 1990-2000 : Vers l'industrialisation

Les années 1990 marquent un tournant avec l'industrialisation des cellules à couches minces. Les premières lignes de production de cellules à base de CdTe et de CIGS voient le jour. Ces matériaux montrent un potentiel prometteur pour concurrencer le silicium cristallin, notamment grâce à leur faible coût de production. En parallèle, des recherches sont menées sur d'autres matériaux comme le sulfure d'étain (SnS), qui attire l'attention pour sa non-toxicité, son abondance dans la nature et ses propriétés optiques favorables (bande interdite d'environ 1.3 eV) [8].

Années 2000-2010 : Amélioration de l'efficacité et diversification des matériaux

Au cours des années 2000, des percées importantes dans les matériaux et les procédés de fabrication permettent d'augmenter l'efficacité des cellules solaires à couches minces. Les rendements des cellules à base de CIGS atteignent 15%, tandis que ceux des cellules en CdTe dépassent 16%. En laboratoire, les rendements de CIGS continuent de grimper, atteignant près de 20%. Cette période voit également l'introduction des cellules solaires en CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), un matériau respectueux de l'environnement et aux propriétés similaires à celles du CIGS. En outre,

des progrès dans les techniques de caractérisation, telles que la microscopie électronique et la diffraction des rayons X (DRX), permettent de dévoiler les relations entre les propriétés structurales, optiques et électriques [12].

Années 2010-2020 : Rendement record et durabilité

Entre 2010 et 2020, le domaine des couches minces connaît des avancées spectaculaires. Les cellules à base de CIGS et de CdTe dépassent respectivement des rendements de 22 % et 21 % en laboratoire. L'optimisation des couches de passivation, des traitements de surface, et l'amélioration des interfaces permettent de minimiser les recombinaisons et de maximiser la collecte des charges [11].

Le SnS continue de gagner en popularité en tant que matériau alternatif prometteur. Des recherches approfondies sur l'orientation cristallographique et les propriétés optoélectroniques permettent de dépasser des rendements de 10 % en laboratoire. Cependant, des défis subsistent concernant la maîtrise des propriétés des interfaces et la réduction des défauts. En parallèle, l'accent est mis sur la durabilité et la recyclabilité des matériaux photovoltaïques, répondant aux exigences croissantes de développement durable [8].

2020-2024 : Avancées récentes et perspectives futures

Depuis 2020, les recherches se concentrent sur l'amélioration des procédés de fabrication pour accroître les rendements et réduire les coûts de production. Les cellules à base de CIGS atteignent des rendements supérieurs à 23 % en laboratoire, tandis que celles en CdTe s'approchent des 22 %.

Des progrès majeurs ont également été réalisés sur les cellules solaires à base de SnS, où les efforts se concentrent sur l'ingénierie des interfaces et l'optimisation des épaisseurs de couches. L'intégration de techniques telles que la pyrolyse en spray et l'électrodéposition a permis d'améliorer la qualité des couches minces. Ces cellules atteignent maintenant des rendements proches de 12% [13].

De plus, des solutions innovantes combinant des cellules à couches minces avec des matériaux organiques ou pérovskites sont en cours d'exploration pour la conception de cellules tandem, visant à dépasser les limites de rendement théorique des cellules conventionnelles.

I.3 Chalcogénures

Les chalcogénures, comprenant des matériaux comme le sulfure de cadmium (CdS), le séléniure de cuivre, indium et gallium (Cu(In,Ga)Se₂, CIGS), et le sulfure d'étain (SnS), occupent une place importante dans le domaine des semiconducteurs et des dispositifs photovoltaïques. Leurs propriétés structurales jouent un rôle crucial dans la détermination de leurs performances optiques, électriques et mécaniques. Cette section explore en détail ces propriétés structurales, notamment la structure cristalline, les défauts cristallins, la taille des grains, la texture, ainsi que les contraintes et les déformations.

I.3.1 Structure cristalline

La structure cristalline est un facteur déterminant pour les propriétés physiques des matériaux. Les chalcogénures présentent diverses structures cristallines qui influencent leur comportement électronique et optique.

I.3.1.1 Sulfure de cadmium (CdS)

Le CdS peut cristalliser dans deux phases principales :

- Phase cubique (blende de zinc) : Elle est généralement observée dans des conditions de dépôt spécifiques, telles que les hautes températures et les pressions réduites (Figure I.1).
- Phase hexagonale (wurtzite) : C'est la phase dominante à température ambiante. Elle est caractérisée par un arrangement hexagonal compact avec des paramètres de maille typiques : $a=4.14 \text{ \AA}$, $c=6.72 \text{ \AA}$ (Figure I.2) [13].

La structure hexagonale présente une anisotropie dans les propriétés optiques et électriques, ce qui influence les performances des dispositifs optoélectroniques.

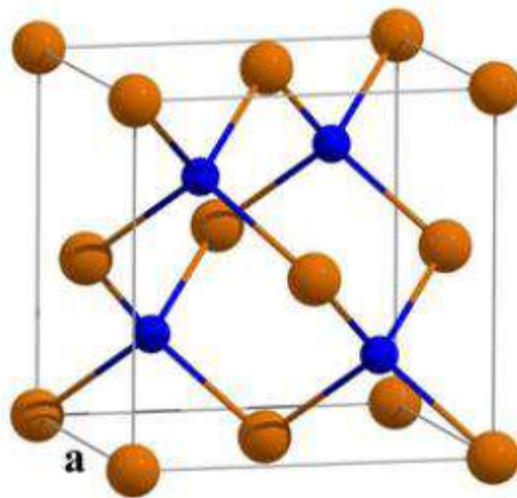


Figure I.1: La structure cubique de type zinc-blende

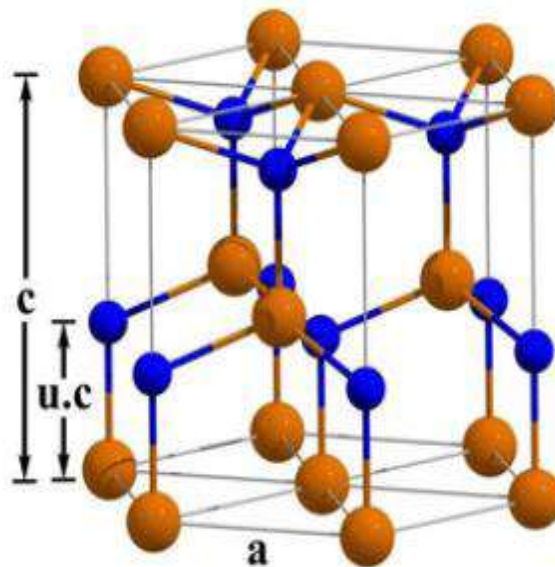


Figure I.2: La structure wurtzite (hexagonale)

I.3.1.2 CIGS (Cu(In,Ga)Se_2)

Le CIGS adopte une structure chalcopyrite, une variante de la structure de la blende de zinc. Cette structure est caractérisée par un doublement des paramètres de maille en raison de l'ordre des cations Cu, In, et Ga. Les paramètres typiques sont : $a=5.69 \text{ \AA}$, $c=11.42 \text{ \AA}$ [14].

La composition chimique influence directement la structure cristalline. Par exemple, une augmentation de la teneur en gallium ($x=\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$) réduit le paramètre de maille, augmentant ainsi la bande interdite (Figure I.3).

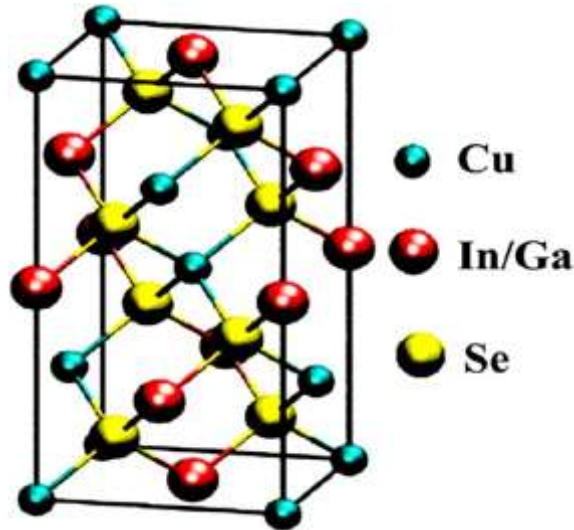


Figure I.3: La structure chalcopyrite

I.3.1.3 Sulfure d'étain (SnS)

Le sulfure d'étain (SnS) possède une structure cristalline orthorhombique, définie par des paramètres de maille : $a=4.33 \text{ \AA}$, $b=11.20 \text{ \AA}$, $c=4.07 \text{ \AA}$ [8]. Cette structure est fortement anisotrope, avec des liaisons covalentes fortes dans le plan (010) et des interactions Van der Waals entre les couches adjacentes. Cela entraîne une anisotropie marquée dans les propriétés mécaniques et électriques (Figure I.4).

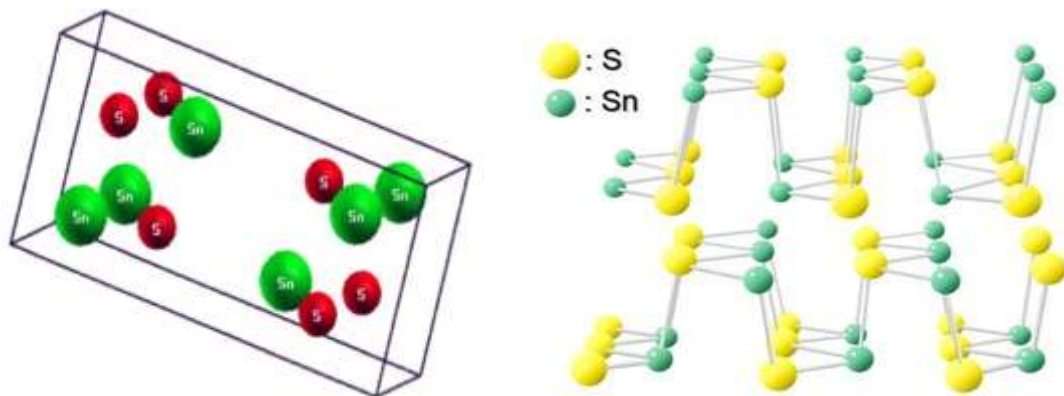


Figure I.4: La structure orthorhombique

I.3.2 Défauts cristallins

Les défauts cristallins jouent un rôle critique dans la détermination des propriétés électroniques et optiques des chalcogénures. Ces défauts comprennent les lacunes, les antipoints, les dislocations et les désordres de surface.

I.3.2.1 Lacunes

- **CdS** : Les lacunes de cadmium (V_{Cd}) et les interstitiels de soufre (S_i) sont les défauts intrinsèques les plus courants. Les lacunes augmentent la densité de porteurs de type N, influençant la conductivité électrique.
- **CIGS** : Les lacunes de cuivre (V_{Cu}) sont les plus fréquentes, contribuant à une conductivité de type P. Les lacunes de sélénium (V_{Se}) peuvent également apparaître, mais leur impact est généralement moins significatif.
- **SnS** : Les lacunes d'étain (V_{Sn}) et de soufre (V_S) influencent fortement la mobilité des porteurs. Leur présence peut réduire l'efficacité des dispositifs en augmentant les taux de recombinaison.

I.3.2.2 Antipoints

Dans les matériaux CIGS, les antipoints Cu-In (où un atome de Cu occupe un site In et vice versa) sont courants. Ces défauts affectent la distribution des porteurs et peuvent induire des effets de localisation, diminuant la mobilité des charges [14].

I.3.2.3 Dislocations

Les dislocations sont des défauts linéaires présents dans tous les chalcogénures. Elles sont souvent introduites lors du dépôt des couches minces, notamment par des méthodes comme la pulvérisation cathodique ou la croissance par épitaxie. Les dislocations peuvent servir de centres de recombinaison, réduisant ainsi l'efficacité de conversion des dispositifs solaires [14].

I.3.3 Taille des grains et texture

La taille des grains dans les matériaux semiconducteurs, en particulier dans les couches minces de chalcogénures comme le CdS, le CIGS et le SnS, a une influence importante sur leurs propriétés optiques et électriques. Les grains sont des régions cristallines séparées par des joints de grains, et leur taille détermine la proportion de ces joints par rapport au volume total du matériau. Cela affecte directement le transport des charges, les mécanismes de recombinaison et l'interaction de la lumière avec le matériau [15].

I.3.3.1 Impact de la taille des grains sur les caractéristiques optiques

Les propriétés optiques des matériaux semiconducteurs, telles que l'absorption, la transmission et la réflexion de la lumière, sont fortement influencées par la taille des grains.

I.3.3.1.1 Absorption de la lumière

Dans les films minces, une grande taille de grain est souvent associée à une meilleure absorption de la lumière. Cela est dû à la réduction des pertes de diffusion aux joints de grains. Les matériaux avec de petits grains ont un grand nombre de joints de grains qui peuvent diffuser la lumière, réduisant ainsi l'efficacité de l'absorption. En revanche, les grains plus grands minimisent cet effet, permettant une meilleure interaction de la lumière avec le matériau actif. La relation entre l'absorption et la taille des grains peut être exprimée par le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$, qui dépend de la structure cristalline et des défauts. Une diminution des défauts liés aux joints de grains améliore l'absorption proche du bord de bande interdite [15].

I.3.3.1.2 Gap optique

La largeur de bande interdite optique (E_g) peut aussi être influencée par la taille des grains. L'effet de confinement quantique peut se produire dans des films où les grains sont très petits, ce qui entraîne un élargissement apparent de la bande interdite. Toutefois, dans le cas de matériaux tels que le CdS, CIGS et SnS, où la taille des grains est souvent supérieure à la limite de confinement quantique, cet effet est souvent minime. Cependant, la qualité des grains, leur orientation et la diminution des joints de grains peuvent diminuer la densité des états électroniques de défauts dans la bande interdite, ce qui a un impact indirect sur E_g [16].

I.3.3.1.3 Diffusion

Dans des films à grains fins, la diffusion de la lumière (scattering) est plus prononcée. Cela peut diminuer la transparence et affecter la collecte des photons dans des dispositifs optiques comme les cellules solaires. Les joints de grains agissent comme des centres de diffusion, réduisant l'efficacité avec laquelle la lumière pénètre et interagit avec les couches actives. Dans les applications photovoltaïques, cela se traduit par une diminution du courant généré par effet photoélectrique [14].

I.3.3.2 Influence de la taille des grains sur les propriétés électriques

Les propriétés électriques, notamment la conductivité, la mobilité des porteurs et la concentration de charges, sont également très sensibles à la taille des grains. Le transport des charges dans les matériaux polycristallins est affecté par la présence de joints de grains, qui agissent comme des barrières potentielles ou des centres de recombinaison.

I.3.3.2.1 Mobilité des porteurs

La mobilité des porteurs (μ) est fortement influencée par la taille des grains. Lorsque les grains sont petits, les porteurs de charge (électrons et trous) rencontrent plus fréquemment des joints de grains. Ces joints peuvent piéger les porteurs ou augmenter leur dispersion, réduisant ainsi leur mobilité [17]. Cela peut être représenté par l'équation de mobilité dans des matériaux limités par les joints de grains :

$$\mu = \frac{e}{m_*} \tau \quad (\text{I-1})$$

Où e est la charge de l'électron, m^* la masse effective, et τ le temps moyen entre deux collisions. Une taille de grain plus grande correspond à un plus long τ , augmentant ainsi la mobilité.

I.3.3.2.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) dépend à la fois de la mobilité des porteurs et de leur concentration (n_c) :

$$\sigma = q n_c \mu \quad (\text{I-2})$$

Dans les films avec de petits grains, la conductivité est souvent plus faible en raison de la réduction de μ , même si la concentration des porteurs peut rester constante ou augmenter en raison de défauts introduits par les joints de grains [18]. Pour des films minces de CdS, CIGS ou SnS, une taille de grain accrue améliore la conductivité en réduisant l'impact des joints de grains sur la mobilité.

I.3.3.2.3 Recombinaison des charges

Les joints de grains jouent le rôle de sites de recombinaison où les électrons et les trous se recombinent sans générer de courant. Cela réduit l'efficacité de transport des charges dans les dispositifs photovoltaïques. Les grains plus grands réduisent la densité des joints, diminuant les pertes de recombinaison et augmentant ainsi le rendement des cellules solaires.

I.3.3.2.4 Effet des barrières potentielles

Dans des films à petits grains, les joints de grains créent des barrières potentielles qui limitent le transport des charges. Ces barrières peuvent être modélisées par une hauteur potentielle ϕ_b , qui est proportionnelle à la densité de charge piégée aux joints :

$$\phi_b = \frac{eN_t}{2\varepsilon} \quad (I-3)$$

Où N_t est la densité des états de piège et ε la permittivité du matériau. Une augmentation de la taille des grains réduit N_t , abaissant ϕ_b et facilitant le transport des charges [18].

I.4 Conclusion

Les propriétés structurales des chalcogénures, notamment leur structure cristalline, les défauts cristallins, la taille des grains, la texture, et les contraintes internes, jouent un rôle central dans la performance des dispositifs photovoltaïques. Une compréhension approfondie de ces propriétés permet de mieux contrôler la fabrication de matériaux et d'optimiser leur efficacité dans les cellules solaires à base de couches minces. La recherche continue sur la manipulation des défauts et des contraintes offre un potentiel important pour l'amélioration des performances des cellules solaires à base de chalcogénures.

Comportement optique et électrique des matériaux absorbeurs

I.1 Introduction

La polarisation électrique est un phénomène fondamental dans les matériaux utilisés pour les dispositifs photovoltaïques, notamment les couches minces de matériaux chalcogénures tels que le SnS, le CdS, et le CIGS. Elle joue un rôle crucial dans l'amélioration des performances optiques et électriques des cellules solaires. Ce chapitre explore le comportement optique et électrique y compris les différents types de polarisation et leur impact sur l'efficacité des matériaux absorbeurs dans la conversion photovoltaïque. Nous détaillerons les mécanismes sous-jacents, les propriétés intrinsèques des matériaux, et les implications sur la séparation des charges et la génération de courant.

II.2 Concepts fondamentaux de la polarisation

La polarisation ($\mathbf{P}$) dans un matériau est définie comme le moment dipolaire électrique par unité de volume. Elle se manifeste par l'alignement des dipôles électriques sous l'effet de divers facteurs, incluant la structure cristalline, les champs électriques externes, ou les conditions de surface [19].

$$P = \frac{1}{V} \sum q_i r_i \quad (\text{II-1})$$

où :

- q_i est la charge de l'ion ou de l'électron i ,
- r_i est sa position dans le matériau,
- V est le volume considéré.

II.3 Types de polarisation

II.3.1 Polarisation spontanée

La polarisation spontanée est un phénomène caractéristique des matériaux présentant une structure cristalline asymétrique, typique des matériaux ferroélectriques et certains chalcogénures. Cette asymétrie génère un déplacement net des centres de charges positives et négatives, entraînant un champ dipolaire interne.

Dans les matériaux comme SnS (sulfure d'étain), cette polarisation découle de la structure orthorhombique qui ne possède pas de centre de symétrie. Le moment dipolaire spontané qui en résulte est orienté selon certaines directions cristallographiques spécifiques, influençant directement les propriétés électriques et optiques [20].

La polarisation spontanée dans un matériau peut être exprimée par l'équation suivante :

$$P_s = \frac{1}{V} \rho_v(r) r dV \quad (\text{II-2})$$

Avec $\rho(r)$ est la densité volumique de charge.

II.3.2 Polarisation induite

La polarisation induite survient lorsqu'un champ électrique externe (E) est appliqué, provoquant un déplacement des charges dans le matériau. Cette polarisation est particulièrement importante dans les cellules photovoltaïques à hétérojonction [20].

$$P_{ind} = \epsilon_0 \chi_e E \quad (\text{II-3})$$

Où :

- ϵ_0 est la permittivité du vide,
- χ_e est la susceptibilité électrique,
- E est le champ électrique externe.

Dans les structures à hétérojonction, la polarisation induite peut être exploitée pour optimiser le champ de déplétion, améliorant la collecte des porteurs de charge. Cela permet également de diminuer les pertes par recombinaison.

II.3.3 Polarisation de surface

La polarisation de surface est un phénomène qui se manifeste principalement aux interfaces ou aux surfaces des matériaux. Elle résulte de l'accumulation de charges électriques sur ces interfaces, souvent en raison des discontinuités dans les propriétés électroniques ou structurales entre deux matériaux ou entre un matériau et son environnement [21]. Ce phénomène joue un rôle essentiel dans divers dispositifs optoélectroniques, notamment les cellules solaires, où l'interaction entre les matériaux peut modifier considérablement les propriétés électriques et optiques.

Dans les dispositifs photovoltaïques, la polarisation de surface influence de manière significative la collecte des porteurs de charge et l'efficacité de conversion. Les matériaux absorbeurs comme SnS, CdS, et CIGS sont souvent déposés sous forme de couches minces sur des substrats ou des couches de transport de charge, générant des interfaces où la polarisation de surface est cruciale.

La polarisation de surface induit un champ électrique interne à l'interface, qui peut agir comme une barrière potentielle pour les électrons ou les trous. Ce champ aide à séparer les charges photogénérées, réduisant ainsi la recombinaison au sein du matériau.

La polarisation de surface influence également les propriétés optiques, notamment la réflexion, la transmission et l'absorption de la lumière. Cela se fait par création des bandes d'absorption supplémentaires ou modifier la largeur de bande interdite apparente, favorisant ainsi l'absorption de certaines longueurs d'onde. De plus, la polarisation de surface peut entraîner des interférences constructives ou destructives aux interfaces, modulant l'intensité lumineuse absorbée dans la couche active.

La densité de charges de polarisation de surface (σ_s) est donnée par :

$$\sigma_s = P_1 \cdot \vec{n} - P_2 \cdot \vec{n} \quad (\text{II-4})$$

Où :

- P_1 et P_2 sont les vecteurs de polarisation dans les matériaux adjacents,
- $\vec{n}$ est le vecteur normal à l'interface.

II.3.4 Polarisation totale

La polarisation totale englobe une variété de contributions qui influencent, de manière multi-physique, les propriétés des matériaux absorbeurs dans les dispositifs photovoltaïques. Une compréhension approfondie et une maîtrise des mécanismes de polarisation permettent d'optimiser les performances des dispositifs, tout en explorant de nouvelles applications dans le domaine des capteurs et des dispositifs de récupération d'énergie. En outre, elle combine les contributions spontanées, induite et de surface exprimée par l'équation. Elle est essentielle dans les systèmes photovoltaïques avancés où les interfaces entre couches jouent un rôle prépondérant [21].

$$P_{Tot} = P_{sp} + P_{ind} + P_{sf} \quad (II-5)$$

Dans les structures à hétérojonction, la polarisation peut être exploitée pour optimiser le champ de déplétion, améliorant la collecte des porteurs de charge. Cela permet également de diminuer les pertes par recombinaison.

II.4 Les propriétés optiques

L'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le gap optique sont les principaux indicateurs des propriétés optiques d'un matériau. Ces caractéristiques jouent un rôle essentiel dans les matériaux optiques, car elles dictent le comportement de la lumière en leur sein. Par exemple, dans une structure composée de plusieurs matériaux, la lumière tend à se propager davantage dans ceux présentant un indice de réfraction plus élevé, favorisant ainsi le confinement de la lumière dans une couche spécifique, comme c'est le cas dans les lasers. De plus, ces propriétés sont cruciales dans les applications photovoltaïques, où elles optimisent l'absorption de la lumière, contribuant ainsi à améliorer l'efficacité des cellules solaires.

II.4.1 L'indice de réfraction

La propagation de la lumière au sein d'un matériau dépend étroitement de son indice de réfraction. Cette propriété est fondamentale pour maîtriser la transmission de la lumière à travers des structures composées de plusieurs matériaux. L'indice de réfraction joue également un rôle clé dans le domaine photovoltaïque, en optimisant l'absorption lumineuse au sein des cellules solaires, ce qui contribue à améliorer leur rendement [22]. Il est défini comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide c , et sa vitesse dans le matériau v , selon l'équation suivante $n=c/v$.

Selon la figure, il est possible d'observer que la relation entre l'indice de réfraction et la composition présente une forme quadratique. Cela suggère l'existence d'un paramètre de courbure dans l'équation reliant ces valeurs. La courbe obtenue (Figure II.1) confirme donc le caractère quadratique de cette relation.

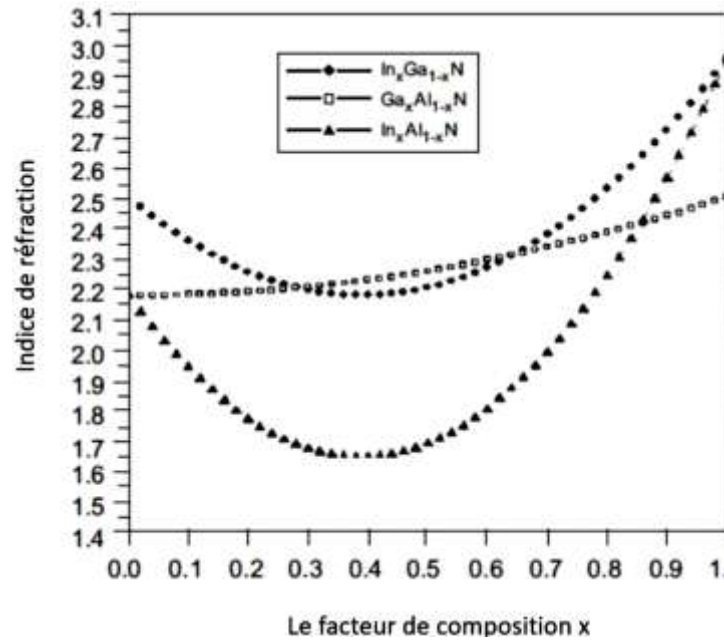


Figure II.1: L'indice de réfraction en fonction de la composition dans l'InGaN, l'AlGaN et l'InAlN 5[22].

II.4.2 Le coefficient d'absorption

L'absorption optique est le phénomène par lequel un matériau absorbe des photons (particules de lumière) lorsque ceux-ci interagissent avec ses électrons, entraînant une conversion de l'énergie lumineuse en d'autres formes d'énergie, généralement thermique ou électrique. Ce processus est très important dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les cellules photovoltaïques, où l'absorption de la lumière conduit à la génération de porteurs de charge (électrons et trous) responsables de la conversion d'énergie.

Lorsque la lumière (photon) traverse un matériau, elle peut être absorbée si l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (gap) du matériau. Dans les semi-conducteurs, cela signifie que l'énergie du photon doit être suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant une paire électron-trou [23].

L'absorption optique dépend des propriétés intrinsèques du matériau, notamment :

- La structure électronique du matériau (directe ou indirecte),
- L'énergie de la bande interdite (gap),
- La densité des états électroniques disponibles.

Le coefficient d'absorption (α) est l'aptitude d'un matériau à absorber un photon. Il est défini par la proportion de l'intensité lumineuse qui est absorbée lorsqu'un faisceau lumineux traverse une unité de longueur du matériau. La relation entre l'intensité lumineuse incidente (I_0) et l'intensité transmise (I) est donnée par la loi de Beer-Lambert [23]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{II-6})$$

où :

- I est l'intensité transmise,
- I_0 est l'intensité incidente,
- α est le coefficient d'absorption,
- d est l'épaisseur du matériau.

Dans des recherches effectuées par Dekhil et al. [24], le coefficient d'absorption suivant a été signalé : $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour le SnS. Cette valeur indique la capacité de ce matériau à absorber la lumière incidente. Un coefficient d'absorption plus élevé indique que le matériau est plus efficace dans l'absorption des photons et la conversion de leur énergie en porteurs de charge.

Une étude menée par Hori et al. [25] a exploré les variations des coefficients d'absorption dans l'alliage InGaN en fonction de différentes compositions d'indium, comme le montre la figure II.2. Les résultats ont révélé que l'alliage InGaN possède un coefficient d'absorption d'environ, soit dix fois supérieur à celui du silicium monocristallin, conformément aux recherches antérieures. Ces résultats soulignent l'efficacité de l'alliage InGaN dans l'absorption de la lumière incidente, faisant de lui un candidat prometteur pour les applications en optoélectronique. Les données fournies (Figure II.2) par ces auteurs pour l'ensemble de la gamme de compositions correspondent au modèle d'absorption suivant :

$$\alpha(E) = \alpha_0 \frac{\sqrt{E - E_g}}{E} \quad (\text{II-7})$$

Avec

$\alpha(E)$: le coefficient d'absorption de l'alliage,

E : l'énergie des photons [eV],

E_g : le gap [eV],

α_0 : le paramètre d'ajustement.

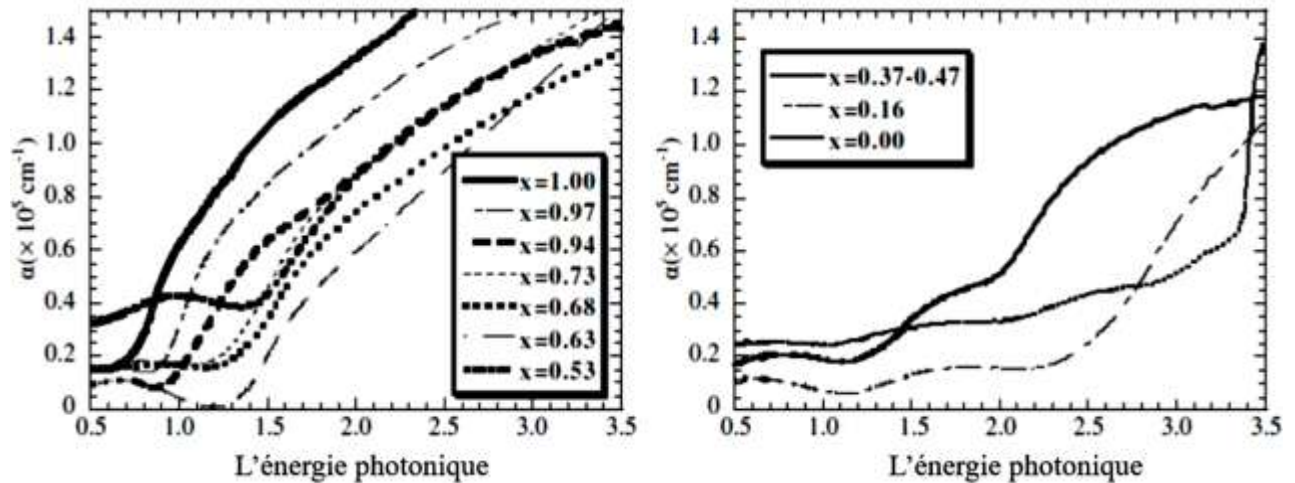


Figure II.2: Courbes d'absorption de couches d'InGaN avec différentes compositions d'indium :
a) Hautes concentrations d'indium. b) Faibles concentrations d'indium [25].

Des études ont montré que l'alliage InGaN possède des propriétés d'absorption lumineuse remarquables, le rendant plus performant que le silicium (gap indirect) ou d'autres semiconducteurs à gap direct pour la fabrication de cellules solaires à couches minces. Par exemple, à une longueur d'onde de 500 nm, une couche de 100 nm seulement d'InGaN peut absorber 90% de l'intensité lumineuse, alors qu'une épaisseur de 1 μm de silicium cristallin serait nécessaire pour atteindre le même niveau d'absorption [26].

II.4.3 Gap optique

Dans un semiconducteur, l'absorption peut se faire par des transitions directes ou indirectes:

a- Transition directe : lorsque le photon est absorbé, un électron passe directement de la bande de valence à la bande de conduction sans changement de quantité de mouvement (Figure II.3). C'est-à-dire le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au même vecteur d'onde (moment), généralement $k=0$. Cela signifie qu'un électron n'a pas besoin de changer de moment lorsqu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction. Cette transition

dépend de la structure de bande du semiconducteur, c'est-à-dire la relation entre l'énergie des électrons et leur moment.

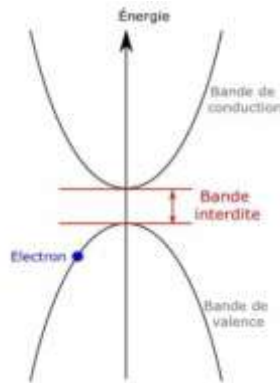


Figure II.3: Gap optique direct

Les semiconducteurs à transition directe sont particulièrement efficaces pour absorber les photons. Quand un photon d'énergie suffisante est absorbé, il peut stimuler un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui entraîne un trou dans la bande de valence et un électron libre dans la bande de conduction. L'énergie minimale requise pour cette excitation correspond à la largeur du gap énergétique [27].

La probabilité d'absorption d'un photon dépend de la densité d'états électroniques disponible au sommet de la bande de valence et au bas de la bande de conduction. Dans le cas d'une transition directe, cette probabilité est élevée, ce qui rend ces matériaux intéressants pour les applications optoélectroniques telles que les cellules solaires et les diodes électroluminescentes (LED).

L'absorption optique dans un semiconducteur à transition directe est souvent décrite par une relation de type :

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{II-8})$$

où :

- α est le coefficient d'absorption,
- $h\nu$ est l'énergie du photon incident (où h est la constante de Planck et ν la fréquence du photon),
- E_g est le gap énergétique du semiconducteur.

Cette expression montre que l'absorption commence lorsque l'énergie du photon dépasse la largeur du gap énergétique et augmente avec l'énergie du photon.

b- Transition indirecte : un changement de quantité de mouvement est nécessaire pour que l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Cette transition nécessite l'assistance d'un phonon, où le processus se déroule en deux étapes :

1. **Absorption du photon** : En absorbant l'énergie du photon, l'électron ne peut pas compenser la différence d'impulsion entre les bandes de valence et de conduction.
2. **Interaction avec un phonon** : L'électron interagit ensuite avec un phonon, qui fournit ou absorbe le moment supplémentaire nécessaire pour permettre à l'électron de faire la transition vers la bande de conduction. Il y a donc transfert d'énergie et de moment entre l'électron et le réseau cristallin via le phonon.

La participation d'un phonon ralentit généralement le processus d'absorption de la lumière, rendant les transitions indirectes moins efficaces que les transitions directes pour l'absorption optique. Les matériaux à transition indirecte, tels que le silicium, nécessitent une plus grande épaisseur pour absorber une quantité significative de lumière par rapport aux matériaux à transition directe, car les transitions indirectes ont une probabilité plus faible. L'absorption dans ces matériaux dépend non seulement de l'énergie des photons (comme dans le cas des transitions directes) mais aussi de l'énergie et du moment des phonons dans le matériau [27].

L'absorption suit donc une relation différente pour une transition indirecte. Elle peut être exprimée comme suit :

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g \pm E_{ph})^2 \quad (\text{II-9})$$

Où E_{ph} est l'énergie du phonon.

Le terme $\pm E_{ph}$ reflète le fait que le phonon peut soit absorber de l'énergie (processus d'absorption de phonon), soit la libérer (processus d'émission de phonon) pour faciliter la transition électronique.

Les semiconducteurs à transition indirecte, comme le silicium, nécessitent souvent une structure plus épaisse dans les dispositifs photovoltaïques pour compenser le taux d'absorption plus faible. En revanche, les matériaux à transition directe, comme les chalcogénures (CdTe, CIGS) ou

les pérovskites, peuvent absorber efficacement la lumière même dans des films minces. Cela rend les semiconducteurs à transition directe particulièrement attrayants pour des applications de films minces en photovoltaïque.

Cependant, malgré cette limitation apparente, le silicium reste l'un des matériaux les plus utilisés dans les cellules photovoltaïques en raison de son abondance, de sa stabilité et de la maturité des technologies de fabrication. Pour améliorer l'efficacité des matériaux à transition indirecte comme le silicium, des technologies comme le texturage de surface (pour augmenter l'absorption via la diffusion multiple) ou l'ajout de couches anti-reflet sont souvent employées.

II.5 La Longueur de diffusion

La longueur de diffusion, souvent notée L_D , est une mesure clé en physique des semiconducteurs, représentant la distance moyenne qu'un porteur de charge (électron ou trou) peut parcourir avant de se recombiner. Cette propriété est essentielle dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques, car elle détermine l'efficacité avec laquelle les porteurs photogénérés atteignent les électrodes pour produire un courant électrique [28].

La longueur de diffusion est définie par la relation suivante :

$$L_D = \sqrt{D\tau}$$

$$D = \mu k_B T / q$$

Où :

- D est le coefficient de diffusion,
- μ est la mobilité des porteurs,
- k_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue,
- q est la charge élémentaire,
- τ est le temps de vie des porteurs.

Le temps de vie τ reflète la durée pendant laquelle les porteurs de charge restent dans un état excité avant de se recombiner. Une grande valeur de L_D est souvent recherchée pour assurer une collecte efficace des porteurs photogénérés.

Dans les cellules solaires, la longueur de diffusion est importante pour déterminer l'épaisseur optimale des couches actives. Si l'épaisseur de la couche est inférieure à L_D , la majorité des porteurs photogénérés atteindront les électrodes, maximisant ainsi le courant généré. À l'inverse, si l'épaisseur est supérieure à L_D , une fraction significative des porteurs se recombinera avant d'atteindre les électrodes, réduisant l'efficacité du dispositif.

La polarisation électrique, qu'elle soit spontanée ou induite, joue un rôle significatif dans le comportement des porteurs de charge dans les matériaux semiconducteurs, notamment dans les chalcogénures comme SnS, CdS et CIGS ou les alliages InGaN.

Dans les cellules solaires à base de matériaux fortement polarisés, comme les alliages CIGS, la polarisation interne peut être exploitée pour augmenter l'efficacité de collecte des porteurs. Les champs électriques induits par polarisation augmentent la probabilité que les électrons et les trous atteignent leurs électrodes respectives, minimisant les pertes par recombinaison.

Dans les dispositifs à hétérojonction, les discontinuités d'alignement de bandes créées par la polarisation peuvent renforcer la séparation des porteurs, augmentant ainsi L_D de manière localisée. Par ailleurs, la conception d'interfaces entre couches polarisées peut améliorer le transport des charges tout en évitant les pertes énergétiques.

II.6 Conclusion

Les propriétés optiques et électriques des matériaux absorbeurs jouent un rôle central dans le développement de dispositifs photovoltaïques performants. Sur le plan optique, des caractéristiques telles qu'un coefficient d'absorption élevé, un gap optique bien adapté au spectre solaire, et une faible réflexion permettent une capture efficace de la lumière. Par exemple, des matériaux comme le SnS et l'InGaN se distinguent par leur capacité à absorber la lumière avec des épaisseurs réduites, favorisant ainsi leur intégration dans les cellules solaires à couches minces.

Sur le plan électrique, des propriétés comme la mobilité des charges, la concentration en porteurs et la conductivité influencent directement le transport des charges photogénérées. La taille

des grains et la qualité cristalline des films minces jouent également un rôle critique, en réduisant la recombinaison des porteurs et en améliorant l'efficacité globale des dispositifs.

Ces caractéristiques combinées font des matériaux absorbeurs une pierre angulaire des progrès en photovoltaïque, avec des perspectives prometteuses pour le développement de technologies plus efficaces, économiques et durables.

Caractéristiques d'une Cellule solaire

III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les propriétés électriques de divers types de semi-conducteurs indispensables pour appréhender le fonctionnement et les structures des cellules solaires, en mettant l'accent sur la courbe courant-tension (I-V). En outre, on examine en détail les principaux mécanismes de perte qui restreignent l'efficacité et les performances de conversion des cellules photovoltaïques dans ce qui suit de ce chapitre.

III.2 Les semiconducteurs

La conductivité intermédiaire des semiconducteurs est inférieure à celle des métaux et supérieure à celle des isolants, comme le silicium et le germanium. Les semiconducteurs sont classés dans la IV^e colonne du tableau périodique. Lorsqu'elles sont combinées avec deux composés binaires du groupe III-V (GaAs, GaN) ou II-IV (ZnS, CdTe), ou plus encore, avec un groupe binaire [29].

III.2.1 *Les différents types de semiconducteurs*

III.2.1.1 Les semiconducteurs intrinsèques

Ce sont des semiconducteurs purs sans aucune impureté piégée dans son réseau cristallin. Par ailleurs, sa conductivité est liée directement à température. En réalité, pas de semiconducteurs idéalement purs. De ce fait, il est considéré comme semiconducteur intrinsèque, si les impuretés résiduelles et les défauts du réseau n'ont aucun effet sur les propriétés électroniques. Ce type de semiconducteurs se caractérise par une bande de conduction vide à zéro kelvin où les électrons sont liés aux atomes du réseau. D'autre part, les électrons de la bande de valence de deux atomes voisins se regroupent et partagent entre eux la liaison (liaison covalente), ce qui signifie que le noyau est entouré par une couche de huit électrons pour former un cristal stable [29].

III.2.1.2 Les semiconducteurs extrinsèques

L'insertion des impuretés dans un semiconducteur intrinsèque le convertit en un semiconducteur extrinsèque et, par conséquent, les propriétés électroniques sont influencées. Dans ce cas-là, on parle de dopage. Ce dernier peut opter la conduction de type N (Porteurs d'électrons) ou bien de type P (Porteurs de trous). En outre, le dopage brise l'équilibre électron-trou pour améliorer la mobilité des porteurs, voire la conduction.

a- Les semiconducteurs extrinsèques dopés N

La mise en place d'impuretés de type donneur dans un semiconducteur intrinsèque (silicium Si). Ce genre de dopage donne naissance à un semiconducteur de type N. Par conséquent, les impuretés donneuses sont des atomes qui possèdent cinq électrons (pentavalents) à la couche supérieure, ce qui signifie qu'ils ont toujours un électron libre qui participe à la bande de conduction (Figure III.1).

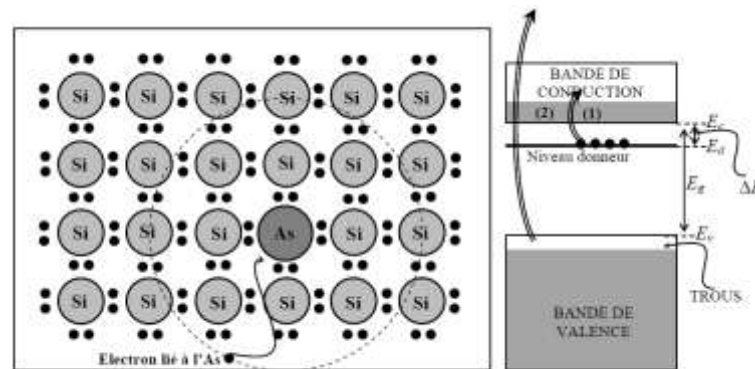


Figure III.1: Mécanisme de conduction des semiconducteur de type N

b- Les semiconducteurs extrinsèques dopés P

Les semiconducteurs dont la conductivité est basée majoritairement sur les trous sont de type P. Cependant, pour obtenir ce genre de semiconducteurs, on y insère des atomes de tétravalent (trois électrons de valence) comme l'aluminium (Al), le galium (Ga) ou l'indium (In), bore (B) dans des semiconducteurs comme le silicium (Figure III.2).

III.3 Jonction PN

Pour qu'un semiconducteur commence à se comporter comme une cellule solaire, le dispositif nécessite une certaine asymétrie résistive intégrée pour attirer les porteurs excités dans un circuit électrique. Une jonction PN est une diode formée de couches de matériau semiconducteur à dopage opposé qui force les porteurs excités à circuler dans une seule direction.

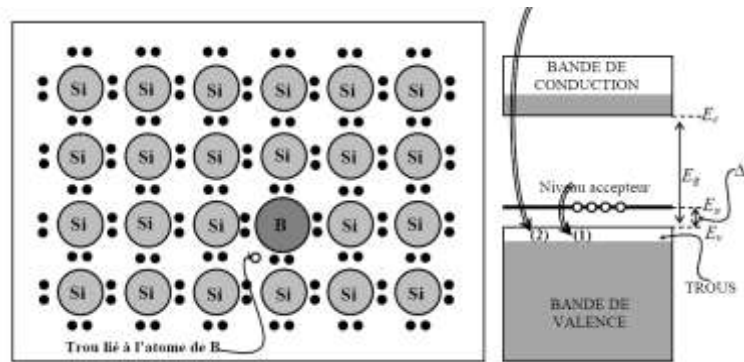


Figure III.2: Mécanisme de conduction des semiconducteur de type P

Lorsque les matériaux semiconducteurs de conductivité N et P sont accolés dans une jonction PN, le mouvement thermique aléatoire des porteurs leur permet de diffuser à travers la jonction le long de gradients de concentration. Cela résulte de la plus grande population d'électrons dans le semiconducteur type N et de la plus grande population de trous dans le semiconducteur type P. Les ions d'impuretés sont fixés dans le réseau semiconducteur et sont donc laissés derrière, créant un champ électrique à travers la jonction. Les mouvements des porteurs de charges sont en opposition avec le champ électrique, ce qui conduit à la dérive des porteurs à travers de la jonction. Par conséquent, l'équilibre du mécanisme de diffusion est atteint, créant une zone de transition appelée zone de charge. Dans des conditions d'équilibre, E_F est constant à travers la jonction, ce qui crée une différence de potentiel dans les limites de la bande de conduction et de valence, appelée tension intégrée. Au-dessus de la zone de charge, le gradient de porteurs forme un profil énergétique régulier à travers la jonction (Figure III.3) [30].

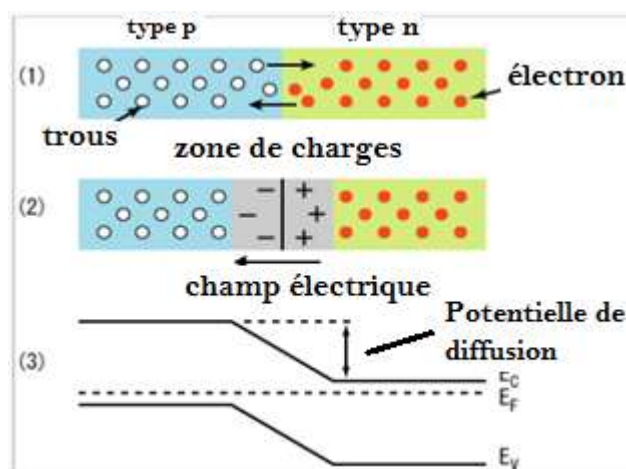


Figure III.3 : Jonction PN.

III.3.1 Les types de la jonction PN

Deux types de jonction PN sont identifiés : l'homojonction et l'hétérojonction.

III.3.1.1 Homojonction

Il s'agit d'une interface formée entre des couches de matériau semiconducteur similaires, caractérisées par des bandes interdites équivalentes, mais généralement dopées différemment, soit de type N, soit de type P.

III.3.1.2 Hétérojonction

L'hétérojonction est la combinaison de deux matériaux semiconducteurs différents. Ce système est produit par croissance cristalline d'un matériau sur un autre, ce qui nécessite l'emploi de semiconducteurs ayant des caractéristiques cristallines similaires, telles que la proximité de taille entre les atomes. Selon le type de dopage utilisé pour les semiconducteurs, on peut observer deux types d'hétérojonctions : La première catégorie concerne les hétérojonctions isotypes, dans lesquelles les deux semiconducteurs appartiennent au même type (Figure III.4). La seconde catégorie concerne les hétérojonctions anisotypes, dans lesquelles les deux semiconducteurs présentent des dopages différents [30].

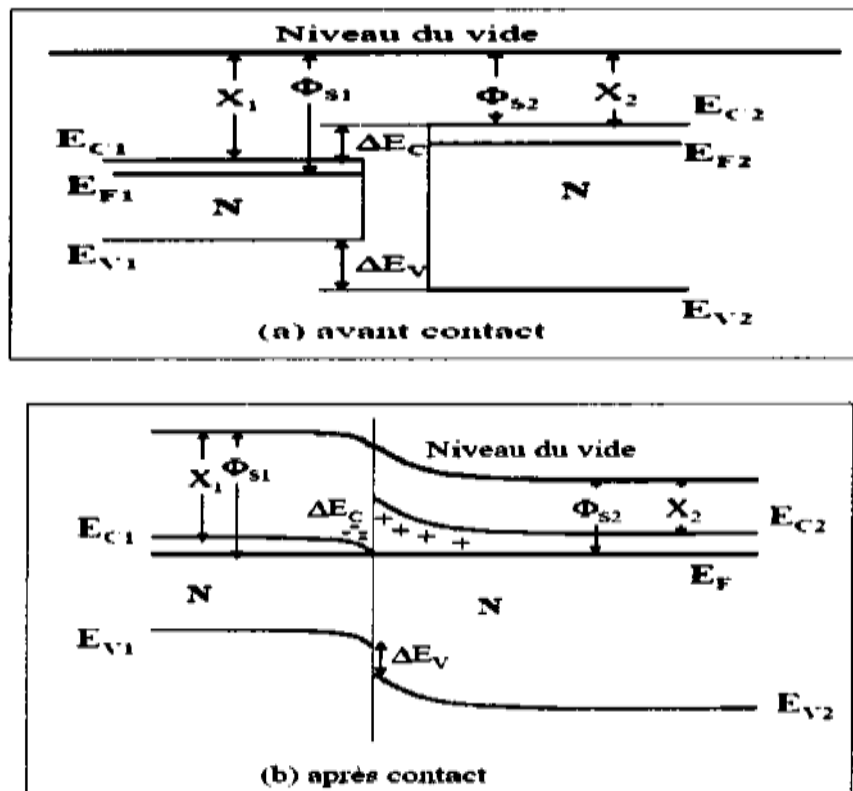


Figure III.4 : Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype

III.3.2 L'équilibre de jonction PN

Les trous sont les principaux porteurs du côté P, tandis que les électrons sont les principaux porteurs du côté N. Il existe donc des deux côtés de la jonction de fortes différences de concentration en trous et en électrons. Les gradients qui en résultent entraînent la propagation des trous de la zone P vers la zone N, tandis que les électrons se propagent de la zone N vers la zone P, ce qui entraîne la formation d'un courant de diffusion causé par les porteurs majoritaires, comme le montre la figure III.5 [6].

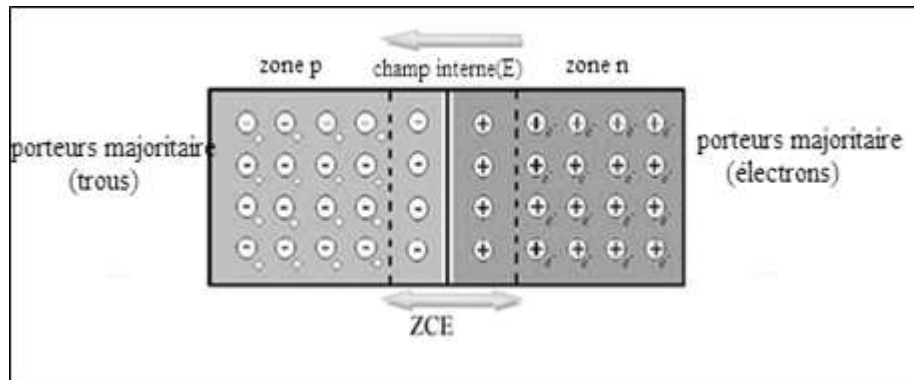


Figure III.5: État d'équilibre d'une jonction PN [7].

III.3.3 Jonction PN polarisée en direct

Dans ce cas, le champ externe produit par le générateur est opposé au champ interne. Un courant des porteurs majoritaires se forme à travers la jonction lorsque le champ externe dépasse le champ interne. Une tension de seuil spécifique au matériau est présente pour une jonction PN (Si : 0,7V ; Ge : 0,6 V) [8]. Dans ce genre de polarisation, la barrière de potentiel diminue et la zone de charge électrique (ZCE) et le champ électrique diminuent.

III.3.4 Jonction PN polarisée inverse

L'énergie électrique externe produite par le générateur de f.e.m. est utilisée dans cette situation. Le champ interne de la jonction est enrichi par V_{inv} , ce qui entraîne une augmentation de la hauteur de la barrière de potentiel. La taille d de la zone de transition est montrée inversement proportionnelle à $\sqrt{V_{inv}}$. Un courant de minoritaires ne peut être accueilli dans la jonction. C'est le courant inverse, également appelé courant de fuite [31].

III.3.5 Zone de charge ZCE

De part et d'autre de la jonction, les porteurs principaux, électrons et trous, sont attirés l'un par l'autre et se recombinent, ce qui annule leurs charges. Cela conduit à une raréfaction des porteurs, ce qui implique une forte décroissance de la conductivité dans une région spécifique,

appelée la zone de charge (transition) caractérisée par une très faible épaisseur. Tandis qu'il y a une disparité de potentiel entre les deux zones occupées par des ions de polarité opposée.

La jonction PN peut être assimilée à un condensateur, dont les zones P et N servent comme armatures, et la zone de transition agit comme un diélectrique (Figure III.6). Les porteurs minoritaires n'ont pas été inclus dans la représentation de la figure III.6, malgré leur importance non négligeable dans la région de transition.

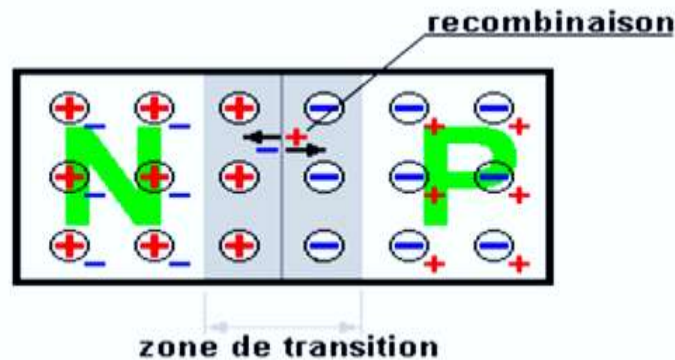


Figure III.6 : Zone de charge ZCE

III.4 Caractéristique d'une diode

Une diode est un dipôle constitué d'un seul semiconducteur qui possède des porteurs de charge distincts. Quand on met en contact ces deux semiconducteurs de dopage P et l'autre de type N, il y a un champ électrique dans la structure.

La diode possède une caractéristique électrique qui est la relation courant-tension globale. Le flux de courant est minime lorsque la tension $V_d = V_P - V_N$ est négative (ceci est valable jusqu'à une tension V_c appelée tension de calage). Lorsque la tension de V_d est supérieure à un seuil V_o , le courant direct augmente rapidement avec V_d . Le seuil de tension (ou barrière de potentiel) varie en fonction du matériau semiconducteur intrinsèque utilisé. La tension de seuil est d'environ 0,2 V pour le germanium et de 0,6 V pour le silicium. La caractéristique prend la forme illustrée ci-dessous [32].

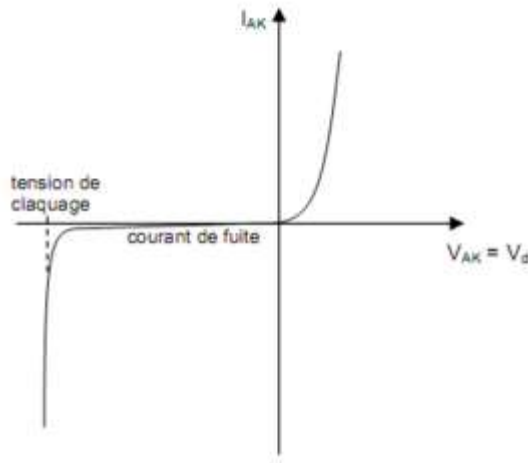


Figure III.7 : caractéristique complète

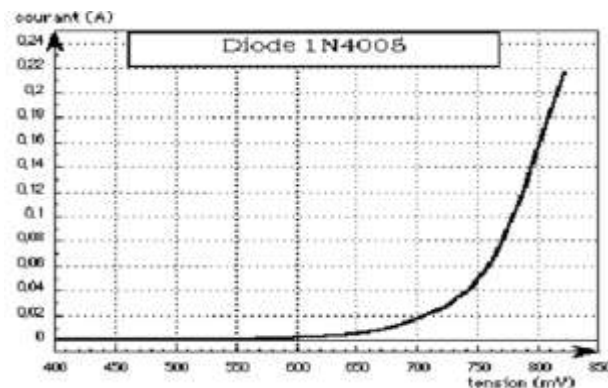


Figure III.8 : Caractéristique directe d'une diode

III.5 La conversion photovoltaïque

III.5.1 Définition

L'effet photovoltaïque correspond à la transformation de la lumière en électricité. Cela consiste à produire un courant ou une tension par un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique. Pour ce faire, il faut que l'énergie fournie par le rayonnement électromagnétique soit plus grande ou égale à la largeur de bande délimitée.

$$E_{\lambda} = h\nu \geq E_{\text{gap}} \quad (\text{III-1})$$

III.5.2 Principe

Le semiconducteur absorbe les photons incidents lorsque leur énergie atteint ou dépasse la largeur de la bande interdite ou gap, ce qui entraîne la formation de paires électron-trou dans le matériau. Par la suite, l'accumulation des porteurs de charges aux contacts va générer une électricité.

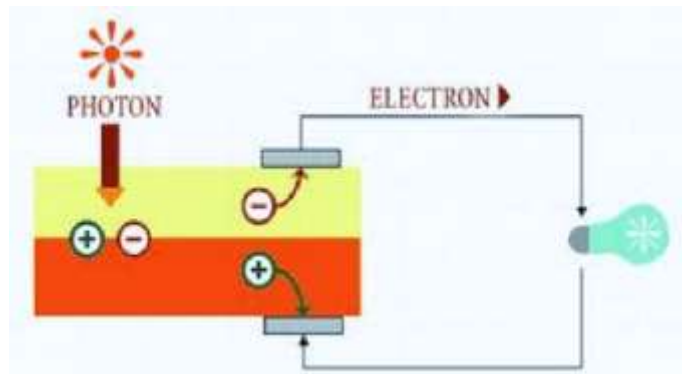


Figure III.9 Principe de l'effet photovoltaïque

III.5.3 Schéma d'équivalence

Une cellule photovoltaïque peut être modélisée à l'aide du modèle à barrière Schottky, qui repose sur cinq paramètres. (I_s , R_s , η , G_p , I_{ph}) en utilisant le circuit équivalent illustré dans la Figure III.10.

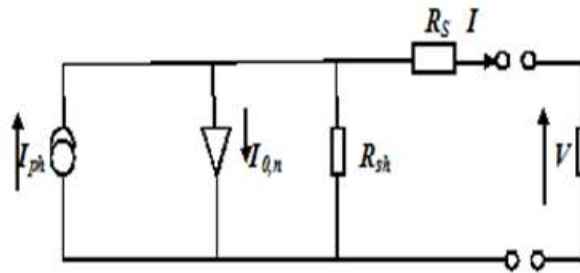


Figure III.10 : Modèle à barrière homogène à 5 paramètres

III.6 Modèle à barrière homogène

En prenant en considération toutes ces variables : la résistance série et parallèle, les pertes ohmiques, le courant de fuite et le courant de recombinaison, il est possible de représenter la caractéristique (I-V) d'une diode Schottky à barrière homogène de surface (S) selon la relation suivante.

$$I = I_{obs} - I_{PH} = I_s \left[\exp \left(\frac{(V - R_s I)}{f_{id} V_{th}} \right) - 1 \right] + G_p (V - R_s I) - I_{PH} \quad (III-2)$$

I_{obs} : Courant de l'obscurité.

$V_{th} = \frac{KT}{q}$: Potentiel thermodynamique.

T : Température en °K,

q : Charge d'électron $1,602 \cdot 10^{-23}$ C,

K : Constante de Boltzmann, $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J / k}$,

I_{ph} : Courant photonique et I_s : Courant de saturation,

R_s : Résistance en série (Ω) et G_p : la conductance en (Ω^{-1}),

f_{id} : représente le facteur d'idéalité.

Un générateur photovoltaïque constitué de plusieurs cellules présente une forme globale semblable à celle d'une cellule unique, à condition qu'il n'y ait pas de différence entre les caractéristiques de chaque cellule (irradiation et température uniformes).

On peut analyser la caractéristique $I(V)$ d'un générateur photovoltaïque en trois zones différentes (Figure III.11).

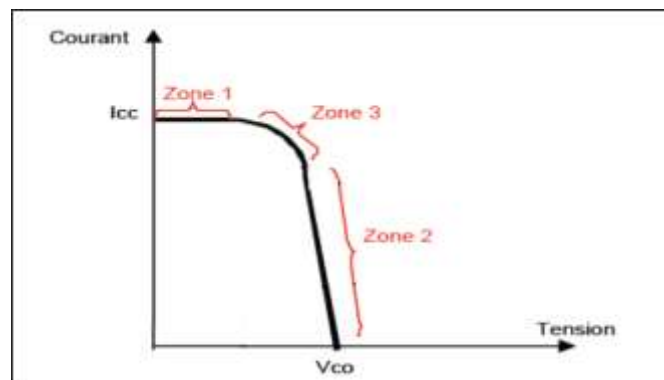


Figure III.11 : Les zones de la courbe I-V.

- Il est possible de considérer une zone comme un générateur de courant I_{cc} proportionnel à l'irradiation, avec une impédance interne qui peut être représentée par (Zone 1).
- Une zone similaire à un générateur de tension V_{co} avec une impédance interne équivalente à la résistance série R_s (Zone 2).
- La zone 3 présente une variation significative de l'impédance interne du générateur entre R_s et R_{sh} . Le point de fonctionnement où la puissance du générateur est maximale est situé dans la zone 3. Le point de puissance optimale est appelé en fonction du couple (I_{max}, V_{max}) , et seule une charge dont la caractéristique traverse ce point peut tirer la puissance maximale disponible dans les conditions étudiées.

III.7 Paramètres photovoltaïques

Divers critères sont employés afin de définir la caractéristique d'une cellule solaire. On appelle ces grandeurs les paramètres photovoltaïques et elles sont extraites de la courbe caractéristique $I(V)$.

Dans la figure.III.12, on peut observer une variation du courant-tension $I(V)$ dans l'obscurité et sous l'éclairage général d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Par l'étude de

cette courbe, on peut obtenir de multiples paramètres physiques propres au composant. La principale influence sur cette caractéristique est le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) du composant [33].

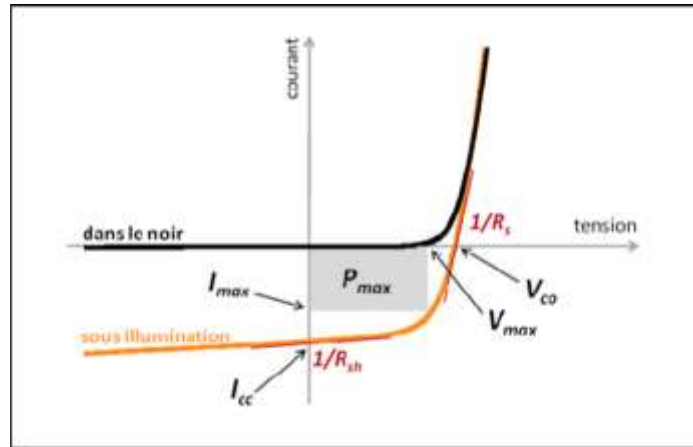


Figure III.12 : Caractéristique I(V) et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque

III.7.1 Courant de court-circuit (I_{cc})

Ce courant survient lorsque la cellule est soumise à un potentiel nul. Cette valeur correspond au courant le plus élevé que la cellule peut produire. Il est influencé par différentes variables telles que la température, la longueur d'onde du rayonnement, la surface active de la cellule et la conduite des porteurs. Ce courant est proportionnel à la quantité de lumière reçue.

III.7.2 Tension de circuit ouvert (V_{co})

Il s'agit de la tension aux bornes de la cellule n'étant pas liée à une charge ou à une charge de résistance infinie. Le type de cellule solaire (jonction PN, jonction Schottky), les matériaux employés dans la couche d'absorption et la nature des contacts entre la couche absorbante et l'électrode ont une influence majeure sur cette dernière.

$$V_{co} = \frac{KT_C}{q} \log \left(\frac{I_{PH}}{I_s} + 1 \right) \quad (\text{III-3})$$

Avec :

$\frac{KT_C}{q}$: Potentiel thermodynamique.

T_C : La température en kelvin

q : Charge d'électron, $1,602 \cdot 10^{-23} \text{ C}$

K : Constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / k}$;

I_{PH} : Courant photonique ;

I_s : Courant de saturation.

Il existe deux régimes selon le degré d'éclairement.

- Régime de faible luminosité : dans cette situation, la différence entre I_{PH} et I_s permet d'établir

$$\log\left(\frac{I_{PH}}{I_s} + 1\right) = \frac{I_{PH}}{I_s} \quad (\text{III-4})$$

D'où

$$V_{CO} \approx \frac{KT}{q} \cdot \left(\frac{I_{PH}}{I_s}\right) \quad (\text{III-5})$$

Il s'agit de la plage de fonctionnement linéaire de la cellule. La formule précédente peut également être exprimée de la manière suivante :

$$V_{CO} = R_0 \cdot I_{PH}, \text{ avec } R_0 = \frac{K \cdot T_c}{q \cdot I_s}$$

R_0 correspond à la résistance interne de la diode lorsqu'elle est polarisée en circuit ouvert et exposée à un faible niveau de flux lumineux.

- Régime de flux lumineux de haute intensité

Pour que $I_{PH} > I_s$ soit :

$$\frac{I_{PH}}{I_s} > 1 \quad (\text{III-6})$$

D'où :

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \log\left(\frac{I_{PH}}{I_s}\right) \quad (\text{III-7})$$

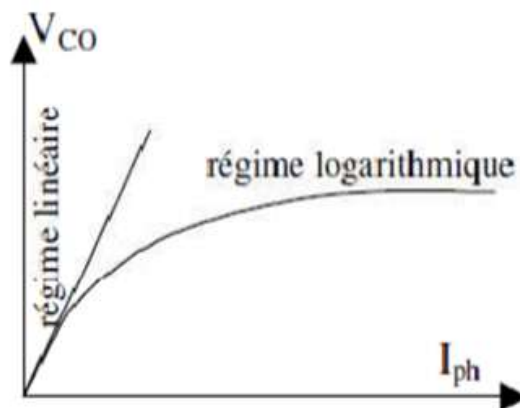


Figure III.13 : Les régimes d'une cellule photovoltaïque.

Il faut noter que cette tension augmente en fonction du logarithme de I_{ph} , et donc du logarithme de l'illumination. D'autre part, elle diminue avec la température, malgré le taux $\frac{KT_c}{q}$. En effet, la valeur du courant de saturation I_s , fluctue exponentiellement en fonction de la surface de la diode (donc de la cellule) et des caractéristiques de la jonction : cette dépendance en température compense considérablement $\frac{KT_c}{q}$. Par conséquent, la tension de circuit ouvert V_{co} diminue avec l'augmentation de la température, ce qui revêt une importance cruciale dans la conception des systèmes [34].

III.7.3 Facteur de forme FF

On utilise fréquemment le facteur de remplissage, aussi connu sous le nom de *fill factor* (FF), afin d'évaluer la qualité d'une cellule ou d'un générateur PV en se basant sur la caractéristique $I(V)$. La proportion entre la puissance maximale que la cellule indique, P_{max} , et la puissance formée par le rectangle $I_{cc} \cdot V_{oc}$ est connue sous ce coefficient. À mesure que ce facteur prend de l'importance, la puissance exploitable augmentera. Ainsi, les cellules les plus performantes auront dû faire face à des compromis technologiques pour atteindre les caractéristiques idéales au maximum. Sa particularité réside dans la relation suivante [35]:

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{CC} I_{CC}} \quad (III-8)$$

III.7.4 Le rendement η

Le taux de transformation en puissance des cellules photovoltaïques est connu sous le nom de rendement. Il s'agit du rapport entre la puissance maximale produite par la cellule et la puissance lumineuse libérée P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_0} = \frac{FF \cdot I_{CC} V_{CC}}{P_0} \quad (III-9)$$

Le rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. L'efficacité de la conversion joue un rôle essentiel. En fait, simplement savoir quelle est sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule [35].

III.8 Conclusion

Les caractéristiques d'une cellule solaire sont fondamentales pour évaluer son efficacité et son potentiel d'application dans la conversion de l'énergie solaire en électricité. Ces dispositifs reposent sur trois propriétés principales : les performances optiques, électriques et structurelles. Sur le plan optique, la cellule solaire doit être capable d'absorber efficacement la lumière à travers

un matériau semiconducteur doté d'un gap optique adapté au spectre solaire, minimisant ainsi les pertes par réflexion et transmission.

Électriquement, la cellule solaire doit assurer un transport efficace des charges photogénérées (électrons et trous) vers les contacts électriques. Cela nécessite une haute mobilité des charges, une faible recombinaison et une interface bien conçue entre les différentes couches. Par exemple, des paramètres tels que la tension en circuit ouvert (V_{oc}), le courant de court-circuit (I_{cc}) et le facteur de forme (FF) déterminent directement l'efficacité de conversion énergétique.

Structurellement, l'épaisseur des couches actives et la qualité des interfaces jouent un rôle clé pour optimiser la performance globale, notamment en réduisant les défauts cristallins et les pertes de charge.

Ainsi, une cellule solaire bien conçue est le résultat d'une synergie entre propriétés optiques, électriques et structurelles, visant à maximiser l'efficacité énergétique tout en réduisant les coûts de production et les impacts environnementaux.

Résultats et discussion

VI.1 Introduction

Le développement d'un matériau de qualité optimale et l'exploitation de ses qualités structurales, optiques et électriques constituent un défi majeur. Une maîtrise adéquate des techniques expérimentales permet d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction des exigences spécifiques liées à son application spécialement en photovoltaïque.

Ce travail de thèse dévoile les méthodes expérimentales utilisées pour l'élaboration et la préparation des films minces de sulfure d'étain (SnS) par spray pyrolyse et par électrochimie. Les techniques de caractérisation employées afin d'améliorer les caractéristiques du SnS. Dans la deuxième partie, on exploite les propriétés optique et électrique pour la réalisation et simulation d'une cellule solaire.

Partie I : Elaboration et caractérisation des couches minces SnS

VI.2 Synthèse des nanostructures SnS

La synthèse du sulfure d'étain (SnS) a été réalisée selon deux méthodes distinctes : le spray pyrolyse au sein du laboratoire des couches minces de l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision, et la méthode électrochimique mise en œuvre au laboratoire de chimie de la faculté de technologie de Sétif 1.

VI.2.1 Préparation des échantillons

La synthèse des nanostructures de sulfure d'étain (SnS) par spray pyrolyse sur des substrats d'ITO (Indium Tin Oxide) de taille $(10 \times 15 \times 1) \text{ mm}^3$. Diverses méthodes sont employées pour la caractérisation de ces nanostructures, telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-visible.

L'oxyde d'indium dopé à l'étain est un matériau transparent déposé sur des substrats en verre utilisé dans différents dispositifs de l'optoélectronique. Ce type de substrat est choisi en

fonction de ses propriétés électriques et optiques. La conductivité de l'ITO est assurée par les atomes d'étain avec une résistivité peut atteindre $10^{-4} \Omega / \text{cm}$. En outre, il se caractérise par un gap optique qui varie entre (3.5 – 4.3) eV et une transmittance qui dépasse 85% [35].

VI.2.2 Préparation des substrats

De nombreuses études ont mis en évidence la corrélation directe entre l'état de surface du substrat inhérent au dépôt et la qualité des couches mises en place. En réalité, la présence d'impuretés à l'interface crée des niveaux de pièges sur ladite interface. Le nettoyage du substrat détient une importance capitale, nécessitant l'élimination minutieuse de toute présence de graisse et de poussière.

De plus, il est essentiel d'approuver visuellement que la surface du substrat est exempte de rayures et de défauts de planéité. Ces exigences sont indispensables pour assurer une adhérence optimale du dépôt des films SnS sur le substrat. Ce protocole de traitement implique initialement l'immersion séquentielle des lames dans des solutions d'éthanol, d'acétone et d'eau distillée, tout en les soumettant à des ultrasons pendant 15 minutes à température ambiante [36]. Cette étape a pour but d'éliminer toutes impuretés piégé dans la rugosité de la surface du substrat. Enfin, le séchage des substrats afin de prévenir tout contact avec l'environnement extérieur.

VI.2.3 Pulvérisation pneumatique

Cette méthode de dépôt se base sur l'emploi d'instruments technologiques sophistiqués. De plus, il est important de noter que la production des matériaux en fine couche par ce processus est rentable. Cette méthode se révèle particulièrement efficace dans la déposition de films semiconducteurs uniformes et bien fixés. Elle peut être réalisée localement, ce qui présente le bénéfice d'élaborer des films minces sur d'importantes surfaces.

La qualité des films est fortement influencée par le choix des précurseurs chimiques et leur concentration dans le solvant. Dans ce travail, deux précurseurs ont été employés, l'un en tant que source d'étain et l'autre en tant que source de soufre.

➤ Chlorure (II) d'étain (SnCl_2) :

Deux types d'étain (Sn) existent, le $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et le $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Nous avons choisi le premier précurseur en raison de son prix abordable et de sa forte teneur en Sn. Il renferme 52,9 % de Sn, contre 33,9 % dans la seconde source [37].

➤ La thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) :

Ce précurseur est utilisé en tant que source de soufre (S).

Nous avons utilisé diverses concentrations du chlorure d'étain SnCl_2 et de la thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ pour préparer la solution nécessaire au dépôt des couches minces de SnS par le moyen de la méthode pyrolyse spray, comme le démontre le tableau VI.1. Suite au calcul des masses des réactifs recommandés, on procède à la pesée par le biais d'une microbalance. On dissout ensuite les quantités pesées dans un volume de 50 ml, adéquatement aux mêmes conditions, avec de l'eau distillée. On agite l'ensemble pendant une heure en utilisant un agitateur magnétique, en y ajoutant quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF) [38].

	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4
M_{SnCl_2} (mol/l)	0.1	0.04	0.06	0.08
m_{SnCl_2} (g)	0.948	0.3792	0.5688	0.7584
$M_{\text{SC}(\text{NH}_2)_2}$ (mol/l)	0.01	0.004	0.006	0.008
$m_{\text{SC}(\text{NH}_2)_2}$ (g)	0.03806	0.0152	0.0228	0.0304

Tableau.VI.1 : Les différents concentrations et masses du chlorure d'étain SnCl_2 et la thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

Une fois les substrats et solutions préparés, nous procéderons au dépôt des couches minces de SnS en utilisant la méthode spray pyrolyse qui comprend plusieurs étapes :

- La première étape consiste à activer la Hotte afin d'évacuer les gaz produits.
- Disposez les substrats sur le porte-substrat. L'ensemble est connecté à une résistance électrique qui agit en tant que régulateur de température, tel qu'illustré dans la figure VI.1.
- Afin de prévenir tout choc thermique, il est nécessaire d'augmenter progressivement la température du porte-substrat jusqu'à atteindre la température de dépôt.
- En utilisant le logiciel de pilotage, les paramètres du débit et de la durée de l'injection de la solution sur les substrats sont déterminés. Ensuite, le dépôt est initié.

La réaction chimique qui forme la couche est activée par l'effet de la température, tandis que les autres composants se volatilisent suite à la réaction. Au terme du processus de dépôt, on met fin au chauffage et on laisse progressivement les substrats se refroidir au-dessus du porte-substrat jusqu'à atteindre la température normale. Par la suite, les échantillons seront préparés pour le processus de traitement thermique.

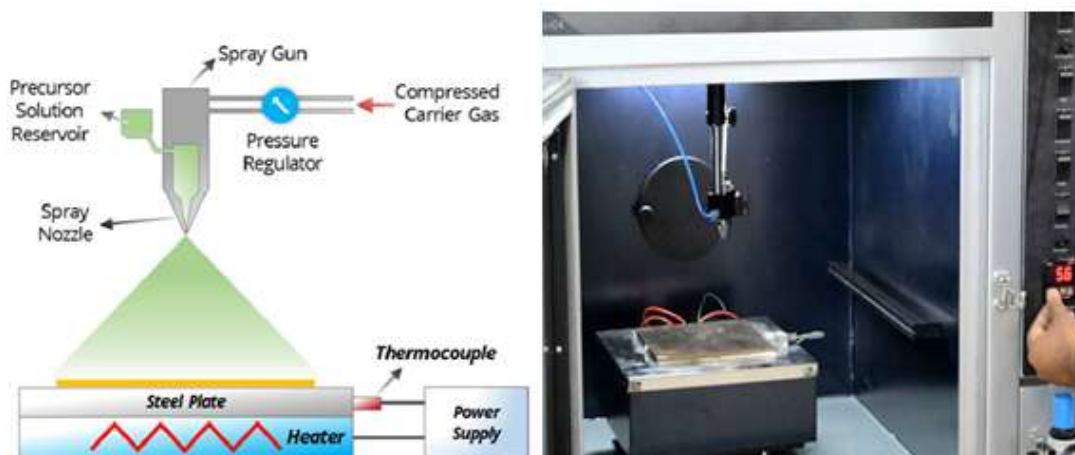


Figure. VI.1 : Le dispositif complet de la technique : Spray pyrolyse

VI.2.4 Traitement thermique

Le processus de recuit des films minces revêt une importance cruciale, car il stimule l'élimination des espèces organiques contenues dans la solution initiale et la densification du matériau. Le processus de traitement thermique permet également d'améliorer la cristallisation de la couche dans la phase souhaitée.

Il convient de souligner que la température de recuit est intimement liée à la dilatation thermique, de sorte que le substrat doit présenter un coefficient de dilatation thermique similaire à celui de la couche mince. En outre, ce processus a été effectué dans un four à une température de 450 °C pendant une durée de 60 minutes [39].

VI.3 Caractérisation des couches minces SnS

VI.3.1 Caractérisation structurale (DRX)

Cette étude nous permet de caractériser en détail la structure de nos couches, en évaluant la qualité cristallographique, les contraintes, en déterminant les paramètres de maille et en mesurant la taille des cristallites.

La figure (VI.2) illustre les diffractogrammes des rayons X (DRX) des films minces de SnS déposés par la technique de spray pyrolyse à partir d'une solution aqueuse de diverses concentrations molaires, avec une température de dépôt de 350 °C.

Il est observé que les couches minces obtenues présentent une structure cristalline caractérisée par des pics étroits et intenses. En comparant les positions angulaires des pics des diffractogrammes de nos couches avec celles du fichier JCPDS numéro 39-354, nous avons pu indexer ces pics dans une structure orthorhombique. Les pics (021), (101), (111), (131) et (141) correspondent aux positions angulaires (2θ) suivantes : 26.24°, 30.5°, 31.53°, 39.04° et 44.77°, respectivement [40].

En effet, plusieurs pics intenses d'orientations variées, tels que (101), (111) et (021), sont observés. Il convient d'accentuer que l'orientation préférentielle varie en fonction de la concentration [41].

D'autre part, il est observé que la position du pic identique varie dans les divers diagrammes en raison des contraintes.

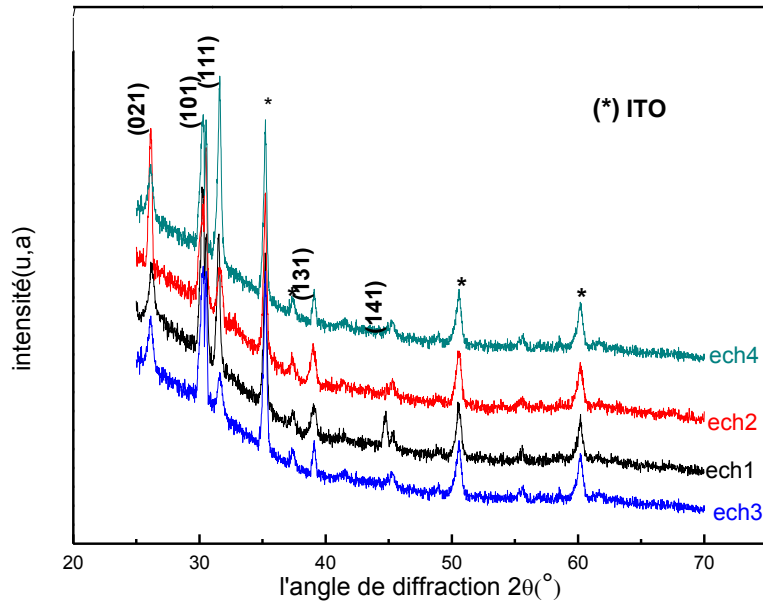


Figure VI.2 : Diagramme DRX des couches minces de SnS déposées par spray pyrolyse.

VI.3.1.1 Taille des cristallites

L'étude de la diffraction des rayons X est primordiale pour examiner la formation cristalline d'une fine structure. Cet outil nous permet d'évaluer la taille moyenne des cristallites D , laquelle peut influencer de manière significative les caractéristiques physiques voire électriques. Cette grandeur peut être calculée en se basant sur l'équation (VI.5) en prenant en compte le pic le plus intense (101).

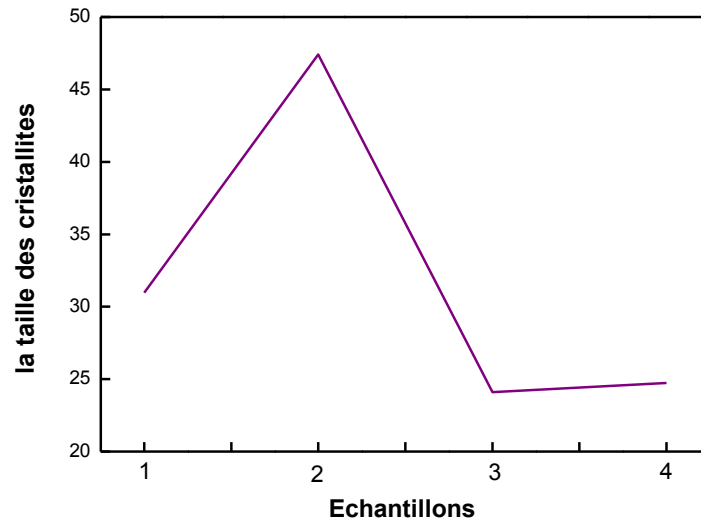


Figure VI.3. La variation de la taille des cristallites suivant chaque échantillon

VI.3.1.2 Paramètres de maille

La corrélation entre les distances inter-réticulaires des plans (hkl) et les paramètres cristallographiques dans le cas du SnS (système orthorhombique) est exprimée de la manière suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{VI. 1})$$

Cependant, la distance inter-réticulaire d est déterminée en utilisant l'équation de Bragg. Les paramètres « a », « b » et « c » de la maille élémentaire orthorhombique de SnS peuvent être déterminés en substituant les indices de Miller (hkl) dans l'équation (VI.1).

- **Contraintes $\mathcal{E}_a$, $\mathcal{E}_b$ et $\mathcal{E}_c$**

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a , b et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 4.3291 \text{ \AA}$, $b_0 = 11.1923 \text{ \AA}$ et $c_0 = 3.9838 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS (N : 39-354)) donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

Il s'agit des forces internes présentes dans la matière. Si ces forces provoquent des déformations dans la structure cristalline, elles vont entraîner des variations dans les distances inter-réticulaires d , ce qui aura pour effet de déplacer la position des pics [42]. En mesurant le décalage des pics, il est possible d'inférer l'état des contraintes de l'échantillon. Ces contraintes internes, susceptibles d'engendrer des imperfections, sont déterminées en se basant sur les relations suivantes :

$$\varepsilon_a = \left| \frac{a - a_0}{a_0} \right| \quad (\text{VI. 2})$$

$$\varepsilon_b = \left| \frac{b - b_0}{b_0} \right| \quad (\text{VI. 3})$$

$$\varepsilon_c = \left| \frac{c - c_0}{c_0} \right| \quad (\text{VI. 4})$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{VI. 5})$$

Les caractéristiques des cristaux, telles que la taille des cristallites (D), la distance inter-réticulaire d , les paramètres de maille a , b et c , les contraintes (ε_a), (ε_b) et (ε_c), ainsi que la largeur à mi-hauteur (β), sont obtenues à partir de l'analyse de la position du pic (101) dans la structure orthorhombique de chaque échantillon comme résumé dans le tableau (VI.2).

	2 θ (°)	D(nm)	d(Å°)	a(Å°)	b(Å°)	c(Å°)	ε_a	ε_b	ε_c	β (°)
Ech1	30.24	30.96	2.8979	4.24	11.15	3.97	0.0206	$3.779 \cdot 10^{-3}$	0.0035	0.24967
Ech2	30.48	47.42	2.8869	4.23	11.19	3.95	0.0229	$2.0549 \cdot 10^{-4}$	0.0085	0.16183
Ech3	30.3	24.11	2.9051	4.25	11.13	3.98	0.0183	0.0056	$9.539 \cdot 10^{-4}$	0.31789
Ech4	30.3	24.73	2.8877	4.22	11.25	3.96	0.0252	0.0052	0.0059	0.30999

Tableau VI.2. Les paramètres calculés pour les nanostructures du SnS déposé par spray pyrolyse

VI. 3.2 Fluorescence des rayons X (XRF)

L'analyse élémentaire par la spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) permet de repérer et d'identifier les composants chimiques présents dans l'échantillon. Sous l'irradiation des rayons X, les atomes passent de leur état fondamental à un état excité. Étant donné que l'état excité est caractérisé par son instabilité, les atomes ont tendance à retourner à leur état fondamental en émettant de l'énergie sous forme de rayons X.

La figure VI.4 présente le spectre de fluorescence des différents échantillons, en fonction de divers rapports de concentration. Chaque échantillon comporte deux pics d'intensités variées. Le premier pic, situé à environ 111 eV, est associé à l'élément soufre (S), tandis que le deuxième pic, centré autour de 127 eV, est attribué à l'élément étain (Sn), ce qui confirme la présence du composé soufre-étain (SnS) [44].

La stoechiométrie joue un rôle essentiel lors de la synthèse des matériaux. Dans le cas de notre composé SnS, le rapport stoechiométrique $R_s = \text{Sn}/\text{S}$ est proche de 1. La figure VI.5 illustre la fluctuation du rapport stoechiométrique en relation avec la teneur des précurseurs. En observant cette courbe, il est possible de constater que le rapport stoechiométrique présente une variation non linéaire en fonction de la concentration. En outre, R_s est de 4.26 pour une concentration de 0.04 mol et atteint 6.19 pour celle de 0.08 mol. De plus, R_s atteint sa valeur la plus basse lorsqu'il est utilisé à une forte concentration (0,1 mol) [44].

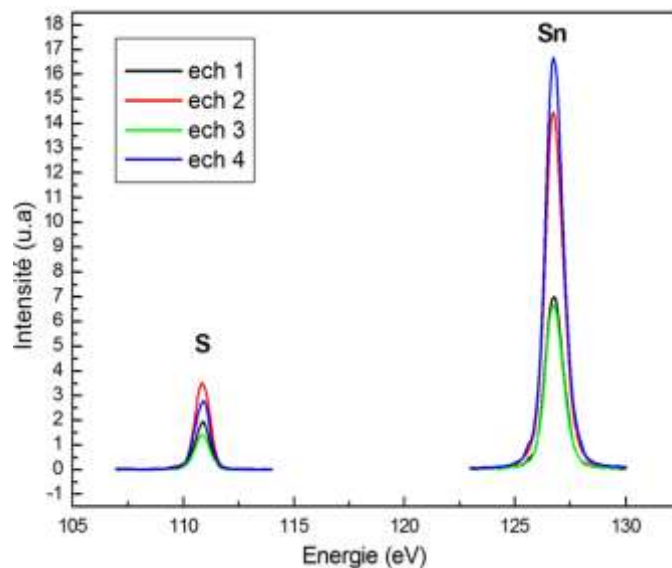


Figure VI.4 : Spectres de fluorescence des rayons x des échantillons de différentes concentrations.

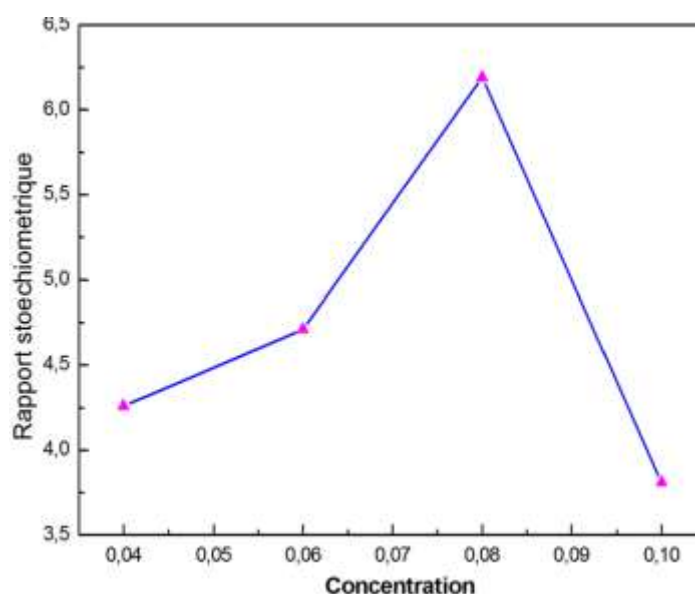


Figure VI.5 : La variation du rapport stoechiométrique en fonction de la concentration.

Ainsi, il apparaît que la qualité de SnS peut être optimisée en utilisant des concentrations faibles (inférieures à 0,04 mol) ou élevées (supérieure à 0,1 mol).

VI. 3.3 Caractérisation morphologique (MEB)

Le microscope à balayage électronique (MEB) est utilisé pour examiner les films de SnS afin de contrôler simultanément l'uniformité des couches minces, la forme et la dimension des nanostructures. De même que l'examen qualitatif et quantitatif des échantillons. La figure VI.6 (a-d) présente les micrographies obtenues par la microscopie électronique à balayage des couches minces de sulfure d'étain déposées sur des substrats en oxyde d'indium-étain (ITO) avec divers rapports de concentrations. Comme illustré dans la figure VI.6 (a-d), la surface est uniformément recouverte par la couche de l'SnS, avec une orientation arbitraire des diverses nanostructures. Ce résultat est en cohérence avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X ainsi que par le groupe de recherche dirigé par N. Ravathi et ses collaborateurs [102].

La figure VI.6 (a) dépeint la formation de l'SnS en fonction du rapport de concentration [Sn/S]. La couche présente une uniformité de faible densification, constituée d'agrégats (tâches lumineuses) sans structure, et sa dimension est d'environ 900 nm.

Contrairement à l'échantillon précédent, la figure VI.6 (b) illustre comment les nanostructures de SnS denses présentant une distribution aléatoire sur la surface se forment. Les nanostructures présentent une structure en forme de bush de grande envergure (1100 nm). De plus, la figure (b) illustre la croissance de petits grains d'étain (Sn) d'une taille de 80 nm, indiquant ainsi une réaction chimique incomplète conduisant à la production d'une faible quantité d'étain (absence de pics sur les diffractogrammes DRX) [44].

Le rapport de concentration Sn/S dans l'échantillon présente des nanostructures du SnS. Ces derniers se présentent sous la forme de roches présentant une distribution irrégulière. Les dimensions des nanoparticules se situent dans une fourchette de 900 à 1100 nm.

La figure VI.6 (d) illustre les nanostructures générées en fonction de la concentration en Sn/S. D'après cette figure, les nanostructures de SnS se présentent sous la forme de buissons avec une distribution uniforme et une taille d'environ 900 nm.

De plus, une comparaison des quatre images met en évidence de manière évidente la corrélation entre les paires d'images (a, c) et (b, d).

Les spectres obtenus à partir de l'analyse EDX de nos échantillons sont représentés dans la figure VI.7 (a-d). Il est à noter que toutes les figures présentent des pics d'intensités variables pour les éléments Sn et S. D'autres pics, tels que ceux de l'oxygène et du silicium, correspondent à des éléments présents dans le substrat d'ITO.

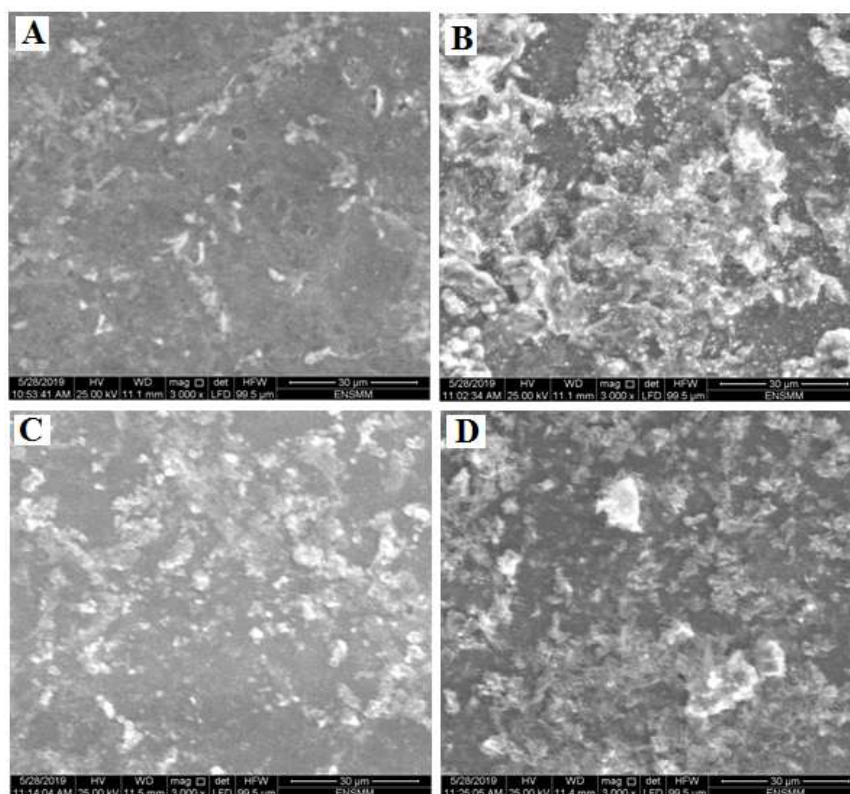


Figure VI.6. Images des couches minces SnS obtenues par MEB de type FESEM, JEOL, JSM-6701F

Le tableau VI.3 compile les résultats de l'analyse quantitative basée sur la masse atomique. Il est évident que les rapports stœchiométriques des différents échantillons diffèrent de façon notable, en raison de l'interaction de l'élément d'étain du substrat qui rivalise avec celui de la couche.

	Sn (%)	S(%)
Ech1	7.68	3.06
Ech2	11.69	4.50
Ech3	6.88	2.66
Ech4	8.60	3.23

Le tableau VI.3. Les résultats de l'analyse quantitative en masse atomique

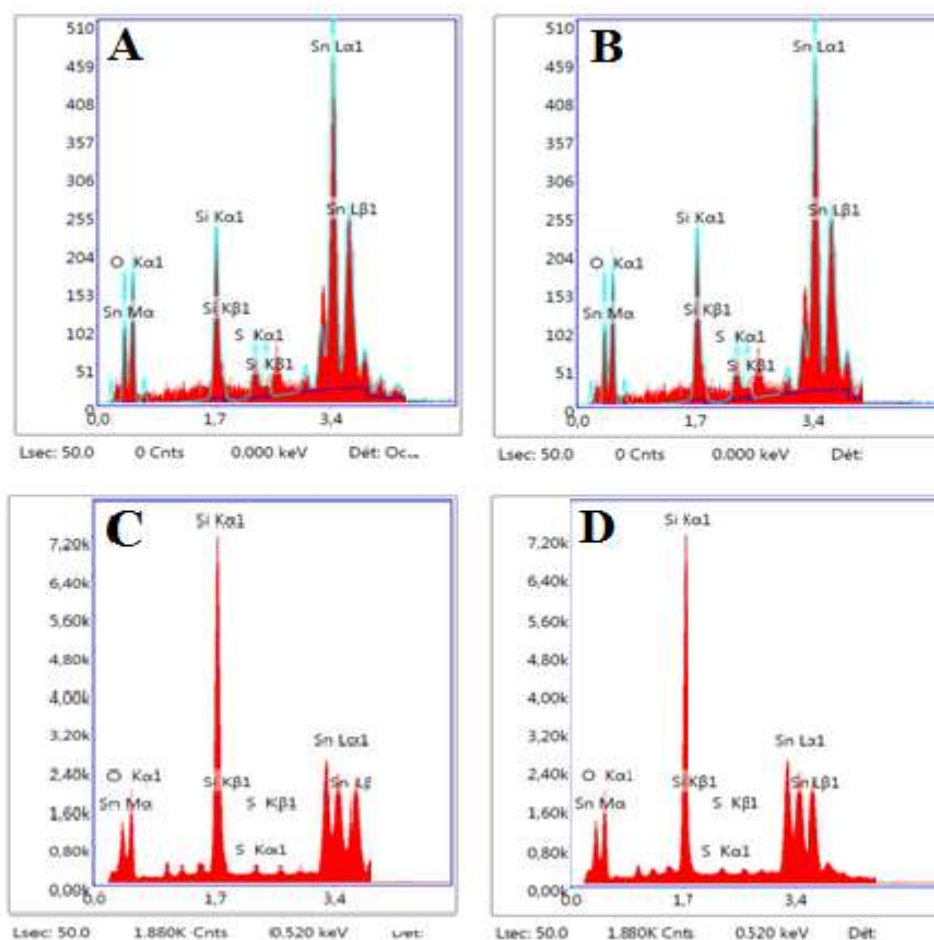


Figure.VI.7 les spectres de l'analyse EDX

VI.3.4 Caractérisation optique

VI.3.4.1 Spectroscopie UV-Visible

La variation relative de la transmittance T (%), en fonction de la longueur d'onde λ (nm), est indiquée par les spectres générés par le spectrophotomètre à double faisceau Shimadzu UV-1800. Ce spectromètre est pourvu d'un double faisceau qui permet d'éliminer l'effet du substrat et de capturer le spectre de transmittance des échantillons.

Ces spectres permettent de déterminer l'indice de réfraction et le Gap optique. La figure VI.8 présente les spectres de transmittance optique des échantillons, illustrant les diverses molarités du rapport Sn/S.

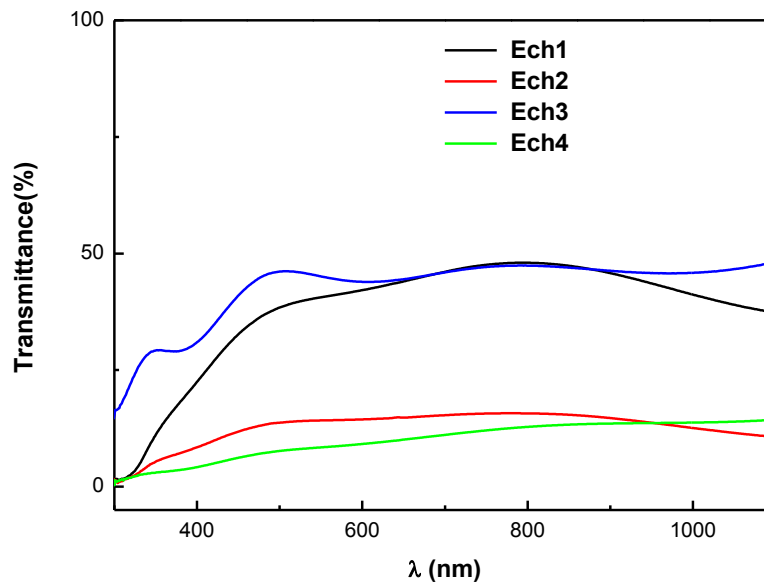


Figure VI.8 : Les spectres de la transmittance (Ech1=0.1, Ech2=0.04, Ech3=0.06, Ech4=0.08)mol

Ces spectres révèlent que la transmittance du SnS se situe entre 15 % et 45 % (figure VI.8), ce qui soutient le caractère d'absorption de nos couches dans le spectre visible. De plus, il convient de noter que le phénomène d'absorption n'est pas directement corrélé à la concentration des échantillons. L'échantillon 1 à importante concentration montre une transmittance d'environ 45 %. Les échantillons 2 et 4, avec des concentrations de 0,04 et 0,08 mol respectivement, présentent une transmittance d'environ 15 % [46].

VI.3.4.2 Gap optique

Le Gap optique de divers échantillons a été déterminé à l'aide de la méthode de Tauc. La figure VI.9 illustre la représentation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour les couches minces de SnS. L'interpolation de la partie linéaire de la courbe sur l'axe des énergies (axe horizontal) permet d'estimer la valeur du Gap optique de chaque échantillon. Les valeurs des gaps optiques déterminés sont récapitulées dans le tableau VI.4.

Echantillons	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4
Gap Optique (eV)	1.54	1.56	1.54	1.65

Tableau VI.4 : Gap optique des échantillons de différentes concentrations

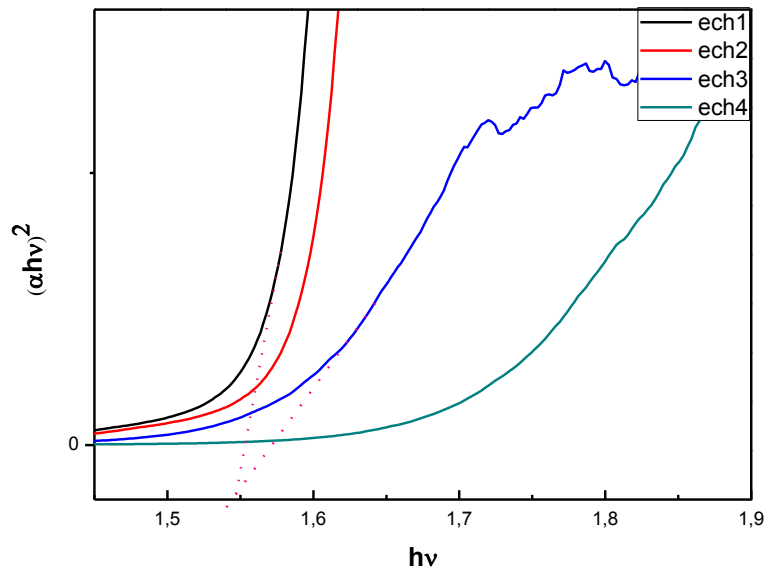


Figure VI.9. Détermination du gap optique par la méthode de Tauc à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$

Tel qu'illustré dans la figure VI.9, l'écart d'énergie optique des échantillons 1, 2 et 3 est de 1,54 eV, tandis que celui de l'échantillon 4 est de 1,65 eV. L'écart entre les trois premiers échantillons est étroitement similaire à celui des matériaux utilisés dans la conversion photovoltaïque, se situant entre 1,3 et 1,5 eV [47]. De plus, ces valeurs ne sont pas influencées par la concentration des solutions initiales, ce qui signifie qu'il n'existe pas de relation linéaire entre la concentration et le gap optique. Cette non-linéarité est probablement attribuable à des conditions expérimentales non contrôlables telles que la quantité pulvérisée, la température de la plaque chauffante et la surface pulvérisée.

VI.3.4.3 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est l'une des constantes optiques les plus indispensables. En utilisant la méthode ellipsométrique à extinction, les valeurs de l'indice de réfraction de chaque échantillon sont déterminées et répertoriées dans le tableau VI.5. Il est évident que l'indice de réfraction est directement lié à la densité de nos échantillons. Cette relation se manifeste dans les spectres de transmittance, où les échantillons 1 et 3 présentent une structure non condensée [48], tandis que les échantillons 2 et 4 affichent une structure condensée.

Echantillons		Ech1	Ech2	Ech3	Ech4
Indice de réfraction	de	1.65	1.75	1.70	1.79

Tableau VI.5 : Indice de réfraction

VI.3.5 Caractérisation électrique (Effet Hall)

L'effet Hall a servi à déterminer la concentration des charges présentes et le genre de conductivité présent dans les nanostructures du SnS. Le tableau VI.6 résume les valeurs des charges présentes dans chaque échantillon.

Echantillon	Concentration de charge $N_a \text{ Cm}^{-3}$
Ech (0.4/0.004)	$1.73 \cdot 10^{+17}$
Ech (0.06/0.006)	$2.23 \cdot 10^{+17}$
Ech (0.08/0.008)	$3.12 \cdot 10^{+19}$
Ech (0.1/0.01)	$7.19 \cdot 10^{+19}$

Tableau VI.6. Les concentrations de charge de chaque échantillon

L'ensemble des échantillons présente une conductivité de nature P. De plus, la concentration des charges présentes dans nos échantillons est fortement liée à celle des précurseurs introduits dans la solution Sn et S (Figure VI.10).

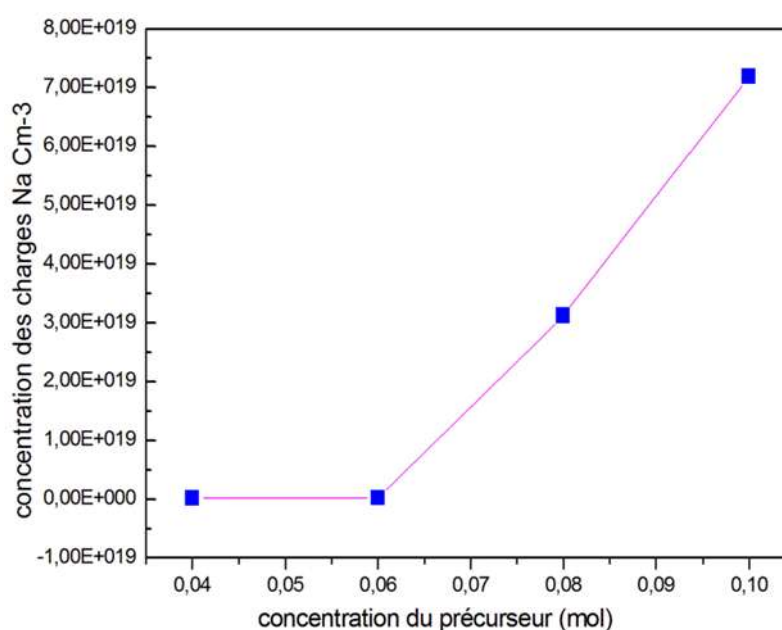


Figure.VI.10. variation de la concentration des charges en fonction de concentration des précurseurs

La concentration de 10^{+17} cm^{-3} a été mesurée en (1,73 & 2,23) cm^3 . En revanche, pour les concentrations de 0,08 et 0,1 mol, on observe une nette amélioration de la concentration des porteurs de charge, atteignant respectivement $3,12 \times 10^{+19} \text{ Cm}^{-3}$ et $7,19 \times 10^{+19} \text{ Cm}^{-3}$ (figure VI.10). Cela peut être attribué potentiellement à la stœchiométrie du réseau de l'SnS obtenu, que ce soit en raison d'un excès d'étain Sn ou d'une insuffisance de soufre dans le réseau SnS [49,50].

De plus, la valeur maximale de la concentration des charges obtenue pour une concentration de 0,1 mol ($7,19 \times 10^{+19} \text{ Cm}^{-3}$) est relativement faible par rapport à la concentration optimale pour la conversion photovoltaïque (10^{+22}). De plus, afin d'atteindre cette valeur, il est nécessaire d'utiliser une concentration de 0,1 mol de Sn en faisant varier le rapport avec le soufre S et en effectuant un dopage [50].

VI.4 Effet de température de recuit

Avant d'entamer notre travail, nous avons desserré les échantillons à trois durées de pulvérisation différentes (3, 6 et 9 minutes). Ensuite, trois groupes d'échantillons (un pour chaque temps de pulvérisation) ont été soumis à un recuit à des températures de 400°C, 450°C et 500°C pendant une heure.

Série	A			B			C		
Température(°C)	400			450			500		
Temps (min)	3	6	9	3	6	9	3	6	9

Tableau VI.7: Les classifications des échantillons.

La procédure de dépôt intervient immédiatement après la préparation de la solution et se compose de plusieurs étapes.

La première étape consiste à placer les substrats soigneusement nettoyés sur le porte-substrat, puis à régler la température de l'appareil à 350 °C.

Ensuite, le logiciel de pilotage de la machine de pulvérisation est programmé en utilisant les données requises telles qu'indiquées dans le tableau ci-dessus :

Home	Move	Wait	Move	Speed	Durée min
X, Y	[5,5]	3000	[100,100]	[10,10]	3, 6, 9

Tableau VI.8 : Les données utilisées

Le processus de recuit effectué après l'élaboration des couches minces vise à évacuer les résidus organiques provenant des précurseurs utilisés dans la solution, ainsi qu'à stimuler la cristallisation et la densification de ces couches minces.

Au sein de notre étude, le traitement thermique des couches a été effectué dans un four à des températures variées (400°C, 450°C, 500°C) pendant une durée d'une heure.

Les illustrations ci-dessous présentent les substrats après le processus de dépôt et de recuit.



(a). Substrat de verre

(b). Substrat d'ITO

Figure VI.11 : Les substrats : (a) substrat de verre, (b) substrat d'ITO.

VI.4.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales des films minces de SnS nanostructures ont été identifiées en utilisant la technique de diffraction des rayons X (DRX), et les motifs sont présentés dans la Figure VI.12. Les plans orthorhombiques SnS (021), (101), (111), (131) et (141) correspondent aux pics de diffraction intenses observés à 26,24°, 30,50°, 31,50°, 39,04° et 44,77°, respectivement, selon la carte JCPDS No. 75-2115. De plus, aucune phase secondaire n'a été détectée, confirmant ainsi la pureté des nanostructures des films de SnS [51]. L'orientation préférée évolue du plan (101) au plan (111) lorsque la température de recuit passe de 350°C à 400°C [44]. Selon S. Kang et al. [46], la modification de l'orientation préférentielle provoquée par l'augmentation de la température de recuit suggère que l'axe b de la maille unitaire de SnS est disposé perpendiculairement à la surface du film.

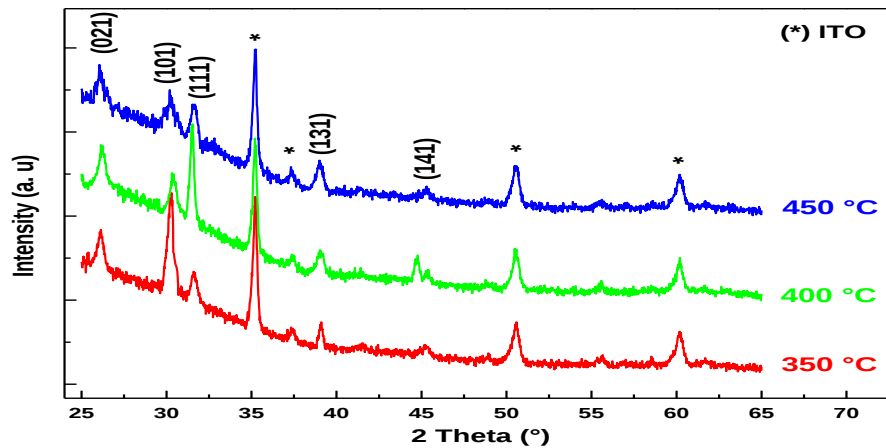


Figure VI.12. Diffractogramme des rayons X des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C.

Les paramètres de la maille élémentaire de l'unité SnS sont calculés en utilisant la relation (VI-1) et (VI.5).

Température de recuit	(111) Position (°)	Parameters de maille (Å°)				
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	FWHM (°)	<i>D</i> (nm)
350 °C	31,60	4.330	11.189	3.986	0,35140	47
400 °C	31.50	4.321	11.190	3.981	0,24844	66
450 °C	31,60	4.327	11.210	3.879	0,44299	37

Tableau VI.9. Paramètres de réseau et taille des grains des films minces de SnS.

Le tableau VI.9 présente de manière synthétique les dimensions des grains et les paramètres de maille des nanostructures de SnS cristallisées dans la phase orthorhombique. Les résultats obtenus sont en concordance avec ceux présentés dans l'étude de A. Basak et al. [101]. Les valeurs des paramètres de maille des échantillons après avoir été soumis à un recuit à des températures de 350 et 450 °C révèlent une contraction de la maille le long de l'axe (*a*, *c*) [53]. Lorsque l'échantillon est soumis à une température de 400 °C, ses paramètres de réseau sont en accord avec ceux répertoriés dans la carte JCPDS n° 75-2115, suggérant ainsi que la maille élémentaire ne subit pas de contraction.

Le recuit est un procédé permettant d'atteindre des tailles de grains de 47, 66 et 37 nm à des températures de 350, 400 et 450 °C, respectivement (Tableau VI.7). Notamment, à une température de recuit de 450 °C, on observe une diminution significative de la taille des grains. Cette observation implique que le processus de recuit des couches minces de SnS à des températures dépassant 400 °C pourrait conduire à une altération de la structure cristalline. Cette découverte est conforme à la recherche réalisée par Javed et ses collègues [49]. Ces résultats

mettent en évidence l'influence directe du recuit sur la taille des grains, lequel impacte les propriétés optiques et électriques.

VI.4.2 Morphologie de surface

VI.4.2.1 Microscope à balayage électronique

La morphologie des nanostructures des films minces de SnS, observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), est illustrée dans la figure VI.13 (A-C). Les films dévoilent une nanostructure hautement organisée, caractérisée par une surface lisse et dépourvue de fissures, ainsi que par des grains de taille homogène et des cristallites de grande qualité [56]. La figure (VI.13.A) présente la surface traitée thermiquement à une température de 350 °C, caractérisée par des grains plus homogènes d'environ 120 nm. En outre, les distributions de particules à la surface présentent des vides répartis de façon aléatoire. Une augmentation significative de la taille des grains mesurée d'environ 250 nm est observée lors du passage de la température de recuit de 350 °C à 400 °C.

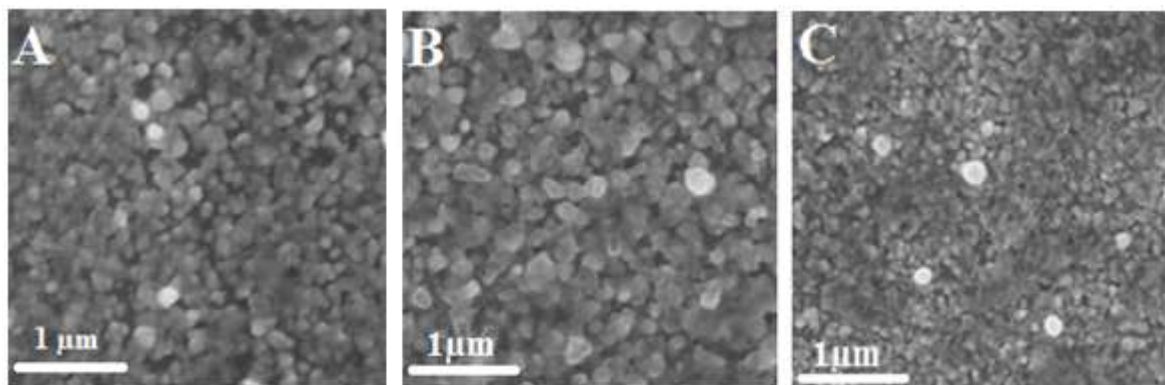


Figure VI.13 : Micrographies MEB de couches minces de SnS soumises à un recuit à des températures de (A) 350 °C, (B) 400 °C et (C) 450 °C.

Les vides disparaissent ensuite et le film devient plus dense, ce qui donne lieu à de gros grains (Figure. VI.13.B). Ahmed et al. [50] et [58] ont trouvé des résultats similaires, affirmant qu'à mesure que la température de recuit augmentait, la taille des grains augmentait. De plus, à mesure que la température de recuit augmentait jusqu'à 450 °C, davantage de vides apparaissaient à la surface du film. En conséquence, ces films sont plus denses que ceux recuits à des températures plus basses (Figure. VI.13.C). En raison du recuit à haute température, les grains ont perdu leur uniformité et ont rétréci de manière spectaculaire, ce qui a provoqué le déracinement de SnS et de Sn de la surface du substrat ITO. Ce résultat est cohérent avec les conclusions de S. Thierno et al. [103].

VI.4.2.2 Topographie de surface

La figure VI.14 (A-C) montre des images topographiques 2D ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) de films SnS nanostructurés scannés par un microscope AFM. Les films SnS sont denses et uniformément répartis sur toutes les surfaces de l'échantillon, comme le montre la Figure VI.14. Les films minces ont également une morphologie granulaire avec un grain homogène. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Javed et al. [49].

De plus, le changement de morphologie de surface identifie l'effet du recuit sur les films SnS nanostructurés. La figure VI.14A montre la surface après recuit à 350°C . De petits granules de taille et de forme uniformes s'agglomèrent pour former des granules plus gros. Les granules se condensent en grains plus gros lorsque la température est augmentée à 400°C . En conséquence, la densité des joints de grains diminue, ce qui donne des films SnS plus denses (Figure VI.14B) [60].

En revanche, le recuit à une température plus élevée (450°C) provoque la division des granules et l'apparition de certains vides, ce qui donne une surface qui semble poreuse. En effet, la température de recuit, comme la taille des grains, influence directement la rugosité. Dans ce cas, l'analyse d'image AFM a révélé que la rugosité RMS était respectivement de 38 nm, 59 nm et 23 nm, correspondant à un recuit à 350, 400 et 450°C . L'analyse AFM et RMS concordent avec les résultats de DRX et sont cohérentes avec la littérature [61,62].

VI.4.3 Composition chimique

L'analyse de la composition qualitative et quantitative des films de SnS nanostructurés est réalisée à l'aide de la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX). L'analyse par EDX des films recuits à 400°C , tout comme les autres films, est présentée dans la figure VI.15. L'analyse a mis en évidence la présence des composants fondamentaux du film SnS (étain et soufre), comme illustré dans la figure VI.15. D'autres éléments (comme Si et O) peuvent également être observés dans les spectres EDX, en raison du substrat dans lequel ils sont présents ; cependant, un recuit à $350\text{-}400^\circ\text{C}$ conduit à une meilleure stœchiométrie. Il est indéniable qu'un léger excès d'étain s'est évaporé du substrat lors du recuit à 450°C [63].

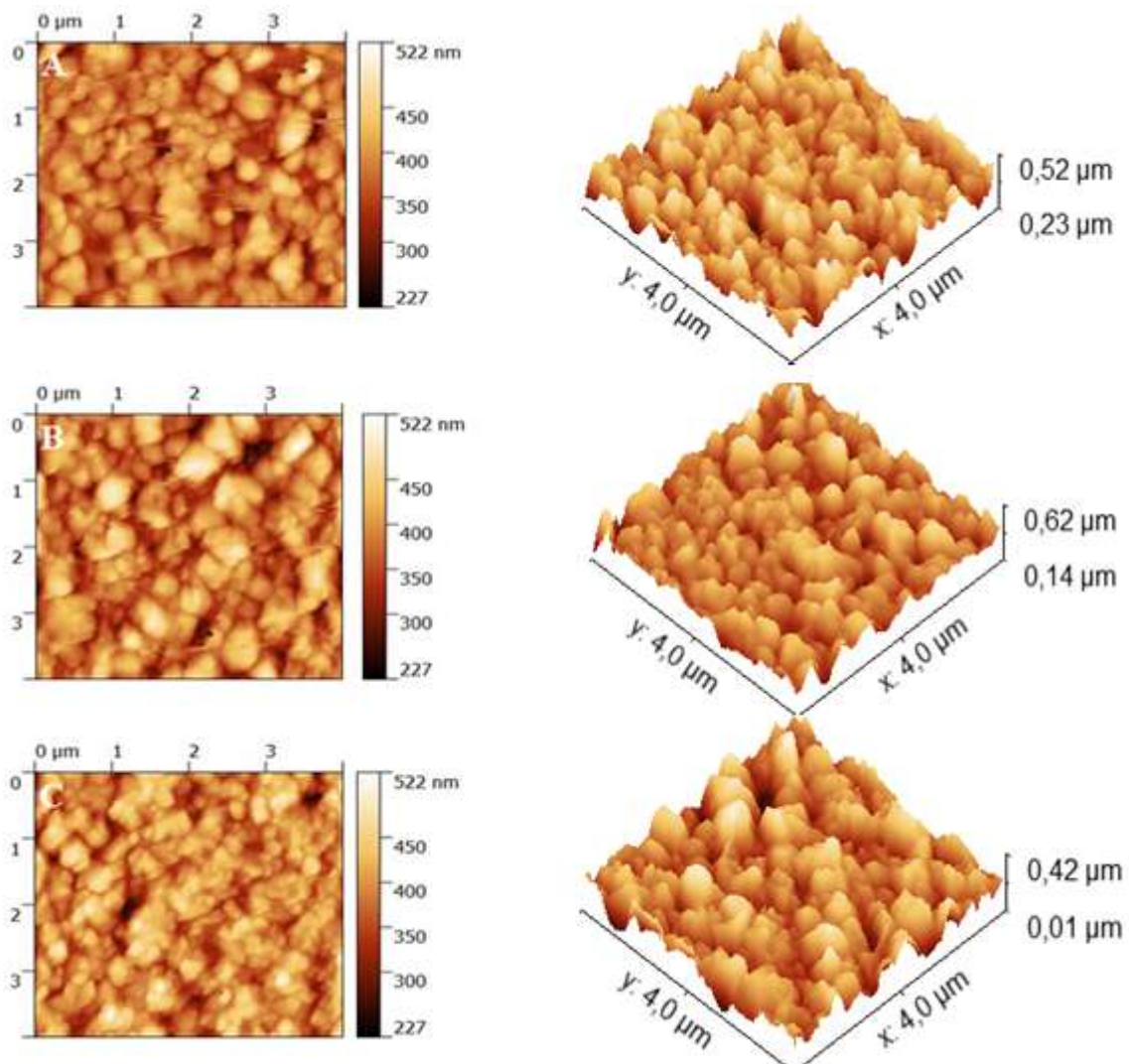


Figure VI.14. Images AFM 2D de films minces de SnS recuits à (A) 350 °C, (B) 400 °C et (C) 450 °C.

La non-stœchiométrie des films de SnS nanostructurés recuits à 450 °C est due à deux facteurs. Le premier pourrait être causé par un excès d'atomes d'étain et/ou des lacunes de Sn^{+2} , entraînant la formation d'états accepteurs profonds avec des énergies d'activation variant de 0,22 à 0,45 eV [64]. Lors du second recuit à température plus élevée, des atomes de surplus d'étain s'évaporent du substrat en verre revêtu d'ITO et sont incorporés dans les films de SnS. La carence en soufre est également provoquée par l'évaporation de l'élément S à partir des films de SnS.

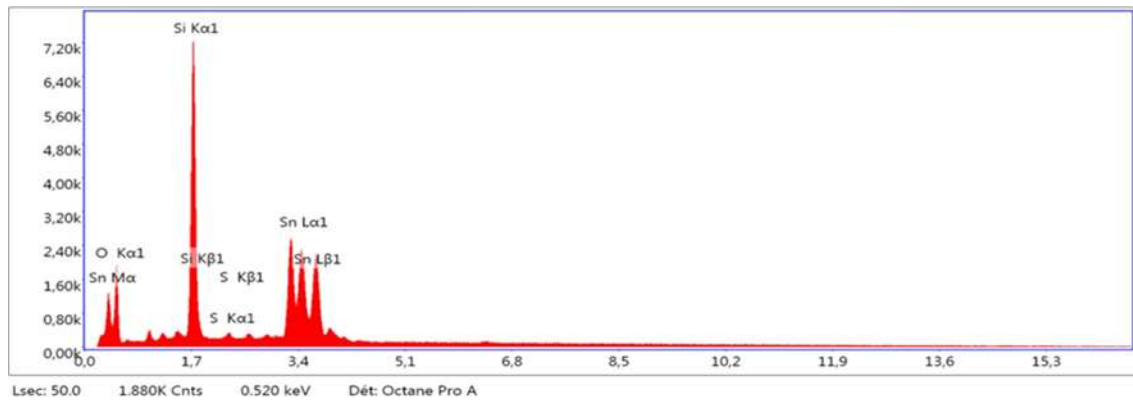


Figure VI.15 : Spectre EDX d'un film mince de SnS recuit à 400 °C pendant 1 h.

Température de recuit	Sn (at %)	S (at%)	Sn / S
350 °C	52.23	47.77	1.09
400 °C	50.53	49.47	1.02
450 °C	57.43	42.57	1.35

Tableau VI.10 : Composition élémentaire.

VI.4.4 Etude optique

La figure VI.16 présente les spectres de transmission des films nanostructurés de SnS déposés par pulvérisation sur un substrat en verre recouvert d'ITO. Étant donné la forte absorption visible des films SnS obtenus, ils se révèlent plus appropriés pour être utilisés en tant que films minces absorbants dans les cellules photovoltaïques [65]. Selon les données présentées dans la figure VI.16, l'augmentation de la température de recuit de 350 °C à 400 °C a entraîné une amélioration de la plage d'absorption, qui s'est étendue jusqu'à 600 nm. L'augmentation de l'absorption est attribuable à une dimension du grain accrue.

Ainsi, cette corrélation pourrait résulter d'une recombinaison plus importante des photons dans le plan préférentiel (111), qui présente moins de liaisons de grains et une faible transmission lumineuse [66]. Il est également possible de souligner qu'un recuit à une température supérieure (450 °C) a diminué le champ d'absorption jusqu'à 500 nm. Cela s'explique surtout par des vides de surface et une diminution de la dimension des particules. Ces résultats sont largement étayés par la littérature.

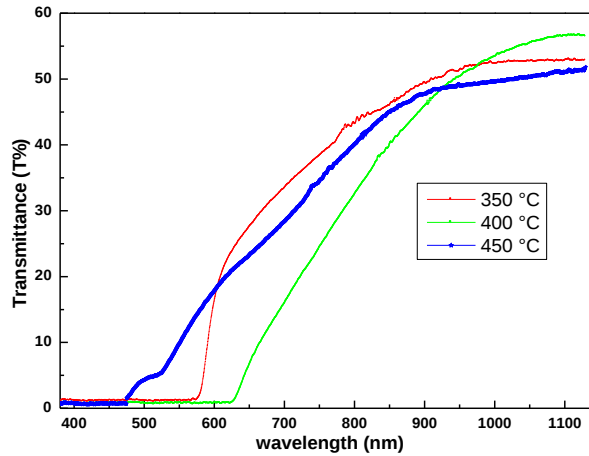


Figure VI.16. Spectres de transmittance des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C.

La figure VI.17 présente la variation des coefficients d'absorption des films de SnS nanostructurés en fonction de la longueur d'onde. Comme prévu, des coefficients d'absorption plus élevés ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) ont été obtenus pour les températures de recuit de 350 et 400 °C et, en raison d'une meilleure densification des grains, le recuit à 400 °C a donné le coefficient d'absorption le plus élevé ($22 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Cela améliore les caractéristiques optiques et augmente l'absorption de lumière dans des matériaux compacts et densément constitués. La transition d'absorption a été déplacée de manière significative, comme le montre la Figure VI.17, ce qui indique que la température de recuit influence fortement la bande interdite E_g . Le graphe de Tauc, issu de l'expression ci-dessous [67], a servi à calculer le fossé optique E_g .

$$(\alpha h\nu)^2 = A[h\nu - E_g] \quad (\text{VI.6})$$

Où ν et h sont respectivement la fréquence de la lumière et la constante de Planck, et A est une constante qui varie en fonction de la transition.

La figure VI.18 montre une représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ selon l'énergie des photons ($h\nu$). L'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes vers l'axe d'énergie permet d'établir la bande interdite optique. Comme le montre la figure, l'énergie E_g générée par les films de SnS nanostructurés est estimée à 1,60, 1,30 et 2,55 eV.

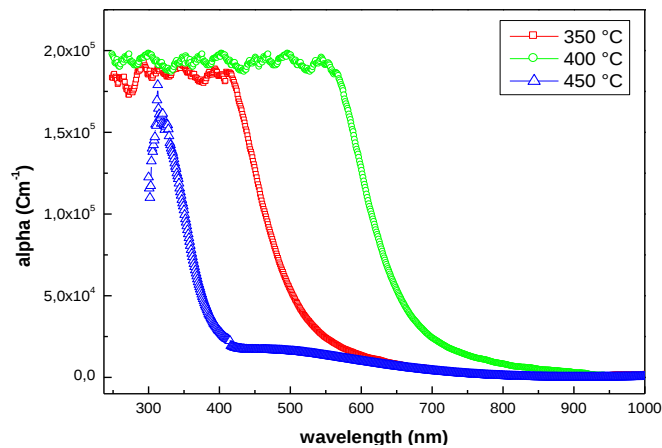


Figure VI.17 : Coefficient d'absorption des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C.

À 400 °C, l'échantillon est prélevé avec une faible énergie de bande interdite optique (1,30 eV), cette valeur est similaire à celle des matériaux photovoltaïques [69]. D'après les graphiques de DRX et l'analyse de l'effet Hall, on pourrait expliquer cette diminution de la bande interdite par le resserrement des grains et le renforcement de la concentration des porteurs. Ce constat indique que les films minces de SnS reçoivent efficacement la lumière visible et conviennent davantage pour une application en tant que couche d'absorption dans les cellules solaires.

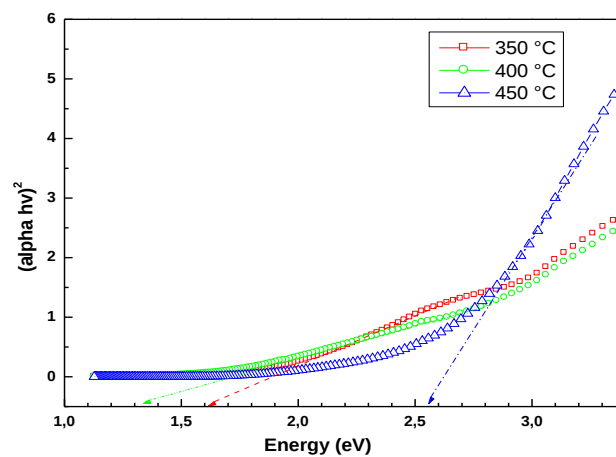


Figure VI.18. Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C.

VI.4.5 Etude électrique

Les caractéristiques électriques des nanostructures de films SnS, telles que la mobilité des porteurs de charge, la conductivité et le coefficient Hall, ont été mesurées en exploitant la méthode de l'effet Hall (voir tableau VI.11). Les résultats indiquent que les coefficients de Hall de chaque échantillon sont positifs, ce qui signifie que la conductivité intrinsèque des films SnS obtenus est de type P.

En outre, il est observé que les caractéristiques électriques subissent des variations en fonction du traitement thermique, ce qui prouve que ce dernier exerce une influence notable sur ces caractéristiques (cf. tableau VI.11). Le recuit à une température de 400 °C engendre des caractéristiques électriques plus importantes par rapport à un traitement à 350 °C. Le traitement thermique à 450 °C diminue ses caractéristiques et provoque une dégradation des performances du film SnS.

Temperature De recuit (°C)	Mobilité des porteurs (cm ² /Vs)	Conductivité (Ω cm ⁻¹)	Resistivité (Ω cm)	Concentration Des charges (cm ⁻³)	Hall coefficient R _H (cm ³ /c)
350	7.579×10^4	4.698×10^{-5}	3.543×10^4	9.150×10^9	0.895×10^{10}
400	1.678×10^5	9.756×10^{-5}	1.433×10^4	3.168×10^{10}	1.927×10^{10}
450	6.786×10^4	8.921×10^{-6}	2.121×10^4	2.137×10^{10}	1.073×10^{10}

Tableau VI.11. Paramètres électriques des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C.

De plus, l'augmentation de la température de recuit de 350°C à 400°C augmente la concentration et la mobilité des porteurs de $9,150 \times 10^9$ (cm⁻³) et $7,579 \times 10^4$ (cm²/Vs) à $3,168 \times 10^{10}$ (cm⁻³) et $1,678 \times 10^5$ (cm²/Vs), respectivement. Cette amélioration pourrait être attribuée à une meilleure cristallisation et à une taille de grain accrue dans les films, ce qui pourrait améliorer la réduction des joints de grains, la réduction des liaisons cristallines et la réduction des défauts cristallins, permettant ainsi la libération des électrons piégés aux joints de grains [70].

Par la suite, la conductivité du film augmente tandis que sa résistivité diminue. Une concentration et une mobilité des porteurs réduites ($2,137 \times 10^{10}$ cm⁻³, $6,786 \times 10^4$ cm²/Vs) ont été observées dans les films recuits à 450 °C. Cette découverte signifie que le recuit au-dessus de 400 °C provoque un échec de cristallisation dans le réseau SnS. Leurs propriétés semiconductrices diminuent ; cette diminution pourrait être attribuée aux défauts du réseau SnS causés par le recuit à température plus élevée, accompagné d'une libération d'atomes d'étain. En conséquence, ces

défauts agissent comme des centres de dispersion, augmentant la résistivité des films. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par T. O. Daniel et al. [59].

VI.4.6 Réponse Photocourant

La photoconductivité des films SnS nanostructurés a été réalisée sous les conditions suivantes : 0,5 Volts et 120 secondes. Les échantillons ont été exposés séquentiellement à plusieurs cycles marche-arrêt (10 s) de rayonnement lumineux. La densité de courant cathodique générée par les films SnS nanostructurés révèle encore une fois la conductivité intrinsèque de type P (Figure VI.19). Ce résultat valide la mesure de l'effet Hall et est soutenu par la littérature [72].

Ainsi, le recuit à 400 °C génère un photocourant significativement plus élevé ($28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) que le recuit à 350 °C ($13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Cette augmentation de la valeur du photocourant est principalement due à une augmentation de la taille des grains avec l'orientation le long du plan (111) et à une diminution du joint de grain, augmentant la longueur de diffusion.

Au niveau de Fermi, l'orientation (111) est connue pour avoir une densité d'états plus élevée, ce qui peut entraîner une concentration et une mobilité accrues des porteurs. Cela peut améliorer l'efficacité de la collecte des porteurs de charge et, par conséquent, la réponse du photocourant. Ces résultats sont cohérents avec [73].

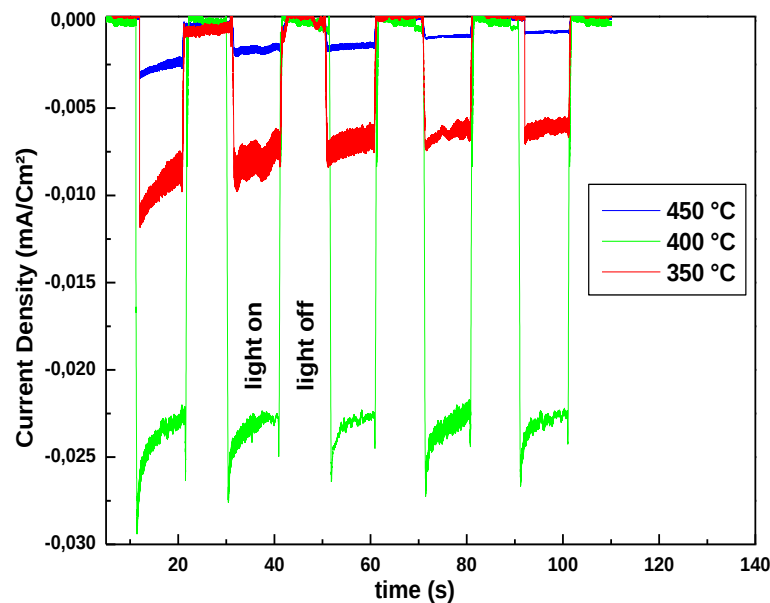


Figure VI.19. Réponse photocourant des films minces de SnS recuits à 350, 400 et 450 °C.

De plus, cette amélioration du photocourant pourrait s'expliquer comme suit : lorsque l'échantillon est éclairé, la génération de porteurs de charge entraîne une recombinaison avec des charges opposées correspondantes. Le potentiel de barrière aux joints de grains a été réduit en raison de ce processus. Cette diminution facilite le mouvement des porteurs à travers les joints, augmentant la mobilité des porteurs de charge [74].

De plus, l'échantillon recuit à 450 °C montre une régression significative de la densité de courant (proche de zéro). Cette forte diminution pourrait être causée par la fragmentation des grains, qui s'accompagne de la rupture du mécanisme de conduction du réseau SnS provoquée par l'arrachage des atomes d'étain de la surface des films.

La stabilité et le temps de réponse ont également été utilisés pour évaluer la photoconductivité des films SnS. L'échantillon, recuit à 400 °C, présente une forte stabilité dans le temps à la même intensité pendant tous les cycles d'éclairage, comme le montre la figure VI.19 [75]. On peut noter que le recuit à 350 et 450 °C diminue le photocourant au fil du temps [76].

Le passage du cycle OFF-ON donne le deuxième paramètre, qui est le temps de réponse (figure VI.19). Comme on peut le voir, les films recuits à 350, 400 et 450 °C ont des temps de réponse de 0,65, 0,45 et 0,85 ms, respectivement. En comparaison du temps de réponse (2,4 s) rapporté par [77,78], le recuit des films SnS à 400 °C donne un temps de réponse beaucoup plus court (0,45 ms). Ces résultats impliquent que lorsqu'ils sont recuits à 400 °C, les films minces SnS ont une meilleure stabilité et des temps de réponse plus rapides.

VI.5 Etude de la nucléation et croissance des nanostructures SnS

L'objectif de cette étude est dévoiler l'influence de la concentration du précurseur sur le processus de nucléation et les propriétés structurales, morphologique, électrique et optique du composé chalcogénure binaire sulfure d'étain (SnS) électrodéposé sur un substrat de verre revêtu d'ITO.

VI.5.1 *Processus expérimentale*

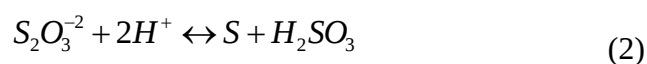
Des films minces de sulfure d'étain (SnS) ont été élaborés en utilisant la méthode d'électrodéposition à partir d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (Na_2SO_4) et de 0,1 M de sulfate d'étain (SnSO_4). Trois concentrations de Na_2SO_4 ont été testées : 0,05 M, 0,1 M et 0,15 M. Le PH de la solution a été fixé à 4 en ajoutant du H_2SO_4 [80]. Le processus électrochimique des films minces de SnS a été réalisé dans une cellule standard dotée de trois électrodes comprenant du verre revêtu d'ITO, une plaque de platine et une électrode au calomel saturé (SCE) comme électrodes de travail, de contre-électrode et de référence respectivement.

La température de la cellule et les réactions chimiques ont été maintenues à température ambiante. Avant le processus de dépôt, le substrat de verre revêtu d'ITO a été nettoyé par ultrasons dans une solution de l'acétone, l'éthanol et l'eau distillée. Les films minces de SnS ont été déposés à un potentiel fixe de -1 V pendant 1 h en utilisant un potentiostat/galvanostat (Autolab) comme source de potentiel.

VI.5.2 Etude électrochimique

Afin d'étudier le comportement électrochimique, la voltamétrie cyclique a été utilisée. La figure VI.20 montre le voltammogramme sur verre revêtu d'ITO à partir de la solution aqueuse de 0,1 M de SnSO₄ sur une plage de potentiel de [-1,5, 0,6] V/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Comme le montre la figure VI.19, l'augmentation du courant cathodique de -0,8 V à -1,4 V est assez claire. Cela signifie donc que tout potentiel de cette plage peut réduire la nanostructure SnS sur le substrat. Ce résultat est en bon accord avec celui rapporté par Ichimura et al [81].

Les réactions suivantes montrent la formation de nanostructures SnS sur la cathode (ITO) :



Le Sn⁺² et le S sont réduits à la cathodique pour former SnS

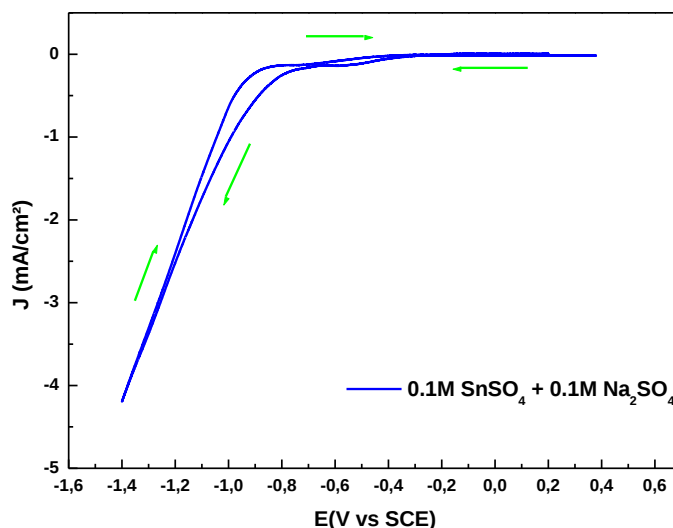


Figure VI.20. Voltammogramme cyclique (0,1 M SnSO₄, 0,1 M Na₂SO₄)

La figure VI.21 illustre la variation des courants transitoires $i(t)$ obtenus à partir de l'électrodéposition de nanostructures SnS à -1 V par rapport à SCE. Comme le montre la figure VI.21, les courbes $i(t)$ des différentes concentrations testées sont similaires les unes aux autres. Ainsi, le courant augmente de manière cathodique et rapide, suivi d'une décroissance rapide. Cela est dû à la décharge de la double couche formée à l'interface du substrat ITO et de la solution aqueuse. Par la suite, le courant est remonté, révélant la naissance des nouveaux sites à la surface et la croissance des films SnS [82].

Ce processus est compatible avec la formation de zones de diffusion hémisphériques encerclant les sites en croissance, qui finissent par entrer en collision et se combiner d'une manière qui correspond à la diffusion linéaire. Ces caractéristiques sont en accord avec le concept d'île 3D proposé par Scharifker et al [70]. Selon Scharifker, le modèle de croissance d'île 3D a deux modes de nucléation, en fonction du taux de nucléation et de celui de croissance.

Lorsque des sites successifs se développent rapidement sur tous les sites de croissance potentiels dans un court laps de temps, la nucléation est considérée comme instantanée. Cela se produit lorsque le taux de nucléation est élevé par rapport au taux de croissance qui en résulte. En revanche, la nucléation est dite progressive si elle se produit à un rythme lent et continue de se produire à la surface, tandis que les sites de nucléation précédents continuent de s'étendre.

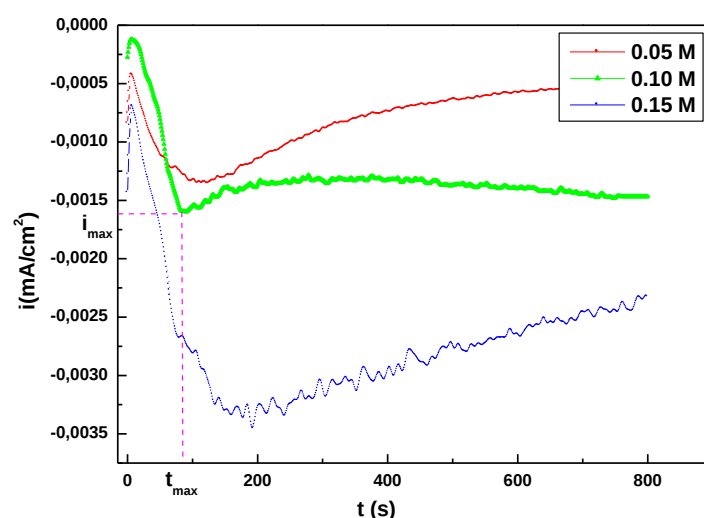


Figure VI.21. Courants transitoires des nanostructures SnS électrodéposées à -1 V en fonction de la SCE

VI.5.3 Modes de nucléation des nanostructures SnS

Pour étudier le mode de nucléation et de croissance des nanostructures SnS, les équations suivantes sont utilisées [84] :

- Nucléation instantanée :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}} \right) \right]^2 \quad (VI-7)$$

- Nucléation progressive :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2 \quad (VI-8)$$

Le mode de nucléation peut être déterminé en comparant le modèle théorique des équations (VI-7) et (VI-8) aux résultats de courant normalisés. La figure VI.22 (A, B, C) affiche le tracé des courbes théoriques de nucléation instantanée, progressive et des données expérimentales normalisées. Comme on peut le voir sur la figure, il y a une forte correspondance entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques instantanées et progressives. Pour les concentrations de 0,05 M et 0,1 M de (Na_2SO_4), il y a une coïncidence parfaite entre la courbe expérimentale et la courbe théorique du mode instantané (Figure VI.22 (A,B)). Cela signifie que le mode de nucléation est instantané. Dans ce mode de nucléation, au tout premier instant du processus de dépôt, les atomes Sn et S entrants sont typiquement réduits et occupent simultanément tous les sites de nucléation actifs disponibles sur le substrat ITO.

D'autre part, la figure VI.22 montre qu'au début du dépôt, la nucléation démarre en mode progressif avant de passer en mode instantané. Pour le premier mode (progressif), la structure en forme de paroi formée par une concentration élevée (0,15M de Na_2SO_4) d'atomes S devant la surface du substrat ITO limite l'émergence de nouveaux sites de nucléation en même temps qu'une vitesse lente de dépôt de nanostructures SnS. Ensuite, avec une augmentation de la vitesse de nucléation et de croissance par augmentation du courant transitoire cathodique, le processus électrochimique passe en mode instantané (Figure VI.22 C)[88].

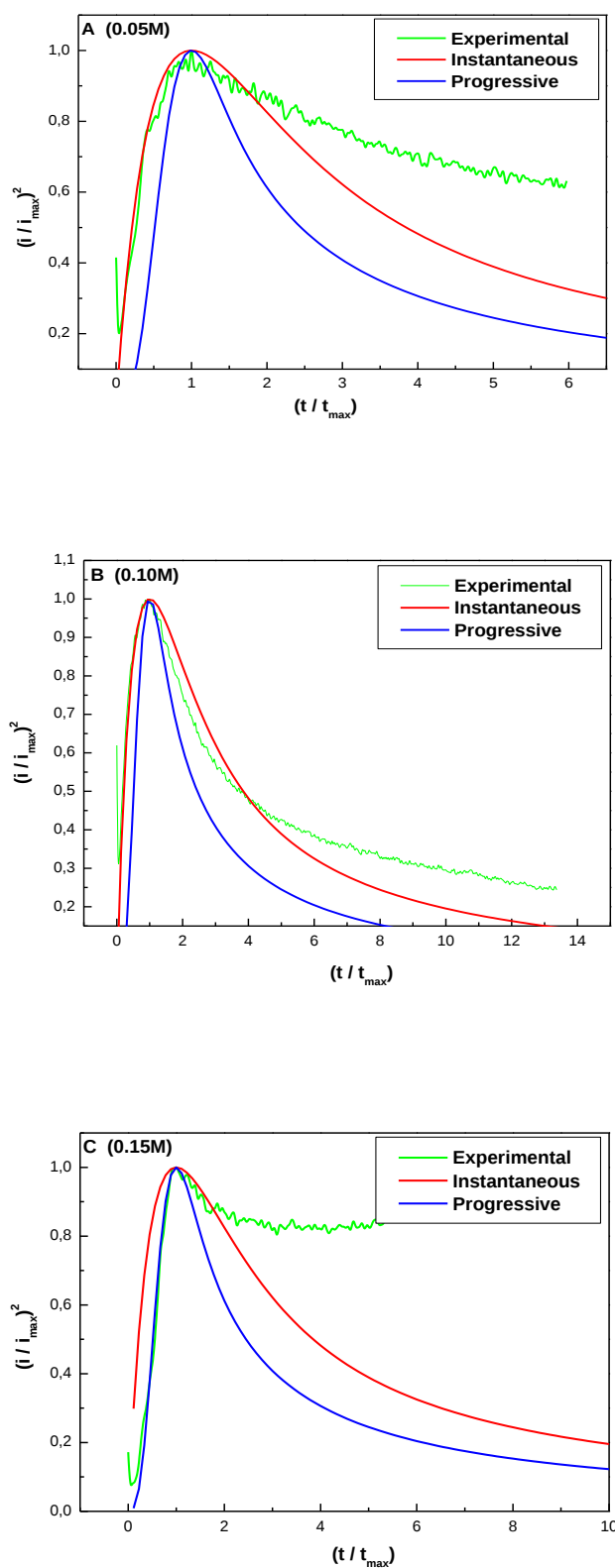


Figure VI.22. Tracé du modèle théorique (ligne rouge) nucléation instantanée, (ligne bleue) progression

VI.5.4 Etude structurale (DRX)

La caractérisation par des Rayons X (DRX) a été réalisée afin de suivre l'évolution structurale des nanostructures de SnS. La figure VI.23 illustre les diffractogrammes de DRX des échantillons de SnS à différentes concentrations de Na_2SO_4 qui ont été déposées à -1 V par rapport à SCE. Les pics (021), (101), (111) et (131) situés à $26,19^\circ$, $30,58^\circ$, $31,61^\circ$ et $39,15^\circ$ sont en bon accord avec la structure orthorhombique typique du diagramme de diffraction de SnS (carte JCPDS n° 75-2115) et celle rapportée par Dekhil et al. [65].

Aucun pic de diffraction caractéristique d'autres phases ou impuretés n'a été trouvé. Les nanostructures de SnS ont un degré élevé de cristallinité et de pureté, ce qui est démontré par la forme nette et les pics de diffraction étroits. Comme le montre la figure VI.23, il est évident que l'intensité des pics (021), (101), (111) et (131) des nanostructures SnS varie avec la concentration de la solution aqueuse, ce qui indique un changement dans le degré de cristallinité du film.

De plus, lorsque la concentration de Na_2SO_4 est passée de 0,05 M à 0,15 M, l'orientation préférée des nanostructures s'est déplacé des pics (101) et (111) vers les pics (021). En fait, les plans (111) et (101) sont plus actifs en termes de croissance que les autres plans. La concentration élevée (0,15 M de Na_2SO_4) d'atomes S en solution inhibe la croissance dans les directions (111) et (101), ce qui rend le plan (021) plus favorable comme direction de croissance [90].

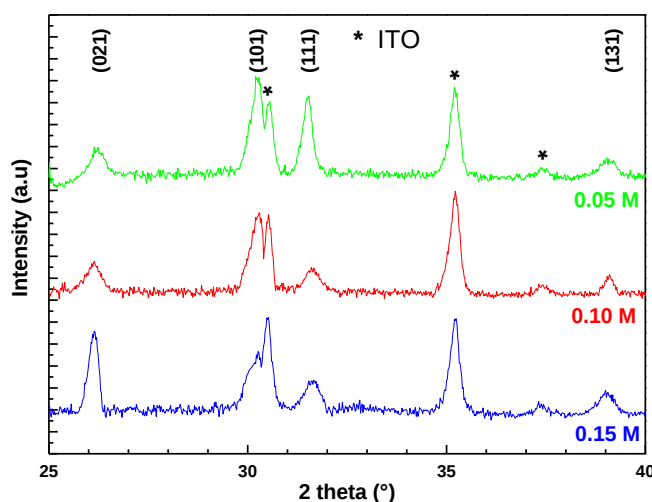


Figure VI.23. Diagrammes de DRX des films électrodéposés à -1 V à différentes concentrations de Na_2SO_4 (0,05 M, 0,1 M et 0,15 M) et de SnSO_4 (0,1 M)

VI.5.5 Etude Morphologique

La figure VI.24 montre les images des échantillons déposés avec différentes concentrations pendant 1 heure à -1 V par rapport à SCE. Comme le montre la figure ci-dessous, le dépôt des nanostructures SnS est en forme de plaque et parallèle à la surface du substrat. De plus, la formation d'îlots 3D est assez évidente pour les concentrations plus faibles, comme illustré dans la figure VI.24 (A, B). Le résultat est bien cohérent avec l'étude électrochimique

En revanche, à des concentrations plus élevées (0,15 M), la croissance des nanostructures SnS commence à perdre sa caractéristique de croissance en forme de plaque et se transforme en agrégation. Ce résultat est en bon accord avec celui qui discute du changement du mode de nucléation [91].

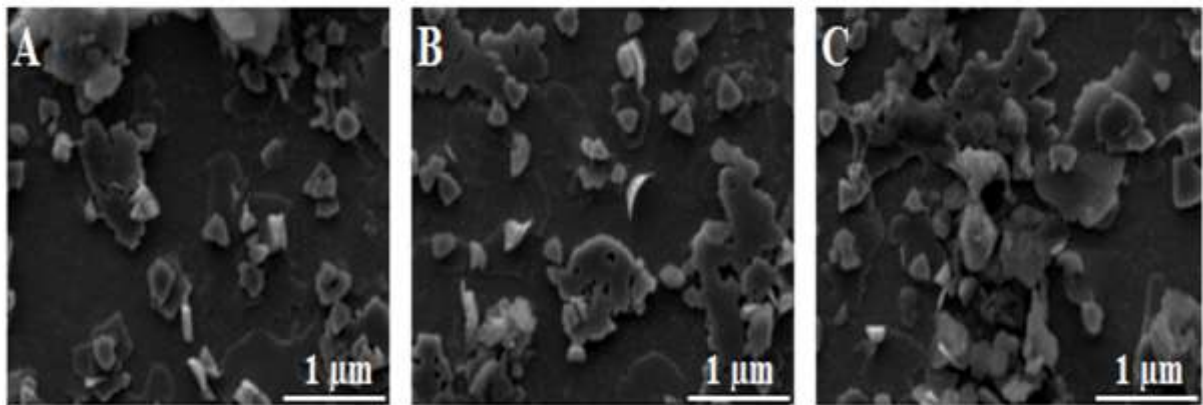


Figure VI.24. Images SEM de nanostructures SnS électrodéposées à -1 V par rapport à SCE à différentes concentrations A) 0,05 M, B) 0,10 M et C) 0,15 M

VI.5.6 L'anisotropie de la conductivité électrique des nanostructures de SnS

La conductivité électrique des nanostructures (SnS) montre une anisotropie notable. Cette caractéristique est directement dépendante de l'orientation des plans cristallographiques. L'arrangement spécifique des atomes du réseau cristallographique a un impact direct sur la mobilité des porteurs de charge et la densité, et par la suite sur la conductivité.

Selon les résultats obtenus par la mesure par effet Hall, il est bien clair que l'orientation préférentielle des plans (voir figure VI.23, Tableau VI.12) influence la conductivité des nanostructures de SnS en dévoilant le comportement spécial de chaque plan.

Plans d'orientation	Conductivité	Mobilité des charges	Concentration des charges
(021)	5.621×10^{-6}	1.045×10^4	8.628×10^9
(101)	3.836×10^{-5}	0.375×10^4	3.535×10^{10}
(111)	9.756×10^{-4}	2.476×10^5	9.637×10^{10}

Tableau : VI.12 : Résultats de la mesure par effet Hall

Les résultats fournis montrent une variation significative des propriétés électriques des nanostructures de sulfure d'étain (SnS) en fonction de l'orientation des plans cristallographiques (021), (101), et (111). Ces différences, mises en évidence par la conductivité électrique, la mobilité des charges, et la concentration des porteurs de charge, reflètent une forte anisotropie, où la disposition atomique propre à chaque plan joue un rôle efficace.

Le paragraphe ci-dessous analyse ces résultats en détail, en établissant les relations entre les orientations cristallographiques et les propriétés électriques mesurées.

VI.5.6.1 Conductivité électrique

La conductivité est un paramètre clé dans l'évaluation de la capacité d'un matériau à transporter des charges électriques. Les valeurs observées montrent une variation importante selon les plans : Le plan (111) présente la conductivité la plus élevée, $9.756 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui reflète une meilleure aptitude à conduire les charges électriques.

Le plan (101), avec une conductivité de $3.836 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, affiche une valeur nettement inférieure, mais il reste plus performant que le plan (021), dont la conductivité est la plus faible à $5.621 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Ces variations traduisent une relation directe entre la conductivité et l'organisation atomique au sein de chaque plan. Le plan (111), étant probablement plus dense et mieux structuré pour permettre le passage des électrons, réduit les joints de grain au mouvement des charges. En revanche, le plan (021), avec une conductivité beaucoup plus faible, pourrait présenter une structure moins favorable à la conduction, due à un arrangement atomique plus irrégulier ou à une plus grande présence de défauts [93].

VI.5.6.2 Mobilité des charges

La mobilité des charges représente la facilité avec laquelle les porteurs de charge (électrons ou trous) se déplacent sous l'effet d'un champ électrique. Les résultats indiquent une très forte variation de ce paramètre entre les différents plans :

Le plan (111) se distingue par une mobilité exceptionnelle de $2.476 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, qui favorise grandement la conductivité élevée observée pour ce plan.

Le plan (021) présente une mobilité modérée de $1.045 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, tandis que le plan (101), avec une mobilité de $0.375 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, affiche la valeur la plus basse.

Cette disparité souligne l'impact de l'orientation cristallographique sur le niveau de dispersion des porteurs de charge. Dans le plan (111), l'organisation atomique peut offrir un cheminement relativement libre de collisions ou de diffusions parasites, augmentant ainsi la mobilité des charges. À l'inverse, le plan (101), avec une mobilité nettement réduite, pourrait être caractérisé par une structure atomique créant plus d'interactions entre les porteurs de charge et le réseau cristallin, ralentissant ainsi leur déplacement [92].

VI.5.6.3 Concentration des charges

La concentration des charges détermine le nombre de porteurs de charge disponibles dans le matériau. Les données révèlent également une variation significative selon les plans cristallographiques :

- Le plan (111) présente la plus grande concentration de charges, $9.637 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, ce qui contribue de manière importante à sa conductivité élevée.
- Le plan (101), avec une concentration de charges de $3.535 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, se situe en position intermédiaire.
- Le plan (021), avec une concentration de charges de $8.628 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, est le moins performant à cet égard.

Une concentration élevée de porteurs de charge, comme observée dans le plan (111), permet une meilleure conduction car il y a plus de charges disponibles pour transporter le courant. Toutefois, cette propriété seule ne suffit pas à expliquer entièrement la conductivité. Par exemple, bien que le plan (101) ait une concentration de charges relativement élevée par rapport au plan (021), sa faible mobilité des charges limite sa conductivité globale. Cela souligne que la mobilité et la concentration des charges interagissent de manière complexe pour déterminer la performance électrique globale [93].

VI.5.6.4 Relation entre orientation cristallographique et propriétés électriques

Les résultats montrent clairement que l'orientation cristallographique joue un rôle déterminant dans les propriétés électriques des nanostructures SnS. Le plan (111) se distingue par des propriétés électriques optimales, notamment une conductivité, une mobilité et une concentration de charges élevées. Cela pourrait s'expliquer par :

- **La structure atomique et les liaisons chimiques :** Le plan (111) peut présenter une disposition atomique plus compacte et un alignement des orbitales électroniques favorisant le passage des charges. Cela limite les défauts ou les pièges électroniques susceptibles de perturber la conduction.
- **Le nombre de sites de diffusion :** Le plan (111), avec sa structure plus ordonnée, pourrait minimiser les interactions diffuses entre porteurs de charge et atomes du réseau, augmentant ainsi la mobilité et la conductivité.
- **Les densités de défauts et d'impuretés :** Les plans (021) et (101), moins performants, pourraient contenir davantage de défauts cristallins ou d'impuretés localisées, augmentant la probabilité de diffusion des porteurs de charge.

VI.6 Implications pratiques et optimisation

Ces résultats ont des implications importantes pour l'utilisation des nanostructures SnS dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques tels que les cellules photovoltaïques, les photodétecteurs, et les transistors. Pour maximiser la performance de ces dispositifs, il est crucial de contrôler la croissance cristalline afin de favoriser l'orientation (111), qui offre les meilleures propriétés électriques. Les techniques de dépôt, telles que la pulvérisation cathodique ou la croissance par épitaxie, pourraient être optimisées pour orienter préférentiellement les cristaux selon ce plan.

De plus, les plans moins performants, comme (021) et (101), pourraient être étudiés davantage pour comprendre les mécanismes limitant leur performance. Par exemple, des traitements thermiques ou chimiques pourraient être appliqués pour réduire les défauts et améliorer la mobilité des charges.

VI.6.1 L'effet sur la réponse du photocourant

Les nanostructures de sulfure d'étain (SnS) présentent des propriétés électriques intrinsèques qui influencent fortement leur réponse au photocourant, une caractéristique clé pour les applications en optoélectronique, notamment dans les cellules photovoltaïques et les photodétecteurs. Les propriétés électriques, telles que la conductivité, la mobilité des charges et la concentration des porteurs, déterminent directement l'efficacité avec laquelle ces structures convertissent la lumière en courant électrique. Cette conversion est affectée par l'orientation cristallographique, comme l'ont montré les résultats pour les plans (021), (101) et (111) [94].

VI.6.2 Conductivité et génération du photocourant

La conductivité est un paramètre central qui détermine la capacité d'un matériau à transporter les charges photoinduites. Les résultats montrent que le plan (111) présente la conductivité la plus élevée ($9.756 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ce qui favorise une réponse du photocourant accrue. Une conductivité élevée permet aux électrons et trous générés par l'absorption de photons de se déplacer efficacement vers les électrodes collectrices, réduisant ainsi les pertes par recombinaison. En revanche, pour les plans (021) et (101), la conductivité plus faible limite la collecte des charges photoinduites, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité du photocourant [94].

VI.6.3 Mobilité des charges et transport des porteurs photoinduits

La mobilité des charges joue également un rôle critique dans la réponse photocourant. Une mobilité élevée, comme celle observée dans le plan (111) ($2.476 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$), permet un transport rapide et efficace des électrons et des trous, réduisant ainsi les chances de recombinaison dans le matériau. Cela améliore la collecte des porteurs au niveau des contacts, augmentant la réponse du photocourant. En revanche, dans le plan (101), la mobilité relativement faible ($0.375 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) limite le transport des charges, ce qui entraîne une accumulation locale de porteurs et une recombinaison accrue, diminuant ainsi la performance optoélectronique [95].

VI.6.4 Concentration des charges et densité des porteurs photoinduits

La concentration des charges affecte la densité des porteurs de charge disponibles pour transporter le courant photoinduits. Dans le plan (111), une concentration élevée ($9.637 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) assure une disponibilité suffisante de porteurs, augmentant la capacité du matériau à générer un photocourant robuste sous illumination. Cependant, bien que le plan (101) présente une concentration comparable ($3.535 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), sa faible mobilité limite l'efficacité globale. Pour le plan (021), la faible concentration des charges ($8.628 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$) réduit la réponse du photocourant, car moins de porteurs sont disponibles pour le transport [96].

VI.6.5 Implications sur la réponse du photocourant

L'orientation cristallographique influence directement sur l'efficacité de la conversion photoélectrique des nanostructures SnS. Les plans cristallins bien structurés, comme (111), offrent des trajectoires favorables au transport des charges photoinduites, maximisant la réponse du

photocourant. Les plans moins performants, tels que (021), subissent des limitations dues à des propriétés électriques intrinsèquement moins optimales, entraînant une réponse du photocourant inférieure. Ainsi, l'ingénierie de la croissance cristalline, pour privilégier des orientations spécifiques comme (111), constitue une stratégie essentielle pour optimiser les performances optoélectroniques des nanostructures SnS [96].

II- Partie simulation d'une cellule solaire à base de couches minces SnS

La simulation numérique joue un rôle clé dans l'optimisation et la conception des cellules solaires, offrant une compréhension approfondie des phénomènes physiques complexes qui régissent leur fonctionnement. Les cellules solaires à base de sulfure d'étain (SnS), en tant que technologie émergente, attirent une attention croissante en raison de leur faible coût, de leur abondance en matériaux et de leur faible impact environnemental. Toutefois, leur efficacité reste limitée par des défis liés à la qualité cristalline, aux interfaces et au transport des charges.

Dans ce contexte, l'utilisation de modèles basés sur la barrière de potentiel s'avère pertinente pour analyser les mécanismes de génération et de transport des charges dans ces dispositifs. Ces modèles permettent de simuler les propriétés électriques et optiques des cellules en tenant compte de paramètres tels que la recombinaison aux interfaces, le gap optique du SnS, et les propriétés des couches tampon et de transport.

Le logiciel SCAPS-1D, reconnu pour sa précision dans la modélisation des dispositifs photovoltaïques, constitue un outil puissant pour explorer ces aspects. Ce travail se concentre sur la simulation d'une cellule solaire à base de SnS à l'aide de SCAPS-1D, dans le but d'évaluer l'influence des paramètres clés sur les performances et d'orienter le développement expérimental pour une efficacité accrue.

VI.7 Méthode de simulation de la caractéristique I-V

VI.7.1 Extraction des paramètres des cellules solaires

La figure VI.25 présente la caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule solaire SnS/CdS formant une jonction PN élaborée au niveau de notre laboratoire (LSPONL).

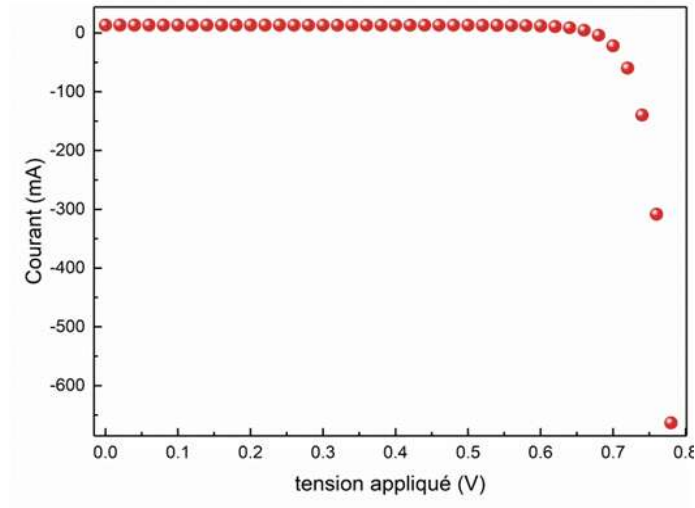


Figure. VI.25. Courbe expérimental courant-tension (I-V) des cellules solaires à base SnS/CdS

Afin de permettre de déterminer les performances d'une cellule solaire, l'investigation de la caractéristique courant-tension est indispensable. Par ailleurs, plusieurs paramètres qui influent le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque notamment, le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension en circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF). Cependant, ces valeurs sont fortement influencées par les paramètres spécifiques d'une cellule solaire, notamment : le courant photoélectrique I_{ph} , le courant de saturation I_s , le facteur idéal f_{id} et les résistances en séries et en parallèles R_s , R_p .

L'extraction des paramètres caractéristiques d'une cellule solaire possède une grande importance, tant sur le plan de la conception que dans le cadre de simulations visant à prédire un comportement proche de la réalité à partir de la courbe courant-tension expérimentale, que ce soit en conditions d'obscurité [97] ou sous éclaircissement.

VI.7.2 Méthode de simulation de la caractéristique courant-tension

En se référant au modèle abordé dans le chapitre précédent à travers l'équation explicite suivante :

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{(V - R_s I)}{f_{id} V_{th}} \right) - 1 \right] + G_p (V - R_s I) - I_{PH} \quad (VI.9)$$

Les cinq paramètres (I_{ph} , I_s , f_{id} , R_s , G_p) de la caractéristique courant-tension peuvent être facilement déterminés en respectant les étapes ci-après :

- Exprimer l'équation (VI.1) en une forme non linéaire en utilisant la méthode de Newton comme suit :

$$f(y, V) = y - I_s \left[\exp \left(\frac{(V - R_s y)}{f_{id} V_{th}} \right) - 1 \right] - G_p (V - R_s y) + I_{PH} \quad (VI.10)$$

Cette méthode est décrite par l'algorithme suivant :

- a) Introduire une valeur initiale $y_0 = I_s$, donner une valeur $\varepsilon = 10^{-10}$ pour arrêter le processus d'itération.

- b) Si $f(y_0, V) > \varepsilon$, alors :

$$y_1 = y_0 - \frac{f(y_0, V)}{f'(y_0, V)};$$

$$y_0 = y_1;$$

- c) Sinon $I = y_0$;

- Extraction de divers paramètres en appliquant la méthode de quasi-Newton, dont l'algorithme est le suivant :

Pour un système non linéaire , l'algorithme de Newton :

Etant donné un estimé, Error.

$$\left. \begin{array}{l} 1) \quad \text{Calculer } E_{ij}^{(k)} = \frac{\partial f_i(X)}{\partial x_j} \Big|_{X=X^{(k)}} \Big\} j = 1, n \Big\} i = 1, n \\ F_i^{(k)} = -f_i(X^{(k)}) \\ 2) \quad \text{Résoudre le système linéaire} \\ \sum_{j=1}^n E_{ij}^{(k)} \Delta X_j^{(k)} = F_i^{(k)} \Big\} i = 1, n \\ 3) \quad \text{Résoudre le système linéaire} \\ X_i^{(k+1)} = X_i^{(k)} - \lambda^{(k)} \Delta X^{(k)} \\ \text{avec } 0 < \lambda^{(k)} < 1 \text{ tel que } \|F(X^{(k+1)})\| < \|F(X^{(k)})\| \\ 4) \quad \text{Arrêter} \\ \left(\|X_I^{(k+1)} - X_I^{(k)}\| / X_I^{(k+1)} \right) < Error \end{array} \right\} k = 0, k_{\max}$$

La méthode de Newton convergerait bien si l'on possédait un bon estimé.

$\lambda^{(k)}$: est le pas de la descente appelé aussi promoteur de convergence ;

Si $\lambda^{(k)} = 1$ on est dans le cas de la méthode classique de Newton et si $\lambda^{(k)} < 1$ c'est la méthode de Newton amortie quasi-Newton.

Ces deux derniers algorithmes ont été transformés en langage de programmation Mathcad.

La Figure VI.26 illustre une concordance satisfaisante entre la courbe expérimentale et la courbe calculée en utilisant les valeurs des paramètres déterminés par l'optimisation selon la méthode des cinq paramètres.

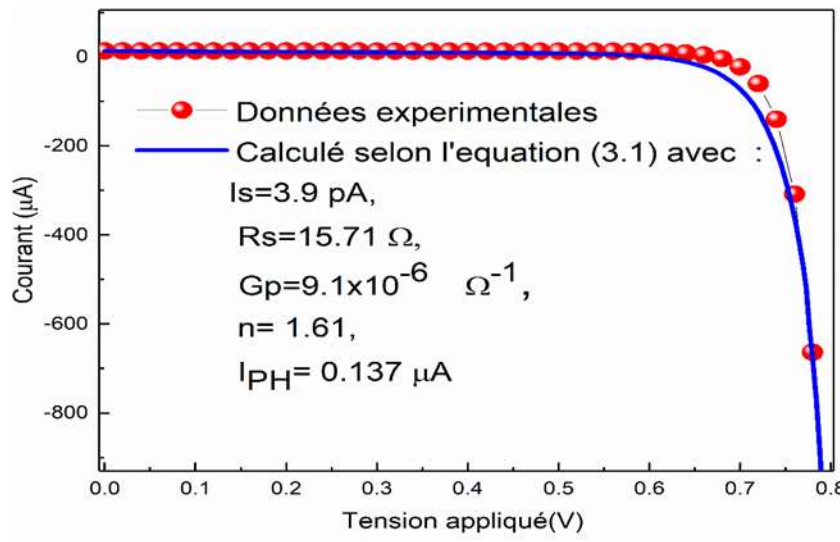


Figure VI.26. Comparaison des courbes courant-tension (I-V) obtenues par simulation (en bleu) et par données expérimentales (en rouge)

I_S	3.9 pA
R_S	15.71 Ω
G_P	$9.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$
f_{id}	1.61
I_{PH}	0.137 μA

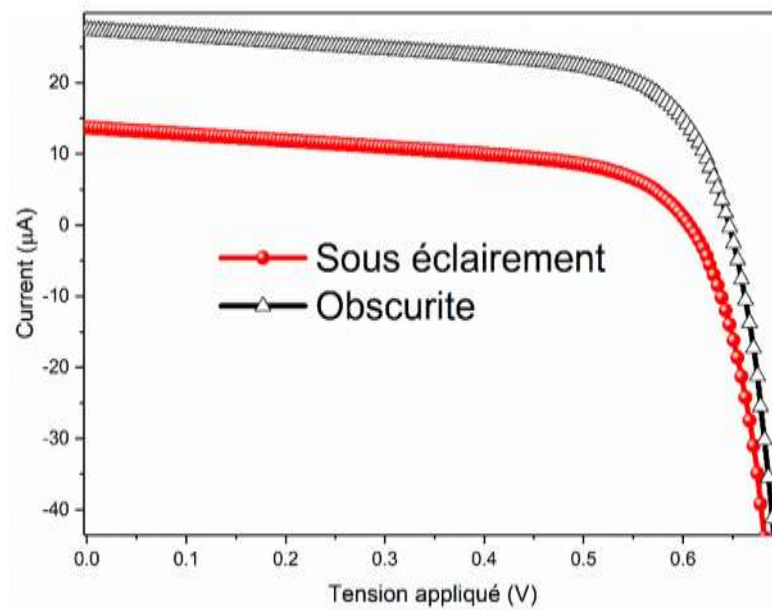


Figure VI.27. Comparaison des courbes courant-tension (I-V) obtenues par simulation sous éclairage (en rouge) et en obscurité (en noire)

L'analyse des cinq paramètres du modèle suggéré pour combiner les informations expérimentales révèle que la cellule n'est pas idéale, $f_{id} = 1.6$. Une résistance série de 15.71Ω indique une déplétion ohmique. Le courant calculé se situe dans la sphère des microampères, conduisant ainsi à un courant de saturation d'environ quelques nanoampères. La deuxième courbe nous permet d'analyser les différents paramètres de la cellule, tels que le rendement et le facteur de forme, qui sont discutés dans le chapitre II. La figure VI.27 illustre le courant d'obscurité ainsi que le courant sous éclairage. Étant donné que la caractérisation de la cellule sous obscurité n'a pas été réalisée dans l'expérimentation, le courant d'obscurité a été calculé en soustrayant le courant mesuré sous éclairage.

VI.8 Simulation numérique des paramètres électronique par logiciel SCAPS-1D

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) est un logiciel de simulation numérique destiné à l'analyse des cellules solaires à hétérojonction en couches minces. Il a été conçu à l'université de Gand en Belgique par Marc Burgelman et al. avec LabWindows/CVI de National Instruments. Après la seconde conférence mondiale de Wine en 1998, il a été offert à l'université pour les scientifiques de la communauté photovoltaïque [97].

Le programme SCAPS 1-D est conçu pour résoudre les équations relatives à des structures comportant plusieurs couches de semiconducteurs présentant un profil de dopage arbitraire en

fonction de la position. Il prend également en compte des distributions énergétiques arbitraires des niveaux profonds des donneurs ou des accepteurs sous divers types d'éclairement. Des itérations de résolution des équations sont effectuées jusqu'à ce que l'algorithme atteigne la convergence.

Les algorithmes SCAPS, détaillés dans les références, ont été d'abord conçus pour les structures des cellules de la famille CuInSe₂ et CdTe. Toutefois, de nombreuses versions ont été optimisées pour faire une application aux cellules solaires cristallines (Si et GaAs) comme aux cellules solaires amorphes (a-Si et micro-morphes Si).

Les dispositifs à semiconducteurs sont généralement étudiés en résolvant simultanément l'équation de Poisson (VI.3) et l'équation de continuité pour les électrons (VI.12) et les trous (VI.13), en respectant les conditions aux limites adéquates.

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \left[\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (C\rho(x) - Cn(x) + N_D - N_A + \rho_p + \rho_n) \right]; \quad (VI.11)$$

$$\frac{d}{dx} J_n(x) - e \frac{\partial Cn(x)}{\partial t} - e \frac{\partial \rho_n}{\partial t} = G(x) - R(x); \quad (VI.12)$$

$$\frac{d}{dx} J_p(x) + e \frac{\partial Cp(x)}{\partial t} + e \frac{\partial \rho_p}{\partial t} = G(x) - R(x). \quad (VI.13)$$

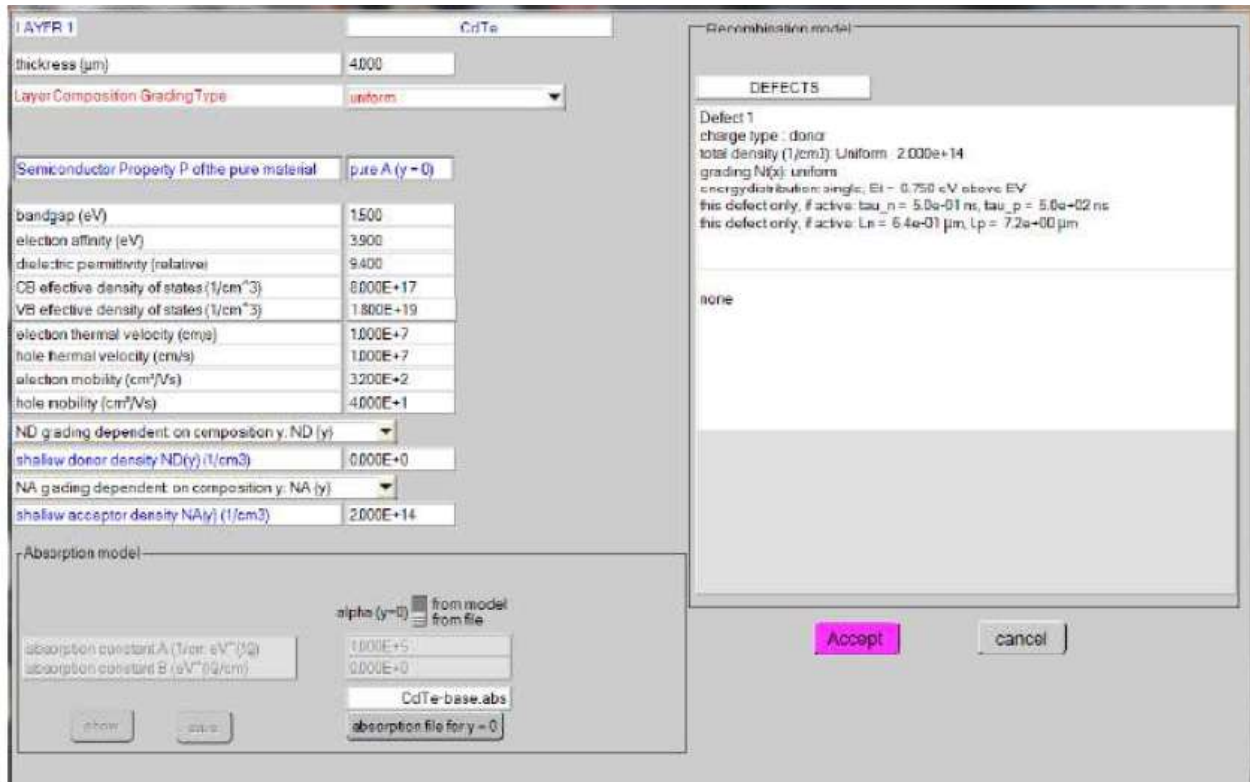


Figure VI.28 : Fenêtre du logiciel SCAPS pour écrire les paramètres d'une cellule

Tel que Ψ est potentiel électrique, e la charge électrique, ε_r la permittivité relative et la ε_0 permittivité du vide, C_p et C_n désignent les concentrations de trous et d'électrons, N_D et N_A correspondent aux charges des impuretés donneurs et accepteurs, J_p et J_n correspondent à la densité de courant entre le trou et l'électron, $G(x)$ et $R(x)$. La génération et la recombinaison des charges.

L'utilisation de SCAPS s'avère très pratique, car il permet de simuler n'importe quelle structure photovoltaïque en fonction des matériaux disponibles dans les fichiers de données, en ajustant les paramètres variables tels que la largeur, la surface, le dopage ...etc. La fenêtre du logiciel destinée à la saisie de ces paramètres est illustrée dans la figure VI.28. Les résultats de la simulation sont très similaires aux résultats expérimentaux, ce qui constitue un gain de temps et d'argent.

Les courbes I-V, C-V, C-f, Q(f) ont été obtenues, ainsi que le diagramme de bande, la densité de porteurs et la densité de courant. Un exemple de résultat est présenté dans la figure VI.29.

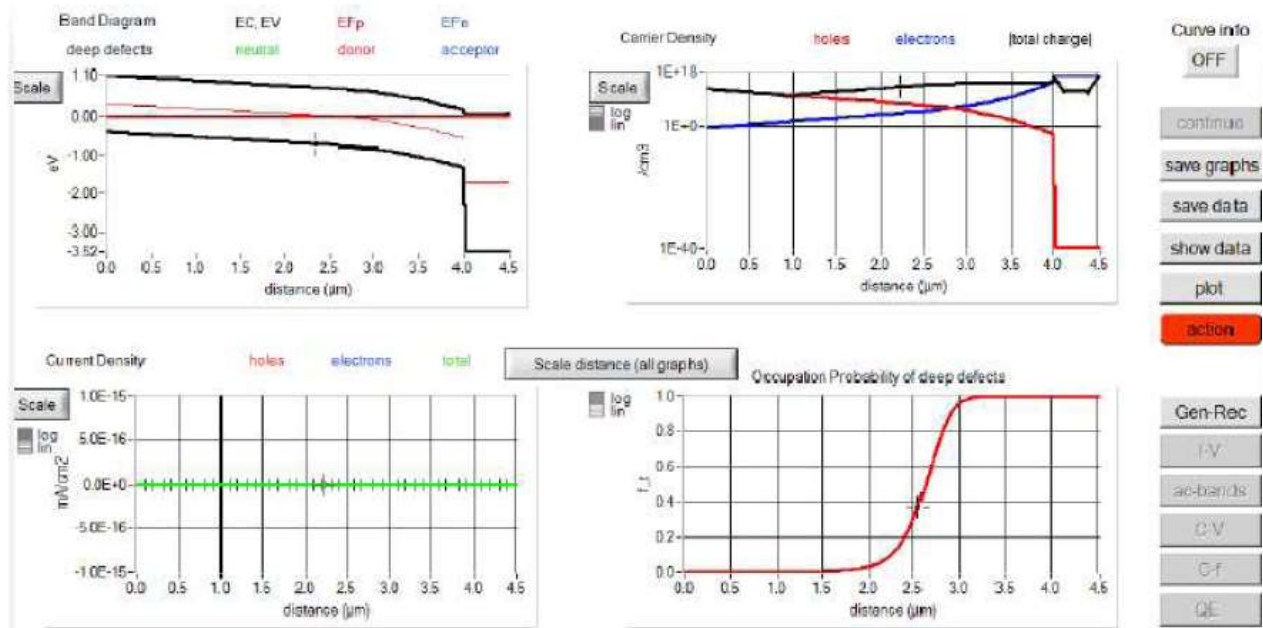


Figure VI.29 : Exemple de simulation d'une cellule CdTe/CdS/SnO₂ dans SCAPS.

VI.8.1 Présentation d'une cellule solaire à base de SnS

Notre travail consiste à simuler une cellule solaire à base de SnS en utilisant le logiciel SCAPS, dans le but d'étudier les propriétés électriques de la cellule à hétérojonction.

Le modèle proposé dans cette section est composé de trois couches : n-ZnO /n-CdS/p-SnS. Les performances du dispositif photovoltaïque dépendent fortement de plusieurs paramètres tels que la concentration des porteurs de charge, la température, l'épaisseur de la couche absorbante, ainsi que les propriétés optiques et électriques. Les paramètres essentiels pour la simulation SCAPS-1D d'une cellule solaire contenant une couche absorbante SnS sont présentés dans le tableau VI.13.

Paramètres	n-ZnO	n-CdS	p-SnS
E_g (eV)	3,35	2,42	1,3
X(eV)	4,5	4,4	4,1
ε_r	9	10	13
N_c (cm⁻³)	2,2 .10 ¹⁸	2,2 .10 ¹⁸	1,8 .10 ¹⁸
N_v (cm⁻³)	1,8 .10 ¹⁹	1,7 .10 ¹⁹	4,76 .10 ¹⁸
μ_n(cm²/V.s)	100	340	15
μ_p(cm²/V.s)	25	50	100
N_A, N_D (cm⁻³)	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ¹⁵ -10 ¹⁶

Tableau VI .13 : Paramètres de simulation de la cellule étudiée n-ZnO /n-CdS/p-SnS.

VI.8.2 Résultats et discussion

VI.8.2.1. L'effet de l'épaisseur

1) Caractéristique du rendement quantique (QE)

Le graphe ci-dessous montre la variation de rendement quantique suivant la longueur d'onde (en nm) en différentes épaisseur de la couche absorbante (SnS), variant de 0.01 et 0.2μm.

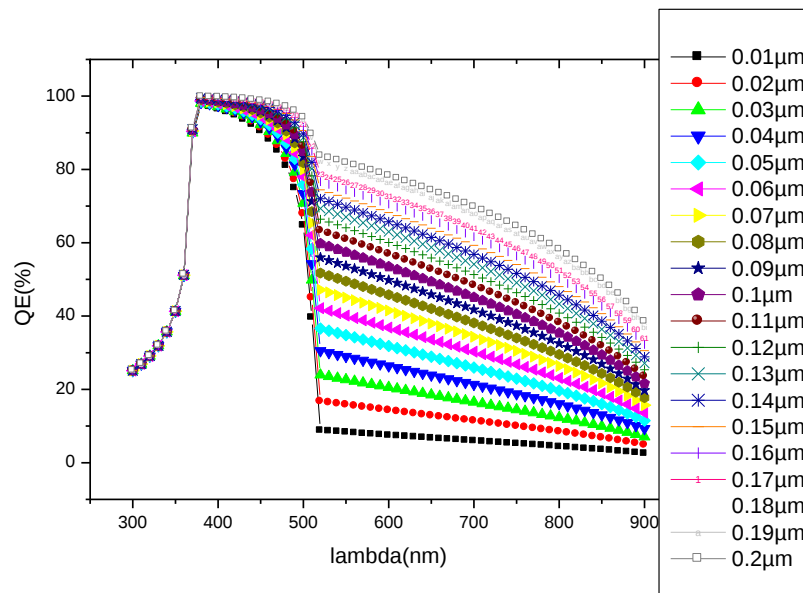


Figure VI.30 : La variation du rendement quantique externe en fonction de λ pour différents épaisseurs (μm)

Les résultats montrent que le rendement quantique augmente significativement dans la gamme spectrale de 300 à 500 nm, où l'absorbeur est le plus capable d'absorber les photons de haute énergie. Le rendement atteint généralement un maximum dans l'intervalle 400–500 nm, ce qui reflète une bonne correspondance entre l'énergie des photons et la bande interdite (band gap) du matériau SnS.

Lorsque la longueur d'onde augmente (de 500 à 700 nm), le rendement commence à diminuer progressivement en raison d'une diminution du coefficient d'absorption et chute brutalement après 700 nm, car l'énergie des photons devient insuffisante pour induire des transitions électroniques.

En ce qui concerne l'effet de l'épaisseur, il apparaît que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de SnS améliore le rendement quantique, en raison d'une absorption plus importante de la lumière et de la génération d'un plus grand nombre de paires électron-trou. Cependant, cette amélioration atteint un état de saturation à des épaisseurs proches de 0,2 μm , où le gain d'efficacité devient marginal et l'effet de recombinaison commence à dominer, entraînant des pertes supplémentaires de performance cellulaire.

2) Caractéristique (I-V)

La figure VI.31 présente des courbes illustrant la variation de la densité de courant électrique (J) en mA/cm^2 en fonction de l'épaisseur de couche (μm) pour différentes épaisseurs.

Cette étude vise à analyser l'effet de l'épaisseur sur les performances électriques de la structure étudiée en termes de transmission de courant.

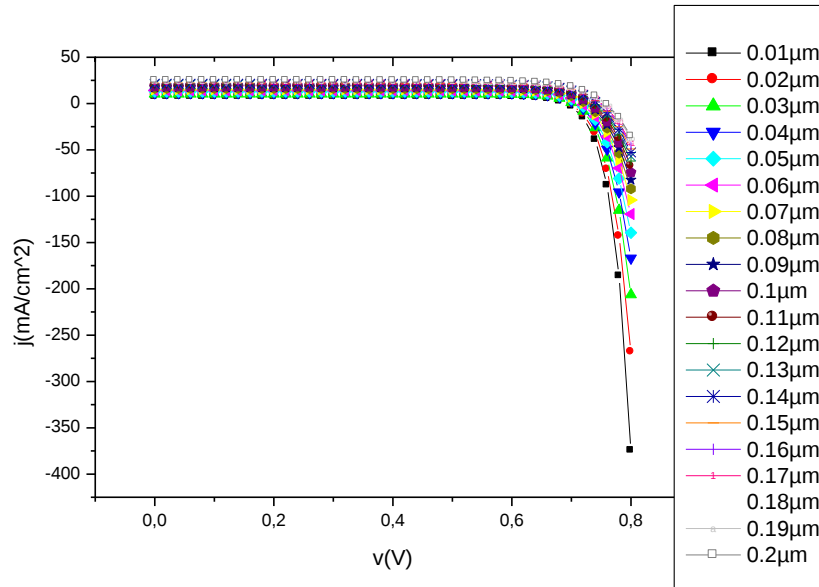
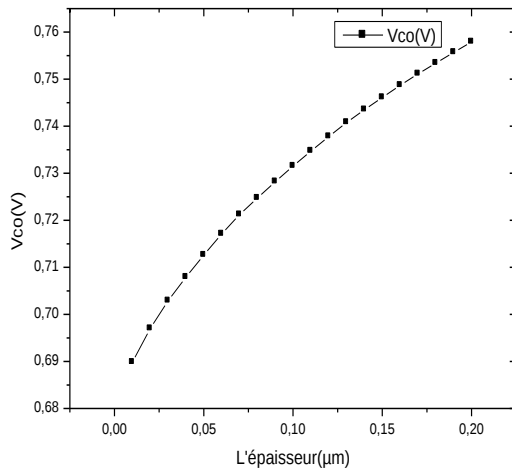
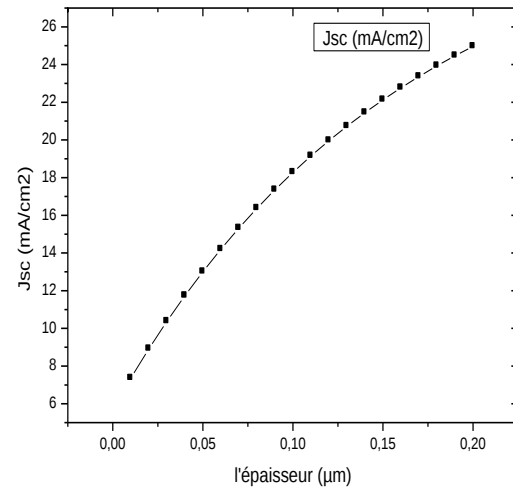


Figure VI.31 : La variation de la densité J en fonction de V pour différents épaisseurs (μm).

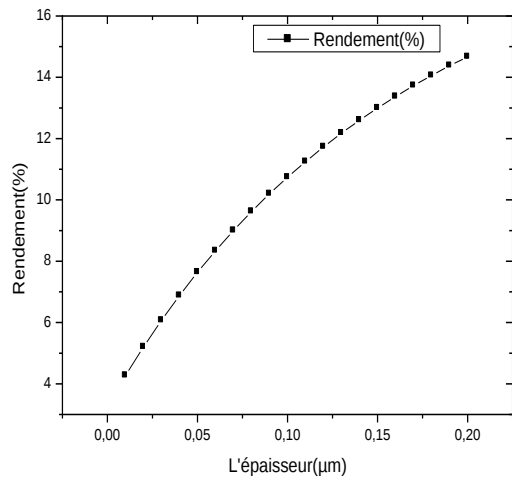
En même temps l'épaisseur de la couche absorbante varie, on observe une augmentation de La tension de circuit-ouvert (V_{oc}), de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et du rendement de conversion (η). Cependant, on observe une diminution du facteur de forme (FF), comme le montre la figure VI.32.



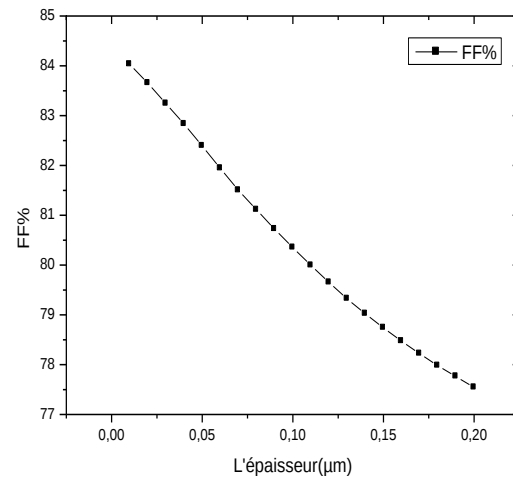
a)



b)



c)



d)

Figure VI.32: L'effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur a) La tension de circuit-ouvert (V_{oc}), b) la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), c) rendement de conversion (η) d) facteur de forme (FF).

Les résultats des propriétés physiques de la cellule solaire, obtenus à partir de la simulation des caractéristiques I-V à différentes épaisseurs, sont présentés dans le tableau VI.14.

L'épaisseur (μm)	$V_{co}(\text{V})$	$J_{sc} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF(%)	Rendement(%)
0.01	0.6898	7.362581	84.03	4.27
0.02	0.6970	8.916769	83.65	5.20
0.03	0.7029	10.370919	83.24	6.07
0.04	0.7079	11.732023	82.83	6.88
0.05	0.7126	13.006597	82.39	7.64
0.06	0.7171	14.200683	81.94	8.34
0.07	0.7212	15.319886	81.50	9
0.08	0.7247	16.369392	81.11	9.62
0.09	0.7282	17.353997	80.72	10.20
0.1	0.7315	18.278146	80.35	10.74
0.11	0.7347	19.145956	79.99	11.25
0.12	0.7378	19.961238	79.65	11.73
0.13	0.7408	20.727530	79.32	12.18
0.14	0.7435	21.448108	79.02	12.60
0.15	0.7461	21.448108	78.74	13
0.16	0.7487	22.764075	78.47	13.37
0.17	0.7511	23.364907	78.22	13.73
0.18	0.7534	23.930946	77.98	14.06
0.19	0.7557	24.464454	77.76	14.38
0.2	0.7579	24.967532	77.54	14.67

Tableau VI.14 : les Propriétés physiques à différentes épaisseurs de la simulation des caractéristiques I-V.

Les résultats de la figure VI.32 de l'étude des caractéristiques I-V indiquent qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante a un effet léger sur la densité de courant de court-circuit, cet effet étant particulièrement perceptible aux tensions élevées. Plus l'épaisseur est élevée, plus la capacité du matériau à absorber les photons s'améliore, ce qui a un impact positif sur la génération de porteurs et augmente ainsi le rendement. Cependant, lorsque l'épaisseur dépasse une certaine limite, comprise entre 0,15 et 0,2 μm , ce gain de performance devient limité

et peut même entraîner une légère diminution. Ce qui conduit finalement à une baisse de l'efficacité globale du dispositif.

**Tension de circuit ouvert (V_{oc})* : la tension en circuit ouvert (V_{oc}) augmente rapidement à faible épaisseur, indiquant une meilleure génération de paires électron-trou grâce à une absorption lumineuse accrue. Cependant, au-dessus de $0,15 \mu m$, V_{oc} commence à saturer, car l'augmentation d'épaisseur devient moins efficace en raison de l'intensification des effets de recombinaison.

**Courant de court-circuit (J_{sc})* : la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) augmente significativement avec l'épaisseur, approchant une valeur seuil. Ce comportement est cohérent avec une meilleure absorption lumineuse dans les couches plus épaisses.

**Rendement (η)* : le rendement augmente avec l'épaisseur, se stabilisant autour de $0,18-0,20 \mu m$. Cela indique un équilibre optimal entre l'absorption lumineuse, qui s'améliore avec l'épaisseur, et les pertes dues à la recombinaison ou à la résistance interne. Ainsi, l'épaisseur optimale est celle qui permet d'obtenir le meilleur rendement de conversion énergétique.

**Facteur de forme* : le facteur de forme (FF) diminue progressivement avec l'épaisseur de la couche absorbante. Cette diminution peut s'expliquer par des pertes électriques accrues au sein de la cellule, notamment celles résultant d'une résistance série plus élevée. Plus l'épaisseur augmente, plus le trajet des porteurs de charge vers les électrodes augmente, ce qui entraîne une perte d'énergie sous forme de chaleur. De plus, une épaisseur plus importante peut augmenter la probabilité de recombinaison entre électrons et trous, limitant ainsi l'efficacité de la collecte de charge. Tous ces facteurs contribuent à un facteur de forme plus.

L'étude de l'effet de l'épaisseur de la couche absorbante (SnS) montre que l'augmentation de cette épaisseur améliore les performances de la cellule solaire en termes d'absorption de lumière et de génération de paires électron-trou, ce qui se traduit par une amélioration du rendement quantique externe (QE) et les propriétés électriques de la cellule telles que la tension en circuit ouvert (V_{oc}), la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) et le rendement de conversion (η).

Cependant, cette amélioration n'est pas permanente. Lorsque l'épaisseur atteint environ $0,18$ à $0,20$ micromètre, les performances de la cellule commencent à se stabiliser et l'effet de l'augmentation de l'épaisseur sur les performances globales diminue. Ce phénomène s'explique par plusieurs facteurs physiques, tels que :

- une augmentation des phénomènes de recombinaison des porteurs de charge.
- Une résistance interne accrue.
- Une longueur de trajet de transport de charge accrue, ce qui entraîne une perte d'énergie sous forme de chaleur.

La diminution du facteur de forme (FF) avec l'augmentation de l'épaisseur indique une augmentation des pertes électriques croissantes dans la cellule, ce qui a un impact négatif sur le rendement du dispositif.

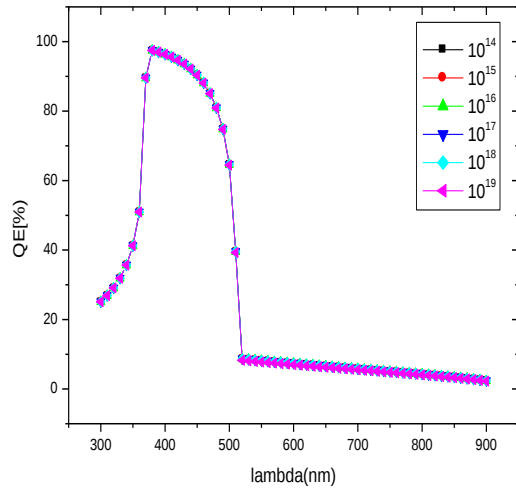
Par conséquent, l'épaisseur optimale de la couche absorbante dans ce type de cellule solaire se situe entre 0,18 et 0,20 μm , ce qui permet d'obtenir un équilibre entre une bonne absorption et des pertes électriques réduites, permettant des performances cellulaires élevées et stables.

VI.8.2.2 L'effet de concentration de dopage

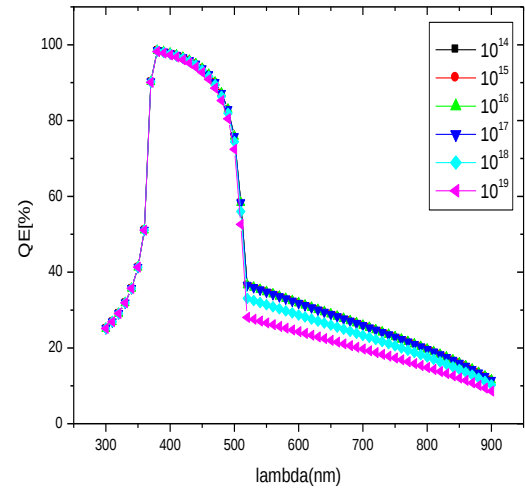
Dans cette partie intitulée "L'effet de la concentration de dopage", nous avons fait varier la concentration des accepteurs entre 10^{14} et 10^{19} cm^{-3} .

1) Caractéristique du rendement quantique (QE)

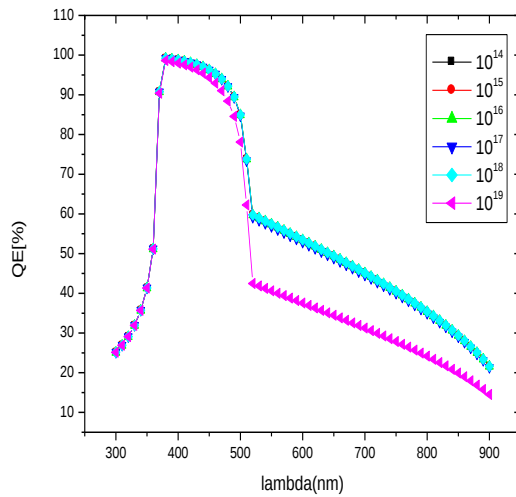
Nous avons étudié la variation de rendement quantique (QE) en fonction de la longueur d'onde, selon la concentration des accepteurs et pour cinq épaisseurs différentes, comme le montre la figure VI.33.



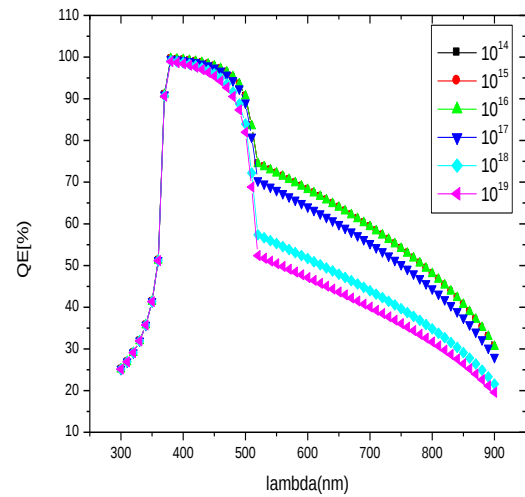
a)



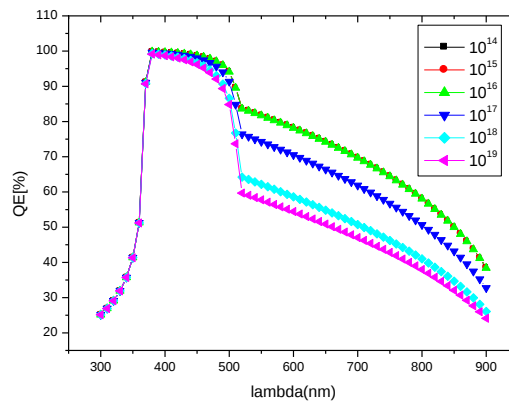
b)



c)



d)



e)

Figure VI.33 : Variation du rendement quantique (QE) en fonction de la concentration des accepteurs pour différentes épaisseurs de la couche absorbante :

- a) à épaisseur 0,01 μm ; b) à épaisseur 0,05 μm ; c) à épaisseur 0,1 μm ;
d) à épaisseur 0,15 μm ; e) à épaisseur 0,2 μm .

L'étude du rendement quantique (QE) en fonction de la concentration des accepteurs et pour cinq épaisseurs différentes de la couche absorbante (de 0,01 μm à 0,2 μm) montrent qu'il est lié à la fois au niveau de dopage et à l'épaisseur de la couche, ces deux facteurs influençant directement les performances de la cellule solaire.

- Pour les faibles épaisseurs (0,01 μm et 0,05 μm), le rendement quantique est très sensible au niveau de concentration des accepteurs. Une concentration faible est préférable pour améliorer la diffusion et réduire la recombinaison, tandis que les concentrations élevées dégradent les performances.
- Pour les épaisseurs moyennes (0,1 μm et 0,15 μm), il apparaît qu'il existe concentration optimale à laquelle l'efficacité quantique maximale est atteinte en raison de l'équilibre entre la génération des porteurs, le champ électrique interne et les pertes par recombinaison.
- Pour la plus grande épaisseur étudiée (0,2 μm), bien que l'absorption soit élevée, la collecte des porteurs devient plus difficile, ce qui nécessite une concentration modérée d'accepteurs afin de réduire les pertes dues à la recombinaison en profondeur.

Après l'analyse des résultats obtenus, nous constatons que la concentration des accepteurs doit être optimisée en fonction de l'épaisseur de la couche pour obtenir un rendement quantique

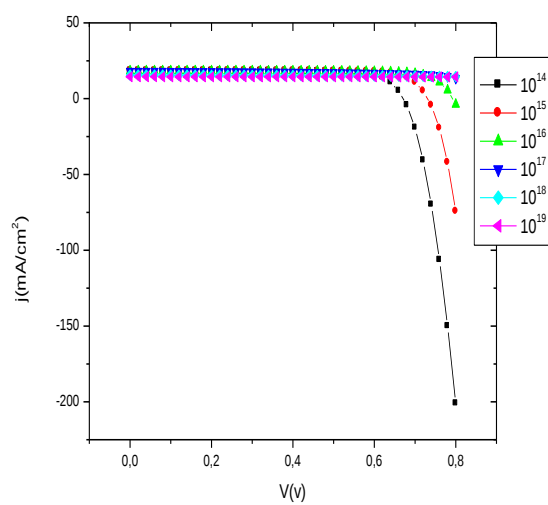
maximale. Cela souligne l'importance d'une conception dédiée des couches actives dans les dispositifs photovoltaïques.

2) Caractéristique (I-V)

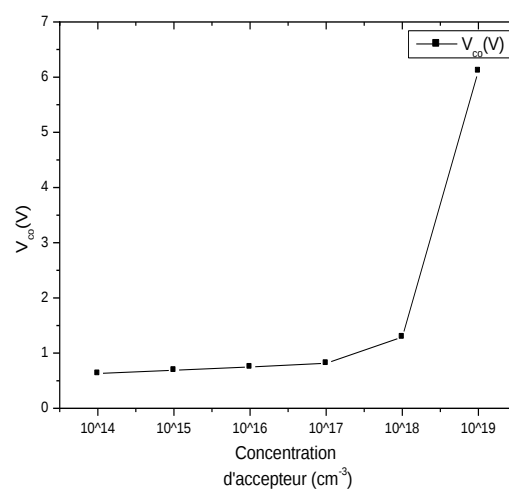
Dans cette partie, nous présentons les résultats des caractéristiques courant-tension (I-V) de la cellule solaire en fonction de la concentration des accepteurs et de différentes épaisseurs de la couche absorbante. Les résultats sont présentés sous forme de tableaux et de courbes I-V pour différentes épaisseurs.

La figure VI.34 représente l'effet de la concentration des accepteurs sur les propriétés photovoltaïques d'une cellule solaire avec une couche absorbante d'épaisseur de 0,01 μm .

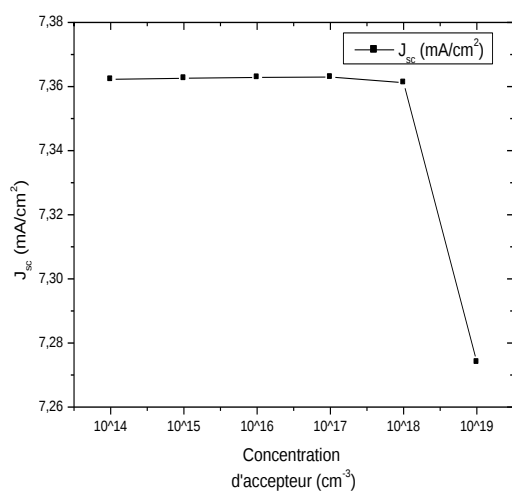
Les résultats montrent une amélioration progressive des performances de la cellule lorsque la concentration augmente, atteignant un optimum autour de 10^{17} cm^{-3} . Au-delà de cette valeur, bien que la tension en circuit ouvert continue d'augmenter, des pertes internes importantes apparaissent, notamment une chute significative du facteur de forme, ce qui limite l'efficacité globale. Le courant de court-circuit reste pratiquement constant, indiquant que, pour cette faible épaisseur, la génération de porteurs n'est que faiblement influencée par le dopage. Ces observations confirment l'existence d'une concentration optimale des accepteurs pour maximiser le rendement de la cellule.



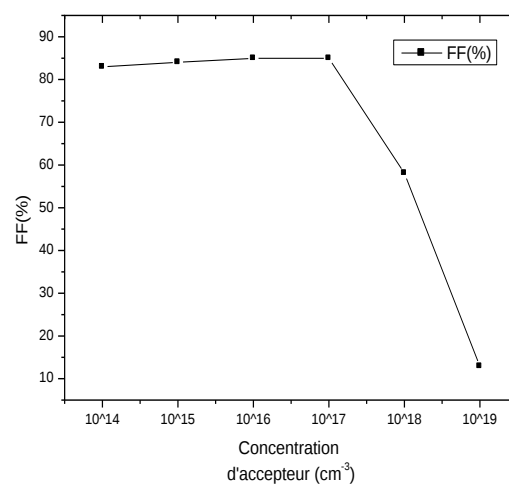
a)



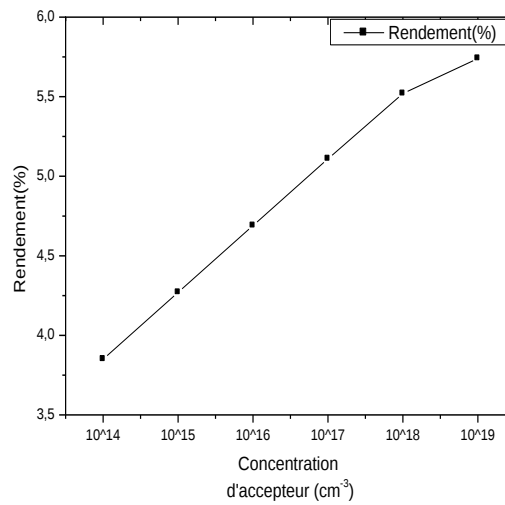
b)



c)



d)



e)

Figure VI.34: L'effet de la concentration des accepteurs pour une épaisseur de 0.01µm sur :a) Caractéristiques internes et externes du circuit ;b) Tension à vide (V_{oc}) ;c) Courant de court-circuit (J_{sc}) ;d) Rendement de conversion ; e) Facteur de forme (FF).

Le tableau VI.15 montre les valeurs des caractéristiques électriques d'une cellule solaire avec une couche absorbante d'une épaisseur de 0,01 µm en fonction de la variation de la concentration des accepteurs.

Concentration d'accepteur (cm ⁻³)	$V_{co}(V)$	$J_{sc} (mA/cm^2)$	FF(%)	Rendement(%)
10^{14}	0.6301	7.362251	82.96	3.85
10^{15}	0.6898	7.362581	84.03	4.27
10^{16}	0.7494	7.362840	84.96	4.96
10^{17}	0.8166	7.362932	84.97	5.11
10^{18}	1.2911	7.361214	58.07	5.52
10^{19}	6.1143	7.274044	12.91	5.74

Tableau VI.15 : Caractéristiques d'une cellule solaire en fonction de la concentration des accepteurs pour une épaisseur de 0.01µm.

VI.9 Simulation numérique des paramètres optiques par logiciel FORS-HET

VI.9.1 Introduction au logiciel AFORS-HET

La cellule solaire au silicium HET suscite maintenant beaucoup d'intérêt, car des rendements très élevés (supérieurs à 22%). Cette technologie est basée sur les technologies à succès de Sanyo pour fabrication de films a-Si et de cellules solaires de haute qualité avec des procédés à faible endommagement du plasma. Il combine plusieurs avantages, tels que

- (1) Il permet simultanément une excellente passivation de surface et une jonction PN, résultant en un rendement élevé ;
- (2) Son traitement à basse température ($<200^{\circ}\text{C}$) peut empêcher toute dégradation de qualité en vrac qui se produisent avec des processus de cyclage à haute température dans des matériaux de silicium de faible qualité, tels que le Si Czochralski (CZ) de qualité solaire ;
- (3) Par rapport aux cellules diffuses conventionnelles, un coefficient de température bien meilleur peut être obtenu avec des cellules à haute teneur en V_{co} . Grâce à la multitude de variables de traitement, comme l'épaisseur de l'émetteur, la densité des états d'interface, la bande interdite du champ de surface arrière, ... etc., il est très intéressant d'étudier l'impact de chaque variable sur les performances de la cellule solaire expérimentalement.

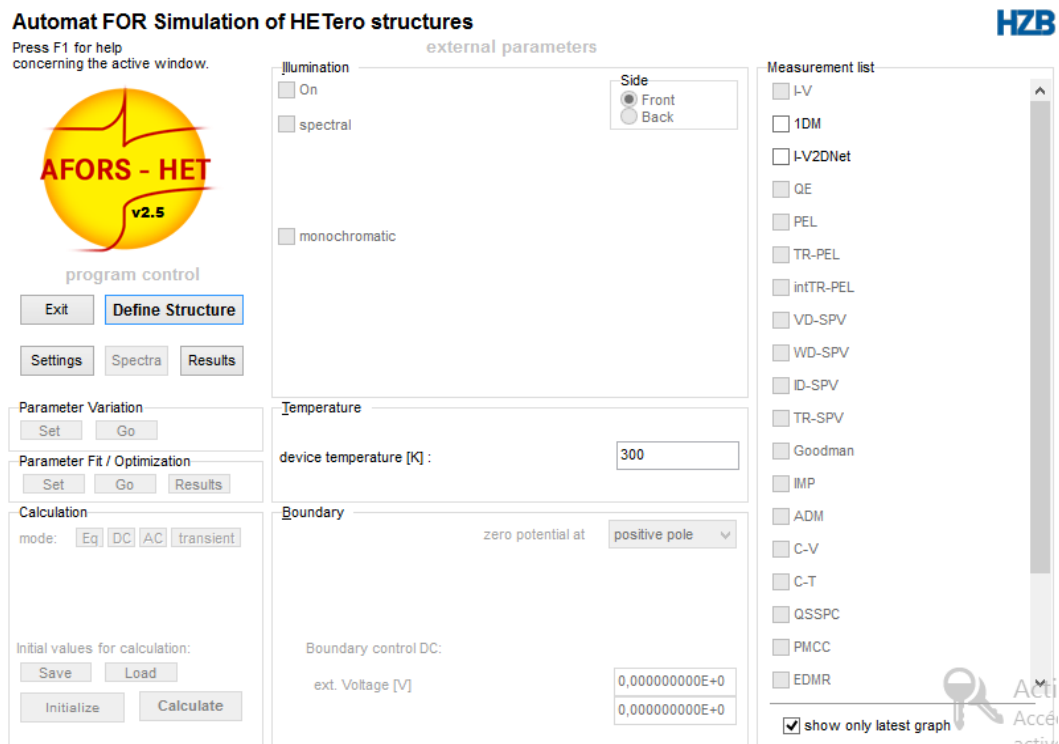


Figure VI.35 : Fenêtre d'exécution du logiciel AFORS HET.

VI.9.2 Structure de la jonction PN (modèle) de départ

Notre travail vise à optimiser une cellule solaire à base de couches minces de SnS et à simuler ses paramètres électriques, optiques et géométriques afin de concevoir une cellule présentant un rendement électrique optimal.

La structure à analyser est une cellule à simple homojonction PN (P-SnS, N-CdS), dont le schéma de principe est illustré dans la figure VI.36. Elle se compose principalement d'une couche de type N fortement dopée et d'une base de type P.

Le tableau VI.13 présente les paramètres technologiques, tels que l'épaisseur et le dopage, pour chaque région, front et base de la cellule solaire (SnS/Cds).

	SnS	Cds
Epaisseur (μm)	2	0.05
Bande de gap (eV)	1.3	2.4
Affinité électronique (eV)	4.5	4.2
Constante diélectrique	13.6	10
N_c (Cm^{-3})	$2.2 \times 10^{+18}$	$2.2 \times 10^{+18}$
N_v (Cm^{-3})	$1.8 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+19}$
La vitesse thermique des électrons ($\text{W}^{-1} \text{m}^{-1}$)	1×10^7	1×10^7
La vitesse thermique du trou (cm/s)	1×10^7	1×10^7
Mobilité d'électron ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	100	100
Mobilité du trou ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	25	25

Tableau VI.13. Les paramètres de la cellule solaire (SnS/Cds).

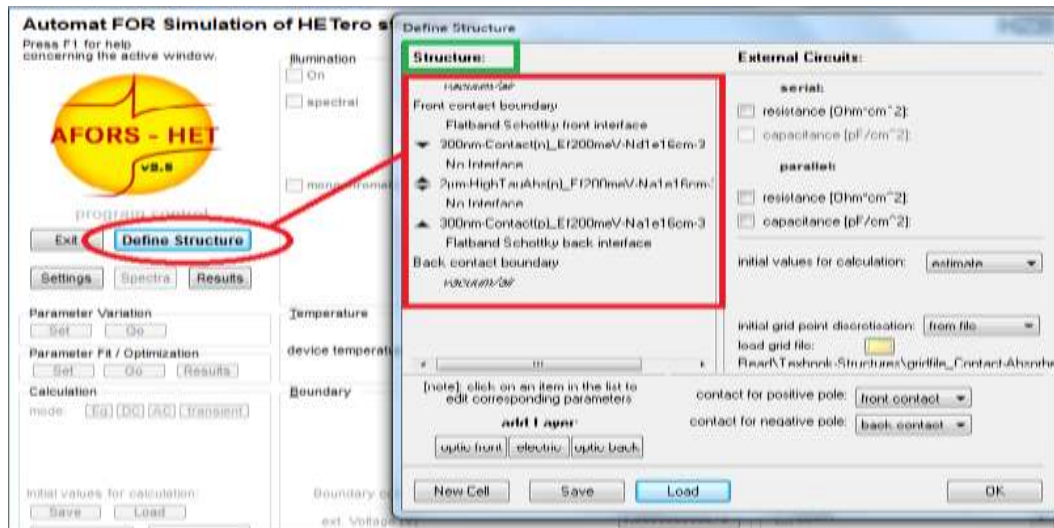


Figure VI.36 : Structure de la jonction PN étudiée.

VI.9.3 Caractéristique I-V

La figure VI.37 illustre la courbe caractéristique I-V de notre cellule photovoltaïque sous un éclairage solaire AM 1.5. La figure démontre clairement que la courbe caractéristique I-V de notre modèle présente des similitudes avec celle d'une diode, ce qui indique que la cellule photovoltaïque fonctionne de manière adéquate en convertissant les photons en courant électrique.

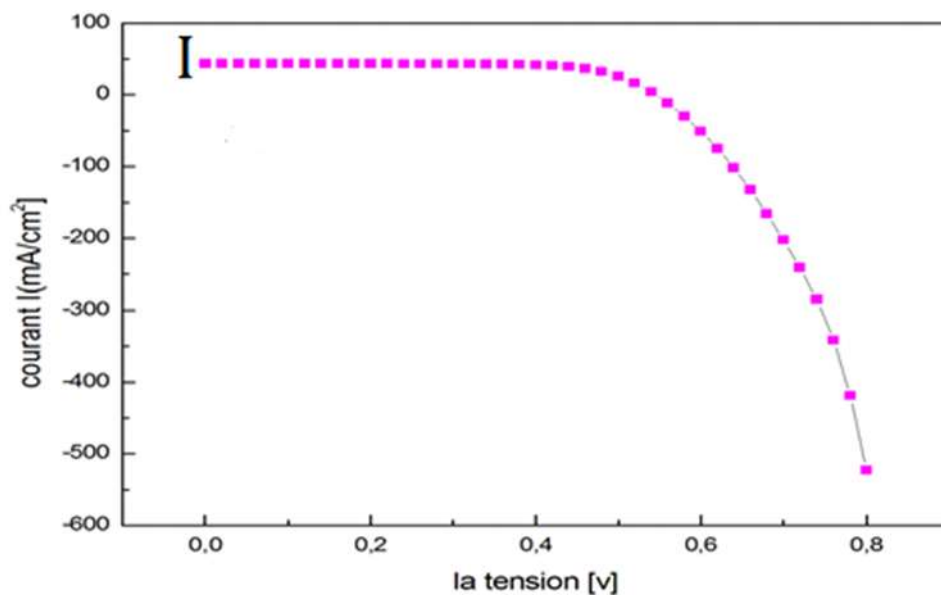


Figure VI.37 : Caractéristique I-V de la 1^{ère} configuration de la cellule photovoltaïque.

Le tableau VI.17 regroupe les valeurs des paramètres fondamentaux de la cellule étudiée retiré de la caractéristique I-V.

Les paramètres	V_{co} (V)	I_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	V_{opt}	I_{opt}
I-V	0.55	43.46	72.35	17.23	0.44	39.51

Tableau VI.17 Les paramètres (I_{cc} , V_{co} , FF et η) d'une cellule solaire à base de SnS

VI.9.4 La réponse spectrale

Le choix du modèle de cellule à étudier peut également être justifié par le graphique de la réponse spectrale présenté dans la figure VI.38. Afin d'optimiser la collecte et de réduire au minimum les pertes en surface, il est nécessaire de rapprocher la jonction à la surface d'éclairement autant que possible de la source solaire. De plus, il est observé que la courbe de réponse spectrale de la cellule est en accord avec la plage d'absorption de la couche SnS (400-550 nm).

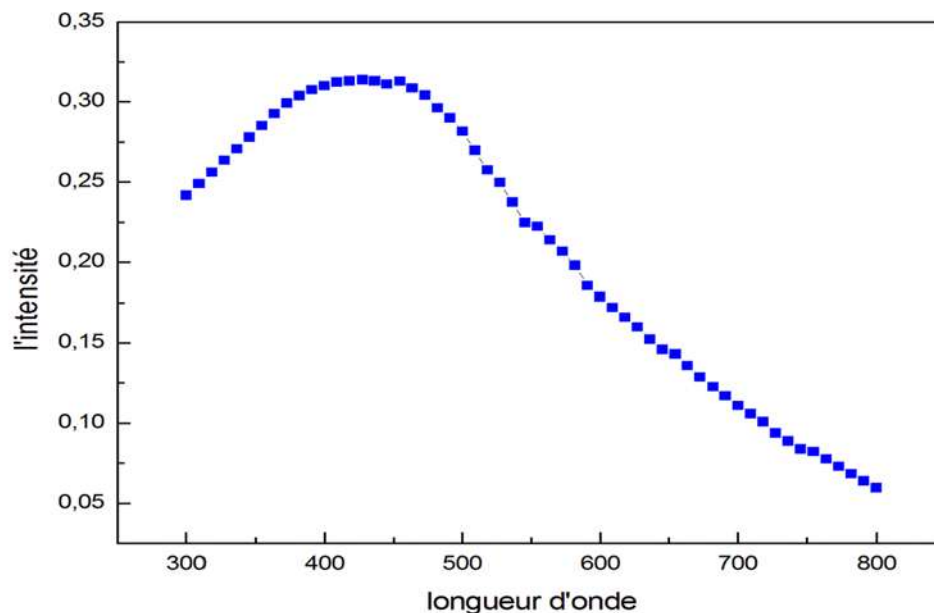


Figure VI.38 : Variation de la réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde.

VI.9.5 Le rendement quantique

La figure VI.39 montre comment le rendement quantique varie en fonction de la longueur d'onde. Cette figure indique que le rendement quantique reste constant dans la sphère des longueurs d'ondes (300-400) nm, avant de diminuer progressivement entre (400-500) nm. L'absorption de la lumière dans la couche Cds au détriment de la couche absorbante SnS pourrait expliquer ce phénomène.

VI.9.6 l'effet des paramètres optiques sur le rendement

Dans cette partie, nous allons mener des études sur l'effet des paramètres optiques (coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflexion et la transmission interne) sur le rendement de la cellule solaire et à partir de là, nous noterons leurs effet sur les caractéristiques I-V, le facteur de forme, le rendement, I_{cc} et V_{co} .

Les propriétés optiques d'un matériau recouvrent les propriétés dues à l'interaction du matériau avec la lumière. Il s'agit essentiellement de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption. Si le FF augmente (proche de 1) alors $P_{opt} \rightarrow P_{max} \rightarrow$ le rendement est égale à 1.

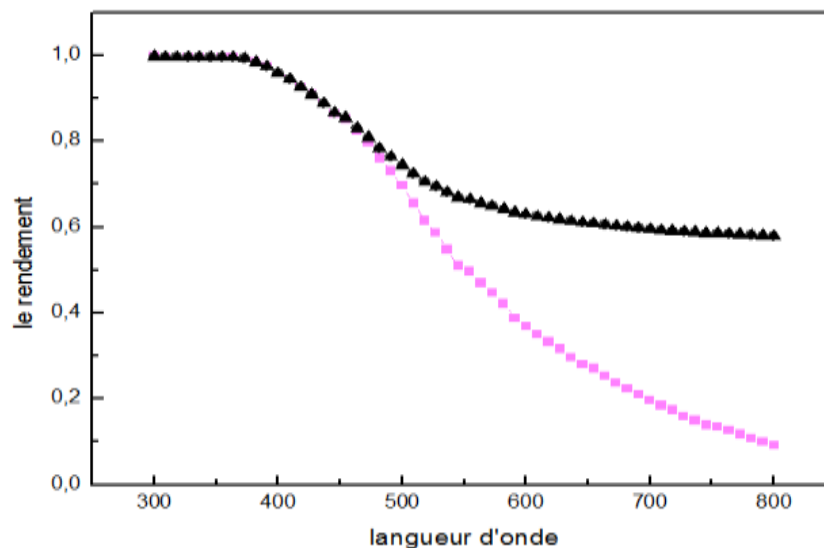


Figure VI.39: La variation du rendement quantique de la cellule solaire SnS/Cds en fonction de la longueur d'onde incidente

VI.9.7 L'effet de la constante diélectrique

Dans cette partie, nous évaluons l'impact du gradient de la constante diélectrique sur les différents paramètres fondamentaux de la cellule. A cet effet nous avons fait varier la constante diélectrique entre 8 et 14. D'ailleurs, on a utilisé le profil d'absorption de la couche SnS même que le matériau CdTe et l'énergie de Gap est fixée à 1.3 eV.

Les résultats de simulation montrent (voir figure VI.40) que la variation de la tension en circuit ouvert est sous forme de palier, ce dernier diminue en largeur et en valeur en fonction de la variation de la constante diélectrique. Alors que le courant en court-circuit varie linéairement (sous forme de palier de même largeur).

La figure VI.40 illustre la variation du facteur de forme et le rendement en fonction de constante diélectrique, il est bien claire que le rendement se diminue linéairement de sa valeur 18.45% d'une part. D'autre part, I_{cc} et V_{co} sont constants (palier) pour la valeur de constante diélectrique. Donc on peut conclure pour cette partie que la valeur optimale pour la constante diélectrique 8 et 9.5.

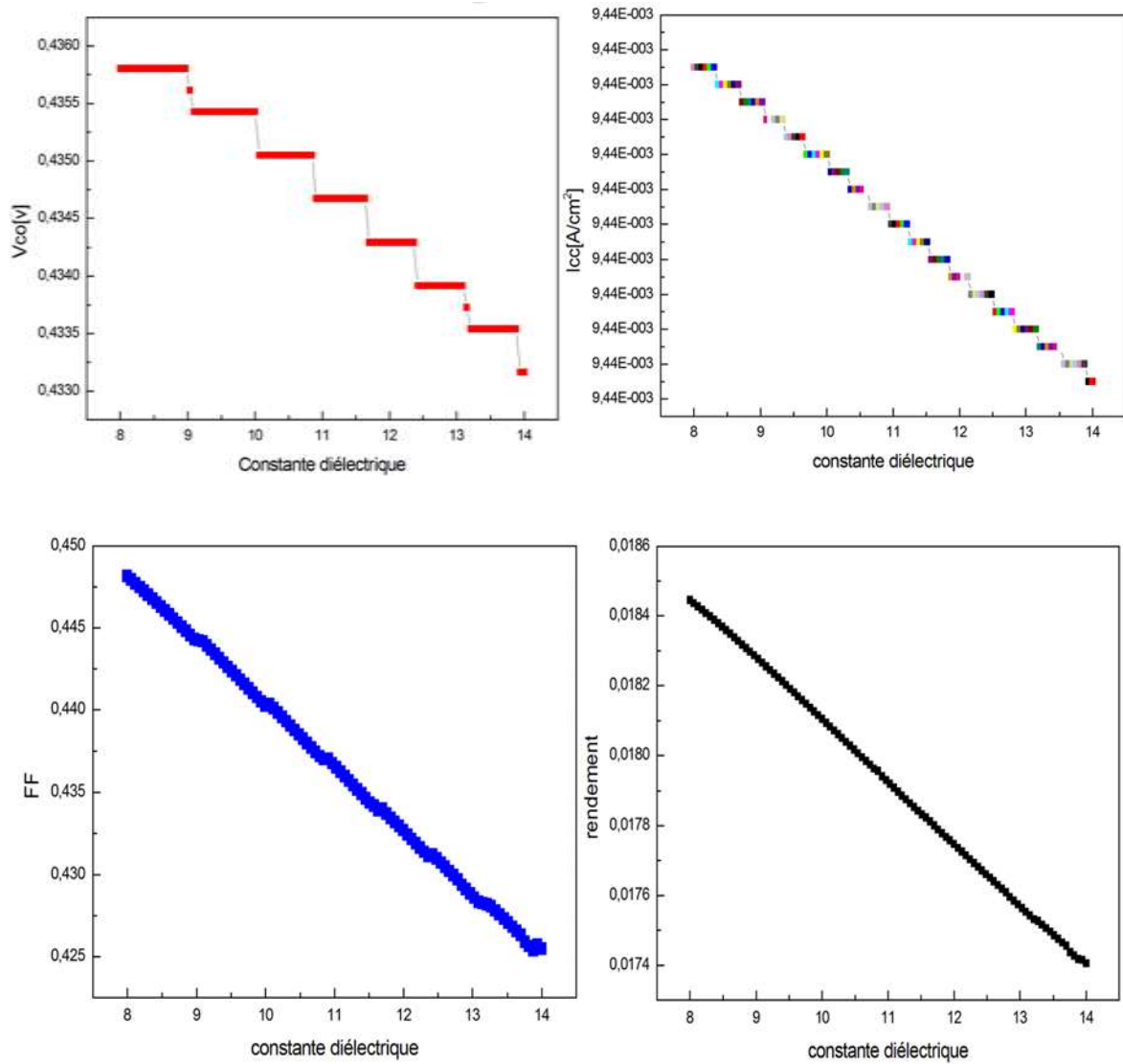


Figure VI.40 : Variation des paramètres de la cellule en fonction de la constante diélectrique. A) V_{co} , b) I_{cc} , c) FF , d) rendement.

VI.9.8 L'effet de l'énergie de gap optique

Dans cette partie on a étudié l'effet de l'énergie de gap sur les différents paramètres de la cellule. Donc comme paramètres de départ, on a utilisé le modèle d'absorption de CdTe, constante diélectrique fixée à 9 et on fait varier l'énergie de gap entre 1.1 et 2 eV. La figure VI.41 illustre la variation des paramètres de sortie de la cellule en fonction de E_g . La première remarque tirée de cette figure c'est que la tension en circuit ouvert et le courant en court-circuit ont des valeurs constantes (0.44 V et 0.125 mA) respectivement dans la plage E_g (1.1–1.4) eV. Au-delà de 1.4 eV, V_{co} et I_{cc} se varient et diminuent avec la variation de E_g .

La figure VI.41 montre la variation du rendement en fonction de E_g , on remarque aussi qu'il y a un accord entre les valeurs V_{co} , I_{cc} et le rendement. Ce dernier à une amélioration dans sa valeur, il passe de 18.45%   23.45% pour E_g varie entre 1.1 et 1.4 eV. Cette amélioration du rendement est due à plusieurs paramètres de la cellule (optique, électrique et géométrique). Parmi les paramètres optiques de la cellule, on a étudié la réflexion et transmission à l'intérieur de la cellule.

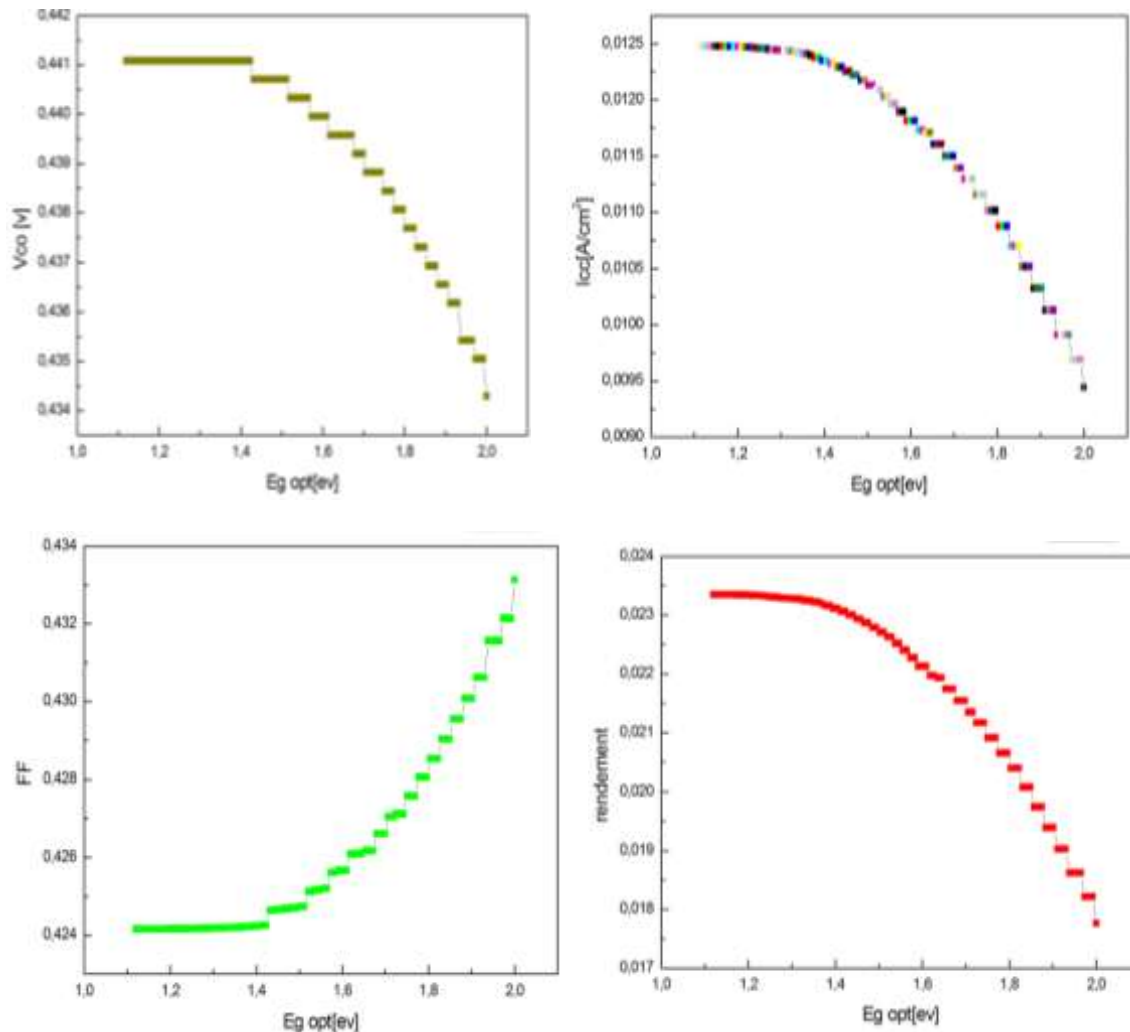


Figure VI.41 : Variation des paramètres de la cellule en fonction de l'énergie de gap
a) V_{co} , b) I_{cc} , c) FF, d) Rendement.

VI.9.9 L'effet de la réflexion et la transmission

Cette partie a pour but de voir l'effet des paramètres optiques sur le rendement de la cellule étudiée. La figure VI.42 (a, b, c, d) montre les courbes de la variation des paramètres (réflexion, transmission, absorption et absorption électronique) en fonction de la longueur d'onde λ . La

première chose à remarquer, c'est que la réflexion est nulle, ce qui confirme qu'il n'y a aucune perte de photons. En plus, la transmission est très faible dans la plage des longueurs d'onde (400-550) nm ; au-delà de 550 nm, la couche de SnS devient transparente. On tient à rappeler que le matériau SnS en couche mince est très bon absorbeur du visible (400-600) nm.

La figure VI.42 illustre la variation de l'absorption des photons en fonction des longueurs d'onde. Il est bien clair qu'il y a une forte absorption entre 400 et 600 nm d'une part. D'autre part, on remarque que l'absorption électronique est très importante dans la même plage (400-600) nm, ce qui confirme la concordance entre ces paramètres optiques et le rendement.

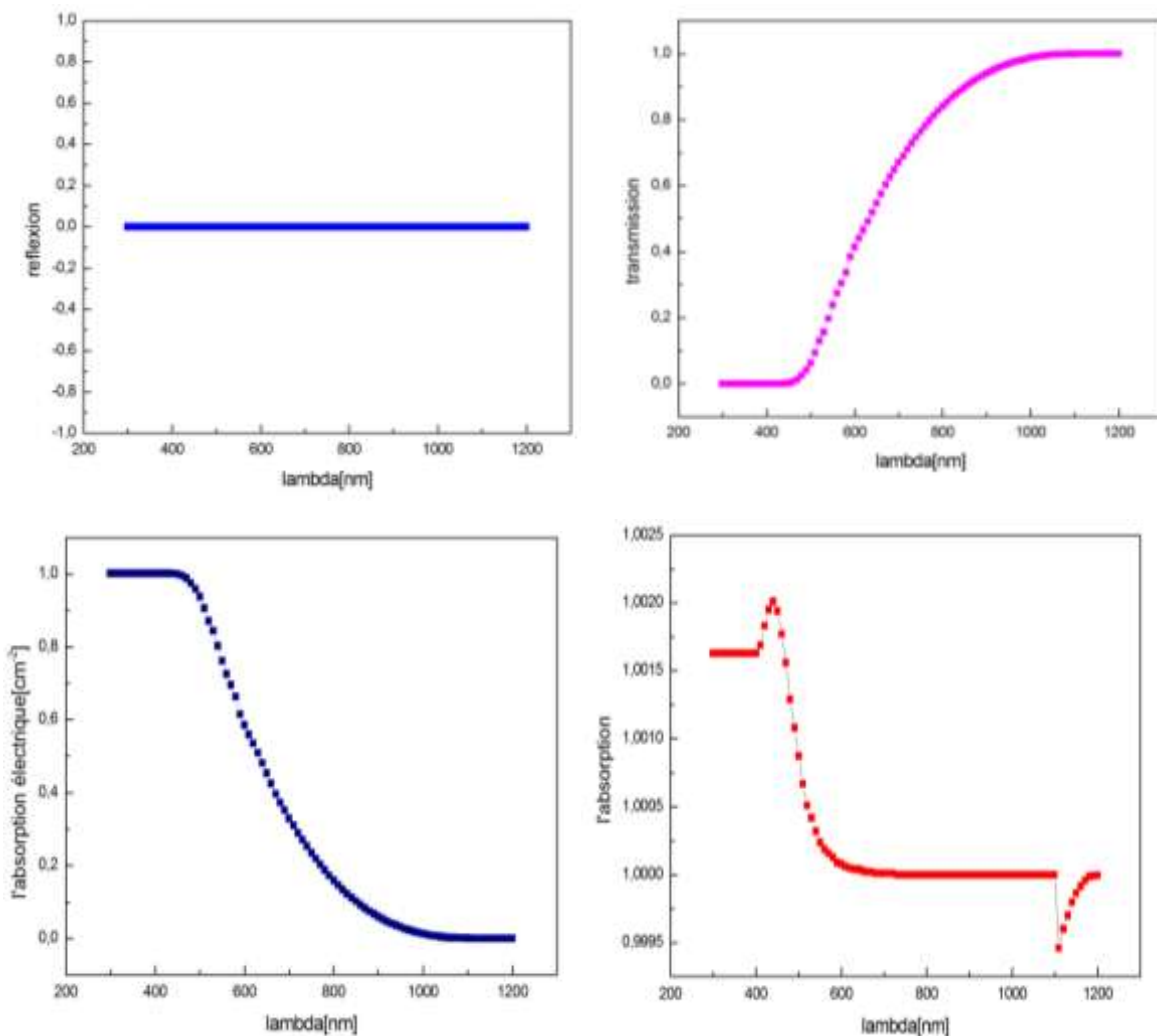


Figure VI.42 : Variation des paramètres optiques à l'intérieur de la cellule: a) Réflexion, b) Transmission, c) Absorption électronique, d) Absorption.

VI.10 Conclusion

Ce chapitre a présenté une vue d'ensemble des aspects expérimentaux et de simulation liés aux couches minces de sulfure d'étain (SnS) et à leur application dans les cellules solaires. L'objectif principal était de comprendre les processus d'élaboration et de caractérisation des couches minces de SnS, ainsi que leur intégration dans des modèles simulés pour améliorer les performances photovoltaïques.

L'élaboration des couches minces de SnS constitue une étape cruciale pour garantir des performances optimales des dispositifs photovoltaïques. Plusieurs méthodes de dépôt, notamment le spray pyrolyse et la voie électrochimique ont été utilisées pour synthétiser des couches minces de haute qualité. Ces techniques permettent de contrôler des paramètres essentiels tels que la taille des grains, l'uniformité, et les propriétés structurelles.

Les résultats des analyses structurales (comme la diffraction des rayons X et la microscopie électronique) ont confirmé que les couches minces de SnS adoptent généralement une structure orthorhombique avec des orientations cristallographiques spécifiques. Ces orientations influencent directement les propriétés optiques et électriques du matériau. Par exemple, des tailles de grains plus grandes favorisent une meilleure mobilité des charges et réduisent la recombinaison des porteurs, améliorant ainsi les performances photovoltaïques.

Sur le plan optique, les mesures de transmittance et d'absorbance ont révélé un coefficient d'absorption élevé et un gap optique direct situé entre 1,3 et 1,6 eV, idéal pour la conversion solaire. Les propriétés électriques, notamment la conductivité et la mobilité des charges, dépendent fortement de la qualité des couches minces et des défauts cristallins. Une optimisation des processus de dépôt et des traitements thermiques s'avère essentielle pour obtenir des couches fonctionnelles.

La seconde partie de ce chapitre a exploré la simulation des cellules solaires à base de SnS à l'aide de logiciels spécialisés tels que SCAPS-1D et AFORS-HET. Ces outils permettent d'évaluer et de prédire les performances des cellules en fonction de divers paramètres, sans nécessiter de nombreux essais expérimentaux coûteux et longs.

Les simulations ont mis en évidence l'importance des interfaces et des couches tampons dans les dispositifs SnS. Par exemple, l'intégration de couches tampons comme ZnO ou CdS influence significativement l'efficacité en ajustant l'alignement des bandes électroniques. Les

simulations ont également permis de quantifier l'impact des paramètres clés, tels que l'épaisseur de la couche absorbante, le taux de recombinaison, et la densité des défauts sur la performance globale.

Les modèles basés sur SCAPS-1D ont montré que l'optimisation des propriétés optiques et électriques de la couche de SnS, associée à un contrôle précis des interfaces, pourrait augmenter l'efficacité des cellules à des niveaux compétitifs. De même, l'utilisation d'AFORS-HET a permis d'analyser les hétérojonctions et de prédire le comportement des porteurs de charge dans des structures complexes, offrant des pistes pour améliorer la conception des cellules.

En combinant les techniques expérimentales et les outils de simulation, ce chapitre met en évidence une stratégie intégrée pour le développement des cellules solaires à base de SnS. L'élaboration contrôlée des couches minces et leur caractérisation détaillée fournissent les bases pour comprendre les relations structure-propriété. Les simulations, quant à elles, permettent d'identifier les paramètres critiques et d'accélérer les progrès dans la conception des dispositifs. Cette approche multidimensionnelle ouvre la voie à des avancées significatives dans l'amélioration des performances des cellules solaires à base de SnS, rendant cette technologie plus viable pour des applications à grande échelle.

Conclusion générale

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont permis d'explorer l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de sulfure d'étain (SnS) déposées sur des substrats en verre et en ITO en utilisant la technique de spray pyrolyse et électrochimique. À travers des analyses approfondies et des caractérisations variées, des résultats significatifs ont été obtenus, mettant en évidence les relations entre les paramètres de dépôt, la structure cristalline, et les propriétés optiques et électriques des couches minces de SnS.

Les caractérisations ont confirmé que toutes les couches obtenues adoptent une structure cristalline orthorhombique avec une orientation préférentielle sur le plan (111). Cette orientation est cruciale car elle influence directement les propriétés optiques et électriques du matériau. Le SnS s'est révélé être un matériau hautement absorbant dans le domaine du visible, ce qui en fait un candidat prometteur pour des applications dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques.

Un des résultats marquants est l'impact des conditions de dépôt, notamment la concentration des solutions et l'épaisseur des couches, sur la cristallinité et la morphologie. L'augmentation de la concentration en solution a conduit à une transition des films vers un caractère plus amorphe, soulignant la sensibilité du processus d'élaboration. Par ailleurs, il a été observé que la taille des grains augmente avec l'épaisseur, ce qui reflète une meilleure organisation cristalline à des épaisseurs plus élevées.

Les propriétés optiques ont révélé une gamme de transmittance comprise entre 78 % et 92%, démontrant que le SnS peut offrir une bonne transparence dans certaines conditions. Cependant, il a été noté que la transmittance ne dépend pas uniquement de l'épaisseur des couches, mais également de la taille des grains, indiquant une corrélation complexe entre ces deux paramètres. Le gap optique du SnS diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui pourrait être attribué à une meilleure cristallinité ou à un effet de confinement quantique réduit dans les couches plus épaisses.

Sur le plan électrique, les analyses ont mis en évidence une corrélation entre la mobilité des porteurs de charge et la taille des grains, ce qui peut être expliqué par une augmentation des défauts ou des pièges dans les grains plus petits. Les mesures de photocourant ont confirmé la capacité du SnS à générer des porteurs de charge sous illumination, un critère clé pour les applications photovoltaïques.

En somme, cette étude a permis de mieux comprendre les relations complexes entre les conditions de dépôt, les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnS. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes pour l'optimisation des couches minces à des fins spécifiques, notamment dans les cellules solaires à base de SnS. La compréhension approfondie de ces corrélations constitue une base solide pour des travaux futurs visant à améliorer l'efficacité des dispositifs photovoltaïques en affinant les paramètres d'élaboration et en réduisant les défauts cristallins. Ces avancées renforcent la position du SnS comme un matériau clé dans le domaine des énergies renouvelables.

Cette étude a permis d'explorer de manière approfondie la simulation des couches minces et l'optimisation des performances des cellules solaires à base de SnS. Les investigations se sont d'abord focalisées sur différentes techniques de synthèse des couches minces. Puis, une simulation a été réalisée pour caractériser les propriétés électriques et les performances d'une cellule solaire hétérojonction (CdS/SnS) sous l'illumination standard AM1.5, à l'aide du logiciel de simulation numérique unidimensionnelle **SCAPS-1D** et **AFORS-HET**.

Les résultats de la simulation ont mis en lumière le potentiel des cellules CdS/SnS, dont le modèle de base présente un rendement de conversion initial de **17,23 %**, une tension à circuit ouvert (V_{oc}) de **0,55 V**, et une densité de courant de court-circuit (I_{cc}) de **43,46 mA/cm²**. Ces performances, bien qu'encourageantes, ont pu être significativement améliorées grâce à l'optimisation des paramètres géométriques et optiques.

Une première optimisation a porté sur l'effet de la constante diélectrique des matériaux utilisés. Cette étude a révélé que des valeurs comprises entre **8** et **10** permettent d'obtenir une meilleure performance globale, grâce à une meilleure gestion des champs électriques dans la jonction. Ensuite, l'impact de l'énergie de gap (E_g) a été analysé, montrant que les valeurs optimales pour une performance maximale se situent entre **1,1 eV** et **1,4 eV**. Ces valeurs garantissent une bonne absorption des photons tout en minimisant les recombinaisons non radiatives.

En outre, l'étude des paramètres optiques internes, tels que la réflexion, la transmission et l'absorption, a confirmé que la minimisation des pertes de photons dans la jonction améliore significativement l'efficacité de la cellule. En effet, en optimisant ces paramètres et en réduisant les pertes, le rendement a pu être augmenté de **17,23%** à **23,45%**, mettant en évidence l'importance des propriétés optiques dans la conception des cellules solaires.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour des études futures. L'interface à la jonction PN, en particulier la réflexion des photons non convertis, constitue un aspect clé à explorer pour améliorer davantage les performances. En outre, l'étude de l'influence d'un gap optique en mode gradient, où le gap varie à travers la jonction, pourrait permettre de mieux équilibrer l'absorption des photons et la collecte des porteurs de charge.

En conclusion, cette étude a démontré que la combinaison d'une approche expérimentale pour la fabrication des couches minces et d'une optimisation par simulation numérique constitue une méthodologie puissante pour développer des cellules solaires plus performantes. Les résultats obtenus confirment le potentiel du SnS comme matériau absorbeur prometteur pour les technologies photovoltaïques de nouvelle génération.

Références

- [1] R. B. Jackson, M. Saunois, P. Bousquet, et al.: Increasing anthropogenic methane emissions arise equally from agricultural and fossil fuel sources, *Environmental Research Letters*, 15 . 071002, (2020).
- [2] D. D. Justin, J. S. Steven, M.C. Christopher : Evaluating an adaptive management strategy for organizational energy use under climate uncertainty, *Energy policy*, 142 .111547,(2020).
- [3] R. McKenna, J. M. Weinand, I. Mulalic, et al.: Scenicness assessment of onshore wind sites with geotagged photographs and impacts on approval and cost-efficiency, *Nature energy*, Vol 6, 663–672 , (2021).
- [4] D. J. Colvi, E. J. Schneller, K. O. Davis : Impact of interconnection failure on photovoltaic module performance, *John Wiley & Sons*, 29:524– 532 , (2021).
- [5] P.M. Armstrong, S.M. Bhagavathy, R. Kang, et al. : Pitfalls in decarbonising heat : A misalignment of climate policy and product and energy labeling standards, *Energy Policy*, 131 390-398, (2019).
- [6] T. Pownall, I.Soutar, C.Mitchel: Re_Designing GB's Electricity Market Design: A Conceptual Framework Which Recognises the Value of Distributed Energy Resources, *Energies*, 14, 1124. (2021).
- [7] W. Liu, H.Lin, R. Liu: Capping vertically aligned InGaAs/GaAs(Sb) quantum dots with a AlGaAsSb spacer layer in intermediate-band solar cell devices, *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS*, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2016).
- [8] L. Zhang, Y. Xue, S. Feng, et al.: Influence of ammonia concentration on the structural, composition and optical properties of CdZnS thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 104 104650, (2016) .
- [9] Y.B. He, W. Kriegseis, B.K. Meyer, A. Polity: Heteroepitaxial growth of CuInS₂ thin films on sapphire by radio frequency reactive sputtering , *App. Phys. Lett.* Vol. 83, pp. 1743, (2003).
- [10] M. V. Fthenakis: Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production , *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 8, pp. 303, (2004).
- [11] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, et al.: Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8% , *Phys. Status Solidi RRL*, Vol. 8, pp. 219, (2014).

- [12] H. Ullah, B. Marí and H. N. Cui, Investigation on the Effect of Gallium on the Efficiency of CIGS Solar Cells through Dedicated Software , Applied Mechanics and Materials, Vol. 448, pp. 1497, (2014).
- [13] L. Ribeaucourt , G. Savidand, D. Lincot , et al.: Electrochemical study of one step electro deposition of copper-indium-gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells , Electrochimica Acta. Vol. 56, pp. 6628, (2011).
- [14] A. Duchatelet: Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électro dépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium, Thèse de Doctorat, l'université de Lille1, 2012.
- [15] V.Y. Merritt: Organic photovoltaic materials: squarylium and cyanine-TCNQ dyes, IBM Journal of Research and Development IBM Journal of Research and Development, 22, 353-371, (1978).
- [16] C.W. Tang: Two-layer organic photovoltaic cell, Applied Physics Letters, 48, 183-185 (1986).
- [17] D. Wohrle, D. Meissner: Organic solar cells, Advanced Materials, Vol 3, 3, 129-138 (1991).
- [18] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, et al.: 2.5% efficient organic plastic solar cells, Applied Physics Letters, 78, 6, 841-843 (2001).
- [19] P. Peumans, S.R. Forrest: Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells, Applied Physics Letters, 79, 1,126-128 (2001).
- [20] K. Akihiro, T. Kenjiro, et al. : Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, Journal of the American Chemical Society, 131 (17),6050-6051 (2009).
- [21] D. Ouarda : Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄, Thèse de doctorat, Université Mentouri De Constantine 1, 2018.
- [22] D. M. Trung : Elaboration de cellules solaires photovoltaïques a base de polymères conjugués, études des systèmes reticulables, Thèse de doctorat, Université Bordeaux1, 2009.
- [23] T. Desrues: Développement de la cellule photovoltaïque à hétérojonction silicium et contacts en face arrière, Thèse doctorat, sciences des matériaux, ,Lyon , pages 15-16, Dissertation, 2009.
- [24] A. Corinne : Contribution à l'optimisation, la gestion et le traitement de l'énergie, Mémoire d'habilitation à diriger les recherches, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2003.

- [25] R. Radbeh : Réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.
- [26] Z. Foudil : Etude de la concentration solaire sur les performances des systèmes photovoltaïques, Mémoire de magister en Electronique, Université Mentouri de Constantine 2009.
- [27] P. Stéphane : Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [28] S. Audisio, Technique de l'Ingénieur, M 1660, (1985).
- [29] J. B. Mooney, S. B. Redding: Spray pyrolysis processing, Annual Review Materials Science, 12, pp 81–101, (1982).
- [30] Z. Fan, J. G. Lu: Zinc Oxide Nanostructure: Synthesis and Properties, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5(10):1561-73, 2005.
- [31] T. Sato, H. Nanto, H. Takata: Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering Look, Minami, Reynolds Japanese J. of Applied Physics. 1985, 24, L781, 1985.
- [32] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, et al.: Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials, Solar energy materials and solar cells, Sol. Cells 35, 325-331, (1994).
- [33] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, A. S. Hock, and al.: Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films, Adv. Energy Mater. 1(6), 1116, (2011).
- [34] W. Albers, C. Haas, H. J. Vink, et al.: Investigations on SnS, J. Applied Physics, 32(10), 2220-2225, (1961).
- [35] E. Rossito : Synthèse chimique et assemblage sous champ électrique de nanocristaux semiconducteurs anisotropes, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2021.
- [36] S. Hariech : Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [37] L. Holland: Vacuum deposited thin films, Champmann et Hall, London (1966).
- [38] S.S. Hegde, A.G. Kunjomana, P. Murahari, et al.: Vacuum annealed tin sulfide (SnS) thin films for solar cell applications , Surfaces and Interfaces 10, 78_84, (2018).
- [39] T. Garmim, S. Chahib, L. Soussi, et al.: Optical, electrical and electronic properties of SnS thin films deposited by sol gel spin coating technique for photovoltaic applications, J. Materials Science: Materials in Electronics, 31 20730-20741, (2020).

- [40] J. A. Andrade-Arvizu, M. C. Piedrahita, O. Vigil-Galan : SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years, *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 4541-4556, (2015).
- [41] A. Abadi, M. T. Htay, Y. Hashimoto, et al.: Annealing effect of absorber layer on SnS/CdS heterojunction band alignments, *Japanese Journal of Applied Physics* 61, SB1042 (2022).
- [42] H. Choi, N. Lee, H. Park, et al.: Development of a SnS film process for energy device applications, *Applied Sciences* 9(21), 4606, (2019).
- [43] R. Balakarthikeyan, A. Santhanam, A. Khan, et al.: Performance analysis of SnS thin films fabricated using thermal evaporation technique for photodetector applications, *Optik* 244, 167460 (2021) .
- [44] M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray: Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films , *Optical Materials* 35, 1693 (2013)
- [45] S. R. Castro, J. N. Ríos, G. Escalante, et al.: Deposition and characterization of SnS:Cu thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique to applications in photovoltaic devices, *IEEE 7th (WCPEC)*, 3305 (2018).
- [46] J. Kang, S. Kwon, S. H. Yang, et al.: Control of the microstructure of SnS photovoltaic absorber using a seed layer and its impact on the solar cell performance, *Journal of Alloys and Compounds* 711, 294-299, (2017)
- [47] E. Guneri, F. Gode, C. Ulutas, et al.: Properties of p-type SnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Chalcogenide Letters* 7.12, 685 (2010)
- [48] N. Anitha, M. Anitha, L. Amalraj: Influence of precursor solution volume on the properties of tin disulphide (SnS₂) thin films prepared by nebulized spray pyrolysis technique, *Optik* 148, 28-38, (2017)
- [49] A. Javed, N. Khan, S. Bashir: Thickness dependent structural, electrical and optical properties of cubic SnS thin films , *Materials Chemistry and Physics* 246, 122831 (2020).
- [50] N. M. Ahmed, F. A. Sabah, H.I. Abdulgafour: The effect of post annealing temperature on grain size of indium-tin-oxide for optical and electrical properties improvement, *Results in Physics* 13, 102159 (2019).
- [51] D. Alagarasan, S. S. Hegde, S. Varadharajaperumal: Alagarasan, Devarajan, et al.: Effect of annealing temperature on SnS thin films for photodetector applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33.8 , 4794-4805, (2022).
- [52] T. Sall, B. M. Soucase, M. Mollar, J. Angel Sans: SnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis at different substrate temperatures for photovoltaic applications, *Journal of Electronic Materials* 46, 1714-1719, (2017).

- [53] S. Sebastian, I. Kulandaisamy, A. M. S. Arulanantham, et al.: Influence of Al doping concentration on the opto-electronic chattels of SnS thin films readied by NSP, Optical and Quantum Electronics 51, 1-16, (2019).
- [54] T. Sall, M. Mollar, B. Mari: Substrate influences on the properties of SnS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications, J Mater Sci 51, 7607-7613, (2016).
- [55] R. Essajai, A. El Hat, H. Shaili, et al.: Structural, optical and electrical properties of SnxSy thin films deposited by spray pyrolysis technique, Materials Research Innovations 25.1, 1-7, (2020).
- [56] Y. Gupta, P. Arun: Suitability of SnS thin films for photovoltaic application due to the existence of persistent photocurrent , Physica Status Solidi (b) 253(3), 509-519, (2016).
- [57] J. Soudi, K.M. Sandeep, B.K. Sarojini, et al.: Thermo-optic effects mediated self focusing mechanism and optical power limiting studies of ZnO thin films deposited on ITO coated PET substrates by RF magnetron sputtering under continuous wave laser regime, Optik 225, 165835 (2021).
- [58] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, et al. : Effect of deposition time on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition, Applied Surface Science 257.4 : 1189-1195, (2010).
- [59] T. O. Daniel, U. E. Uno, K. U. Isah, et al.: Optimization of electrical conductivity of SnS thin film of $0.2 < t \leq 0.4 \mu\text{m}$ thickness for field effect transistor application, Revista Mexicana de Física 67 (2), 263-268, (2021).
- [60] S. Ullah, A. Bouich, H. Ullah, B. Mari, et al. : Enhanced optical and structural properties of V-doped binary SnS₂ buffer layer, Solar Energy 204, 654-659 (2020).
- [61] D. Alagarasan, S. S. Hegde, S. Varadharajaperumal, et al.: Effect of SnS thin film thickness on visible light photo detection, Physica Scripta 97.6, 065814, (2022).
- [62] D. Alagarasan, S. Varadharajaperumal, K. D. Kumar, et al.: Influence of nanostructured SnS thin films for visible light photo detection, Optical Materials 121, 111489 (2021) .
- [63] S. Johna, M. Francis, et al. : Influence of annealing on the properties of chemically prepared SnS thin films, Chalcogenide Letters, 20(5),315, (2023).
- [64] S. Gedi, V. Reddy, M. Reddy, et al.: Effect of C₄H₆O₆ concentration on the properties of SnS thin films for solar cell applications, Applied Surface Science, 465(28), 802-815, (2019).
- [65] D. Dekhil, H. Guessas, A. Nouri, S. Ullah : Annealing effect on the photocurrent response of SnS thin films prepared by the chemical spray pyrolysis method, Chalcogenide Letters, 20(8), 549, (2023).

- [66] P. Rajbhandari, A. Chaudhari, T. Dhakal: Substrate independent oriented 2D growth of SnS thin films from sputtering, *Materials Research Express*, (6), 116427, (2019).
- [67] S. Hu1, Y. Liu, J. Liu, Z., et al.: Electrodeposition and texture control of Ag-doped SnS thin films with high-electrical transmission properties *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (31) 2854-2861, (2020).
- [68] A. Nouri, A. Beniaiche, B. Marí Soucase, et al. : Photoluminescence study of Eu^{+3} doped ZnO nanocolumns prepared by electrodeposition method, *Optik*, 139, 104-110 (2017).
- [69] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, et al.: Electrochemical deposition of SnS thin films, *Thin Solid Films*, 361(21),98-101, (2000).
- [70] B. Scharifker, G. Hills: Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica acta* 28.7, 879-889., (1983).
- [71] H. Zhang, T. Pelt, A. Mehta, al.: Nucleation and growth mechanism of 2D SnS 2 by chemical vapor deposition: Initial 3D growth followed by 2D lateral growth, *2D Materials*, (5), 035006, (2018).
- [72] T. Garmim, S. Chahib, L. Soussi, et al.: Optical, electrical and electronic properties of SnS thin films deposited by sol gel spin coating technique for photovoltaic applications, *J. Materials Science: Materials in Electronics* 31, (2020).
- [73] M. Sazideh, M. Ehsani, M. Shahidi, et al.: Growth mechanism of nano-plates structured SnS films on different substrates in glancing angle deposition method, *Scientific Reports*, 12.1, 17913 (2022).
- [74] O. Donmez: High carrier concentration induced effects on the bowing parameter and the temperature dependence of the band gap of $\text{Ga}_{\text{x}}\text{In}_{1-\text{x}}\text{N}$, *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, 103506 (2011).
- [75] J. Wu: When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives, *Journal of Applied Physics*, Vol. 106, 011101, (2009).
- [76] D. M. Caughey, R. E. Thomas: Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field, *Proc. IEEE*, Vol. 55, no 12, p. 2192-2193, (1967).
- [77] H. Movla: Optimization of the CIGS based thin film solar cells: Numerical simulation and analysis, *Optik*.125, 67–70, (2014).
- [78] S. Benghabrit, D. Chaumont, M. Adnane, et al.: CdS films deposited by Chemical Bath Deposition for solar cells application, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, Vol. 13, 15-6, pp. 421-424, (2013).
- [79] E. Arici, N.S. Sariciftci, D. Meissner: Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS_2 in organic matrices, *Advanced Functional Materials*, pp. 165-171,(2003).

- [80] F. Guedira : Spectroscopie d'absorption dans l'UV Visible, Spectroscopie, pp. 18-33, (2009).
- [81] S. Chen: Trioctylphosphine as Both Solvent and Stabilizer to Synthesize CdS Nanorods, Nanoscale research letters, pp. 1159-1165, (2009).
- [82] J. Wu , W. Walukiewicz, W. Shan, et al.: Superior radiation resistance of In_{1-x}Ga_xN alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system, Journal of Applied Physics, vol. 94, pp. 6477-6482, (2003).
- [83] C. Guillen: Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters, Thin Solid Films, pp. 37- 42, (1998).
- [84] L. Escosura: Effect of heat treatments in vacuum on CdS thin films prepared by the spray deposition technique, Solar cells, p. 211, (1984).
- [85] J. Philip, H. Dimitrios, L. Erwin, et al.: New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%, Prog. Photovolt. Res. Appl. 19 894–897, (2011).
- [86] G.E. Delgado, A.J. Mora, G. Marcano, et al.: Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu₂SnSe₃ from X-ray powder diffraction data, Materials Research Bulletin 38.15: 1949-1955, (2003).
- [87] S. W. Zeng, et al. : Substantial photo-response of InGaN p–i–n homojunction solar cells, Semiconductor Science and Technology, 24.5 – 055009, (2009).
- [88] N. Mosose, M.T. Htay, K. Sakurai, et al.: Cu₂ZnSn (S_xSe_{1-x})₄ thin-film solar cells utilizing simultaneous reaction of a metallic precursor with elemental sulfur and selenium vapor sources, Applied Physics Express 5.8 : 081201, (2012).
- [89] H. Oumous: Optical and electrical properties of annealed CdS thin films obtained from a chemical solution, Thin Solid Films, pp. 87-90, (2001).
- [90] G.S. Babu, Y.K. Kumar, Y.B.K. Reddy, et al.: Growth and characterization of Cu₂SnSe₃ thin films, Materials chemistry and physics 96.2-3 , 442-446, (2006).
- [91] A. Jaber: Ammonia free growth of CdS thin films by Chemical Bath Technique, AIP conference proceedings, pp. 81-88, (2011).
- [92] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, et al.: Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured Fe₅₀Ni₅₀, Catalysis Today 113 235–239, (2006).
- [93] A. Bhuiyan, K. Sugita, A. Hashimoto, et al.: InGaN Solar Cells: Present State of the Art and Important Challenges, IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 2, No. 3, pp. 276-293, Jul. (2012).
- [94] P. E. Agbo: Temperature Dependent Structural and Optical Properties of Doped Cadmium Sulphide , International Journal of Advanced Research, pp. 353-358, (2014).

- [95] H. Katagiri: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells , Thin Solid Films 480–481, 426–432, (2005).
- [96] P. Prathiba, J. Helan, K. Mohanraj, et al.: Studies on structural, optical and electrical properties of electron beam evaporated Cu_2SnSe_3 thin films, J. Materials Science-Poland, Vol. 34(4). Pages 703-707 (2016).
- [97] M. Mostefaoui, H. Mazari, S. Khelifi, et al.: Simulation of high efficiency CIGS solar cells with SCAPS-1D software. Energy Procedia 74, 736–744 (2015).
- [98] G. Hema Chandra, O. Lakshmana Kumar, R. Prasada, et al.: Influence of substrate and selenization temperatures on the growth of Cu_2SnSe_3 films , J. materials science, Vol. 46. 6952-6959, (2011).
- [99] G.K. Williamson, R.E. Smallman: Dislocation densities in some annealed cold worked metals from measurements on the x-ray Debye-Scherrer spectrum, Philos. Mag. 1 3.Pages 34-36 (1956).
- [100] L. Zhu, Y.H. Qiang, Y.L. Zhao, et al.: Facile synthesis of Cu_2SnSe_3 as counter electrodes for dye-sensitized solar cells, Acta Physico-Chimica Sinica, 29.11): 2339-2344, (2013).
- [101] A. Basak, A. Hati, A. Mondal, et al. : Effect of substrate on the structural, optical and electrical properties of SnS thin films grown by thermal evaporation method, Thin Solid Films 645, 97-101, (2018).
- [102] N. Revathi, et al.: PVD grown SnS thin films onto different substrate surfaces, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 24.12: 4739-4744, (2013).
- [103] Thierno, et al.: Preparation and Characterization of SnS thin films by Chemical Spray Pyrolysis for fabrication of solar cells, (2017).