

Nom et Prénom : BERAICH MUSTAPHA

Date de soutenance : 23/12/2020

Directeur de Thèse : M. FAHOUME

Sujet de Thèse :

Elaboration et caractérisation des couches minces $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ préparées par les méthodes électrodéposition et Spray pour les applications photovoltaïques : Etude expérimentales et théorique (DFT)

Résumé :

Les composés quaternaires $\text{Cu}_2\text{II-IV-S}_4$ sont des candidats potentiels à utiliser comme couche absorbante dans les cellules solaires en couche mince. Dans ce travail, les couches minces de Cu_2XYS_4 ont été synthétisées par les deux techniques : électrodéposition et spray ultrasonique. Les films Cu_2XSnS_4 ont été préparés par électrodéposition de Cu-X-Sn-S sur un substrat de Molybdène (Mo) et Les films Cu_2XGeS_4 ont été préparés par pulvérisation ultrasonique de Cu-X-Ge sur un substrat de verre, dans les deux cas le processus de dépôt a été suivi par une sulfuration à haute température (500°C) sous atmosphère inerte d'Argon. L'effet de divers paramètres sur leurs propriétés ont été étudié, comme la molarité de X^{2+} , le temps et le potentiel d'électrodéposition. Les couches minces synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques et les résultats ont été discutés, complétés et comparés avec les calculs des premiers principes (DFT, Wien2k) par l'utilisation de l'approximation GGA+ mBJ.

La diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse Raman confirment la formation de CXYS avec une structure tétragonale pour tous les composés synthétisés, à l'exception du composé $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$, qui présente une structure orthorhombique. Les images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que les films sont homogènes et l'analyse EDX confirme la présence des éléments Cu-X-Y-S . Il a été constaté que la cristallinité des échantillons peut être améliorée en diminuant le temps, la molarité et le potentiel d'électrodéposition. Le calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montre une bande interdite directe (structure de la bande). La bande optique expérimental et théorique se situe dans l'intervalle 1.40-1.80 eV avec un coefficient d'absorption élevé ($>10^4\text{cm}^{-1}$) dans le spectre visible, ce qui fait de CXYS un matériau prometteur pour une utilisation dans les cellules photovoltaïques. Les résultats obtenus serviront de base pour développer ces matériaux dans le domaine du photovoltaïque.

MOTS-CLES:

Couche mince, cellule solaire, composés quaternaires, Electrodeposition, Spray ultrasonique, DFT, GGA, mBJ, structure de bande, gap optique, DOS, DRX, Raman

Abstract :

Quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{II-IV-S}_4$ are a potential candidate absorber layer in thin film solar cells. In this work the Cu_2XYS_4 ($\text{X}=\text{Fe}; \text{Ni}; \text{Co}$ and $\text{Y}=\text{Ge}; \text{Sn}$) thin films were synthesized by co electrodeposition of Cu-X-Sn-S precursors on Molybdenum (Mo) substrate for Cu_2XSnS_4 and by spray ultrasonic deposition of Cu-X-Ge onto glass substrate for Cu_2XGeS_4 , the deposition process was followed by sulfurization at high temperature (500°C) under inert Argon atmosphere. The effect of various parameters on their properties were studied like molarity of X^{2+} , time and potential of electrodeposition. The synthesized thin films were characterized by various technique and the results were discussed, completed and compared with first-principles calculations (DFT, Wien2k) by the use of GGA+ mBJ approximation.

X-ray diffraction (XRD) and Raman analysis confirms the formation of CXYS with tetragonal structure for all synthesized compound except $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$, which show an orthorhombic structure. Scanning electron microscope (SEM) image show that the film is homogeneous and the EDX confirm the presence of Cu-X-Y-S . It was found that the crystallinity of the samples can be improved by decreasing molarity, time and potential of electrodeposition. The theoretical calculation based

on the density functional theory (DFT) show a direct band gap (band structure). The experimental and theoretical optical band gap found to be in the range 1.40–1.8 eV with high absorption coefficient ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) in the visible spectra, which makes CXYS a strong candidate material for use in photovoltaic cell. The obtained results will be a basis to develop these materials in the field of photovoltaic.

KEY WORDS:

Thin film, solar cell, Quaternary compounds, Electrodeposition, Electrodeposition, Spray ultrasonique, DFT, GGA, mBJ, band structure, optical gap, DOS, XRD, Raman.