

**Nom et Prénom : OUBAKALLA MOHAMED**

**Date de soutenance : 24/12/2022**

**Directeur de Thèse : FAHOUME MOUNIR**

**Sujet de Thèse :**

**Élaboration et caractérisation des couches minces à base des matériaux  $Cu_xSb_yS_z$ ,  $Cu_3BiS_3$  et  $Cu_2CoSnS_4$  pour des applications photovoltaïques**

**Résumé:**

Les différentes propriétés des composés ternaires  $Cux(Sb, Bi)ySz$  et quaternaires  $Cu_2CoSnS_4$  leur permettent de jouer un rôle essentiel dans le fonctionnement des cellules solaires en couche mince comme substance absorbante. Dans ce travail, les couches minces  $Cux(Sb, Bi)ySz$  et  $Cu_2CoSnS_4$  ont été synthétisées par la technique de co-électrodéposition sur un substrat d'Oxyde d'Etain Fluoré (FTO). Après le dépôt, toutes ces couches  $Cux(Sb, Bi)ySz$  et  $Cu_2CoSnS_4$  co-électrodéposés ont subi un processus de sulfuration à haute température sous atmosphère inerte d'Argon. Les paramètres étudiés, dans ce travail, sont l'effet de la concentration du cuivre sur la co-électrodéposition de  $CuxSbySz$  (CAS) puis celui du potentiel d'électrodéposition sur les couches  $Cu_3BiS_3$  (CBS) et  $Cu_2CoSnS_4$  (CCTS). Ces effets ont été mis en évidence par plusieurs techniques de caractérisation et les résultats ont été largement discutés. Pour enrichir cette étude expérimentale, un calcul théorique a été fait en se basant sur les principes de la fonction de densité DFT-Wien2k dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA-mBJ) afin de comparer les aspects électroniques et optiques des composés  $Cu_3BiS_3$  et  $Cu_2CoSnS_4$  avec les résultats expérimentalement obtenus.

Les techniques de la diffraction des rayons X (DRX) et d'analyse Raman confirment la structure orthorhombique de  $CuSbS_2$  et  $Cu_3BiS_3$ , cubique de  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  et tétragonale de  $Cu_2CoSnS_4$ . Les images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse EDX (energy dispersive x-ray spectroscopy) ont révélé la présence majoritaire des éléments de base de  $CuSbS_2$ ,  $Cu_3BiS_3$ , et  $Cu_2CoSnS_4$  avec une morphologie spectaculaire des couches. Les différentes propriétés des composés ternaires  $Cux(Sb, Bi)ySz$  et quaternaires  $Cu_2CoSnS_4$  leur permettent de jouer un rôle essentiel dans le fonctionnement des cellules solaires en couche mince comme substance absorbante. Dans ce travail, les couches minces  $Cux(Sb, Bi)ySz$  et  $Cu_2CoSnS_4$  ont été synthétisées par la technique de co-électrodéposition sur un substrat d'Oxyde d'Etain Fluoré (FTO). Après le dépôt, toutes ces couches  $Cux(Sb, Bi)ySz$  et  $Cu_2CoSnS_4$  co-électrodéposés ont subi un processus de sulfuration à haute température sous atmosphère inerte d'Argon. Les paramètres étudiés, dans ce travail, sont l'effet de la concentration du cuivre sur la co-électrodéposition de  $CuxSbySz$  (CAS) puis celui du potentiel d'électrodéposition sur les couches  $Cu_3BiS_3$  (CBS) et  $Cu_2CoSnS_4$  (CCTS). Ces effets ont été mis en évidence par plusieurs techniques de caractérisation et les résultats ont été largement discutés. Pour enrichir cette étude expérimentale, un calcul théorique a été fait en se basant sur les principes de la fonction de densité DFT-Wien2k dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA-mBJ) afin de comparer les aspects électroniques et optiques des composés  $Cu_3BiS_3$  et  $Cu_2CoSnS_4$  avec les résultats expérimentalement obtenus.

Les techniques de la diffraction des rayons X (DRX) et d'analyse Raman confirment la structure orthorhombique de  $CuSbS_2$  et  $Cu_3BiS_3$ , cubique de  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  et tétragonale de  $Cu_2CoSnS_4$ . Les images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse EDX (energy dispersive x-ray spectroscopy) ont révélé la présence majoritaire des éléments de base de  $CuSbS_2$ ,  $Cu_3BiS_3$ , et  $Cu_2CoSnS_4$  avec une morphologie spectaculaire des couches.

Mots clés : Couches minces, co-électrodéposition, voltamétrie cyclique, DRX, Raman, gap optique, cellule solaire, DFT-GGA-mBJ, structure de bande, DOS

**Abstract:**

Ternary  $CuxMySz$  ( $M \equiv Sb, Bi$ ) and quaternary  $Cu_2CoSnS_4$  compounds exhibit various properties that make them very useful as absorbers in thin film solar cells. In this work, the  $CuxMySz$  and  $Cu_2CoSnS_4$  thin films were synthesized by the co-electrodeposition technique on a Fluorinated Tin Oxide (FTO) substrate. After the deposition, all these co-

electrodeposited  $CuxMySz$  and  $Cu_2CoSnS_4$  films underwent a sulfurization process at high temperature under inert Argon atmosphere. The two parameters that have been studied in this work are the effect of the copper concentration on the co-electrodeposition of  $CuxSbySz$  and the effect of the electrodeposition potential on  $Cu_3BiS_3$  and  $Cu_2CoSnS_4$ . These effects have been highlighted by several characterization techniques and the results have been fully discussed. To enrich the experimental study, a theoretical calculation was made based on the principles of the DFT Wien2k density function theory in the framework of the generalized gradient approximation (GGA-mBJ), in order to compare the electronic and optical aspects of  $Cu_3BiS_3$  and  $Cu_2CoSnS_4$  compounds with the experimentally obtained results.

X-ray diffraction (XRD) techniques and Raman analysis confirm the orthorhombic structure of  $CuSbS_2$  and  $Cu_3BiS_3$ , cubic of  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  and tetragonal of  $Cu_2CoSnS_4$ . Scanning electron microscope (SEM) images and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) analysis confirmed the majority presence of  $CuSbS_2$ ,  $Cu_3BiS_3$ , and  $Cu_2CoSnS_4$  base elements then a spectacular morphology of the elaborated thin films. These characterizations have shown that  $[Cu^{2+}]$  increase favors the  $CuSbS_2$  -  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  phase transition with a good stoichiometry. Likewise, the electrodeposition potential variation leads to the optical gap and grain size modification of the  $Cu_3BiS_3$  and  $Cu_2CoSnS_4$  electrodeposited layers. Theoretical calculations (DFT) in band structure and partial density of state (DOS) form confirm the semiconductor aspect of the various compounds elaborated with direct band gap and high absorption coefficient, very adaptable to solar cells. The optical band gap obtained during these two experimental and theoretical studies is about 1.20–1.80 eV with an absorption coefficient in visible light around  $10^5 \text{cm}^{-1}$ . These different obtained results will be used as a reference for the development of  $CuSbS_2$  -  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ,  $Cu_3BiS_3$ , and  $Cu_2CoSnS_4$  materials in the field of photovoltaic.

Keywords: Thin film, Co-electrodeposition, cyclic voltammetry, DRX, Raman, optical band gap, solar cell, DFT-GGA-mBJ, band structure, DOS.