

N° d'ordre : 3456

THESE

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

Structure de Recherche : Matériaux, Nanomatériaux pour la Conversion photovoltaïque et le Stockage Electrochimique (MANAPSE)

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présentée et soutenue le 08/05/2021 par :

Samira BOUZIDA

Elaboration et caractérisation des couches minces de Cu_2ZnSnS_4 déposées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par pulvérisation (SACVD)

JURY

Mohammed ABD-LEFDIL	PES, Faculté des Sciences de Rabat	Président
Azzam BELAYACHI	PES, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/Examinateur
Abdelmajid ALMAGGOUSI	PES, Faculté des Sciences et Techniques Marrakech	Rapporteur/Examinateur
El Houssaine EL RHALEB	PES, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/Examinateur
Mohammed REGRAGUI	PES, Faculté des Sciences de Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2020/2021

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de films minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) destinées à la conversion photovoltaïque. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par pulvérisation (SACVD) a été choisi comme méthode de dépôt en raison de sa flexibilité et son potentiel de réduction des frais.

L'effet de différents paramètres (température du substrat, effet de cyanure de potassium (KCN), volume pulvérisé et effet de sulfuration) sur les propriétés des couches minces élaborées est étudié. En effet, pour bien comprendre les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films de CZTS, leurs caractérisations par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse de la composition chimique (EDX), la spectrophotométrie UV-Visible, ainsi que l'effet Hall ont été réalisées.

Les caractérisations structurales par DRX ont montré une croissance polycristalline et une structure tétragonale de type Kesterite avec une orientation préférentielle suivant la direction (112). La phase secondaire Cu_{2-x}S disparaît après un traitement chimique au KCN. Les morphologies de surface des films changent après sulfuration : les grains deviennent de plus en plus compacts. Les mesures de spectrophotométrie UV-Visible ont également révélé que toutes les couches minces ont, pour des valeurs de longueur d'onde $\lambda < 800$ nm une forte absorption et elles ont permis d'estimer l'énergie du gap des films minces CZTS. Les mesures d'effet Hall ont révélé une conductivité électrique de type p. Ces résultats montrent que le matériau CZTS, élaboré par la technique SACVD, possède des propriétés physico-chimiques convenables pour son utilisation en tant qu'absorbeur pour les cellules solaires photovoltaïques.

Mots-clés : Films minces, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, SACVD, Traitement chimique de KCN, Sulfuration et Caractérisation.

Abstract

The aim of this work concerns the elaboration and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films devoted to photovoltaic applications.

Spray assisted chemical Vapor Deposition (SACVD) was chosen as the deposition method because of its flexibility and potential to reduce manufacturing costs. The effect of different parameters (substrate temperature, KCN effect, sprayed volume and sulfuration effect) on properties of the prepared thin films is studied. In order to understand thoroughly the structural, morphological, optical and electrical properties of CZTS films, the characterization of the resulting films was made by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), spectrophotometer UV-visible, as well as the Hall effect.

XRD structural characterization showed a growth of Kesterite polycrystalline film with preferential orientation along the direction (112). Cu_{2-x}S secondary phase disappears after KCN treatment. The surface morphology of films obviously changes after sulfuration, it becomes homogeneous and more compact with increasing the volume of sprayed solution. UV-Visible measurements have revealed that all thin films have a high absorption, for wavelength values $\lambda < 800$ nm, and also estimate the gap energy of CZTS. The Hall Effect measurements revealed a p-type electrical conductivity. These results show that the CZTS material, developed by the SACVD technique, has physicochemical properties suitable for its use as an absorber for photovoltaic solar cells.

Key Words : Thin films, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, SACVD, Potassium cyanide, Sulfuration and Characterization.