

Proposition sujet de thèse
(Financement allocation ministérielle 3 ans, début : sept. 2020)
Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon, France

Titre français:

Développement de matériaux pour des cellules solaires de type CZTS à faible impact environnemental

Titre anglais:

Materials development for CZTS type solar cells with low environmental impact

Directeurs de thèse :

Dr Denis Chaumont (MCF-HDR), ICB, Dijon, France ; (denis.chaumont@u-bourgogne.fr),

Dr Frédérique Ducroquet (CR CNRS-HDR), IMEP-LaHC, Grenoble, France

Description du projet scientifique :

Situation du sujet :

Aujourd'hui, l'utilisation de l'énergie photovoltaïque à grande échelle nécessite des cellules solaires (CS) constituées de matériaux abondants et non toxiques. La technologie du silicium est fortement majoritaire sur le marché photovoltaïque (PV) avec un rendement de 26,3%, mais son coût de fabrication reste élevé, ce qui limite son utilisation au niveau du térawatt. Pour remédier au problème de coût de production, est apparue la génération des cellules solaires couches minces (a-Si, CdTe, CIGS...). La Kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ noté CZTS ou $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ noté CZTSe) à base de cuivre, zinc, étain et soufre ou sélénium est prometteuse pour le développement de cellules solaires respectueuses de l'environnement. Cependant, les performances sont encore faibles : 12,6% pour le $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ et 10% pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Des études semblent indiquer que cela provient des défauts de type désordre entre Cu et Zn dans la structure de la kesterite : les défauts antisites Cu_{Zn} et Zn_{Cu} se produisent facilement à la surface en raison du rayon ionique similaire de Cu et Zn, ce qui se traduit par une faible énergie de formation des défauts. Certains groupes de recherche ont remplacé Cu par Ag, Zn par Cd pour supprimer et/ou minimiser les défauts interfaciaux et profonds de la couche absorbante. En suivant cette idée, ils ont observé une amélioration de nombreuses propriétés de la couche absorbante (telle que la taille des grains, les défauts antisites dans le plan Cu-Zn, la séparation des charges à l'interface tampon/absorbeur...) et du rendement du dispositif. Cependant, cette approche oriente toujours les recherches vers l'utilisation d'éléments toxiques et/ou coûteux dans les cellules solaires, ce qui s'écarte des objectifs principaux de l'incorporation de kesterites dans les cellules solaires.

La structure de la Cellule Solaire Kesterite (inspirée de la technologie CIGS) est la suivante : Mo/CZTS/CdS/ZnO/ZnO:Al/métal. La couche tampon à base de CdS est généralement utilisée. Des travaux sont menés visant à la substituer par d'autres composés moins toxiques et compatibles avec l'absorbeur CZTS.

Dans le cadre d'une thèse en cotutelle en cours dans l'équipe Nanoform-Nanosciences-ICB-UBFC / USTO Algérie, des premiers résultats valident l'approche chimique pour la substitution contrôlée de la phase CZTS et pour la réalisation des autres couches et contribuent à l'étude expérimentale des hétérojonctions et interfaces.

Objectifs de ce travail de thèse :

Ce travail de thèse participe aux études visant à aboutir au pré-développement de cellules solaires économiques et respectant l'environnement. Ce travail contribuera à une meilleure compréhension théorique et à l'amélioration des propriétés des cellules de type CZTS et ainsi à

augmenter leur rendement, à optimiser le procédé de fabrication par voie chimique et ainsi à diminuer les coûts de fabrication (production ?) et réduire l'impact environnemental.

- Aspect théorique :

Plusieurs problèmes fondamentaux sont à relever.

- Améliorer les propriétés de l'absorbeur CZTS par substitution partielle des atomes de Zn ou de Cu. Identification des substituants par la modélisation (DFT). Réalisations expérimentales et vérifications de l'amélioration des propriétés. Etablissement expérimental des diagrammes de bande et mesures des propriétés électriques, optiques...

- Etudier les mécanismes aux interfaces absorbeur/tampon et autres d'une CS type CZTS
- Concevoir une couche tampon avec des matériaux non polluants
- Concevoir une couche contact arrière non limitante

- Aspect expérimental :

La voie « tout chimie » permettra un contrôle optimal des substitutions dans la phase CZTS et un coût de réalisation peu élevé.

- Aspect application :

Résoudre les problèmes précédents permettra d'avancer dans la réalisation de cellules solaires économiques et écologiques de type CZTS. L'optimisation de l'architecture de la cellule sera également abordée (architecture inverse, dépôt 3D sur NS TiO₂ ...)

- Aspect interdisciplinarité :

L'interdisciplinarité scientifique indispensable à ce travail (chimie, physique des semi-conducteurs, optique, système) sera soutenue par des collaborations existantes ou en développement au sein de l'ICB et également nationales ou internationales.

Positionnement du sujet dans les programmes nationaux et internationaux :

Ce programme de travail va nous permettre d'intégrer les réseaux internationaux sur les énergies renouvelables et plus particulièrement de participer au réseau « Kesterite ».

Collaborations :

Les recherches seront menées en collaboration avec, entre autres :

- NPSC (Nanophysique et Semiconducteurs) Institut Néel-Grenoble (UPR 2940 CNRS, INP)
- CMNE (Composants Micro Nano Electroniques) IMEP-LaHC-Grenoble (UMR 5130 CNRS, INSIS).
- LMESM (Laboratoire de Microscopie Electronique et de Sciences des Matériaux ~~(LMESM)~~) de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie

Connaissances et compétences requises :

Sciences de la matière et des matériaux (physique, physico-chimie), modélisation, bon relationnel pour la gestion des collaborations

Domaine scientifique principal de la thèse:

Chimie, Physique, semi conducteurs, Surfaces et interfaces, Matériaux pour l'énergie

Contacts :

Denis CHAUMONT (MCF-HDR)

Nanoform, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB

(UMR 6303 CNRS - Université de Bourgogne)

9, Avenue Alain Savary

BP 47 870, 21 078 Dijon Cedex, France

Tel.: (33) 3 80 39 59 08 ; Fax : (33) 3 80 39 61 32

Courriel : denis.chaumont@u-bourgogne.fr

Thesis proposal
(Funding ministerial allocation 3 years, start : Sept. 2020)
University of Bourgogne Franche-Comté, Dijon, France

English title :

Materials development for CZTS type solar cells with low environmental impact

Thesis Supervisor :

Dr Denis Chaumont (MCF-HDR), ICB, Dijon, France ; (denis.chaumont@u-bourgogne.fr),
Dr Frédérique Ducroquet (CR CNRS-HDR), IMEP-LaHC, Grenoble, France

Description of the scientific project:

Situation of the subject:

Today, the use of photovoltaic energy on a large scale requires solar cells (CS) made of abundant and non-toxic materials. Silicon technology dominates the photovoltaic (PV) market with an efficiency of 26.3%, but its manufacturing cost remains high, which limits its use at the terawatt level. To remedy the problem of production cost, the generation of thin-film solar cells (a-Si, CdTe, CIGS, etc.) appeared. Kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ named CZTS or $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ named CZTSe) based on copper, zinc, tin and sulphide or selenide is promising for the development of environment-friendly solar cells. However, the performance is still weak: 12.6% for $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ and 10% for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Studies seem to indicate that this comes from disorder-like defects between Cu and Zn in the kesterite structure: antisite defects Cu_{Zn} and Zn_{Cu} occur easily on the surface due to the similar ionic radius of Cu and Zn, which results in a low formation energy of defects. Some research groups have substituted Cu with Ag, Zn with Cd to remove and / or minimize the interfacial and deep defects of the absorbent layer. Following this idea, they observed an improvement in many properties of the absorbent layer (such as grain size, antisite defects in the Cu-Zn plane, the charge separation at the buffer / absorber interface ...) and the performance of the device. However, this approach still directs research towards the use of toxic and / or expensive elements in solar cells, which deviates from the main objectives of incorporating kesterites in solar cells.

The structure of the Kesterite Solar Cell (inspired by CIGS technology) is as follows: Mo/CZTS/CdS/ZnO/ZnO: Al/metal. The CdS-based buffer layer is generally used. Researches are in progress to develop a new buffer layer based on no-toxic elements and compatible with the CZTS absorber.

In the framework of the jointly supervising thesis prepared at Nanoform-Nanoscience-UBFC in collaboration with USTO-Oran Algeria. First results validate the chemical approach of substitution in CZTS phase, the production of the other layers and the experimental study of heterojunctions and interfaces.

Objectives of this thesis work:

This thesis work participates in studies aimed at achieving the pre-development of economical and environmentally friendly solar cells. This work will contribute to a better theoretical understanding and to the improvement of the properties of CZTS type cells and thus to increase their efficiency, to optimize the manufacturing process by chemical way and thus to decrease the manufacturing costs and reduce the environmental impact. .

- Theoretical aspect:

Several fundamental problems are to be solved.

- Improve the properties of the CZTS absorber by partial substitution of the Zn or Cu atoms. Identification of substituents by modeling (DFT) Experimental realization and verifications of the improvement of properties. Establishment of experimental band diagrams and measurement of electrical, optical properties, etc.

- Study the mechanisms at the absorber/buffer and other interfaces of a CZTS type CS
- Design a buffer layer with non-polluting materials
- Design a non-limiting back contact layer

- *Experimental aspect:*

The "all chemistry" route will allow optimal control of substitutions in the CZTS phase and a low cost of production.

- *Application aspect:*

Solving the above problems will allow progress in the realization (development?) of economical and ecological CZTS type solar cells. Optimization of the cell architecture will also be discussed (inverted architecture, 3D deposition on NS TiO₂ ...)

- *Interdisciplinarity aspect :*

The scientific interdisciplinarity is essential to this work (chemistry, semiconductor physics, optics, system) and will be supported by existing or developing collaborations within the ICB and also with national or international partners.

Positioning of the subject in national and international programs :

This work program will allow us to integrate international networks on renewable energies and more particularly to participate in the "Kesterite" network.

Collaborations :

The research will be carried out in collaboration with, among others:

- NPSC (Nanophysique et Semiconducteurs) Institut Néel-Grenoble (UPR 2940 CNRS, INP)
- CMNE (Composants Micro Nano Electroniques) IMEP-LaHC-Grenoble (UMR 5130 CNRS, INSIS).
- LMESM (Laboratoire de Microscopie Electronique et de Sciences des Matériaux ()), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie

Knowledge and skills required :

Sciences of matter and materials (physics, physico-chemistry), modeling, good relationship for the management of collaborations

Main scientific area of the thesis:

Chemistry, Physics, semiconductors, Surfaces and interfaces, Materials for energy

Contacts :

Denis CHAUMONT (MCF-HDR)

Nanoform, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB
(UMR 6303 CNRS - Université de Bourgogne)

9, Avenue Alain Savary

BP 47 870, 21 078 Dijon Cedex, France

Tel.: (33) 3 80 39 59 08 ; Fax : (33) 3 80 39 61 32

Courriel : denis.chaumont@u-bourgogne.fr