

Załącznik nr 2: autoreferat w języku polskim

Autoreferat

dr inż. Paweł Zabierowski

Warszawa, 8 kwietnia 2019

Spis treści

1. Dane osobowe.....	3
2. Omówienie osiągnięcia zgłoszonego do postępowania habilitacyjnego	3
2.1. Określenie osiągnięcia	3
2.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	3
2.3. Najważniejsze wyniki prac składających się na osiągnięcie naukowe.....	4
3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo badawczych.....	22
Bibliografia.....	24

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko	Paweł Zabierowski
Stopnie naukowe	magister inżynier fizyki technicznej, Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, 1997. Tytuł pracy: „Zastosowanie transformaty Laplace’a do analizy spektrów poziomów pułapkowych w półprzewodniku potrójnym CuInSe_2 ” doktor nauk fizycznych, Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki, 2002. Tytuł pracy: „Badanie zjawisk elektronowych w obszarze międzypowierzchni w strukturach fotowoltaicznych $\text{ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se}_2$ z wykorzystaniem metody DLTS”
Zatrudnienie	1995-1996 programista, Centrum Naukowo-Produkcyjne Elektroniki Profesjonalnej RAWAR 2001-2009 adiunkt (do 2002 r. asystent), Polsko-Japońska Wyższa Szkoła Technik Komputerowych (P JWSTK) w Warszawie Od roku 2002: adiunkt, Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki

2. Omówienie osiągnięcia zgłoszonego do postępowania habilitacyjnego

2.1. Określenie osiągnięcia

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789 jest cykl 9 publikacji naukowych powiązanych tematycznie pod wspólnym tytułem:

Badanie wpływu defektów metastabilnych na wybrane charakterystyki elektryczne cienkowarstwowych ogniw słonecznych opartych na Cu(In, Ga)Se_2

2.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

- PZ1** M. Ćwil, M. Igalson, **P. Zabierowski**, S. Siebentritt, *Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells*, J. Appl. Phys. 103, 063701 (2008)
- PZ2** **P. Zabierowski**, *Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ - based thin film photovoltaic devices*, Book Chapter in *Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Trends*, pp. 103-133, Nova Science Publishers Inc., ISBN: 9781616683269 (2011), sekcje *Space Charge Capacitance Profiles* [PZ2a] oraz *Light Current – Voltage Characteristics* [PZ2b]. Sekcja *Defect Spectroscopy* zawiera podsumowanie części wyników uzyskanych przeze mnie w pracy doktorskiej i w związku z tym nie wchodzi w skład osiągnięcia
- PZ3** M. Maciaszek, **P. Zabierowski**, *Quantitative analysis of the persistent photoconductivity effect in Cu(In,Ga)Se₂*, J. Appl. Phys. 123, 161404 (2018)
- PZ4** **P. Zabierowski**, K. Stankiewicz, A. Donmez, F. Couzinie-Devy, N. Barreau, *Systematic study of the complex structure of N1 Deep Level Transient Spectroscopy signal in Cu(In,Ga)Se₂ - based heterojunctions*, Thin Solid Films 519, 7485-7488 (2011)
- PZ5** K. Wiśniewski, A. Urbaniak, **P. Zabierowski**, *Exploration of the two - diode model of deep level transient spectroscopy signal originating from secondary barriers*, Thin Solid Films 674,76-81 (2019)
- PZ6** M. Igalson, **P. Zabierowski**, D. Prządo, A. Urbaniak, M. Edoff, W. N. Shafarman, *Understanding defect-related issues limiting efficiency of CIGS solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93, 1290-1295 (2009)
- PZ7** M. Pawłowski, **P. Zabierowski**, R. Bacewicz, H. Marko, N. Barreau, *Photoluminescence as a tool for investigations of the junction region in Cu(In,Ga)Se₂ - based solar cells*, Thin Solid Films 519, 7328-7331 (2011)
- PZ8** M. Igalson, A. Urbaniak, **P. Zabierowski**, H. Abdel Maksoud, M. Buffière, N. Barreau, S. Spiering, *Red-blue effect in Cu(In,Ga)Se₂ - based devices revisited*, Thin Solid Films 535, 302-306 (2013)
- PZ9** M. Buffière, N. Barreau, L. Arzel, **P. Zabierowski**, J. Kessler, *Minimizing metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂/(CBD)Zn(S,O,OH)/i-ZnO - based solar cells*, Prog. Photovolt: Res. Appl. 23, 462– 469 (2015)

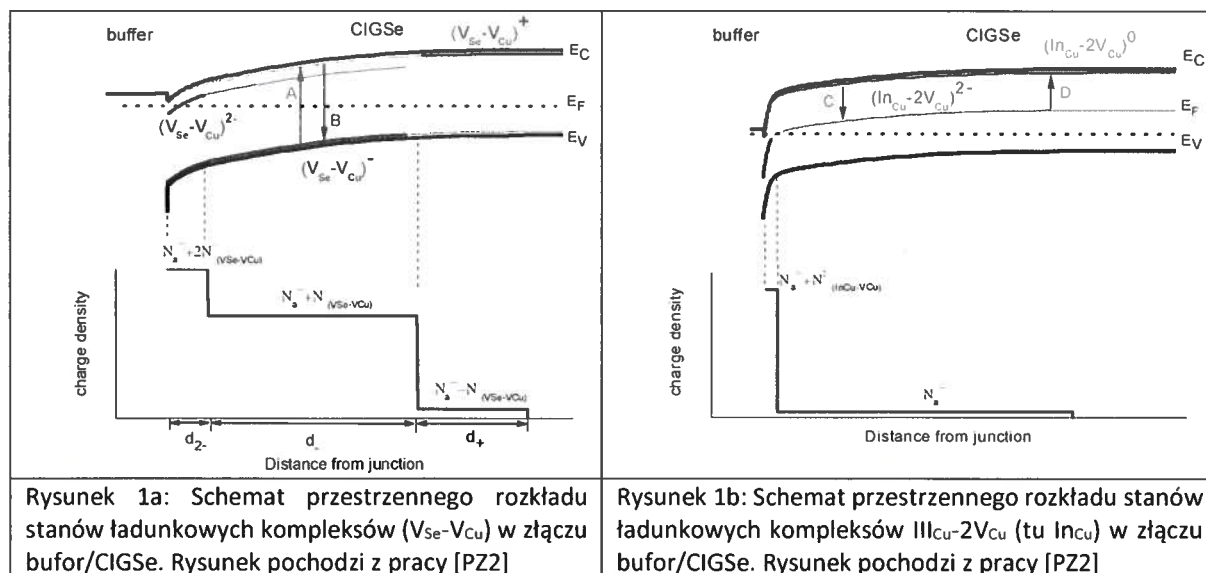
2.3. Najważniejsze wyniki prac składających się na osiągnięcie naukowe

Wprowadzenie

Wśród technologii cienkowarstwowych ogniw słonecznych szczególną pozycję zajmują fotowoltaiczne struktury heterozłączone, w których rolę absorbera pełni półprzewodnik z rodziny Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe). Wykazują one rekordową wydajność zarówno w skali laboratoryjnej (23.3% [1]), jak i dla modułów o dużej powierzchni (18.7% [2]) i stanowią poważną alternatywę dla fotowoltaiki opartej na krzemie, np. w obszarze modułów PV

zintegrowanych z budynkami (BIPV), zastosowań przenośnych (giętkie podłoża) oraz zasilania internetu rzeczy (IoT). Mimo tak imponujących sprawności wiedza o materiale CIGSe jest jednak wysoce niekompletna, co znacząco spowalnia postęp i nie pozwala na pełne wykorzystanie jego ogromnego potencjału. W związku z tym istnieje wciąż bardzo duża potrzeba badań podstawowych ukierunkowanych na identyfikację defektów i zrozumienie ich wpływu na właściwości absorbera i sprawność konwersji fotowoltaicznej. To właśnie stanowiło motywację przeprowadzenia badań, których wyniki przedstawione są w publikacjach składających się na osiągnięcie.

Cechą charakterystyczną ogniw opartych na CIGSe jest występowanie szeregu efektów metastabilnych wywołanych długotrwałym oświetleniem lub polaryzacją złącza: zmian wydajności (napięcia obwodu otwartego V_{oc} i/lub współczynnika wypełnienia FF) [3]-[11], zjawiska trwałej fotoprzewodności [12]-[17], redystrybucji ładunku w warstwie zubożonej [18]-[24] i zmian widmach głębokich defektów [25]-[28]. Zmiany te są w pełni odwracalne, choć mogą się utrzymywać w temperaturze pokojowej nawet przez parę dni. Zjawiska metastabilne wiązane są powszechnie z występowaniem w materiałach CIGSe kompleksów defektów punktowych $V_{Se}-V_{Cu}$ oraz $III_{Cu}-2V_{Cu}$ (III oznacza atom In lub Ga), które wprowadzają do przerwy wzbronionej kilka poziomów energetycznych i mają właściwości amfoteryczne, a zmiana ich stanu ładunkowego związana jest z dużą relaksacją sieci oraz istnieniem barier energetycznych [29]-[31]. Obydwa kompleksy są potencjalnym źródłem tzw. *warstwy p^+* , czyli obszaru absorbera ze zwiększoną koncentracją ładunku ujemnego znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie międzypowierzchni bufor/CIGSe (Rysunek 1). Natomiast w materiale objętościowym kompleksy te pełnią rolę kompensujących donorów, a więc koncentracja ładunku z dala od złącza powinna znacząco maleć. Bardziej szczegółowe wprowadzenie w ten temat zawiera praca **PZ2**.



Metody pojemnościowe stanowią zwykle źródło cennych informacji o defektach w materiałach półprzewodnikowych. Pierwsza część cyklu prac składających się na osiągnięcie (**PZ1 – PZ5**) dotyczy właśnie interpretacji charakterystyk pojemnościowo – napięciowych CV

oraz widm spektroskopii głębokich poziomów DLTS w ogniwach CIGSe. Uzyskane wyniki na temat metastabilnych rozkładów ładunku (prace **PZ1**, **PZ2** – sekcja *Space Charge Capacitance Profiles* i **PZ3**) stanowią ważny punkt odniesienia dla analizy mechanizmów ograniczających sprawność ogniwa CIGSe analizowanych w drugiej części cyklu (**PZ2b** i **PZ6** – **PZ9**). Warto zauważyć, że praca **PZ3** jest pierwszą pozycją w literaturze, w której przedstawiono oszacowanie koncentracji metastabilnych defektów związanych z lukami selenowymi oraz efektywnej koncentracji płytkich niemetastabilnych akceptorów w *ogniwach* CIGSe na podstawie pomiarów pojemnościowych. Prace **PZ4** i **PZ5** dotyczą interpretacji wyników uzyskiwanych metodą DLTS – przedstawione wyniki stanowią silną przesłankę, że anomalne właściwości części widm głębokich defektów dla ogniwa CIGSe są związane ze zmianą stanu ładunkowego defektów metastabilnych.

Największy wpływ na wydajność i stabilność wysokowydajnych ogniwa CIGSe ma obszar międzypowierzchni bufor/CIGSe. Jest to jednocześnie obszar złącza, którego wzrost najtrudniej jest kontrolować i którego właściwości dotyczą największe kontrowersje (m.in. jaki jest jego skład chemiczny, jaki jest rodzaj i wielkość nieciągłości pasma przewodnictwa, gdzie położony jest poziom Fermiego). Dotyczy to zwłaszcza ogniwa CIGSe z buforami alternatywnymi o szerokiej przerwie energetycznej. Od wielu lat duże zainteresowanie budzi bowiem idea zastąpienia w strukturze ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGSe/Mo warstwy buforowej CdS innym materiałem o większej przerwie energetycznej [2]. Poza względami ekologicznymi (wyeliminowanie toksycznego kadmu) poszukiwania takich materiałów wynikają z chęci minimalizacji strat związanych z absorpcją światła w buforze (zwiększenie prądu zwarcia). Ponadto warstwa CdS jest otrzymywana metodą kąpieli chemicznej, co stwarza problemy przy wytwarzaniu paneli o dużej powierzchni. Zastąpienie CdS materiałem wytwarzanym metodą próżniową znacznie usprawniłoby proces technologiczny – ma to niebagatelne znaczenie przy produkcji przemysłowej. Mimo, że ogniwa z alternatywnymi buforami niekiedy przewyższają sprawnością analogiczne ogniwa z buforem CdS, to występują w nich zwykle zjawiska metastabilne o większej amplitudzie i dłuższych stałych czasowych [33]. Zmniejszenie wpływu efektów metastabilnych na działanie ogniwa słonecznych CIGSe jest bardzo pożądane, gdyż niestabilność parametrów fotowoltaicznych warunkach pracy jest niekorzystna z punktu widzenia produkcji przemysłowej, mimo iż długotrwałe naświetlanie powoduje najczęściej wzrost wydajności. Głównym celem prowadzonych przeze mnie badań, których wyniki zawierają prace **PZ2b** oraz **PZ6** – **PZ9**, była identyfikacja, klasyfikacja i zrozumienie procesów mających wpływ na metastabilne zmiany współczynnika wypełnienia. Prace **PZ2b** (sekcja *Light Current – Voltage Characteristics*) i **PZ6** zawierają: (i) wyniki eksperymentów wskazujących na istnienie ścisłej korelacji między metastabilnymi zmianami współczynnika wypełnienia, a rozkładem ładunku ujemnego w przyłączowej warstwie absorbera – *warstwie p^+* , (ii) propozycję modelu wyjaśniającego jakościowo zaobserwowane zależności oraz (iii) wyniki symulacji numerycznych, których celem było zbadanie wpływu najważniejszych parametrów modelu na transport nośników badanych ogniwa. Stwierdzono, że kluczowa dla optymalizacji FF jest minimalizacja stosunku koncentracji elektronów do dziur (n/p) w warstwie przyłączowej. Dalszą eksplorację modelu opisują prace **PZ7** oraz **PZ8**: przedstawione wyniki eksperymentów, skorelowanej z foto-prądem fotoluminescencji oraz kinetyk foto-pojemności, potwierdzają że w badanych złączach źródło metastabilnych zmian FF znajduje się po stronie absorbera w warstwie p^+ . Praca **PZ9** stanowi eksperymentalną

weryfikację zaproponowanego modelu: wytwarzane na Uniwersytecie w Nantes w grupie prof. Johna Kesslera ogniwa CIGSe z buforem Zn(O,S) charakteryzowały się bardzo dużymi zmianami FF pod wpływem oświetlenia, a typowa optymalizacja procesów technologicznych minimalizująca straty wydajności dla każdej z warstw z osobna nie przynosiła pożądanych efektów. Dopiero zastosowanie wniosków uzyskanych w pracach **PZ2b** oraz **PZ6-P8**, polegające na takim wzroście warstw aby zminimalizować stosunek n/p w obszarze międzypowierzchni bufor/CIGSe, pozwoliło na uzyskanie ogniw wykazujących metastabilności FF o minimalnej amplitudzie i pomijalnie małej stałej czasowej! Struktury te miały też wyższą sprawność niż analogiczne ogniwa ze standardowym buforem CdS.

W dalszym ciągu stosowana będzie następująca nomenklatura dla ogniw CdS/CIGSe: *światło białe* lub *niebieskie* – zawierające wysokoenergetyczne fotony absorbowane w buforze CdS ($h\nu > 2.4$ eV); *światło czerwone* – generujące pary elektron – dziura wyłącznie w materiale CIGSe ($h\nu < 2$ eV). Wyróżnia się następujące czynniki mające wpływ na wyniki pomiarów i tym samym definiujące metastabilny stan próbki: a) rodzaj światła zastosowanego do wywołania stanu metastabilnego: białe lub czerwone (*white* lub *red*) oraz b) warunki w jakich złącze było oświetlane: obwód *rozarty* lub *zwarty* (*open* lub *short*). Odpowiednio definiuje się następujące stany metastabilne próbki:

REL – stan zrelaksowany: próbka wygrzana przez 1 h po ciemku (300 K, 0 V)

REV – złącze spolaryzowane w ciemności napięciem zaporowym (typowo -2V) w temperaturze pokojowej przez minimum 30 min.

WLS – naświetlanie światłem białym,

RLSS – naświetlanie światłem czerwonym przy stykach zwartych (*Red Light Soaking under Short circuit conditions*),

RLSO – naświetlanie światłem czerwonym przy stykach rozwartych (*Red Light Soaking under Open circuit conditions*),

ROB - krótkotrwałe naświetlanie światłem czerwonym próbki spolaryzowanej napięciem zaporowym, zwykle w niskiej temperaturze

Jeżeli pomiar miał być wykonany w niskiej temperaturze, próbka chłodzona była w warunkach wywołujących metastabilność (np. RLSO - chłodzenie próbki oświetlonej światłem czerwonym przy rozwartych stykach). Dodatkowo przebieg jasnych charakterystyk prądowo – napięciowych (I-V) może zależeć od światła zastosowanego do pomiaru, w związku z czym wyróżnia się czerwone oraz białe charakterystyki I-V. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku ogniw z buforami o dużej przerwie energetycznej absorpcja w materiale bufora jest pomijalnie mała. W związku z tym dla ogniw Zn(O,S)/CIGSe oraz ZnMgO/CIGSe światło białe pochłanianie jest praktycznie tylko w materiale absorbera, a jego działanie odpowiada działaniu światła czerwonego dla struktur CdS/CIGSe. Dlatego też, aby nie wprowadzać nieporozumień, w tym przypadku stany metastabilne wywołane oświetleniem oznaczane będą jako LSO oraz LSS.

Szczegółowe omówienie prac składających się na cykl publikacji będących podstawą wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

[PZ1] M. Ćwil, M. Igalson, **P. Zabierowski**, S. Siebentritt, *Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells*, J. Appl. Phys. 103, 063701 (2008)

[PZ2a] **P. Zabierowski**, *Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ - based thin film photovoltaic devices*, Book Chapter in *Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Trends*, pp. 103-133, Nova Science Publishers Inc., ISBN: 9781616683269 (2011), sekcja *Space Charge Capacitance Profiles*

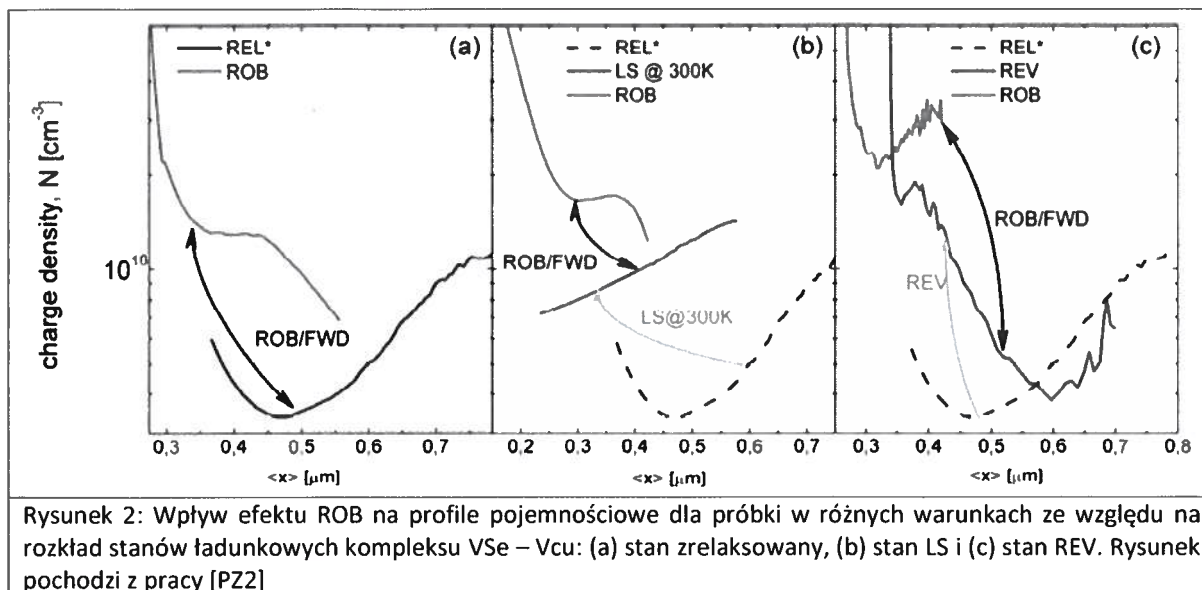
[PZ3] M. Maciaszek, **P. Zabierowski**, *Quantitative analysis of the persistent photoconductivity effect in Cu(In,Ga)Se₂*, J. Appl. Phys. 123, 161404 (2018)

Informacja o poziomie efektywnego domieszkowania oraz obecności głębokich defektów w złączach półprzewodnikowych jest kluczowa dla prawidłowej interpretacji charakterystyk elektrycznych. W ogniwach CIGSe profile koncentracji ładunku wykazują duże niejednorodności i mają zwykle charakterystyczny kształt litery U. Celem publikacji [PZ1] i [PZ2a] było zbadanie, jakie czynniki mają wpływ na wyznaczone koncentracje i czy kształt profili odpowiada rzeczywistemu rozkładowi ładunku przestrzennego. Przebadano ogniwa z warstwą absorbera CuInSe₂, CuInGaSe₂ oraz CuGaSe₂, a także struktury z różnymi warstwami buforowymi.

Kształt pojemnościowych profili ładunku można zmienić poprzez:

- a) długotrwałe naświetlanie (LS) lub polaryzację złącza napięciem zaporowym (REV) w temperaturze pokojowej, oraz
- b) oświetlając krótkotrwałe (~ 1min) złącze spolaryzowane napięciem zaporowym światłem zawierającym fotony pochłaniane wyłącznie w warstwie absorbera (ROB) lub oświetlając złącze światłem zawierającym fotony absorbowane także w warstwie buforowej (BLUE).

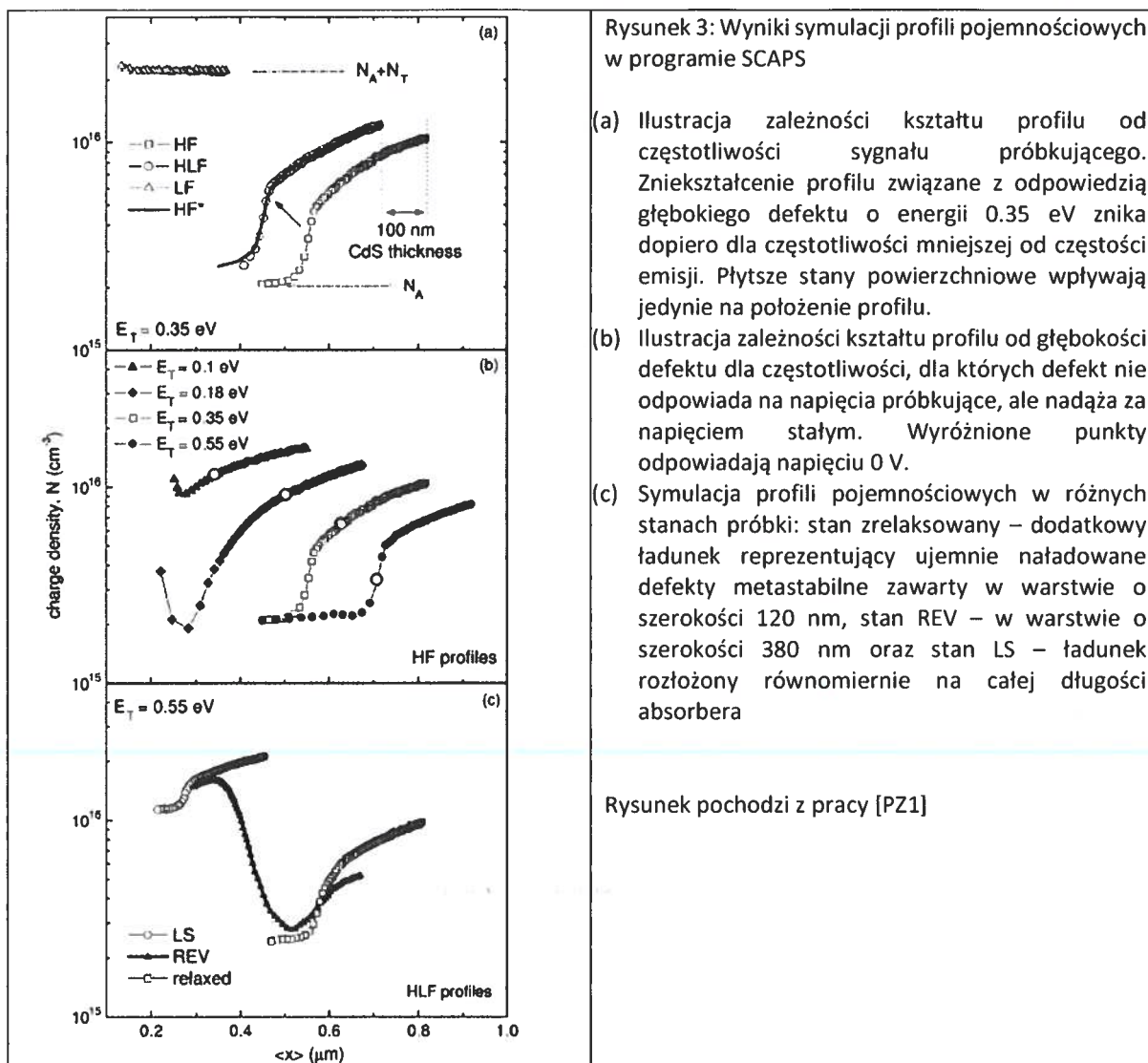
Warto zaznaczyć, że powrót do stanu zrelaksowanego w przypadku efektów LS/REV jest możliwy jedynie poprzez wygrzanie próbki przez min. 1h w temperaturze 300 K, natomiast przejścia ROB/BLUE są odwracalne także w temperaturach niskich.



Szczegółowa analiza kształtu eksperymentalnych profili CV poparta symulacjami pokazała, że:

- występowanie dwóch rodzajów efektów wpływających na niejednorodny rozkład ładunku w warstwie absorbera LS/REV oraz ROB jest niezależne, tzn. efekt ROB można wywołać w każdym ze stanów REL/REV/LS, co ilustruje Rysunek 2.
- kształt profili CV w ich tylnej części (dla większych wartości szerokości warstwy zubożonej $\langle x \rangle$) nie odpowiada prawdziwej koncentracji netto płytkich akceptorów i jest najprawdopodobniej artefaktem związanym z ładunkiem statycznym pochodzącym od głębokich akceptorów (o głębokości ~ 0.5 eV względem pasma walencyjnego) zmieniających swoje obsadzenie pod wpływem napięcia DC w obszarze międzypowierzchni (Rysunek 3b). Gdy defekty te znajdą się powyżej poziomu Fermiego, co zachodzi dla niewielkich wartości napięcia w kierunku przewodzenia (do ok. $+0.3$ V), ich wkład do ładunku przestrzennego znika i profil CV (w okolicach minimum) odpowiada rzeczywistej wartości koncentracji netto akceptorów (Rysunek 3a).
- kształt profili CV nie zależy od częstotliwości względem sygnału pochodzącego stanów należących do grupy N1¹ (Rysunek 3a). Oznacza to, że badane złącza zachowują się w tym aspekcie jak struktury typu MIS, tzn. pomiary wykonywane dla różnych częstotliwości nie dają informacji o koncentracji tych stanów, a jedynie o szerokości obszaru zubożonego po stronie n złącza. Jest tak dlatego, że stany N1 przecinane są przez poziom Fermiego w obszarze międzypowierzchni bufor/CIGSe w pobliżu pasma przewodnictwa i ich ładowanie/rozładowanie odbywa się poprzez transport nośników mniejszościowych (elektronów) od strony bufora. Przesunięcie profilu odpowiada wtedy szerokości strony n złącza (Rysunek 3a).

¹ Porównanie częstości emisji z wynikami pracy [PZ4] pokazuje, że były to stany z grupy C i/lub D



Rysunek 3: Wyniki symulacji profili pojemnościowych w programie SCAPS

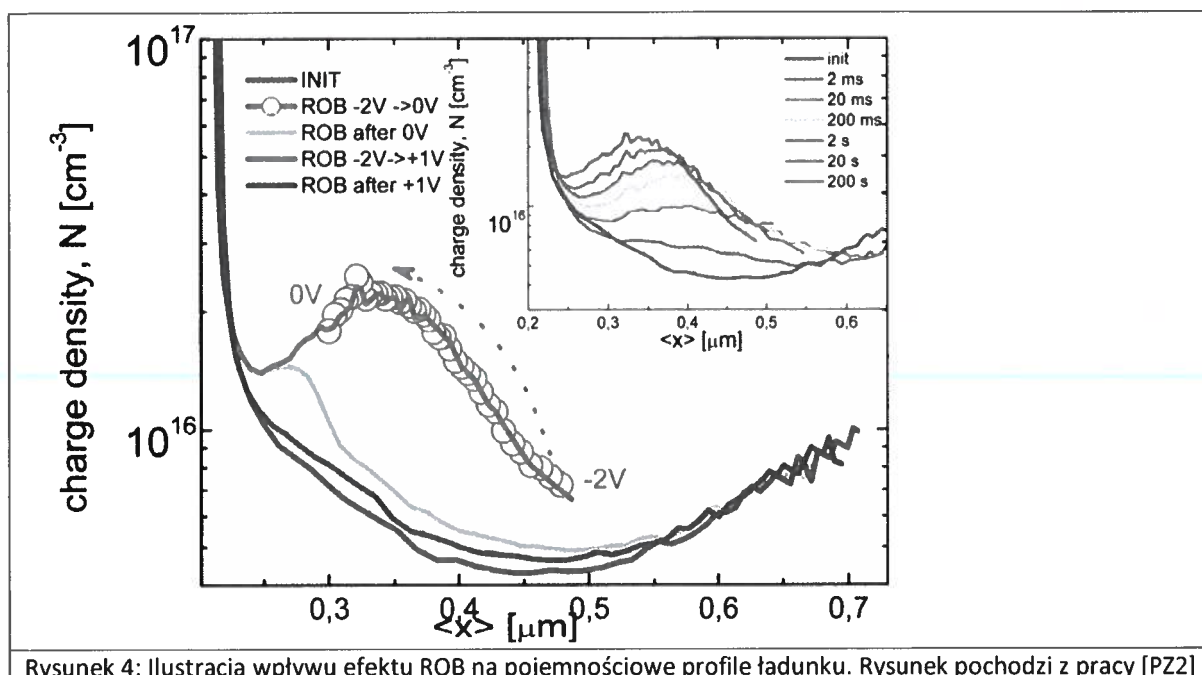
- (a) Ilustracja zależności kształtu profilu od częstotliwości sygnału próbkującego. Zniekształcenie profilu związane z odpowiedzią głębokiego defektu o energii 0.35 eV znika dopiero dla częstotliwości mniejszej od częstości emisji. Płytke stany powierzchniowe wpływają jedynie na położenie profilu.
- (b) Ilustracja zależności kształtu profilu od głębokości defektu dla częstotliwości, dla których defekt nie odpowiada na napięcia próbkujące, ale nadąża za napięciem stałym. Wyróżnione punkty odpowiadają napięciu 0 V.
- (c) Symulacja profili pojemnościowych w różnych stanach próbki: stan zrelaksowany – dodatkowy ładunek reprezentujący ujemnie naładowane defekty metastabilne zawarty w warstwie o szerokości 120 nm, stan REV – w warstwie o szerokości 380 nm oraz stan LS – ładunek rozłożony równomiernie na całej długości absorbera

Rysunek pochodzi z pracy [PZ1]

- w procesie zmiany obsadzenia głębokich defektów odpowiedzialnych za zniekształcenie profili CV w ich tylnej części muszą uczestniczyć także nośniki mniejszościowe (elektrony). W przeciwnym razie, tzn. gdyby zmiana stanu ładunkowego była związana jedynie z procesami dziurowymi, defekty te musiałyby jednocześnie wykazywać cechy defektów głębokich (aby nie odpowiadać na napięcie zmienne w temperaturze pokojowej) i płytkich (aby odpowiadać na zmiany napięcia DC w temperaturze niskiej). W zaproponowanym w pracy [PZ2a] modelu stanami tymi mogą być kompleksy III₂Cu-2VCu: przykładanie napięcia zaporowego powoduje, że w obszarze międzypowierzchni koncentracja dziur p maleje znacznie szybciej niż koncentracja elektronów n. Zmniejszenie stosunku p/n w obszarze interfejsu skutkuje wychwytem dwóch elektronów (możliwe jest przyspieszenie procesu przez efekty tunelowe), konwersją do stanu DX i zwiększeniem statycznego ładunku ujemnego w warstwie zubożonej². Eksperymenty polegające na oświetleniu złącza

² Warto zwrócić uwagę, że model ten tłumaczy także anomalne cechy sygnału DLTS (patrz niżej)

spolaryzowanego zaporowo (red-on-bias, ROB) pokazują, że rzeczywiście w objętości absorbera CIGSe istnieją defekty wychytujące elektrony ze stałą czasową rzędu kilkudziesięciu milisekund w temperaturach ~ 100 K (Rysunek 4). Wprowadzenie dziur poprzez zredukowanie napięcia powoduje ich natychmiastowe rozładowanie³. W niektórych złączach przywrócenie próbki do stanu pierwotnego wymaga oświetlenia złącza światłem niebieskim, co skutkuje wstrzyknięciem fotodziur w obszar międzypowierzchni (efekt ten omówiony zostanie dokładniej w części dotyczącej charakterystyk prądowo - napięciowych). Rozkład tych stanów w warstwie absorbera jest niejednorodny: ich koncentracja w warstwie przypowierzchniowej jest co najmniej rząd wielkości większa niż w objętości absorbera (Rysunek 2).



Rysunek 4: Ilustracja wpływu efektu ROB na pojemnościowe profile ładunku. Rysunek pochodzi z pracy [PZ2]

Metastabilne zmiany w eksperymentalnych profilach CV wywołane oświetleniem lub napięciem zaporowym (LS/REV) można precyzyjnie odtworzyć w symulacjach manipulując rozkładem płytek akceptorów w warstwie absorbera posługując się modelem Lanego-Zungera dla defektów VSe-VCu (Rysunek 3c). Dla napięcia zaporowego są to zmiany ograniczone do wąskiej warstwy przypowierzchniowej, gdyż tylko tam następuje emisja dziur z płytek donorów (VSe-VCu)⁺ i konwersja do płytek akceptorów (VSe-VCu)⁻. W przypadku naświetlania wychyt fotoelektronów zachodzi w całej warstwie CIGSe, w związku z czym zmiany są bardziej jednorodne. Ta analiza pokazuje także, że zwiększenie koncentracji ładunku ujemnego w obszarze przypowierzchniowym obserwowane w eksperymentalnych profilach CV można w tym modelu interpretować jakościowo jako rzeczywisty rozkład ładunku przestrzennego związanego z płytkami akceptorami (VSe-VCu)⁻. Warto zaznaczyć, że wnioski te zostały potwierdzone w późniejszych publikacjach wykorzystujących do modelowania wersję

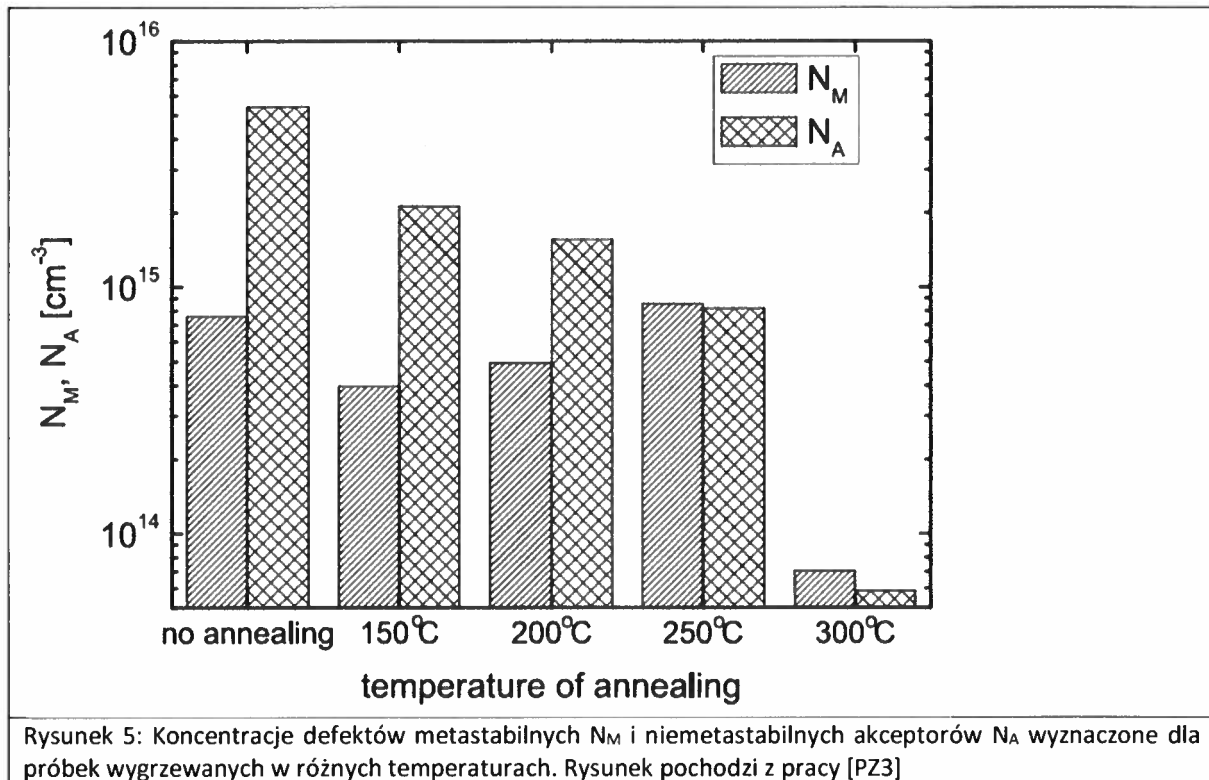
³ Należy zaznaczyć, że defekty nie wykazujące właściwości metastabilnych także mogłyby. Defektów takich jednak nie wykryto w badanych strukturach, mimo że ich koncentracja powinna przewyższać koncentrację płytek akceptorów.

programu SCAPS pozwalającą na bezpośrednie uwzględnienie metastabilnych właściwości defektów [34].

Wyniki uzyskane w pracach [PZ1] oraz [PZ2a] dają cenne wskazówki dotyczące interpretacji pojemnościowych profili ładunku w złączach CIGSe. Pozwalają one jednak jedynie na analizę jakościową. Jest tak dlatego, że kompleksy VSe-VCu mają właściwości amfoteryczne: w zależności od położenia poziomu Fermiego w przerwie energetycznej mogą pełnić rolę płytkich akceptorów lub donorów kompensujących. Standardowe pomiary CV (lub DLCP) dają zatem informację tylko o wypadkowej koncentracji nośników większościowych. Na bazie wyników otrzymanych w [35] w pracy PZ3 zaproponowano metodę pozwalającą na ilościowe oszacowanie bezwzględnych koncentracji netto akceptorów N_A (nie wykazujących właściwości metastabilnych) oraz defektów metastabilnych N_M . Zastosowano ją do dwóch zestawów próbek z różną zawartością domieszek Cd (seria 1) i Na (seria 2) w warstwie absorbera CIGSe. Eksperymentalne wyznaczenie wiarygodnych wartości równowagowych (p_R) i metastabilnych (p_M) koncentracji dziur wymagało bardzo uważnego zaplanowania i wykonania pomiarów uwzględniających wpływ na profile koncentracji m.in. odpowiedzi defektów niemetastabilnych, warstwy ładunku przestrzennego po stronie n złącza oraz szybkości chłodzenia.

Seria 1. Stwierdzono, że wygrzewanie ogniw w coraz wyższej temperaturze skutkuje większą redukcją koncentracji netto akceptorów N_A , przy niezmienionej koncentracji defektów metastabilnych N_M (w granicach dokładności metody), co ilustruje Rysunek 5. Przyjmując, że atomy Cd zwiększają poziom kompensacji w warstwie CIGSe [36], otrzymany wynik zgodny jest z rezultatami badań uzyskanych metodą ATP (Atom Probe Tomography) na tych samych próbkach, gdzie zaobserwowano zwiększoną dyfuzję Cd z warstwy CdS do absorbera wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania [37]. Jedynie dla próbki wygrzanej w 300 C zmniejszeniu uległa koncentracja defektów metastabilnych, co można tłumaczyć deaktywacją metastabilnych właściwości w przypadku gdy atomy Cd wypełniają także luki miedziowe związane z VSe.

Seria 2. Badano próbki domieszkowane sodem: w procesie post-produkcji (Na-PDT) osadzano na powierzchni CIGSe warstwy NaF o różnej grubości. Próbka bez sodu, mimo porównywalnej koncentracji defektów metastabilnych charakteryzuje się znacznie mniejszą amplitudą efektu PPC. Jest to spowodowane bardzo dużym poziomem kompensacji: ujemna wartość koncentracji akceptorów netto N_A oznacza, że w tej próbce koncentracja donorów kompensujących jest większa niż koncentracja płytkich akceptorów. W stanie równowagowym poziom Fermiego znajduje się powyżej energii przejścia, a zatem przed naświetlaniem większość kompleksów jest już w konfiguracji akceptorowej. Uzyskujemy więc ważny wniosek, że w próbkach bez sodu metastabilny kompleks jest głównym źródłem swobodnych dziur. Obecność Na znacząco zmniejsza poziom kompensacji. W efekcie poziom E_F przesuwają się w kierunku pasma walencyjnego pozwalając, aby przynajmniej połowa kompleksów w stanie równowagowym była w konfiguracji donorowej, co skutkuje zwiększeniem amplitudy efektu PPC.



Interpretacja widm spektroskopii głębokich poziomów DLTS

[PZ4] **P. Zabierowski**, K. Stankiewicz, A. Donmez, F. Couzinie-Devy, N. Barreau, *Systematic study of the complex structure of N1 Deep Level Transient Spectroscopy signal in Cu(In,Ga)Se₂ - based heterojunctions*, Thin Solid Films 519, 7485-7488 (2011)

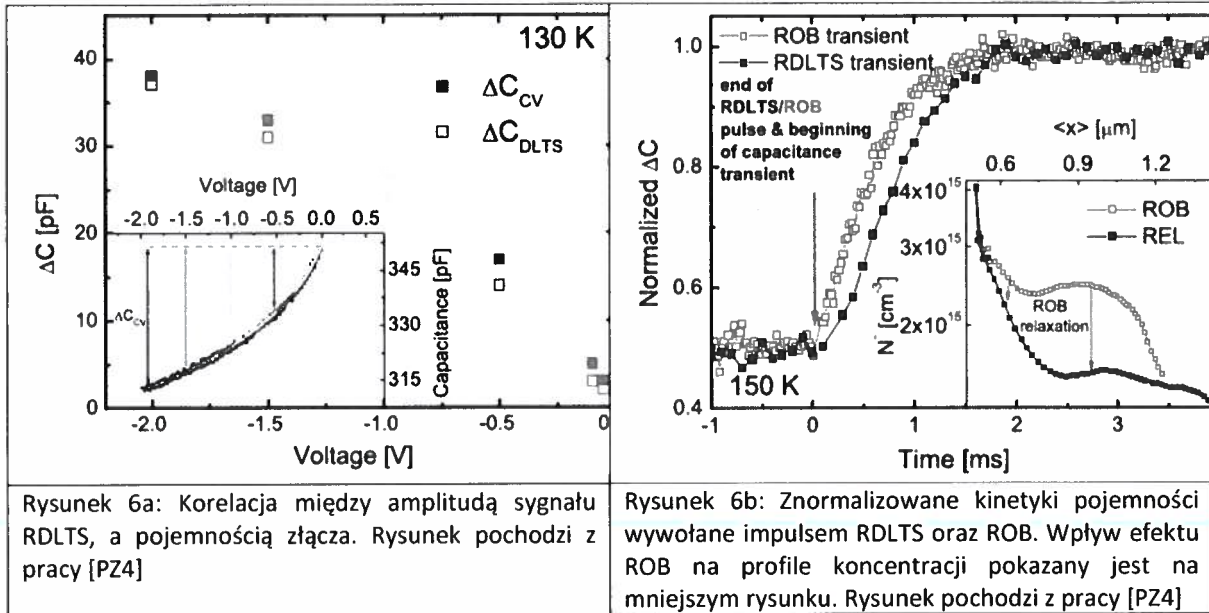
[PZ5] K. Wiśniewski, A. Urbaniak, **P. Zabierowski**, *Exploration of the two - diode model of deep level transient spectroscopy signal originating from secondary barriers*, Thin Solid Films 674,76-81 (2019)

Celem prac [PZ4] i [PZ5] była analiza anomalnych właściwości sygnału N1 uzyskiwanych metodą DLTS.

W przypadku ogniw CIGSe dyskusja na temat pochodzenia sygnałów uzyskiwanych metodami spektroskopii ładunku przestrzennego toczy się od ponad dwóch dekad. W literaturze współistnieją przynajmniej cztery różne modele interpretujące najczęściej raportowany sygnał (zwany N1) jako: i) pułapki nośników mniejszościowych z obszaru międzypowierzchni bufor/CIGSe, ii) pułapki nośników większościowych w objętości absorbera, iii) wymrażanie ruchliwości oraz iv) odpowiedź z tylnego kontaktu CIGSe/Mo [38]-[41].

W pracy [PZ4] wykonano systematyczne pomiary ogniw CIGSe w stanach metastabilnych wywołanych polaryzacją napięciem zaporowym i oświetleniem. Zastosowano mody DLTS oraz RDLS. Szczegółowa analiza pozwoliła na wyróżnienie 4 składowych sygnału N1 o odmiennych charakterystykach [PZ4]. Najbardziej zagadkową właściwością jest olbrzymia amplituda kinetyk pojemności składowych N_{1A} oraz N_{1B} . Po impulsie napięcia (w modzie RDLS od

napięcia zaporowego U_R do 0 V) jest ona w przybliżeniu równa całkowitej zmianie pojemności $\Delta C_{CV} = C(0V) - C(U_R)$, co zilustrowano na Rysunku 6a. Oznacza to, że źródłem kinetyk pojemności w modzie RDLTS jest relaksacja całej warstwy zubożonej, co wyraźnie widać na Rysunku 6b, gdzie początkowa wartość kinetyki pojemności po impulsie napięcia (kolor czarny) równa jest wartości pojemności dla napięcia U_R (koniec impulsu zaznaczony jest strzałką).

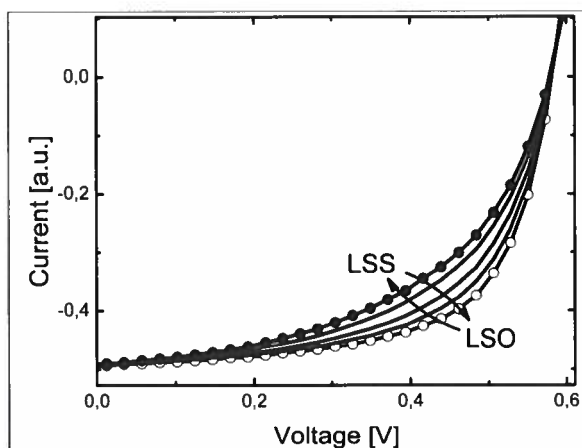


Okazuje się, że proces ten jest ściśle skorelowany z relaksacją ładunku ujemnego zgromadzonego na defektach w eksperymencie ROB: relaksacja pojemności odpowiadająca przejściu od profilu czerwonego do czarnego na Rysunku 6b praktycznie pokrywa się z kinetyką pojemności po impulsie RDLTS. Oznacza to, że a) składowe N_{1A} oraz N_{1B} widm RDLTS związane są z wychwytem dziur oraz b) sama polaryzacja napięciem zaporowym powoduje wychwyty elektronów przez część defektów uczestniczących w efekcie ROB. W interpretacji zaproponowanej w pracy [PZ4], defektami tymi są kompleksy $In_{Cu}-2V_{Cu}$. Rozwiązanie układu 4 równań Poissona dla sekwencji napięć w impulsie RDLTS pozwoliło na oszacowanie minimalnej koncentracji tych defektów w obszarze przypowierzchniowym CIGSe na 10^{18} cm^{-3} , co zgadza się z wartościami przewidywanymi na podstawie energii ich tworzenia. Mechanizm ładowania tych defektów tłumaczy zarówno anomalnie dużą amplitudę jak i przeciwny znak sygnału RDLTS.

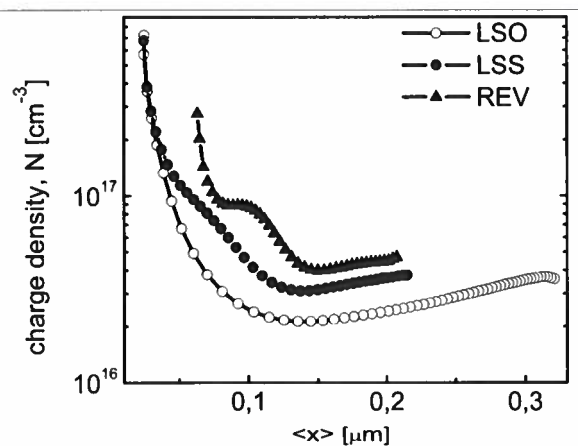
W ostatnich latach dużą popularnością cieszyła się propozycja wiążąca sygnał N1 z odpowiedzią z tylnego kontaktu CIGSe/Mo [39]. Podstawowym założeniem tego podejścia jest istnienie bariery dla dziur związanej z nieomowością tylnego kontaktu. Celem pracy [PZ5] była weryfikacja stosowalności tego modelu. Pokazano, że otrzymanie wyników symulacji zgodnych z eksperymentalnymi widmami DLTS wymaga całkowicie niefizycznych wartości parametrów modelu. Oznacza to, że elementy obwodu zastępczego nie reprezentują dodatkowej bariery Schottky'ego w modelu emisyjnym. Ponadto, bazując na krytycznej analizie założeń pracy [39], zakwestionowano zaproponowane tam kryterium pozwalające na odróżnienie odpowiedzi defektów od sygnału pochodzącego z tylnego kontaktu.

- [PZ2b] P. Zabierowski, *Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ - based thin film photovoltaic devices*, Book Chapter in *Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Trends*, pp. 103-133, Nova Science Publishers Inc., ISBN: 9781616683269 (2011), sekcja *Light Current – Volatge Characteristics*
- [PZ6] M. Igalson, P. Zabierowski, D. Prządo, A. Urbaniak, M. Edoff, W. N. Shafarman, *Understanding defect-related issues limiting efficiency of CIGS solar cells*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1290-1295 (2009)
- [PZ7] M. Pawłowski, P. Zabierowski, R. Bacewicz, H. Marko, N. Barreau, *Photoluminescence as a tool for investigations of the junction region in Cu(In,Ga)Se₂ - based solar cells*, *Thin Solid Films* 519, 7328-7331 (2011)
- [PZ8] M. Igalson, A. Urbaniak, P. Zabierowski, H. Abdel Maksoud, M. Buffière, N. Barreau, S. Spiering, *Red-blue effect in Cu(In,Ga)Se₂ - based devices revisited*, *Thin Solid Films* 535, 302-306 (2013)
- [PZ9] M. Buffière, N. Barreau, L. Arzel, P. Zabierowski, J. Kessler, *Minimizing metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂/(CBD)Zn(S,O,OH)/i-ZnO - based solar cells*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23, 462– 469 (2015)

Ważnym wynikiem raportowanym w pracach [PZ2] i [PZ6] jest odkrycie zależności metastabilnych zmian współczynnika wypełnienia od warunków oświetlenia ogniwa. Różnica między oświetleniem w warunkach zwarcia (LSS) oraz rozwarcia (LSO) dla próbek z buforem Zn(O,S) przedstawiona jest na Rysunku 7a.



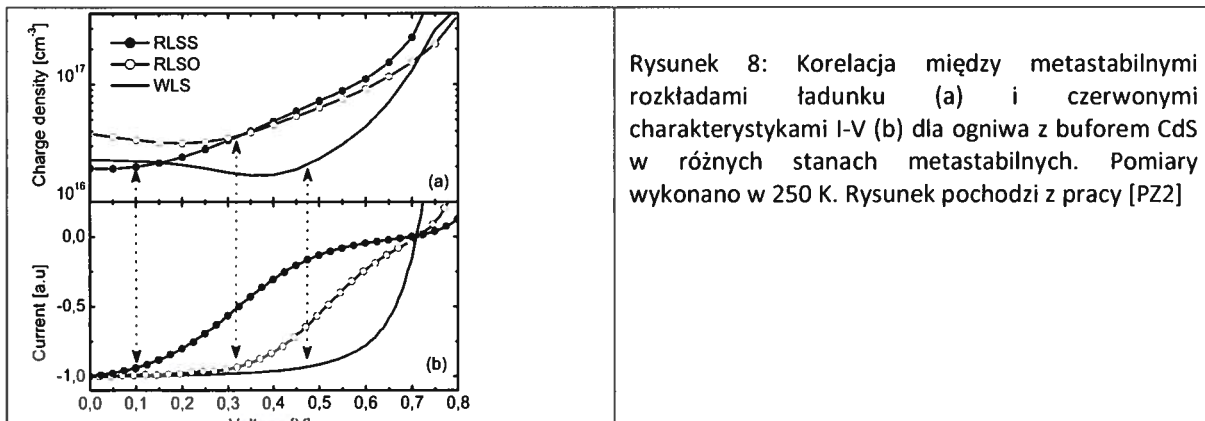
Rysunek 7a: Ewolucja jasnych charakterystyk prądowo napięciowych ogniwa z buforem Zn(O,S) w temperaturze 300 K pod wpływem naświetlania światłem białym przez 15 min w warunkach obwodu otwartego (LSO) oraz zwartego (LSS). Rysunek pochodzi z pracy [PZ2]



Rysunek 7b: Niskotemperaturowe (120 K) profile ładunku dla ogniwa z buforem Zn(O,S) w różnych stanach metastabilnych. Rysunek pochodzi z pracy [PZ2]

Przejdzie między stanami LSO i LSS jest odwracalne i ciągłe, tzn. w trakcie oświetlania FF zmienia się stopniowo i po ok. 15 min jasne charakterystyki I-V osiągają nasycenie: przy oświetlaniu przy stykach zwartych (LSS) i rozwartych (LSO) stan końcowy charakteryzuje odpowiednio najmniejsza (symbole pełne) bądź największa (symbole puste) wartość FF. Należy zwrócić uwagę, że jedynym parametrem ulegającym zmianie jest FF, natomiast I_{sc} oraz V_{oc} pozostają stałe. Opisanym efektem towarzyszą zmiany w przestrzennym rozkładzie defektów w przypowierzchniowej warstwie absorbera (Rysunek 7b): stan LSS (pełne punkty) charakteryzuje się 3-4 – krotnie większą koncentracją płytkich akceptorów w odległości 50 – 100 nm od interfejsu w stosunku do stanu LSO (puste punkty). Warstwę p+ można rozszerzyć wprowadzając próbkę w stan metastabilny poprzez polaryzację napięciem zaporowym (REV, trójkąty).

Standardowe ogniwa z buforem CdS wykazują analogiczne cechy jeżeli tylko do wywołania metastabilności i pomiaru zastosowane jest światło pochłaniane w absorberze. Rysunek 8 przedstawia czerwone charakterystyki I-V ogniwa z buforem CdS (zmierzone w 250 K) w trzech różnych stanach metastabilnych. Najbardziej zniekształcona jest charakterystyka w stanie RLSS, nieco mniej w stanie RLSO. Dopiero naświetlenie światłem białym (stan WLS) powoduje usunięcie efektu podwójnej diody nawet dla charakterystyk czerwonych.

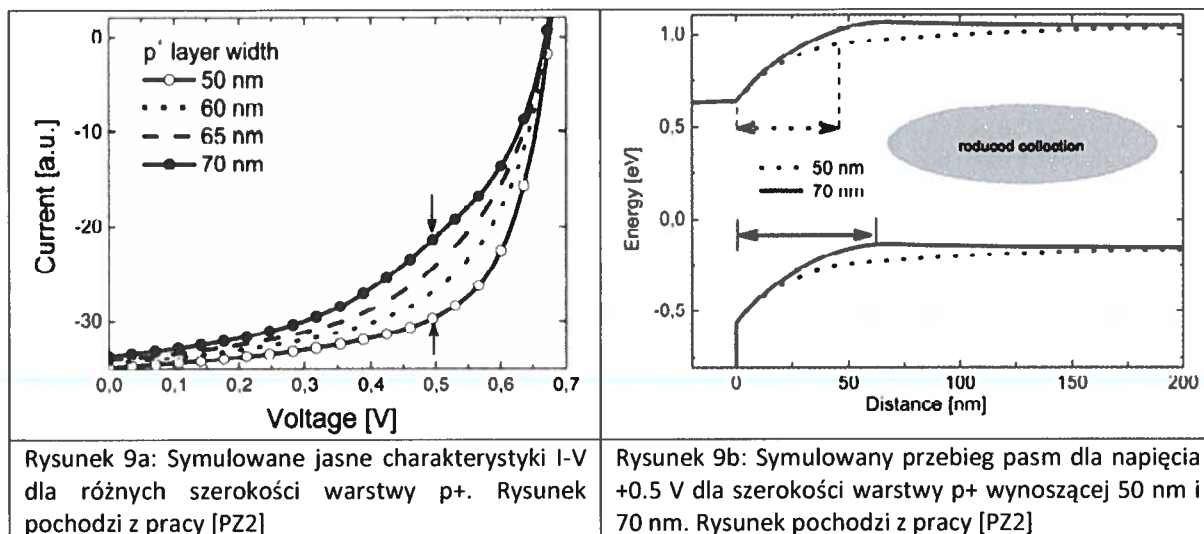


Rysunek 8: Korelacja między metastabilnymi rozkładami ładunku (a) i czerwonymi charakterystykami I-V (b) dla ogniwa z buforem CdS w różnych stanach metastabilnych. Pomiar wykonano w 250 K. Rysunek pochodzi z pracy [PZ2]

Oświetlenie przy stykach zwartych (RLSS) wprowadza próbkę w stan pośredni pomiędzy REV a RLSO (Rysunki 19, 20 w [PZ2b]), który wykazuje znaczące podobieństwo do metastabilności indukowanych napięciem zaporowym: rozszerzenie warstwy p+ i towarzyszące mu mniejsze wartości FF. Fakt ten wraz z obserwacją, że wprowadzenie dziur w obszar międzypowierzchni bufor/CIGSe poprzez oświetlenie światłem zawierającym fotony niebieskie powoduje znaczną redukcję warstwy p+ i największy wzrost FF sugeruje, że kluczowym parametrem decydującym o wpływie warunków oświetlenia na rozkład ładunku i wartość FF jest stosunek koncentracji nośników n/p w przypowierzchniowej warstwie CIGSe. Ponieważ zmiany LSS/LSO są stabilne w niskich temperaturach i ulegają wygrzaniu powyżej 250 K można wyciągnąć wniosek, że dodatkowy ładunek także związany jest z kompleksami VSe - VCu.

W celu weryfikacji modelu przeprowadzono szereg symulacji w programie SCAPS, których wyniki można podsumować następująco [PZ2b], [PZ6]:

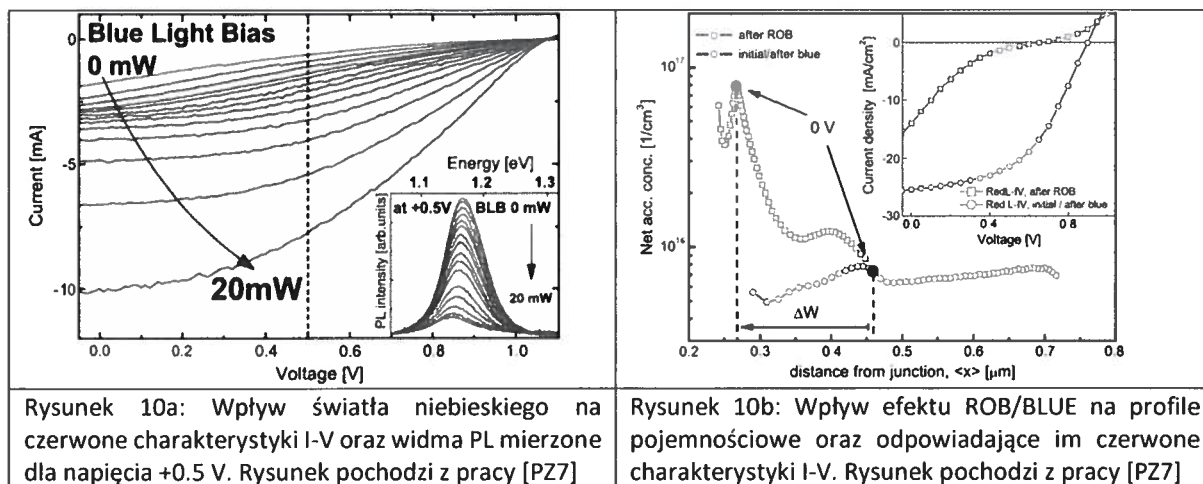
- metastabilne zmiany FF można odtworzyć zmieniając szerokości warstwy p+. Rysunek 9a przedstawia wyniki symulacji dla eksperymentu LSS/LSO z Rysunku 7a. Zmiana Wp+ z 50 nm do 70 nm skutkuje znaczną redukcją pola elektrycznego w dużym obszarze absorbera (od 70 nm do 200 nm, co jest bezpośrednią przyczyną zmniejszonej kolekcji nośników i spadkiem fotoprądu (Rysunek 9b pokazuje zmianę wygięcia pasm dla napięcia +0.5 V).
- przyczyną różnic w działaniu LSS i LSO jest zmiana wartości stosunku n/p w przypowierzchniowej warstwie absorbera (Rysunek 25 w [PZ2b]), co bezpośrednio wpływa na końcowy rozkład stanów ładunkowych kompleksu VSe-VCu [Pz2b]



- w większości przypadków indukowane zmiany rozkładu ładunku nie wpływają na przesunięcie punktu maksymalnej rekombinacji, co tłumaczy brak zmian napięcia obwodu otwartego Voc [PZ2b]
- przetestowano stabilność modelu ze względu na parametry warstw tworzących obszar międzypowierzchni. Stwierdzono, że amplituda metastabilnych zmian FF związanych ze zmianą szerokości warstwy p+ zależy zarówno od przypięcia poziomu Fermiego na międzypowierzchni bufor/CIGSe, jak i poziomu domieszkowania bufora [PZ6].

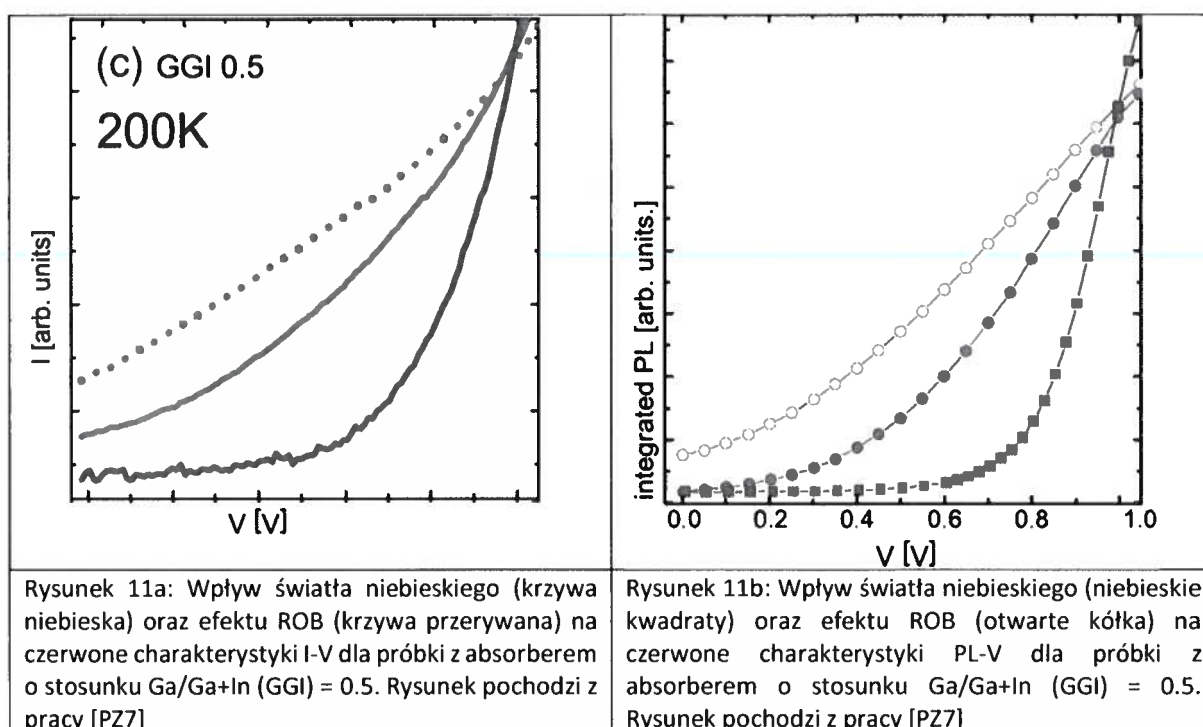
W literaturze istnieją doniesienia lokujące barierę dla fotoprądu po stronie absorbera, na międzypowierzchni ZnO/bufor lub bufor/absorber [42]-[44]. Potwierdzenie, że bezpośrednia przyczyna metastabilnych zmian współczynnika wypełnienia w badanych ogniwach znajduje się po stronie absorbera przedstawiono w pracach [PZ7] oraz [PZ8].

Praca [PZ7] raportuje o odkryciu efektu gaszenia sygnału luminescencji w ogniwach CIGSe pod wpływem światła niebieskiego (Rysunek 10a). Efekt ten jest ściśle skorelowany ze zmianami FF oraz rozkładem ładunku ujemnego w warstwie p+: stopniowe zwiększanie strumienia fotonów niebieskich dodawanych do oświetlenia czerwonego powodowało jednocześnie zwiększenie fotoprądu oraz *zmniejszenie* całkowitego sygnału PL w takiej samej proporcji. Z drugiej strony, wprowadzenie próbki w stan ROB skutkowało wzrostem koncentracji ładunku ujemnego w przypowierzchniowej warstwie absorbera o ponad rząd wielkości i spadkiem fotoprądu oraz wzrostem sygnału PL (Rysunek 10b oraz Rysunek 11). Ponieważ efekty te występują także dla



Rysunek 10a: Wpływ światła niebieskiego na czerwone charakterystyki I-V oraz widma PL mierzone dla napięcia +0.5 V. Rysunek pochodzi z pracy [PZ7]

Rysunek 10b: Wpływ efektu ROB/BLUE na profile pojemnościowe oraz odpowiadające im czerwone charakterystyki I-V. Rysunek pochodzi z pracy [PZ7]



Rysunek 11a: Wpływ światła niebieskiego (krzywa niebieska) oraz efektu ROB (krzywa przerywana) na czerwone charakterystyki I-V dla próbki z absorberem o stosunku Ga/Ga+In (GGI) = 0.5. Rysunek pochodzi z pracy [PZ7]

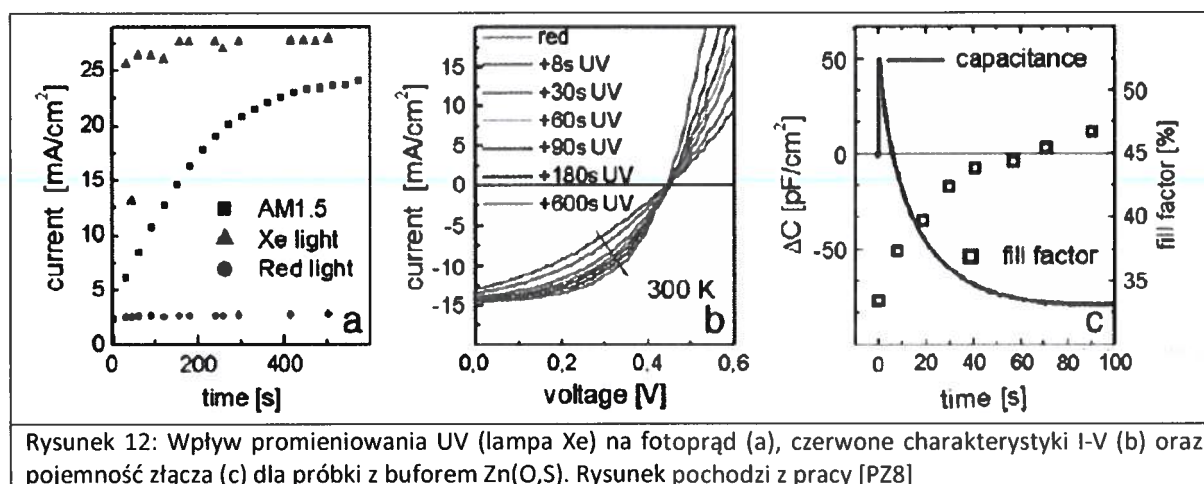
Rysunek 11b: Wpływ światła niebieskiego (niebieskie kwadraty) oraz efektu ROB (otwarte kółka) na czerwone charakterystyki PL-V dla próbki z absorberem o stosunku Ga/Ga+In (GGI) = 0.5. Rysunek pochodzi z pracy [PZ7]

warstw CIGSe o dużej zawartości Ga, praktycznie wyklucza to możliwość, aby źródłem analizowanych efektów była nieciągłość pasma przewodnictwa typu *spike* na międzypowierzchni bufor/CIGSe. Zwraca uwagę fakt, że charakterystyki PL-V mają taki sam kształt co jasne charakterystyki I-V. Świadczy to o tym, że efekty ROB/blue związane są jedynie ze zmianą rozkładu napięcia w strukturze ZnO/bufor/CIGSe, a nie np. z aktywowaniem centrów rekombinacji niepromienistej. Wniosek ten potwierdza analiza kształtu widm PL: zarówno w widmach elektro-modulowanej luminescencji (Fig. 1. W pracy [PZ7]), jak i przy polaryzacji złącza napięciem stałym w kierunku przewodzenia (Fig. 2. W pracy [PZ7]), zmiany dotyczą amplitudy piku niskoenergetycznego, tak jak ma to miejsce przy podświetlaniu światłem niebieskim (Fig. 3. W pracy [PZ7]).

W pracy [PZ8] pokazano, że zmianom FF pod wpływem światła absorbowanego w buforze towarzyszy *spadek pojemności złącza* (Rysunek 12c). Świadczy to o tym, że zmiany ładunkowe muszą zachodzić po stronie absorbera. Gdyby w badanych strukturach zmniejszenie wysokości

bariery zachodziło na międzypowierzchni ZnO/bufor, należałoby się raczej spodziewać wzrostu pojemności pod wpływem fotonów wysokoenergetycznych, gdyż fotodomieszkowanie strony n powodowałoby zmniejszenie tej części szerokości warstwy zubożonej. Korelacja między zmianami fotoprądu i pojemnością próbki występowała w ogniwach z buforami CdS, In₂S₃ oraz Zn(O,S). Ze względu na dużą wartość przerwy energetycznej w przypadku bufora Zn(O,S) konieczne było zastosowanie fotonów UV, przy czym szybkość zmian fotoprądu bardzo mocno zależała od natężenia światła (Rysunek 12a i 12b).

Zaobserwowane korelacje między relaksacjami FF, widmami PL oraz pojemnością złącza prowadzą do wniosku, że bezpośrednią przyczyną zjawisk zachodzących pod wpływem wysokoenergetycznych fotonów jest wstrzykiwanie foto-dziur z warstwy buforowej do warstwy absorbera (warstwy p+) a następnie ich wychwyty przez głębokie defekty, co prowadzi do redystrybucji rozkładu potencjału w warstwie absorbera.

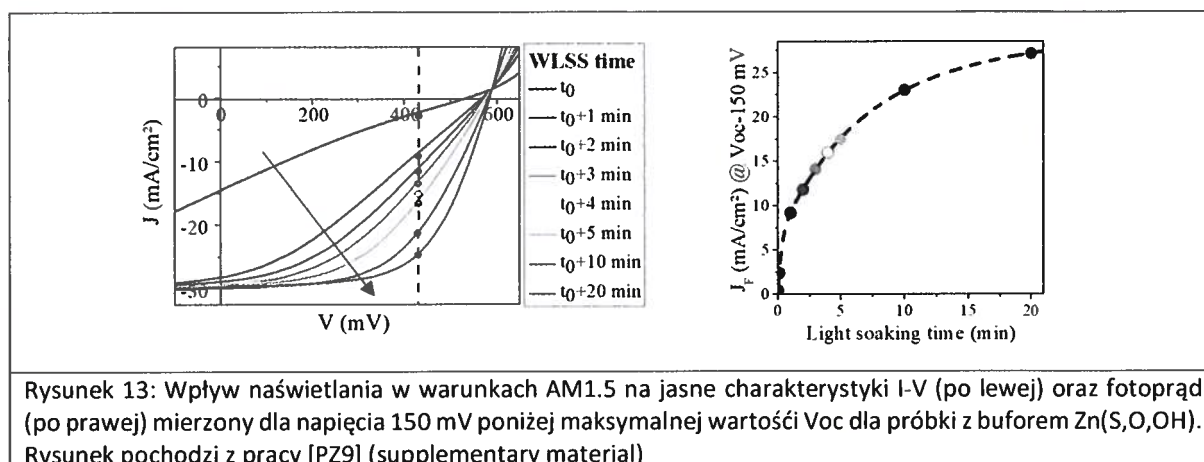


Warto zwrócić uwagę, że przeprowadzone eksperymenty nie wykluczają istnienia dodatkowych barier na międzypowierzchniach ZnO/bufor lub bufor/CIGSe. Pokazują jedynie, że w badanych ogniwach elementem dominującym są zmiany obsadzenia defektów w warstwie p+. Czynnikiem decydującym o tym, jaki jest rozkład potencjału, a tym samym sprawność ogniwa, jest stosunek koncentracji elektronów do dziur n/p w obszarze międzypowierzchni bufor/CIGSe.

W pracy [PZ9] wnioski te zostały zastosowane do optymalizacji ogniw z buforem Zn(S,O,OH) wytwarzanym metodą kąpeli chemicznej. Zwykle optymalizacja parametrów warstw strony n polega na zastosowanie bufora o jak najmniejszej grubości w celu minimalizacji strat absorpcji oraz okna o jak największej przewodności aby zmniejszyć rezystancję szeregową ograniczającą FF. Taka strategia nie przyniosła jednak oczekiwanych efektów, gdyż wydajności wytwarzanych ogniw były bardzo niskie. Ich wydajność można było zwiększyć poprzez naświetlanie, jednak stałe czasowe były bardzo długie i często sięgały nawet kilkudziesięciu minut. Przykładowa ewolucja charakterystyk prądowo – napięciowych w funkcji czasu naświetlania dla ogniwa o niskiej wydajności początkowej przedstawiona jest na Rysunku 13.

Bazując na wynikach prac omówionych wyżej, zaproponowano inną strategię, polegającą na takim dobraniu parametrów warstw tworzących złącze, aby zminimalizować koncentrację

defektów w przypowierzchniowej warstwie absorbera przy jednoczesnym zmniejszeniu stosunku koncentracji n/p.

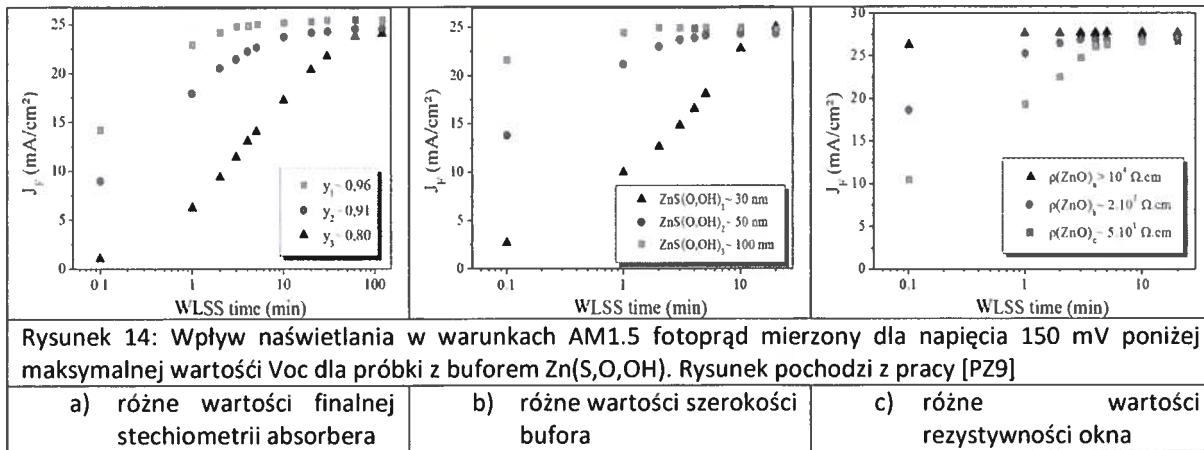


Osadzanie warstwy absorbera odbywa się metodą naporowania z wielu źródeł (koewaporacji), przy czym najczęściej wykorzystywany proces złożony jest z trzech etapów (3-stage-process):

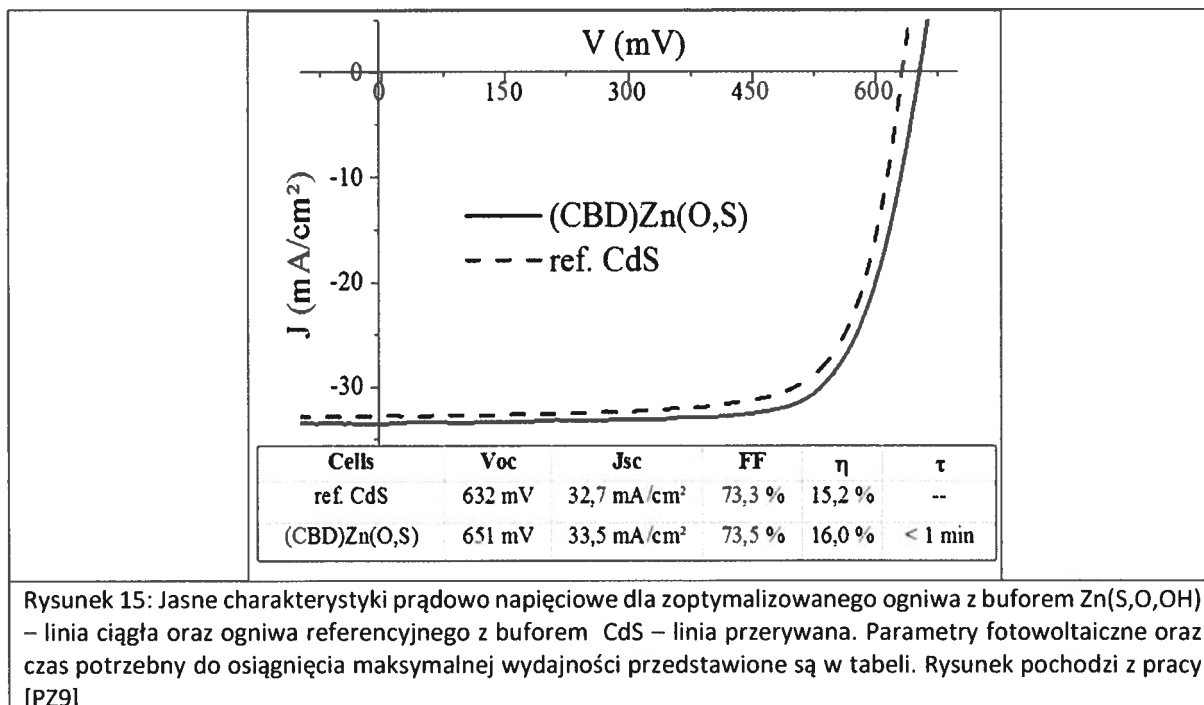
- 1) wzrost warstwy ubogiej w Cu, tzn. $\gamma = [\text{Cu}]/[\text{In}+\text{Ga}] < 1$; małe ziarna o strukturze chalkopirytu,
- 2) wzrost w warunkach nadmiaru Cu, aż do uzyskania składu $[\text{Cu}]/[\text{In}+\text{Ga}] > 1$; przekroczenie punktu stechiometrii ($[\text{Cu}]/[\text{In}+\text{Ga}] \sim 1$) związane jest z rekrystalizacją warstwy CIGS (powstaniem dużych ziaren) oraz wytrącaniem się fazy Cu_xSe ,
- 3) wzrost bez dostarczania atomów Cu; warstwa Cu_xSe przekształcana jest w CIGS o finalnym średnim składzie $\gamma < 1$.

Warstwa absorbera nie jest więc jednorodna: na powierzchni CIGSe powstaje cienka warstwa o obniżonej zawartości Cu, która nie przeszła procesu rekrystalizacji. Grubość tej warstwy waha się od kilku do kilkunastu nanometrów i jest tym większa im większe odchylenie od stechiometrii, czyli mniejsza wartość γ . Stąd, aby zmniejszyć koncentrację defektów w przypowierzchniowej warstwie absorbera zaproponowano, aby w ogniwach z buforem Zn(S,O,OH) parametr γ był jak najbliższy wartości 1⁴. Wpływ odchylenia od stechiometrii na proces relaksacji prądu jasnego zilustrowany jest na Rysunku 14a. Rzeczywiście, zwiększenie wartości γ z 0.8 do 0.96 poskutkowało zarówno zwiększeniem początkowego FF (reprezentowanego przez prąd jasny dla napięcia 0.15 V poniżej Voc, por. Rysunek 13) jak i zmniejszeniem czasu potrzebnego na osiągnięcie maksymalnej sprawności z 1h do ~3 min.

⁴ Należy zaznaczyć, że wymaga to bardzo precyzyjnej kontroli procesu wzrostu w końcowym etapie ze względu na niebezpieczeństwo powstawania wytrąceń fazy Cu_xSe . Ogniwa z buforem CdS są znacznie mniej czułe odchylenia od stechiometrii, dlatego najczęściej finalna wartość γ wynosi dla nich ~0.85.



Odsunięcie elektronów od przypowierzchniowej warstwy CIGSe poprzez zwiększenie grubości warstwy buforowej i zwiększenie rezystywności warstwy okna daje podobne rezultaty: w obydwu przypadkach początkowy prąd jasny wzrasta kilkukrotnie, a stabilizacja FF następuje po ok. 1 min (Rysunki 14b i 14c). Jednoczesna optymalizacja trzech parametrów pozwoliła na uzyskanie ogniwa, którego sprawność była większa niż odpowiednika ze standardowym buforem CdS, a czas naświetlania potrzebny do uzyskania największej sprawności był krótszy niż 1 min. Charakterystyka prądowo – napięciowa oraz tabela z parametrami fotowoltaicznymi rekordowego ogniwa przedstawione są na Rysunku 15.



Podsumowanie osiągnięcia

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionego powyżej cyklu publikacji [PZ1] – [PZ9] stanowiącego podstawę wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego zaliczam:

- Odkrycie wpływu warunków oświetlenia na wydajność ogniw słonecznych CIGSe (efekt LSO/LSS) oraz propozycja wyjaśnienia w modelu warstwy p+
- Pierwsze w literaturze oszacowanie koncentracji metastabilnych defektów związanych z lukami selenowymi na podstawie pomiarów elektrycznych oraz koncentracji netto niemetastabilnych płytkich akceptorów
- Odkrycie anomalnej amplitudy widm RDLTS i zaproponowanie modelu, w którym jest ona związana ze zmianą stanu ładunkowego defektów $\text{In}_{\text{Cu}} - 2V_{\text{Cu}}$
- powiązanie niejednorodności występujących w pojemnościowych profilach ładunku przestrzennego dla napięć zaporowych ze zmianą stanu ładunkowego defektów $\text{In}_{\text{Cu}} - 2V_{\text{Cu}}$ w pobliżu międzypowierzchni bufor/CIGSe
- wyjaśnienie efektu gaszenia luminescencji w ogniwach CIGSe światłem niebieskim
- propozycja procedury optymalizacji struktury fotowoltaicznej n+ZnO/r-ZnO/Zn(S,O,OH)/CIGSe, która doprowadziła do wytworzenia stabilnych ogniw o wydajności większej niż ogniwa referencyjne z buforem CdS

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

W roku 1997 rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Fizyki PW. Prowadzone przeze mnie badania dotyczyły zastosowania odwrotnej transformaty Laplace'a do analizy niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów DLTS w materiałach o zastosowaniach fotowoltaicznych. W 1998 roku odbyłem miesięczny staż na ETH w Zurichu w grupie prof. Tiwariego, gdzie prowadziłem badania nad ogniwami słonecznymi CdTe. W roku 1999 otrzymałem stypendium DAAD i przez 4 miesiące prowadziłem badania dotyczące efektów metastabilnych w ogniwach CIGSe w Institut Für Physikalische Elektronik na Uniwersytecie w Stuttgarcie we współpracy z dr. Uwe Rau'em. Za najważniejsze osiągnięcia z tego okresu działalności naukowej uważam wyjaśnienie wpływu pola elektrycznego na procesy wychwytu/emisji nośników przez stany pułapkowe w obszarze międzypowierzchni CdS/CIGSe [45] oraz klasyfikację zjawisk metastabilnych [46].

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałem badania w obszarze fotowoltaiki cienkowarstwowej, rozszerzając wachlarz stosowanych metod badawczych o analizę mechanizmów transportu, spektroskopię admitancyjną, metody fotoprądowe MPC i PICTS, profilowanie pojemnościowe CV i DLCP, metody luminescencyjne oraz symulacje numeryczne. Prowadziłem także prace wykorzystujące metody sztucznej inteligencji do znalezienia korelacji między parametrami procesów technologicznych i wydajnością ogniw CIGSe. Zagadnienia, które poruszam w swojej działalności badawczej koncentrują się wokół wpływu defektów na działanie cienkowarstwowych ogniw słonecznych. Badania prowadzę w ścisłej współpracy z licznymi laboratoriami wytwarzającymi struktury fotowoltaiczne: Uniwersytetem w Nantes, Angstrom Solar Center z Uniwersytetu w Uppsali, Uniwersytetem w Weronie, Instytutem ZSW w Stuttgarcie, Instytutem EMPA w Zurichu oraz grupą prof. M. Burgelmana z Uniwersytetu w Gandawie.

Wyniki badań prezentowałem w formie referatów zaproszonych na międzynarodowych (8) i krajowych (2) konferencjach naukowych.

Dwukrotnie byłem zaproszony przez Uniwersytet w Nantes jako profesor wizytujący (5 - 17 października 2014, 19 - 23 marca 2018) w ramach programu internacjonalizacji badań naukowych realizowanego przez Department of Research and Internationalization Uniwersytetu w Nantes.

Byłem recenzentem dwóch prac doktorskich:

- K. Decok, *Defect related phenomena in chalcopyrite based solar cells*, 2012, Gent University, Belgium (ISBN 9789085784982),
- E. Kask, *Study of Kesterite Solar Cell Absorbers by Capacitance Spectroscopy Methods*, 2016, Tallin University of Technology, Estonia (ISBN 9789949239498)

Dwukrotnie byłem członkiem komisji przewodu doktorskiego na Uniwersytecie w Nantes:

- T. Lepetit, *Influence of KF post deposition treatment on the polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂/CdS heterojunction formation for photovoltaic application*, 2015, Nantes University, Francja,
- P. Reyes, *Deposition and characterization of CIGS layers by multiple deposition techniques*, 2016, Nantes University, Francja

Byłem promotorem pomocniczym dwóch obronionych prac doktorskich:

- T. Drobiazg, *Impact of Cu(InGa)Se₂ thin film growth process on the electrical metastabilities of related solar cell*, Wydział Fizyki PW, 2017 oraz
- M. Maciaszek, *Modelowanie efektu metatrwałego fotoprzewodnictwa w półprzewodnikach z rodziny Cu(In,Ga)Se₂*, Wydział Fizyki PW, 2017

Byłem też wielokrotnie zapraszany do wygłoszenia seminariów naukowych dla grup badawczych w Europie na temat elektro-optycznej charakteryzacji cienkowarstwowych ogniw słonecznych: Uniwersytet w Uppsali (Szwecja 2008), Uniwersytet w Nantes (Francja 2009, 2010), Uniwersytet w Mugli (Turcja 2009), EMPA (Szwajcaria 2010), Uniwersytet w Gandawie (Belgia 2011), Uniwersytet w Luksemburgu (2011), IMEC (Belgia 2012), Max-Planck-Institut w Düsseldorfie (Niemcy 2014), Ruder Boskovic Institute w Zagrzebiu (Chorwacja 2015, 2016)

Dwukrotnie byłem przewodniczącym obszaru konferencji IEEE Photovoltaic Specialists Conference:

- *Device Properties, Modeling, and Defects Characterization* (symposium Chalcogenide Thin Film Solar Cells and Related Materials) na 37th IEEE PVSC, Seattle, USA, 2011,
- *Device Characterization and Modeling* (symposium Chalcogenide Thin Film Solar Cells) na 40th IEEE PVSC, Denver, USA, 2014.

W 2014 r. zostałem powołany decyzją JM Rektora PW do zarządu Platformy Fotowoltaiki PW, gdzie odpowiadam za sprawy naukowe.

Od 2017 roku jestem kierownikiem Pracowni Półprzewodników Potrójnych (11 osób) w Zakładzie Półprzewodników Wydziału Fizyki PW.

Szczegółowy wykaz publikacji i wskaźników bibliometrycznych znajduje się w Załączniku nr 5.

Bibliografia

- [1] Solar Frontier press release dated December 20, 2017
- [2] solibro-solar.com
- [3] Rau, U.; Jasenek, A.; Herberholz, R.; Schock, H.W.; Guillemoles, J.F.; Kronik, L. *Proc. 2nd World Conf. Solar Energy Conv.*, Ed. by J. Schmid, H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, E.D. Dunlop 1998, 428–436
- [4] Zabierowski, P.; Rau, U.; Igalson, M. *Thin Solid Films* 2001, 387, 147–200.
- [5] Igalson, M.; Bodegård, M.; Stolt, L. *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 2003, 80, 195–207.
- [6] Igalson, M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 1012, 1012–Y04–01.
- [7] Zabierowski, P.; Platzer–Björkman, C. *Proc. 22nd EC Photovoltaic Solar Energy Conf.* 2007, 2395–2399.
- [8] Igalson, M.; Zabierowski, P.; Przado, D.; Urbaniak, A.; Edoff, M.; Shafarman, W.N. 2009 *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 93 (8), 1290–1295.
- [9] Meyer, T.; Engelhardt, F.; Parisi, J.; Schmidt, M.; Rau, U. *Proc. 2nd World Conf. Solar Energy Conv.*; Ed. by J. Schmid, H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, E.D. Dunlop 1998, 1157–1160.
- [10] Ruberto, M.N.; Rothwarf, A. *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 4662–4665.
- [11] Sasala, R.A.; Sites, J.R. *Proc 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf. (IEEE, New York 1993)*, 1993, 543–5436.
- [12] Igalson, M. *phys. stat. sol. (a)* 1993, 139, 481–494.
- [13] Engelhardt, F.; Schmidt, M.; Meyer, Th.; Seifert, O.; Parisi, O.; Rau, U. *Phys. Lett. A* 1998, 245(5), 489–493.
- [14] Meyer, Th.; Engelhardt, F.; Parisi, J.; Riedl, W.; Karg, F.; Schmidt, M.; Rau, *2nd World Conf. Solar Energy Conv.*; Ed. by J. Schmid, H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, E.D. Dunlop 1998, 435–438.
- [15] Seifert, O.; Engelhardt, F.; Meyer, T.; Hirsch, M.T.; Parisi, J.; Beilharz, C.; Schmidt, M.; Rau, U. *Proc. 11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds*, Ed. by R. Tomlinson, E.A. Hill, R.D. Pilkington 1998, 253–6.
- [16] Schmitt, M.; Rau, U.; Parisi, J. *Phys. Rev. B* 2000, 61, 16052–16058.
- [17] Rau, U.; Schmitt, M.; Parisi, J.; Riedl, W.; Karg, F. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73 (2), 223–225.
- [18] Herberholz, R.; Rau, U.; Schock, H.W.; Haalboom, T.; Godecke, T.; Ernst, F.; Beilharz,

- C.; Benz, K.W.; Cahen, D. *Eur. Phys. J. AP* 1999, 6, 131–137.
- [19] Rau, U.; Jasenek, A.; Herberholz, R.; Schock, H.W.; Guillemoles, J.F.; Kronik, L. *Proc. 2nd World Conf. Solar Energy Conv.*, Ed. by J. Schmid, H.A. Ossenbrink, P. Helm, H.Ehmann, E.D. Dunlop 1998, 428–436.
- [20] Herberholz, R. *Inst. Phys. Conf. Ser. Ed. by R.D. Thomlinson, A. E. Hill, R. D. Pilkington* 1998, 152, 733–739.
- [21] Igalson, M.; Zabierowski, P. *Thin Solid Films* 2000, 361, 371–377.
- [22] Heath, J. T.; Cohen, J. D.; Shafarman, W. N. *J. Appl. Phys.* 2004, 95, 1000.
- [23] Igalson, M.; Ćwil, M.; Edoff, M. *Thin Solid Films* 2007, 515, 6142–6146.
- [24] Ćwil, M.; Igalson, M.; Zabierowski, P.; Siebentritt, S. *J. Appl. Phys.* 2008, 103, 063701.
- [25] Igalson, M.; Schock, H. W. *J. Appl. Phys.* 1996, 80, 5765–5772.
- [26] Zabierowski, P.; Igalson, M.; Schock, H.W. *Solid State Phenomena* 1999, 67, 403–408.
- [27] Igalson, M.; Zabierowski, P. *Opto–electronics Review* 2003, 11 (4), 261–267.
- [28] Zabierowski, P.; Edoff, M. *Thin Solid Films* 2005, 480–481, 301–306.
- [29] Lany, S.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* 2005, 72, 035215.
- [30] Lany, S.; Zunger, A. *J. Appl. Phys.* 2006, 100, 113725.
- [31] Lany, S.; Zunger, A. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 016401.
- [32] Naghavi N, Abou-Ras D, Allsop N, Barreau N, Bücheler S, Ennaoui A, Fischer C-H, Guillen C, Hariskos D, Herrero J, Klenk R, Kushiya K, Lincot D, Menner R, Nakada T, Platzer-Björkman C, Spiering S, Tiwari AN, Törndahl T. *Progress in Photovoltaics: Research and Application* 2010; 18(6): 411–433
- [33] Buffière, M., Barreau, N., Arzel, L., Zabierowski, P., Kessler J., *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23, 462–469 (2015)
- [34] Decock, K., Zabierowski, P., Burgelman, M., (2012) *Journal of Applied Physics*, 111 (4), art. no. 043703
- [35] Maciaszek, M., Zabierowski, P. (2016) *Journal of Applied Physics*, 119 (21), art. no. 215103
- [36] Persson, C., Zhao, Y.-J., Lany, S., Zunger, A., *Phys. Rev. B* 72, 035211(2005).
- [37] Koprek, A., Cojocar-Miredin, O., Wuerz, R., Freysoldt, Ch., Gault, B., Raabe, D., *IEEE J. Photovoltaics* 7, 313 (2017).

- [38] R. Herberholz, M. Igalson, H.W. Schock, , J. Appl. Phys. 83 (1) (1998) 318–325.
- [39] J. Lauwaert, S. Khelifi, K. Decock, M. Burgelman, H. Vrielinck, , J. Appl. Phys. 109 (6) (2011) 063721.
- [40] U. Reislöhner, H. Metzner, C. Ronning, Phys. Rev. Lett. 104 (22) (2010) 226403.
- [41] J.T. Heath, J.D. Cohen, W.N. Shafarman, Thin Solid Films 431–432 (03) 2003) 426–430.
- [42] Topič, M.; Smole, F.; Furlan, J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1997, 49 311–317.
- [43] Pudov, A.O.; Kanevce, A.; Al-Thani, H.A.; Sites, J.R.; Hasoon, F.S. *J. Appl. Phys* 2005, 97 (6), 064901–064906.
- [44] Nguyen, Q., Orgassa, K. , Koetschau, I., Rau, U., Schock, H.-W., Thin Solid Films 431-432, 330 (2003).
- [45] Zabierowski, P., Rau, U., Igalson, M., (2001) Thin Solid Films, 387 (1-2), pp. 147-150.
- [46] Zabierowski, P., Edoff, M., (2005) Thin Solid Films, 480-481, pp. 301-306.

