

Warszawa, 27 kwietnia 2017 r.

Prof. dr hab. Tadeusz Suski

Instytut Wysokich Ciśnień

Polskiej Akademii Nauk

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Marka Maciaszka
zatytułowanej: „Modelowanie efektu metatrwałego fotoprzewodnictwa w
półprzewodnikach z rodziny Cu(In,Ga)Se_2 ”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Marka Maciaszka została przygotowana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Promotorem wykonanej pracy doktorskiej był prof. dr hab. Rajmund Bacewicz a promotorem pomocniczym dr inż. Paweł Zabierowski.

Recenzowana rozprawa ma charakter teoretyczny i dotyczy badań własności metastabilnych defektów strukturalnych w półprzewodniku Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), stanowiącym zasadniczy element najbardziej obecnie obiecującego cienkowarstwowego ogniwa słonecznego. Wspomniane powyżej defekty tworzone są przez kompleksy luka selenowa-luka miedziowa ($V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$) oraz defekt podstawieniowy: gal na pozycji miedzi (Ga_{Cu}). Pierwszy z tych defektów odpowiedzialny jest za efekt trwałego fotoprzewodnictwa. Z kolei drugi, za zjawisko nazywane po angielsku red-on-bias. Warto wspomnieć, że to prof. M. Igalson, pracująca na macierzystym wydziale doktoranta, jako pierwsza zaproponowała wyjaśnienie efektu trwałego fotoprzewodnictwa poprzez zaangażowanie defektów punktowych silnie sprzężonych z siecią krystaliczną CIGS i wykazujących własność tzw. ujemnej energii korelacji - U (M. Igalson, Phys. Status Solidi A, **139**, 481(1993).

Jednak dopiero w połowie pierwszej dekady obecnego wieku poglądy na temat mikroskopowej natury metastabilnych kompleksów: podwójna luka ($V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$) oraz antypodstawieniowego Ga (Ga_{Cu}) zostały sformułowane i opisane w oparciu o obliczenia z pierwszych zasad przeprowadzone przez S. Lany i A. Zunger'a (Phys. Rev. B **72**, 035215 (2005)). Defekty metastabilne charakteryzują się znaczną zmianą otoczenia domieszki (przemieszczenia atomów, zmiana długości wiązań, i kątowych charakterystyk wiązań) w momencie zmiany stanu ładunkowego defektu. Do opisu zależności całkowitej energii układu od geometrii defektu używa się tak zwanego diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego. Zmiana stanu ładunkowego defektu pomiędzy stanem stowarzyszonym z dużą relaksacją sieci

i stanem podstawowym defektu realizują się w ramach przejść promienistych lub bezpromienistych. Ten ostatni przypadek wymaga pokonania bariery energetycznej. Bariera ta powoduje, że w odpowiednio niskiej temperaturze powrót defektu do stanu podstawowego jest niemożliwy, w nieco wyższych wymaga pewnego czasu i dopiero w odpowiednio wysokich temperaturach następuje „natychmiast”. Trwałe fotoprzewodnictwo badane przez doktoranta jest konsekwencją istnienia wspomnianej powyżej bariery.

Warto w tym miejscu zauważyć, że Warszawa przez długi okres czasu (lata 70-te i 80-te XX-wieku) była bardzo silnym ośrodkiem badań defektów metastabilnych, nazywanych wtedy centrami DX, w różnych półprzewodnikach. W większości przypadków były to domieszki. Takie jak na przykład donory Si, Ge, podstawiające Ga w GaAs lub S, Se, Te, podstawiające As. W przypadku półprzewodnika CIGS mamy do czynienia z defektem typu „intrinsic”, nie wymagającym wprowadzenia „zewnętrznej” domieszki. M. Igalson i P. Zabierowski należą od długiego czasu do znanych i docenianych badaczy zjawisk metastabilnych w CIGS.

Charakteryzując stan zrozumienia wszystkich aspektów metastabilności w tym półprzewodniku należy w pełni zgodzić się z opinią wyrażoną przez doktoranta, że „dynamicznemu rozwojowi technologii ogniw słonecznych opartych na Cu(In,Ga)Se_2 , ... nie dotrzymują kroku powolne postępy w zrozumieniu akcji fotowoltaicznej i ograniczających je czynników”. Odpowiedzialne za taką sytuację są: złożona struktura i własności defektów metastabilnych oraz skomplikowany przebieg pasm w strukturze ogniwa słonecznego wykorzystującego Cu(In,Ga)Se_2 . Mają one wpływ na tak podstawowe charakterystyki ogniwa CIGS jak zależności prąd-napięcie czy pojemność-napięcie. Wyniki uzyskane w rozprawie wypełniają niektóre luki w zrozumieniu relacji pomiędzy opisem fizycznym/mikroskopowym i efektami metastabilnego fotoprzewodnictwa i wielu pozostałych parametrów fotowoltaicznych, elektrycznych i optycznych charakteryzujących ten półprzewodnik.

Rozprawę doktorską mgr inż. M. Maciaszka tworzy 9 rozdziałów. Pierwszych pięć stanowi wprowadzenie do badanych zagadnień. Przygotowano je w oparciu o istniejący stan wiedzy w momencie rozpoczęcia pracy. Duże znaczenie dla wprowadzenia czytelnika rozprawy w diskutowane później problemy mają Rozdziały 4 i 5. W pierwszym z nich zawarte są: wyczerpujący opis struktury, własności elektronowych i położenia w strukturze pasmowej Cu(In,Ga)Se_2 stanów tworzonych przez defekty metastabilne oraz energii ich tworzenia. Wyjaśniono również mechanizm zmiany stanu ładunkowego i związanej z tym przebudowy otoczenia tych dwóch wspomnianych powyżej defektów metastabilnych.

Większość informacji pochodzi z prac A. Zungera i współpracowników. Rozdział 5 stanowi krótkie ale cenne wprowadzenie do stosowanych przez doktoranta metod *ab initio*. Zawiera on informacje o elementach teorii funkcjonału gęstości, funkcjonalach hybrydowych i metodzie wyznaczania energii tworzenia defektu.

Rozdział 6 przedstawia motywację podjęcia realizacji przez mgr inż. M. Maciaszka cyklu badań teoretycznych prowadzących do wyjaśnienia lub lepszego zrozumienia kilku zagadnień należących do obszaru defektów metastabilnych w ogniwach CIGS. Zagadnień ważnych zarówno z poznawczego punktu widzenia jak również dla poprawy sprawności działających ogniw słonecznych wykorzystujących cienkowarstwowy półprzewodnik Cu(In,Ga)Se_2 .

Rozdział 7 zawiera pierwszą część wyników uzyskanych w rozprawie. Doktorant koncentruje się na zjawisku metatrwałego fotoprzewodnictwa i jego związków z defektem ($V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$). Warto tutaj wspomnieć o publikacji M. Maciaszek et al. *Thin Solid Films*, **535**, 371 (2013), obejmującej działania w czasie wczesnego okresu realizacji jego doktoratu. W pracy tej wykazano wpływ obecności metastabilnych kompleksów ($V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$) na położenie poziomu Fermiego i określono warunki w jakich koncentracja dziur jest kontrolowana przez te defekty. Symulacje przeprowadzone w powyższej pracy były ograniczone do analizy stanu stacjonarnego, to znaczy uzyskane wyniki dotyczyły próbki CIGS z defektami metastabilnymi znajdującymi się w równowadze (lub quasi-równowadze).

W Podrozdziale 7.1 wykorzystując symulacje numeryczne przeprowadzona została analiza nierównowagowego stanu defektu metastabilnego. Wymagało to stwierdzenia w jakich temperaturach i w jaki sposób defekty metastabilne decydują o wielkości i zachowaniu trwałego fotoprzewodnictwa. Rozważania te zostały opublikowane w ważnej pracy: Maciaszek i Zabierowski *J. Appl. Phys.*, **119**, 215103 (2016) i wchodzi w zakres dysertacji. Dotyczyły one określenia wpływu procesów relaksacji na koncentracje nośników dziurowych w badanym półprzewodniku. Interesujący był zakres temperatur umożliwiających tworzenie stanu metastabilnego w wyniku oświetlenia warstw Cu(In,Ga)Se_2 . Podstawą rozważań był model Lany-Zungera wiążący zachodzące w takiej sytuacji zmiany koncentracji nośników z konfiguracyjną przebudową defektu i zmianą stanu ładunkowego podwójnej luki ($V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$). W trakcie tego skomplikowanego procesu luka może być w dwóch stanach ładunkowych donorowych (stan 0 i 1+) oraz w różnych akceptorowych (w prowadzonej analizie przyjęto stany (0 i 1-)). Uzyskane wyniki symulacji doktorant porównał z rezultatami pomiarów przeprowadzonych (poza rozprawą) na warstwach Cu(In,Ga)Se_2 . Były to pomiary przewodności elektrycznej właściwej w stanie zrelaksowanym, po

oświetleniu próbki różną mocą diody laserowej o długości fali 975 nm i przy naświetlaniu w różnych temperaturach. Efekt trwałej (persistent) zmiany przewodnictwa i jego zależności od strumienia fotonów jest wyraźnie obserwowany przy oświetleniu próbki w 300K podczas gdy naświetlanie w $T=150K$ prowadzi do zaniku efektu użycia zróżnicowanego strumienia fotonów. Przeprowadzone porównanie symulacji numerycznych i pomiarów prowadzi do propozycji rewizji modelu Lany-Zungera, dotyczącej opisu konwersji defektu ($V_{Se} - V_{Cu}$) w niskich temperaturach. Postawiona jest hipoteza o występowaniu dwóch różnych defektów metastabilnych. Pierwszy z nich: ($V_{Se} - V_{Cu}$) zmienia swoją konfigurację i stan ładunkowy powyżej 200K a poniżej tej temperatury jego stan jest zamrożony. Drugi defekt metastabilny o niezidentyfikowanej strukturze mikroskopowej charakteryzuje się większą energią aktywacji wychwytu elektronu, a jego przejście do konfiguracji zrelaksowanej następuje w odpowiednio wyższych temperaturach.

W Podrozdziale 7.2 rozważana jest wielkość efektu metatrwałego fotoprzewodnictwa (MF) w strukturach pełnego ogniwa słonecznego $ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2/Mo$ (przedmiotem badań opisanych powyżej była jedynie warstwa $Cu(In,Ga)Se_2$). Bezpośrednim powodem przeprowadzenia tych badań były obserwacje istotnych różnic w wielkości MF pomiędzy próbkami CIGS. Doktorant wykorzystuje tutaj rozwinięty podczas realizacji pracy doktorskiej aparat modelowania do znalezienia wyjaśnienia powyższej obserwacji. Podobnie jak poprzednio, wyniki przeprowadzonych symulacji porównuje z pomiarami. Dotyczą one trzech ogniw $Cu(In,Ga)Se_2$ przygotowanych w macierzystym Laboratorium. Koncentruje swoje rozważania na wyjaśnieniu zachowania się różnych dla tych próbek zarówno koncentracji dziur w stanie po oświetleniu próbki (stan metastabilny) i stanie zrelaksowanym jak również ich różnicy, określającej wielkość metatrwałego fotoprzewodnictwa. Podejmuje udaną próbę związania tego efektu z defektami metastabilnymi.

W Rozdziale 7.3 omówione zostały wyniki symulacji prowadzonych dla procesów relaksacji stanu metastabilnego, który został osiągnięty po oświetleniu próbki poprzez przeprowadzenie defektu ($V_{Se} - V_{Cu}$) do stanu ($V_{Se} - V_{Cu}$)⁻. Czyli kompleksu podwójnej luki w stanie ładunkowym akceptorowym 1-. Dojście do stanu równowagi wymaga temperatur wyższych niż 200K kiedy to następuje wychwyty dziury. Właściwe podejście do tego zagadnienia wymaga wzięcia pod uwagę również procesu emisji dziury. Staje się on szczególnie istotny z upływem czasu, kiedy malejąca koncentracja dziur pociąga za sobą obniżenie szybkości ich wychwytu. Autor uzyskuje przebiegi temperaturowej zależności koncentracji dziur prowadzące do relaksacji stanu metatrwałego fotoprzewodnictwa. Następnie doktorant dyskutuje różnice pomiędzy przebiegami eksperymentalnymi

opisywanymi funkcjami Kohlrauscha-Wiliamsa-Watta) i wynikami swoich obliczeń. Przeprowadzone badania pozwalają oszacować wartość przekroju czynnego na wychwytywanie dziur σ_h na poziomie $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Doktorant zaproponował również metodę określenia koncentracji płytkich akceptorów i defektów metastabilnych poprzez odpowiedni pomiar profili zależności pojemność-napięcie (dla defektów w stanie zrelaksowanym i przeprowadzonych światłem do stanu metastabilnego).

Rozdział 8 poświęcony jest omówieniu czynników zaburzających pomiar koncentracji defektów metastabilnych. Doktorant zwraca uwagę na trudności w wyznaczaniu koncentracji defektów metastabilnych po zastosowaniu niewłaściwie kontrolowanych procesach chłodzenia próbek. Dla uniknięcia takich sytuacji mgr inż. M. Maciaszek proponuje stosowanie użytecznej strategii schładzania próbki umożliwiającej optymalną kontrolę ilości wytwarzanych defektów metastabilnych ($V_{Se} - V_{Cu}$). W drugiej części tego Rozdziału zwrócono uwagę na trudności we właściwej interpretacji wyników pomiarów zależności pojemność-napięcie w złączu p-n zawierającym CdS jako jego obszar typu n. Grubość i koncentracja donorów w CdS stanowią ważne parametry analizy koncentracji defektów metastabilnych w Cu(In,Ga)Se_2 ale ich znajomość na podstawie słabo kontrolowanych procesów technologicznych nakładania warstwy CdS jest wysoce niewystarczająca.

Rozdział 9 dotyczy nieco innego aspektu metastabilności defektów w Cu(In,Ga)Se_2 . Zwracając uwagę na rozbieżności między przewidywaniami teoretycznymi i wynikami eksperymentu, doktorant postuluje włączenie do rozważań potencjalnie ważnych w tym kontekście defektów, kationu grupy III Układu Okresowego zajmującego pozycję miedzi, III_{Cu} . Lany i Zunger w swojej pracy w *Phys. Rev. Lett.* z 2008 roku postulują metastabilność tego defektu. Nowsze obliczenia *ab initio* (Pohl i Albe, *Phys. Rev. B* 87, 245203 (2013)) sugerują, że taki stan może tworzyć jedynie Ga_{Cu} a nie In_{Cu} . W rozprawie przedstawione zostały wyniki obliczeń doktoranta określające różne stany ładunkowe Ga_{Cu} oraz energie równowagowych przejść między nimi. Rozważano również tworzenie się kompleksu Ga_{Cu} -luka miedziowa jako defektu metastabilnego (DX). W kolejnym kroku został zaproponowany diagram konfiguracyjno-koordynacyjny dla tego defektu.

Po Rozdziale 9 autor rozprawy zamieszcza krótkie Zakończenie zawierające niezbyt rozbudowane „Podsumowanie”. W następnej kolejności rozprawa zawiera wykaz publikacji autora i bardzo wnikliwie opracowaną Bibliografię.

Zapoznania się z rozprawą prowadzi do następujących wniosków:

1. Doktorant wykazuje bardzo dobrą orientację w zawiłych problemach i skomplikowanej strukturze centrów metastabilnych w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Jest to poparte bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu.
2. Stworzone opisy skomplikowanych zagadnień tworzenia, obszaru aktywności elektrycznej i optycznej oraz roli centrów defektowych w efektach metastabilnych są klarowne. Świadczą o znacznym talencie dydaktycznym mgr inż. M. Maciaszka.
3. Przekonuje opanowanie trudnych obliczeń z pierwszych zasad.
4. Umożliwiło to stworzenie opisu szeregu efektów kinetycznych towarzyszących istnieniu defektów metastabilnych w półprzewodniku CIGS, ważnych dla poprawy parametrów określających jego przydatność w zastosowaniach fotowoltaicznych.

Do najważniejszych wyników rozprawy zdaniem recenzenta należą:

1. Wykorzystanie metod obliczeniowych z „pierwszych zasad” dla przeprowadzenia analizy nierównowagowego stanu defektu metastabilnego ($V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$) w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Umożliwiło to zaproponowanie metody ilościowego opisu efektów trwałego fotoprzewodnictwa w tym polikrystalicznym półprzewodniku.
2. Stworzenie diagramu konfiguracyjnego dla defektu Ga_{Cu} oraz zbadanie jego własności oraz przejść między różnymi stanami ładunkowymi tego defektu z udziałem stanu metastabilnego.

Mgr inż. Marek Maciaszek w trakcie przygotowania pracy doktorskiej opublikował w jej tematyce 6 prac w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej. Jest pierwszym autorem 5 z nich. Jest to wynik bardzo dobry. Ilość cytowań tych prac nie jest imponująca, co może oznaczać, że trudna tematyka ogranicza ilość zainteresowanych nią badaczy. Dodatkowo można odnieść wrażenie, że najgorętsze zagadnienia zostały już wyeksploatowane. Na przykład przez A. Zungera i współpracowników.

Recenzent zdecydował się na zadanie kilku pytań związanych z tematyką dysertacji:

1. W pracy grupy Alexa Zungera rozważano możliwość porządkowania się par defektów ($\text{In}_{\text{Cu}}-2V_{\text{Cu}}$) (S.B. Zhang et al., Phys. Rev. Lett., **78**, 4059 (1997) . Jest to koncepcja, która może wyjaśnić występowanie niestechiometrycznych faz $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ i zjawisk samokompensacji w tym materiale. Jak taki efekt porządkowania się defektów w CIGS może wpłynąć na wnioski uzyskane w rozprawie?

2. Czy i jakie zalety miałyby rozważanie/pomiar efektów metastabilnych w temperaturach wyższych niż 300K?
3. Czy wiadomo jakie fonony uczestniczą w opisywanych w dysertacji efektach?
4. Wnioski na temat obserwowanej eksperymentalnie zmiany koncentracji nośników towarzyszącej przebudowie stanu ładunkowego defektów metastabilnych wyprowadza się z pomiarów charakterystyk pojemność-przykładane napięcie. Czy wykorzystanie w tym celu również pomiarów „hallowskich” wniosłoby jakieś nowe, ważne informacje?
5. Czy chalkopiryt CuAlSe_2 i inne (np. CuGaS_2) mogą mieć istotne zastosowania w fotowoltaice lub innych obszarach elektroniki/optoelektroniki ?

Po przestudiowaniu dysertacji pojawia się kilka uwag na temat pewnych mankamentów przygotowanej rozprawy:

- 1) Rozbudowanie lakonicznego podsumowania znacznie ułatwiłoby docenienie przez czytelnika walorów pracy.
- 2) Szkoda, że autor nie przygotował przejrzystej tabeli wykorzystywanych symboli i ich objaśnień. Jest ich tak dużo, że czytelnik nie będący fachowcem w dziedzinie dysertacji, gubi się. Taka tabela znacznie zwiększyłaby efektywność śledzenia uzyskanych wyników, a w konsekwencji klarowność wniosków.
- 3) Lepsze zrozumienie diskutowanych problemów i uzyskanych wyników zapewniłoby częstsze korzystnie z graficznej ilustracji zachodzących procesów

Konkluzja końcowa

Zakres badań przewidzianych do przeprowadzenia w recenzowanej rozprawie obejmował zagadnienia trudne i wciąż rozumiane w niedostatecznym stopniu. Pomimo intensywnych prac w wielu laboratoriach światowych. Analiza przedstawionych rezultatów pozwala stwierdzić, że postawione na początku cele pracy zostały zrealizowane w zadowalającym stopniu.

Oceniam rozprawę doktorską Pana mgr inż. Marka Maciaszka jako satysfakcjonującą recenzenta.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wymogi określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Marka Maciaszka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Tadeusz Suski
Tadeusz Suski