

Autoreferat habilitacyjny w języku polskim

Załącznik 2

dr inż. Aleksander Wawrzyniec Urbaniak
Zakład Półprzewodników, Wydział Fizyki PW
ul. Koszykowa 25, 00-662 Warszawa
tel. +48 604 554 631
aleksander.urbaniak@if.pw.edu.pl

www.fizyka.pw.edu.pl

SPIS TREŚCI

1. Informacje o habilitancie	2
1.1. Imię i nazwisko	2
1.2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	2
1.3. Dotychczasowe doświadczenie zawodowe	2
1.3. Przebieg zatrudnienia	2
1.4. Wskaźniki bibliometryczne	2
2. Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego	4
2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
2.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	4
2.3. Omówienie celu naukowego pracy oraz osiągniętych wyników	5
2.3.1. Wprowadzenie	5
2.3.2. Ogniwa słoneczne wykorzystujące Cu(In,Ga)Se ₂	6
2.3.3. Ogniwa słoneczne wykorzystujące SnS	10
2.3.4. Uzyskane wyniki	11
2.3.5. Podsumowanie	29
Bibliografia	30

1. INFORMACJE O HABILITANCIE

1.1. Imię i nazwisko

Imię i nazwisko: Aleksander Urbaniak

Numer ORCID: 0000 – 0003 – 2568 - 6953

1.2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- Stopień naukowy doktora nauk fizycznych uzyskany w październiku 2010 roku.

Tytuł rozprawy doktorskiej: Metastabilne rozkłady defektów w materiałach fotowoltaicznych Cu(In,Ga)Se₂

Promotorem pracy doktorskiej była prof. dr hab. Małgorzata Igalson, a jej recenzentami prof. dr hab. Maria Kamińska z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz prof. dr hab. Rajmund Bacewicz z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej.

- Stopień magistra inżyniera fizyki uzyskany w lipcu 2005 roku na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej;

Tytuł pracy magisterskiej: Zastosowanie metody pomiaru fotopojemności w badaniu struktur fotowoltaicznych ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂.

Promotorem pracy magisterskiej była prof. dr hab. Małgorzata Igalson, a jej recenzentem prof. dr hab. Rajmund Bacewicz.

1.3. Dotychczasowe doświadczenie zawodowe

1.3. Przebieg zatrudnienia

nr	okres zatrudnienia	stanowisko i jednostka zatrudniająca
1	01.2011 – do chwili obecnej	adiunkt naukowo – dydaktyczny na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej
2	03.2010 – 12.2010	starszy referent w projekcie FP7 - hipoCIGS na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej
3	04.2008 – 12.2010	asystent na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej

1.4. Wskaźniki bibliometryczne

łączna liczba publikacji: 21

Liczba publikacji po uzyskaniu stopnia doktora: 13

Ze względu na nieuwzględnienie znaczącej liczby cytowań moich prac w bazie Web of Science równolegle przedstawiam liczbę cytowań na podstawie bazy Scopus.

Parametr	Według bazy Web of Science z dnia 27.03.2019	Według bazy Scopus z dnia 27.03.2019
Indeks h	7	9
łącznie liczba cytowań	227	285
łącznie liczba cytowań bez autocytowań	213	257

Wskaźniki bibliometryczne dla publikacji wchodzących w skład prezentowanego osiągnięcia naukowego

Sumaryczny Impact Factor: 17.382

Liczba cytowań: 41¹ / 53²

Liczba cytowań bez autocytowań: 39¹ / 50²

¹ Według bazy Web of Science z dnia 20.04.2019

² Według bazy Scopus z dnia 20.04.2019

2. OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE STANOWIĄCE PODSTAWĘ POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego, w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym, z dnia 14 marca 2003 r. (Dziennik Ustaw 2016 r. poz. 882 ze zmianą w Dzienniku Ustaw 2016 r. poz. 1311) przedstawiam poniższy cykl wymienionych publikacji pod wspólnym tytułem:

Optyczne i elektryczne własności defektów w materiałach fotowoltaicznych Cu(In,Ga)Se₂ oraz SnS

2.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

nr	Tytuł	Autorzy	Nazwa czasopisma, wolumin, rok wydania, strony	PM ³	IF ⁴	LC ⁵
H1	Sub-bandgap photoconductivity and photocapacitance in CIGS thin films and devices	M. Igalson, A. Urbaniak , A. Krysztopa, Y. Aida, R. Caballero, M. Edoff, S. Siebentritt	Thin Solid Films 519 (21) (2011), pp. 7489-7492	30	1.890	3/6
H2	Defect spectroscopy of Cu(In,Ga)Se ₂ -based thin film solar cells on polyimide substrate	A. Urbaniak , M. Igalson, A. Krysztopa, A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, A. N. Tiwari	Thin Solid Films, 535 (1) (2013), pp. 314-317	30	1.867	3/3
H3	Effects of Na incorporation on electrical properties of Cu(In,Ga)Se ₂ -based photovoltaic devices on polyimide substrates	A. Urbaniak , M. Igalson, F. Pianezzi, S. Buecheler, A. Chirilă, P. Reinhard, A. N. Tiwari	Solar Energy Materials and Solar Cells, 128 (2014), pp. 52-56	40	5.337	24/25
H4	Capacitance spectroscopy of Cu(In,Ga)Se ₂ -based solar cells with a Pt back electrode	A. Urbaniak , M. Igalson, N. Barreau, M. Tomassini	Thin Solid Films 574 (2015), pp. 120-124	30	1.761	3/3
H5	Barriers for current transport in CIGS structures ⁶	M. Igalson, A. Urbaniak , K. Macielak, N. Barreau,	37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2011,	0	brak	-/8

³ Lista punktów przyznawanych za publikację przez MNiSW

⁴ Parametr „Impact Factor” czasopisma w roku publikacji

⁵ Liczba cytowań na podstawie bazy Web of Science / Scopus z dnia 20.04.2019

⁶ Artykuł nie indeksowany przez bazę Web of Science

		M. Tomassini, S. Spiering	Seattle, pp. 2727- 2731			
H6	Defect levels in Cu(In,Ga)Se ₂ studied using capacitance and photocurrent techniques	A. Urbaniak , K. Macielak, M. Igalson, P. Szaniawski, M. Edoff	Journal of Physics Condensed Matter 28 (21) (2016), art. no. 215801	30	2.649	3/3
H7	Opto-electrical characterization of In-doped thin films for photovoltaic applications	A. Urbaniak , M. Pawłowski, M. Marzantowicz, B. Marí, T. Sall	Thin Solid Films 636 (2017), pp. 158-163	30	1.939	5/5
H8	Study of the effect of V-doping on the opto-electrical properties of spray-pyrolized SnS thin films	A. Urbaniak , M. Pawłowski, M. Marzantowicz, B. Marí, T. Sall	Thin Solid Films 664 (2018), pp. 60-65	30	1.939	0/0
suma				220	17.382	41/53

W dalszej części pracy odniesienia do powyższych prac będą wykorzystywały przedstawioną numerację w odróżnieniu od odniesień do prac umieszczonych w Bibliografii.

2.3. Omówienie celu naukowego pracy oraz osiągniętych wyników

2.3.1. Wprowadzenie

Defekty istnieją we wszystkich materiałach półprzewodnikowych. Defekty punktowe to przykładowo luki po atomach, atomy znajdujące się na miejscu innych atomów w strukturze krystalicznej, bądź też atomy lokujące się między jej węzłami. Defekty rozciągnięte to dyslokacje, linie bądź płaszczyzny defektów, klastry i wytrącenia atomów. Często defekty wprowadzane są do materiału intencjonalnie, zwykle w celu zwiększenia jego przewodności. Nazywamy je wtedy domieszkami, a sam proces domieszkowaniem materiału. Defekty w półprzewodnikach pojawiają się także nieintencjonalnie - są skutkiem zanieczyszczeń pochodzących z podłoża, z prekursorów bądź od elementów urządzeń służących do wytwarzania materiału. Powstają też samoistnie jako konsekwencja II zasady termodynamiki, podczas samego procesu wytwarzania półprzewodnika. Szczególnie istotne są defekty wprowadzające poziomy energetyczne w obszarze przerwy energetycznej półprzewodnika. Ze względu na odległość energetyczną takiego poziomu od pasma mówimy o poziomach płytkich – wprowadzanych przez defekty o małej, rzędu $k_B T$, energii jonizacji oraz o poziomach głębokich, których źródłem są defekty o energiach jonizacji znacznie większych niż $k_B T$. Pierwsze będą zwiększały przewodnictwo półprzewodnika dostarczając swobodne nośniki ładunku do pasma. Drugie z kolei będą wychwytywać swobodne nośniki ładunku z pasma pełniąc rolę ich pułapek lub centrów rekombinacyjnych.

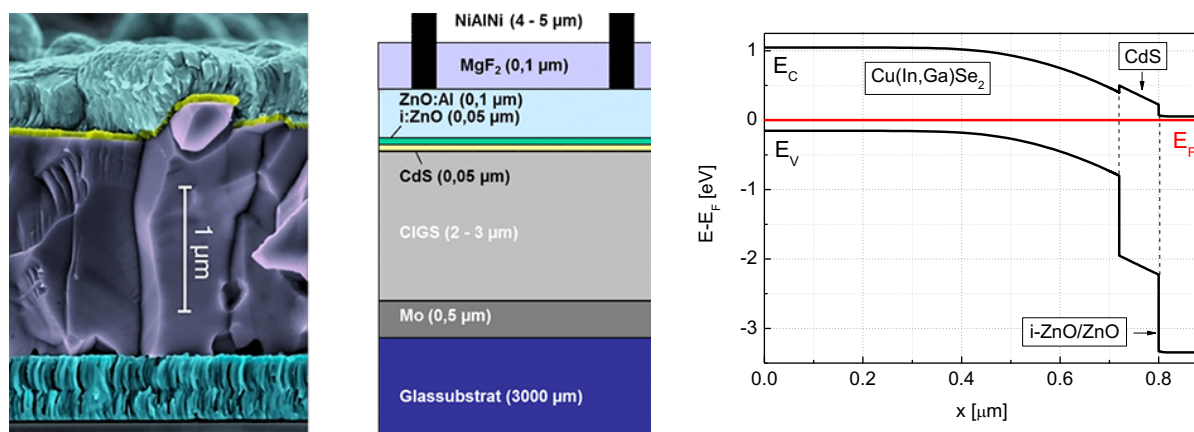
Defekty pełnią istotną rolę w urządzeniach półprzewodnikowych, w szczególności w półprzewodnikowych ogniwach słonecznych, których funkcjonalność jest bezpośrednio związana z generacją swobodnych nośników i ich bezstratnym transportem do zewnętrznego obwodu. Optyczne oraz elektryczne własności defektów w materiałach fotowoltaicznych są

głównym obszarem moich zainteresowań. Są również przewodnim tematem prezentowanego cyklu publikacji. Pierwsze sześć prac dotyczy badań prowadzonych nad $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ oraz ogniwami słonecznymi wykorzystującymi ten związek. Kolejne dwie prace prezentują rezultaty badań prowadzonych nad SnS – stosunkowo nowym i atrakcyjnym, z punktu widzenia zastosowań fotowoltaicznych materiale. W poniższym wstępie krótko omówię dwa wymienione typy ogniw słonecznych oraz rolę jaką pełnią w nich różnego rodzaju defekty.

2.3.2. Ogniwia słoneczne wykorzystujące $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

2.3.2a Budowa i cechy ogniw CIGS

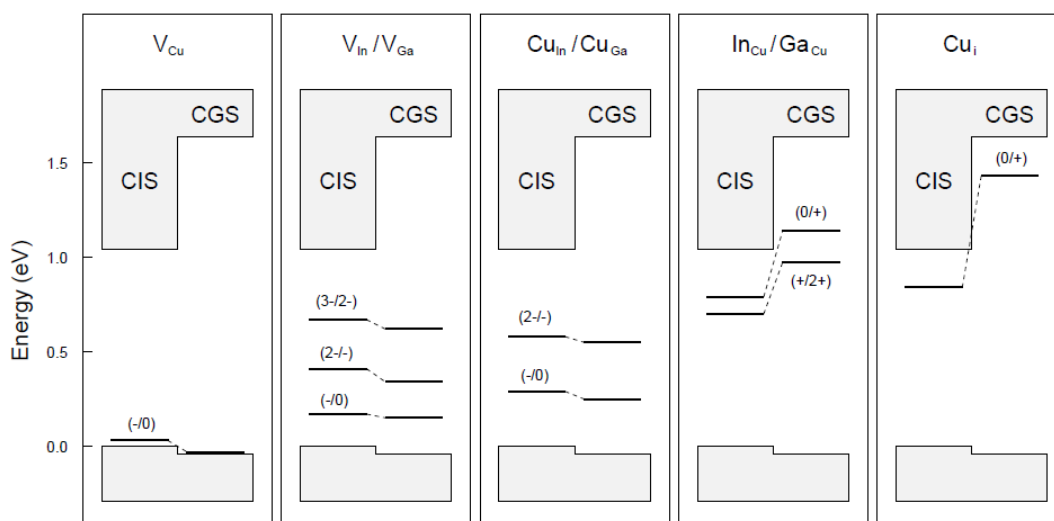
Ogniwia słoneczne typu CIGS wykorzystują związek potrójny $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ o typie przewodnictwa p do absorpcji światła słonecznego osiągając wydajność 22.9% na skalę laboratoryjną [1]. Absorber znajduje się zwykle na szklanym podłożu pokrytym molibdenem, pełniącym rolę tylnej elektrody. Możliwe są też inne podłoża: poliamid, podłoża ceramiczne lub folie metalowe. Złącze p-n powstaje poprzez naniesienie cienkiej warstwy siarczku kadmu typu n oraz kolejno: warstwa niedomieszkowanego ZnO oraz warstwa ZnO domieszkowanego na typ n aluminium. Na wierzchu ogniw umieszczone są metaliczne, niklowo-aluminiowe kontakty. Struktura ogniw oraz odpowiadający jej schemat pasm energetycznych przedstawione są na Rysunku 1. Schemat ten jest uproszczony i nie uwzględnia dwóch cech ogniw. Konsekwencją procesu produkcji jest niejednorodny rozkład zawartości Ga co skutkuje niejednorodną przerwą energetyczną. Zmniejsza się ona podążając od strony CdS przyjmując minimum kilkaset nanometrów od międzypowierzchni CdS/CIGS, a następnie rośnie w stronę tylnego kontaktu. Drugim elementem jest bardzo cienka, o grubości nanometrów warstwa MoSe_2 powstająca na molibdenie. Ma ona większą przerwę energetyczną niż $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ jednak dokładne położenie pasm względem Mo oraz $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ nie jest znane.



Rysunek 1. Przykładowy obraz przekroju ogniw słonecznego CIGS wykonany pod mikroskopem SEM pochodzący z materiałów Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (<https://www.zsw-bw.de>) (po lewej) oraz uproszczony schemat pasmowy ogniw (po prawej).

2.3.2b Defekty w ogniwach CIGS

Najistotniejszym parametrem każdego ogniwa słonecznego jest jego wydajność. Ta zależy od wielu czynników, wśród których ważną rolę pełni poziom domieszkowania warstwy absorbera. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ jest materiałem silnie skompensowanym i poziom domieszkowania oznacza tu poziom domieszkowania netto, czyli różnicę pomiędzy koncentracją płytkich akceptorów, a koncentracją płytkich donorów. Różnica ta determinuje potencjał dyfuzyjny złącza, który z kolei jest ograniczeniem dla napięcia jakie można uzyskać oświetlając ogniwo słoneczne. Poziom domieszkowania netto określa też szerokość obszaru zubożonego, a co za tym idzie wpływa na kolekcję wygenerowanych światłem nośników ładunku i tym samym prąd generowany przez ogniwo. Z kolei całkowita koncentracja defektów wpływa na ruchliwość nośników ładunku i tym samym na ich drogi dyfuzji. Prace teoretyczne wskazują, iż głównym, płytkim akceptorem, posiadającym bardzo niską energię tworzenia w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ jest luka miedziowa V_{Cu} . Duża koncentracja V_{Cu} kompensowana jest przez płytkie donory In_{Cu} , bądź Ga_{Cu} , które wraz z lukami V_{Cu} tworzą neutralne elektrycznie kompleksy $2V_{\text{Cu}}^{-} + \text{III}_{\text{Cu}}^{2+}$, co istotnie, nie wprowadzające w obszarze przerwy energetycznej poziomów energetycznych. Rysunek 2 przedstawia przewidywania teoretyczne co do położenia poziomów energetycznych wprowadzanych przez wybrane defekty w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

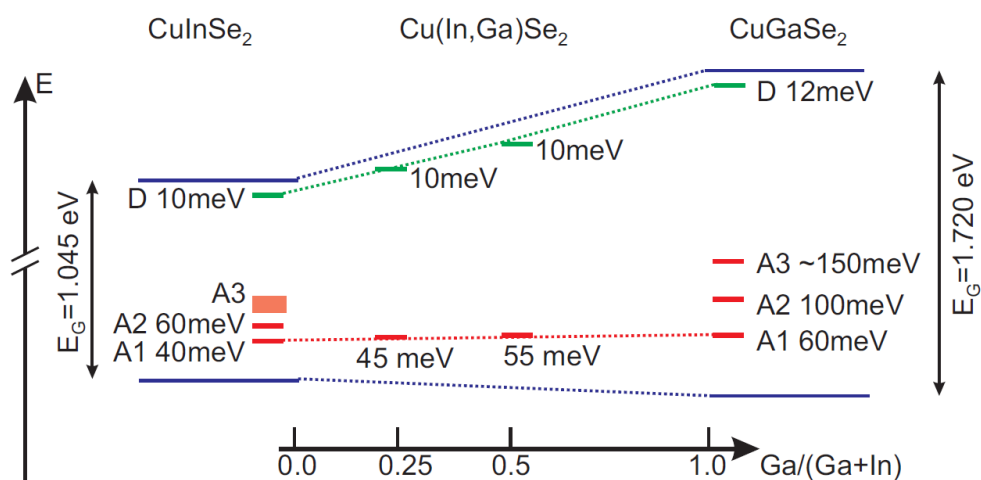


Rysunek 2. Przewidywane, na podstawie obliczeń z pierwszych zasad, poziomy energetyczne wprowadzane przez wybrane defekty w CuInSe_2 (CIS) oraz CuGaSe_2 (CGS) na podstawie [2].

Eksperymentalne informacje o defektach w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pochodzą z pomiarów fotoluminescencji (PL), pomiarów pojemnościowych - spektroskopii admitancyjnej (AS) i niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów (DLTS), pomiarów efektu Halla oraz pomiarów fotoprądowych. PL dostarcza informacji o położeniu płytkich poziomów energetycznych względem najbliższego pasma. Pomiaru pojemnościowe pozwalają uzyskać informacje o defektach wprowadzających głębokich poziomy energetyczne bliżej środka przerwy, pełniących rolę pułapek nośników ładunku bądź centrów rekombinacyjnych. Pomiaru efektu Halla służą ocenie stopnia domieszkowania materiału oraz pozwalają wyznaczyć ruchliwości nośników ładunku.

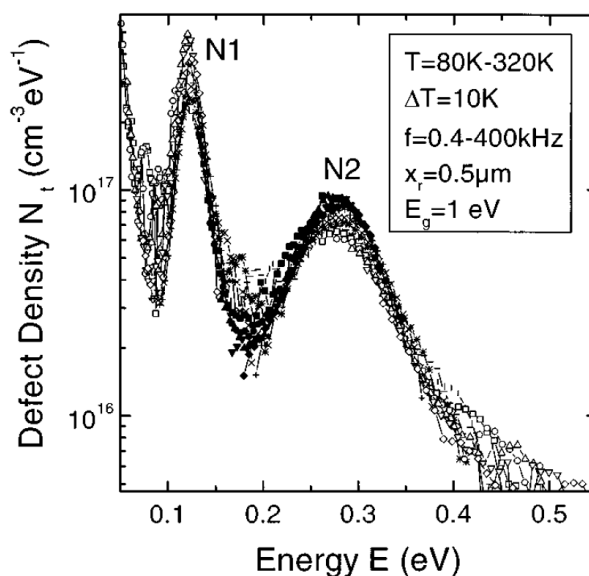
Fundamentalnym problemem dotyczącym zagadnienia defektów w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ jest fakt, iż mimo wielu lat badań nie udało się obserwowanym poziomom energetycznym przypisać konkretnych defektów. Przykładowo, powszechnie uważa się, iż luki miedziowe V_{Cu} pełnią rolę głównego, płytkiego akceptora i mimo, iż hipoteza ta jest poparta pracami teoretycznymi, brak jest jednoznacznych dowodów eksperymentalnych umożliwiających taką identyfikację. Przyczyną trudności z chemiczną identyfikacją obserwowanych poziomów energetycznych jest mnogość pierwiastków w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ i w konsekwencji duża ilość możliwych defektów. Poza czterema pierwiastkami tworzącymi sam związek w jego warstwach obserwuje się także wysokie koncentracje tlenu, sodu oraz potasu. Drugą przeszkodą jest brak ścisłej kontroli składu warstwy. Powoduje to, iż dyskusja defektów w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dotyczy obecnie poziomów energetycznych, a korelacja między nimi, a konkretnymi defektami jest otwartym problemem.

Informacje o płytkich defektach pochodzą głównie z pomiarów fotoluminescencji uzupełnionych pomiarami efektu Halla. Zaobserwowano trzy płytkie poziomy akceptorowe o energiach z zakresu 40 meV – 150 meV zmieniających się nieznacznie wraz ze zmianą zawartości Ga w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ oraz jeden płytki poziom donorowy o energii 10 meV. Z obserwowanych poziomów akceptorowych dwa powiązane są z zawartością miedzi. Energetyczne umiejscowienie płytkich defektów w przerwie $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ przedstawione jest na Rysunku 3.



Rysunek 3. Poziomy energetyczne obserwowane w fotoluminescencji w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dla różnych zawartości Ga w warstwie $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ na podstawie [3]. Sygnał pochodzący od poziomu A1 zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości miedzi, z kolei sygnał związany z poziomem A3 rośnie wraz ze wzrostem zawartości miedzi.

Pierwsze informacje dotyczące głębokich defektów uzyskano na podstawie pomiarów spektroskopii admitancyjnej [4] oraz DLTS. Zaobserwowano dwa sygnały o energiach aktywacji 120 meV oraz 280 meV, nazywając je odpowiednio N1 oraz N2 (Rysunek 4)



Rysunek 4. Gęstości stanów uzyskane na podstawie widm spektroskopii admitancyjnej przy założeniu objętościowego charakteru defektów. Rysunek pochodzi z pracy [4].

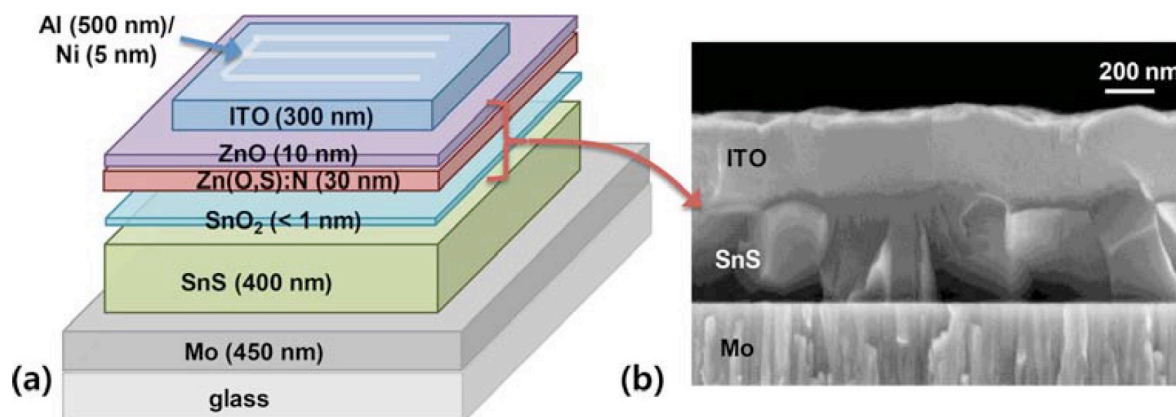
Przyjęta nomenklatura, pochodząca od słowa „unknown” używana jest do dziś i dobrze oddaje charakter obserwowanych sygnałów. Początkowo sygnał N1 przypisano odpowiedzi pułapek nośników mniejszościowych zlokalizowanych na międzypowierzchni CdS/Cu(In,Ga)Se₂. Przypisania tego dokonano na podstawie znaku sygnału DLTS oraz zmian energii aktywacji na skutek wygrzewania ogniów w atmosferze tlenowej. Sygnał N2 z kolei zinterpretowano jako odpowiedź pochodzącą od pułapek donorowych zlokalizowanych w objętości absorbera. Dalsze badania jednak nie potwierdziły jednoznacznie pierwotnych interpretacji. Okazało się, iż parametry, takie jak energia aktywacji i przekrój czynny obserwowanych sygnałów nie są stałe i zależą od historii próbki. Dodatkowo nie zaobserwowano jednoznacznej korelacji obserwowanych sygnałów z grubością warstwy CdS [5], która to powinna mieć miejsce, gdy pułapki ładowane są przez elektrony wstrzykiwane z ZnO poprzez warstwę CdS. Obecnie poza oryginalną interpretacją sygnałów N1/N2 istnieje równoległe pięć innych. Sygnały te są przypisywane:

- a) odpowiedzi pochodzącej z pułapek nośników mniejszościowych zlokalizowanych w pobliżu międzypowierzchni CdS/Cu(In,Ga)Se₂ [6];
- b) odpowiedzi pochodzącej z pułapek nośników większościowych zlokalizowanych w objętości absorbera [7];
- c) bariery zlokalizowanej pomiędzy Cu(In,Ga)Se₂, a tylną elektrodą - Mo [5,8];
- d) wymrażaniu się ruchliwości nośników większościowych w Cu(In,Ga)Se₂ [9];
- e) obecności warstwy buforowej w strukturze ogniwa [10];

Celem prezentowanego cyklu publikacji było uporządkowanie informacji o głębokich defektach w ogniwach CIGS oraz eksperymentalna weryfikacja istniejących modeli sygnałów obserwowanych za pomocą spektroskopii pojemnościowej.

2.3.3. Ogniwa słoneczne wykorzystujące SnS

Drugim materiałem fotowoltaicznym, którego dotyczy część przedstawionych prac jest SnS. Jest to półprzewodnik o wysokim współczynniku absorpcji, rozważany do wykorzystania jako absorber w cienkowarstwowych ogniwach słonecznych. Zawiera on pierwiastki tanie i dostępne w dużych ilościach w skorupie ziemskiej, co jest istotnym czynnikiem biorąc pod uwagę wysokie ceny indu, galu oraz telluru związane z ich ograniczonymi zasobami. Prowadzone są co prawda prace nad ogniwami wykorzystującymi Zn i Sn w miejsce In i Ga ale złożony diagram fazowy $\text{Cu}(\text{Zn},\text{Sn})\text{Se}_2$ silnie komplikuje proces wytwarzania ogniw CZTS. SnS jest związkiem o wiele mniej skomplikowanym przez co jego wytworzenie jest możliwe szeregiem prostych, zarówno chemicznych jak i fizycznych metod. Jest to związek stabilny w obecności wody oraz tlenu, co z kolei jest problemem, z którym boryka się technologia ogniw słonecznych opartych o związki o strukturze perowskitu. Ogniwa oparte o SnS zawierają wyłącznie nietoksyczne pierwiastki, czego nie można powiedzieć o większości innych technologii cienkowarstwowych zawierających związki kadmu – CdTe oraz CdS. Wymienione cechy skierowały w ostatnich latach zainteresowanie naukowców w kierunku SnS jako potencjalnego materiału dla tanich ogniw słonecznych. Badania nad nim są we wczesnej fazie i w większości przypadków dotyczą określenia parametrów optoelektrycznych materiału wykonanego różnymi technikami. Ogniwa słoneczne wykorzystujące SnS jako absorber dalekie są od zoptymalizowania i obecnie cechują się wydajnościami nieco poniżej 5%. Przykładowa struktura takiego ogniwa przedstawiona jest na Rysunku 5.



Rysunek 5. Przykładowa budowa ogniwa słonecznego wykorzystującego SnS jako związek absorbujący światło oraz obraz przekroju ogniwa wykonany pod mikroskopem SEM. Rysunek pochodzi z pracy [11].

Fizyka defektów w SnS jest obszarem, któremu do tej pory poświęcono pojedyncze prace i są to w przeważającym stopniu prace teoretyczne. Wskazują one, iż materiał, o ile wzrastany jest w warunkach lekkiego nadmiaru siarki powinien mieć samoistnie przewodnictwo typu p, na skutek niskiej energii tworzenia luk cynowych V_{Sn} pełniących rolę płytkiego akceptora. Innymi możliwymi, samoistnymi defektami, o wystarczająco niskich energiach tworzenia, są defekt podstawieniowy S_{Sn} będący akceptorem oraz defekt międzywęzłowy S_i będący w SnS donorem. W pracach teoretycznych rozważane są także domieszki obcych atomów, które mogą wpływać na poziom domieszkowania SnS. Głównymi

defektami, o niskich energiach tworzenia są tu, wprowadzające płytkie poziomy akceptorowe In_{Sn} , Cu_i oraz P_{Sn} .

2.3.4. Uzyskane wyniki

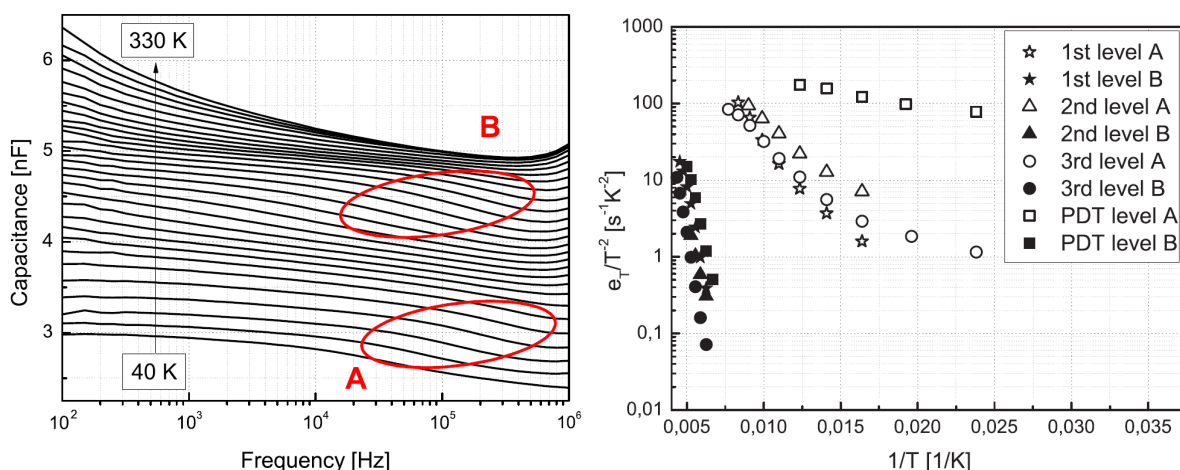
2.3.4a Ogniwa słoneczne CIGS

Publikacje od *H1* do *H6* dotyczą tematyki defektów w ogniwach słonecznych CIGS. Nacisk położony jest na problem interpretacji sygnałów N1 oraz N2 obserwowanych w metodach pojemnościowych oraz na eksperymentalną weryfikację istniejących modeli, wymienionych w paragrafie 2.3.2b. Bezpośrednio problematyki tej dotyczą prace *H2*, *H4*, *H5* oraz *H6*. Praca *H1* skupia się na optycznej charakteryzacji defektów. Z kolei praca *H3* porusza tematykę defektów związanych z sodem w ogniwach CIGS.

Jedną z często wykorzystywanych metod służącą wyznaczaniu parametrów defektów w złączach półprzewodnikowych jest spektroskopia admitancyjna. W praktyce jej pomiary sprowadzają się do pomiaru pojemności na podstawie urojonej składowej impedancji w funkcji częstości małego, zmiennego napięcia. Oscylacje napięcia o częstości f_{ac} przekładają się kolejno na oscylacje obsadzenia poziomu energetycznego wprowadzanego przez defekt oraz na oscylacje koncentracji nośników ładunku w paśmie. Dają tym samym wkład do urojonej składowej impedancji. Z drugiej strony obsadzenie poziomu energetycznego związane jest z częstością termicznej emisji e_T nośników ładunku z tego poziomu określaną jako:

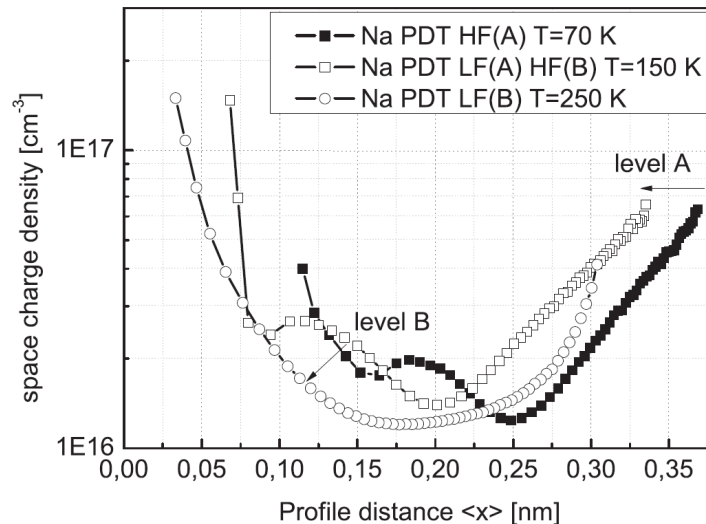
$$e_T = N_{C,V} \sigma_{e,h} v_{th} e^{\frac{-E_A}{k_B T}}$$

gdzie $N_{C,V}$ to gęstość stanów w paśmie do którego emitowane są nośniki ładunku, $\sigma_{e,h}$ to przekrój czynny dla emisji nośników ładunku, v_{th} to prędkość termiczna emitowanych nośników ładunku, a E_A jest energią aktywacji procesu emisji. Dla $f_{ac} > e_T$ nośniki ładunku nie zostaną zapuławkowane przez defekt oraz wyemitowane z powrotem do pasma. Z kolei dla $f_{ac} < e_T$ procesy te zajdą, wprowadzając oscylacje koncentracji ładunku w paśmie oraz dając wkład do pojemności złącza. W rezultacie w widmie C-f obserwuje się spadek pojemności pomiędzy niską, a wysoką częstością zmiennego napięcia. Przykładowa seria widm admitancyjnych dla różnych temperatur przedstawiona jest na Rysunku 6. Rezultaty pochodzą z pracy *H2* i dotyczą ogniw CIGS wykonanych na podłożach poliamidowych. Można zaobserwować dwa spadki w widmie pojemności, pierwszy dla niskich temperatur poniżej 100 K, drugi natomiast w okolicach 200 K. Jest to powszechnie obserwowany rezultat pomiarów admitancyjnych, a obserwowane sygnały zwyczajowo nazywane są N1 oraz N2.



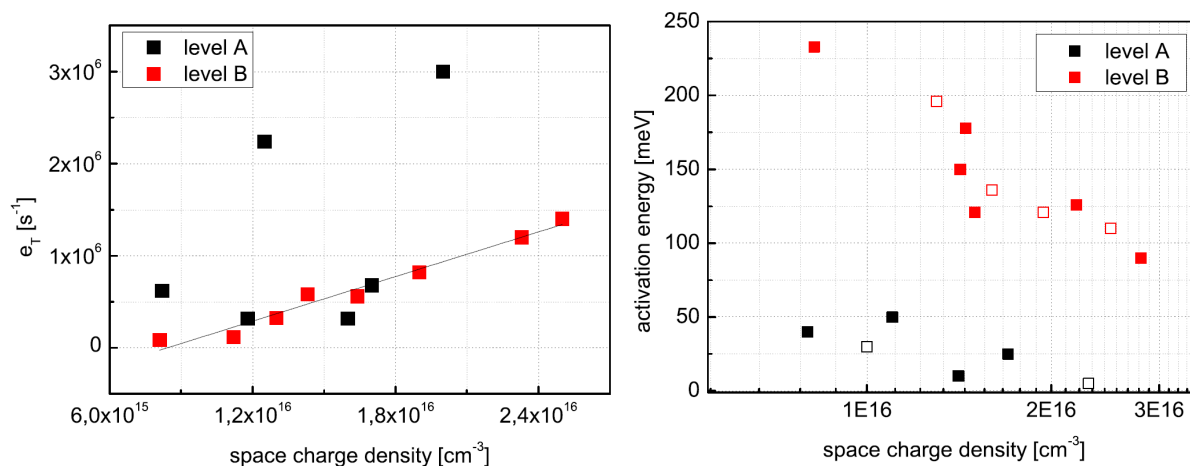
Rysunek 6. Przykładowe widmo admitancyjne (po lewej) oraz wykresy Arrheniusa dla serii badanych próbek (po prawej). Rysunek przedstawia widma w zakresie temperatur 40 K – 330 K, których kierunek wzrostu zaznaczony jest strzałką. Dwa procesy związane z termiczną emisją nośników zaznaczono tu jako sygnały A oraz B. Obydwa rysunki pochodzą z pracy H2.

Parametry obserwowanych sygnałów nie są stałe i fakt ten nie jest związany wyłącznie z dokładnością pomiarową. Częstości termicznej emisji nośników ładunku związane z sygnałami N1 i N2 oraz energie aktywacji obserwowanych procesów różnią się pomiędzy próbkami. Zależą także od historii ogniwa – wcześniejszego jego oświetlenia lub polaryzacji napięciem. Ilustrują to wykresy Arrheniusa przedstawione na Rysunku 6. Podział na sygnały o większej i sygnały o mniejszej energii aktywacji jest widoczny, jednak same częstości termicznej emisji w danej temperaturze nie pokrywają się dla różnych ogniw. Niejednokrotnie prowadzi to do pomyłek już na etapie samego nazewnictwa i powszechnego określania wszystkich obserwowanych sygnałów jako N1. W pracy H2 pokazano, iż sygnały N1 i N2 substancjalnie różnią się pod kątem ich wpływu na koncentrację ładunku przestrzennego w absorberze. Ilustruje to Rysunek 7 pochodzący z pracy H2. Profile koncentracji ładunku przestrzennego zmierzone dla $f_{ac} < e_T$ oraz dla $f_{ac} > e_T$ są w przypadku sygnału N1 (w pracy H2 oznaczonego jako poziom A) wyłącznie przeskalowane o stałą wartość szerokości obszaru zubożonego ΔW , a przeliczone profile koncentracji ładunku przestrzennego pokrywają się [12]. Wpływa to na przesunięcie całego profilu o zwykle kilkadziesiąt nanometrów (ΔW) oraz przemnożenie go proporcjonalnie do kwadratu stosunku pojemności. Pierwotnie ta charakterystyczna cecha sugerowała interpretację związaną z odpowiedzią pułapek elektronowych zlokalizowanych na międzypowierzchni CdS/Cu(In,Ga)Se₂ [4]. Przeskalowanie o stałą wartość ΔW interpretowano jako poszerzenie obszaru zubożonego o grubość warstwy buforowej, a otrzymywaną z pomiarów spektroskopii admitancyjnej energię aktywacji jako energię potrzebną elektronom z ZnO na pokonanie warstwy CdS. Nie zaobserwowano jednak systematycznej zgodności pomiędzy ΔW , a znaną na podstawie innych pomiarów grubością warstwy buforowej [5]. W szczególności sygnał N1 zaobserwowano również przy nieobecności warstwy buforowej, w złączach Schottkiego co m.in. pokazano w pracy H5. Prezentowana cecha sygnału N1 nie ma dotychczas potwierdzonej eksperymentalnie interpretacji. Jest jednak jego charakterystyczną własnością pozwalającą na odróżnienie od innych sygnałów.



Rysunek 7. Po lewej - Przykład rozkładów koncentracji ładunku przestrzennego dla sytuacji, gdy żaden z defektów nie daje wkładu do pojemności (■), gdy wkład do pojemności daje sygnał N1 (□) oraz gdy wkład do pojemności dają sygnały N1 i N2 (○). Dodane do rysunku strzałki wskazują kierunek zmian. Rysunek pochodzi z pracy H2.

Inny wpływ na profil ładunku przestrzennego ma sygnał N2 (w pracy H5 oznaczony jako B). Koncentracja dziur spada w obszarze bliższym międzypowierzchni CdS/Cu(In,Ga)Se₂ gdy N2 daje swój wkład do pojemności. W pracy H2 zaproponowano, iż sygnał ten związany jest z ujemnie naładowanym, głębokim akceptorem, wprowadzającym poziom energetyczny w górnej połowie przerwy energetycznej. W świetle późniejszych badań wydaje się, iż może być to również poziom donorowy, o ile również wprowadza poziom energetyczny w górnej połowie przerwy energetycznej. Defekt taki w pobliżu międzypowierzchni CdS/Cu(In,Ga)Se₂ byłby ujemnie naładowany tworząc warstwę inwersyjną p⁺. Łapiąc dziurę defekt taki może ją wyemitować lub złapać elektron pochodzący ze strony n- złącza. Dla głębokiego akceptora proces termicznej emisji dziury ma wysoką energię aktywacji czyniąc w niskiej temperaturze proces wychwytu elektronów bardziej prawdopodobnym. Wraz ze wzrostem temperatury proces wychwytu dziur staje się coraz bardziej prawdopodobny prowadząc do spadku koncentracji dziur w paśmie walencyjnym co znajduje swoje odzwierciedlenie na profilu koncentracji ładunku przestrzennego. Argumentem wspierającym tą interpretację jest liniowa zależność częstości termicznej emisji sygnału N2 od koncentracji dziur będącej w tym przypadku sumą częstości emisji elektronów oraz częstości wychwytu dziur zależnej linowo od ich koncentracji: $e_{\tau} = e_e + pc_p$ (Rysunek 8).



Rysunek 8. Częstości termicznej emisji nośników sygnału N1 (na wykresie oznaczonego jako „level A”) w 100 K oraz sygnału N2 (na wykresie oznaczonego jako „level B”) w 200K (po lewej) dla serii zmierzonych próbek o różnej zawartości sodu oraz energii aktywacji obserwowanych sygnałów przedstawione w funkcji oszacowanej koncentracji dziur (po prawej). Obydwa rysunki pochodzą z pracy H2.

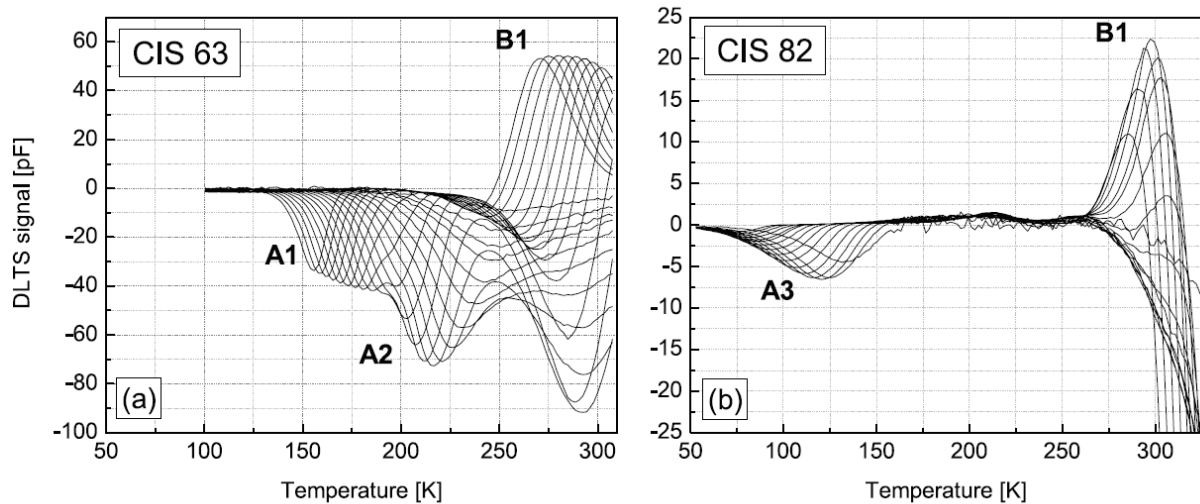
Wnioski z pracy H2 można podsumować jako:

- Sygnały N1 oraz N2 cechują się zmiennymi e_T oraz E_a .
- Sygnał N1 związany jest z dodaniem stałej wartości ΔW .
- Sygnał N2 powoduje spadek koncentracji dziur w obszarze bliskim międzypowierzchni CdS/Cu(In,Ga)Se₂ co może być interpretowane jako ich wychwyty.

Badania dotyczące sygnałów N1 oraz N2 kontynuowano w pracy H6. Praca ta jest, na czas opublikowania pracą podsumowującą wiedzę o badanych sygnałach. Rozszerzono w niej zakres zarówno badanych struktur jak i wykorzystanych metod charakteryzacyjnych. Poza ogniwami słonecznymi pomiary przeprowadzono dodatkowo badania na złączach Schottkiego Al/Cu(In,Ga)Se₂ oraz na warstwach Cu(In,Ga)Se₂ wykorzystując, poza spektroskopią admitancyjną, metody DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) oraz PICTS (Photo-Induced Current Transient Spectroscopy). Pomiary DLTS pozwoliły określić znak nośników biorących udział w obserwowanych procesach. Pomiary PICTS przeprowadzone na warstwach Cu(In,Ga)Se₂ służyły z kolei wydzieleniu sygnałów związanych z defektami objętościowymi. Zaobserwowano łącznie cztery sygnały: trzy wskazujące na pułapki nośników mniejszościowych (A) oraz jeden wskazujący na pułapkę nośników większościowych (B):

- A1 i A2: dwa sygnały pochodzące od nośników mniejszościowych, o zbliżonych energiach aktywacji w okolicach 200 meV, nakładające się na siebie w widmach admitancji natomiast możliwe do rozdzielania za pomocą DLTS;
- A3: sygnał nośników mniejszościowych o energii aktywacji poniżej 100 meV;
- B1: sygnał nośników większościowych obserwowany w złączach Schottkiego oraz w badanych warstwach, posiadający dobrze określoną energię aktywacji równą 540 ± 20 meV;

Widma DLTS, pochodzące z pracy H6, pokazujące dyskutowane sygnały przedstawione są na Rysunku 9. Pierwszym wnioskiem, odnoszącym się do późniejszej już pracy [10] interpretującej sygnał N1 jako związany z warstwą CdS jest stwierdzenie, iż żaden z obserwowanych tu sygnałów nie ma z nią bezpośredniego związku, gdyż wszystkie występowały w złączach Schottkiego.

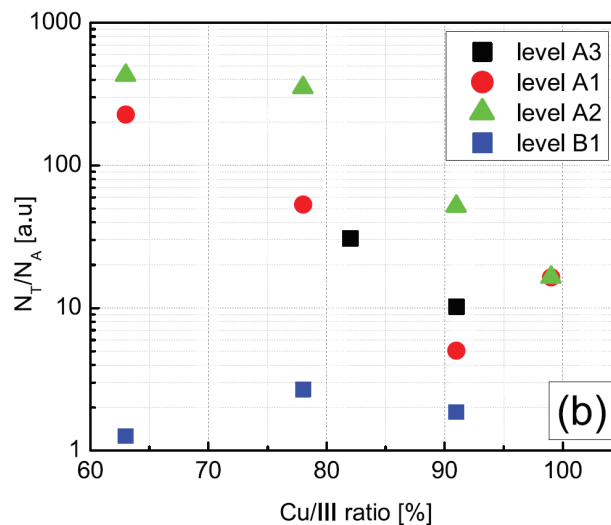


Rysunek 9. Widma DLTS dla dwóch złącz Schottkiego pokazujące wszystkie sygnały obserwowane w całej serii badanych próbek. Sygnały A związane są z wychwytem i emisją elektronów, sygnał B1 z wychwytem i emisją dziur. Rysunek pochodzi z pracy H6.

Istotną kwestią związaną z obserwowanymi sygnałami jest powszechne przekonanie, iż w złączach Schottkiego nie można zaobserwować sygnałów pochodzących od pułapek nośników mniejszościowych wprowadzających poziomy energetyczne w górnej połowie przerwy energetycznej materiału, ze względu na zanedbywalnie małe ich obsadzenie. Wyjątkiem, spełnionym w przypadku badanych złącz jest sytuacja, gdy bariera na złączu metal-półprzewodnik jest większa niż $E_g/2$. Powstaje wtedy w pobliżu złącza warstwa inwersyjna i związana z nią pewna populacja, w dyskutowanym przypadku, elektronów w paśmie przewodnictwa. Elektrony te mogą następnie obsadzać poziomy energetyczne w górnej połowie przerwy energetycznej, w obszarze bliskim złącza. Wykorzystując model termoemisji jonowej Richardsona, na podstawie parametrów kinetyk pojemności tworzących widmo DLTS (zmiana pojemności oraz czas wysycenia kinetyki) oszacowano prąd elektronów, a następnie barierę potencjału dla elektronów. Otrzymana wartość 0.25 eV dobrze wpisuje się w przedział zmierzonych wartości energii aktywacji sygnału A1 (0.17 – 0.33 eV). Wykonano również symulacje w programie SCPAS 1D potwierdzające, iż w przeprowadzonych pomiarach obsadzenie pułapek nośników mniejszościowych ma szansę zmieniać się w obszarze do około 200 nm od złącza. Oszacowane parametry pozwoliły następnie ocenić koncentrację defektów odpowiedzialnych za dyskutowane sygnały.

Badane próbki różniły się zawartością miedzi w warstwie absorbera co umożliwiło próbę powiązania oszacowanych koncentracji defektów z zawartością miedzi na podstawie pomiarów DLTS oraz zmierzonych wartości koncentracji dziur w Cu(In,Ga)Se_2 . Rezultaty

wskazują, iż przynajmniej w kontekście sygnałów A1 oraz A2 taka korelacja istnieje (Rysunek 10). O ile koncentracja dziur w badanych złączach nie różniła się znacząco to ilość defektów związana z sygnałami A1 oraz A2 wyraźnie malała wraz z zawartością miedzi.

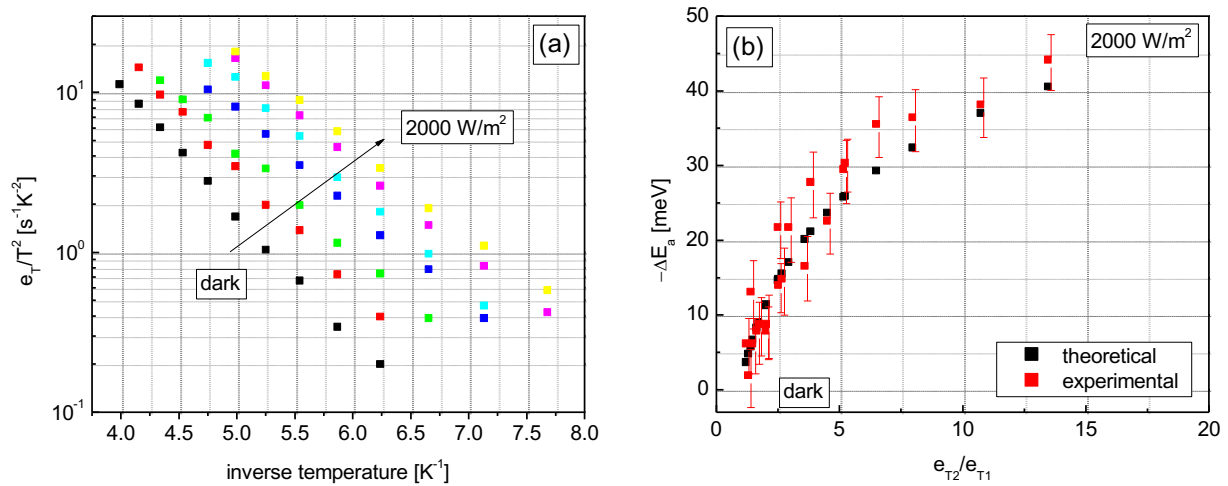


Rysunek 10. Oszacowany na podstawie wyników symulacji oraz wysokości sygnałów DLTS stosunek koncentracji defektów do koncentracji płytkich akceptorów dla próbek o różnej zawartości miedzi. Rysunek pochodzi z pracy *H6*.

W pracy *H6* nie zaproponowano jaki konkretnie defekt lub defekty mógłby być odpowiedzialne za obserwowane sygnały A1 oraz A2. Biorąc jednak pod uwagę, iż są to pułapki nośników mniejszościowych, których koncentracja maleje wraz z zawartością miedzi oraz rezultaty obliczeń teoretycznych (Rysunek 2 w paragrafie 5.3.2a) możliwym kandydatem jest tu defekt podstawieniowy In_{Cu} lub Ga_{Cu} .

Oddzielną kwestią poruszoną w przedstawionej wcześniej pracy *H2*, jest zmienność parametrów obserwowanych sygnałów – zależność e_T oraz E_a od poziomu koncentracji dziur w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Prace dotyczące zjawisk metastabilnych w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [13,14] pokazują, iż koncentrację dziur można metastabilnie, w kontrolowany sposób, zmienić oświetlając ogniwo. Po schłodzeniu oświetlonego ogniwa, a następnie wyłączeniu światła koncentracja dziur w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ jest wyższa i wraca do wartości przed oświetleniem dopiero w podwyższonej temperaturze. Wykorzystując to można dokładniej zbadać obserwowane zależności e_T oraz E_a od p . Wykresy Arrheniusa uzyskane na podstawie widm admitancyjnych dla ogniwa oświetlonego różnymi natężeniami światła pochodzące z pracy *H6* pokazane są na Rysunku 11. Dla każdego oświetlenia oszacowano, wykorzystując pomiary DLCP (Drive Level Capacitance Profiling [15]), koncentrację dziur. Zgodnie z przewidywaniami koncentracja dziur rosła wraz ze wzrostem natężenia światła. Można zaobserwować, iż badane procesy stają się szybsze wraz ze wzrostem koncentracji dziur. Zmienia się także ich energia aktywacji. Wykorzystując eksponencjalną zależność termicznej częstości emisji od energii aktywacji można sprawdzić czy zmiany częstości termicznej emisji wynikają bezpośrednio ze zmiany energii aktywacji, czy też są to dwa niezależne od siebie fakty. Obliczenia wykonane dla kilku wybranych temperatur wskazują na pierwszą z możliwości (Rysunek 11). Obliczone zmiany

energii aktywacji na podstawie zmierzonych częstości emisji odpowiadają wartościom energii aktywacji uzyskanymi z dopasowań. Otwartym pozostaje pytanie o mechanizm stojący u podstaw zależności energii aktywacji od koncentracji dziur. Jest to jedno z zagadnień nad którymi kontynuują prace badawcze.



Rysunek 11. (a) Wykresy Arrheniusa dla złącza Schottkiego uzyskane po oświetleniu próbki różnymi natężeniami światła oraz (b) porównanie teoretycznej zależności między zmianami częstości emisji wynikającymi ze zmian energii aktywacji w temperaturach: 160 K, 180 K i 200 K, ze zmianami E_a uzyskanymi na podstawie dopasowań do wykresów Arrheniusa. Wykres (a) pochodzi z pracy H6. Wykres (b) znajduje się w pracy zgłoszonej i obecnie recenzowanej w Journal of Physics and Chemistry of Solids.

Odmienne przedstawiają się rezultaty dotyczące sygnału A3, którego pochodzenie nie zostało jednoznacznie zinterpretowane. Znak zmiany pojemności w widmach DLTS wskazuje, iż jest to sygnał pochodzący od nośników mniejszościowych. Ma on jednak zbyt niską energię aktywacji, aby mógł być zaobserwowany w badanych złączach Schottkiego, co wynika z niewystarczająco wysokiej bariery na złączu. Pomijając znak sygnału DLTS, również pułapka dziurowa o takiej energii aktywacji nie mogłaby być zaobserwowana, gdyż wymagałoby to znacznie niższego położenia poziomu Fermiego w materiale, tak aby przecinał on dyskutowany poziom akceptorowy. Stwierdzono zatem, iż sygnał ten nie jest związany ze standardowym punktowym defektem, a za jego pochodzeniem stoi inny mechanizm niż termiczna emisja nośników z defektu. W świetle pozostałych prac najbardziej prawdopodobnym z istniejących modeli wydaje się model Reishlönera przypisujący sygnał N1 wymrażaniu się ruchliwości nośników większościowych w Cu(In,Ga)Se₂. Dotyczy on sygnału o energii właśnie rzędu 50 meV oraz co równie istotne nie zanotowano faktów eksperymentalnych bezpośrednio przeczących temu modelowi co ma miejsce w przypadku modelu „tylnej elektrody” (praca H4) bądź modelu „warstwy buforowej” (praca H6).

Poza sygnałami nośników mniejszościowych zaobserwowano jeden sygnał związany z nośnikami większościowymi o dobrze określonej, nie zmieniającej się pomiędzy próbkami energii aktywacji równej 540 ± 20 meV. Sygnał ten, oznaczony w pracy H6 jako B1 obserwowany był zarówno w złączach Schottkiego jak i warstwach Cu(In,Ga)Se₂. Nie

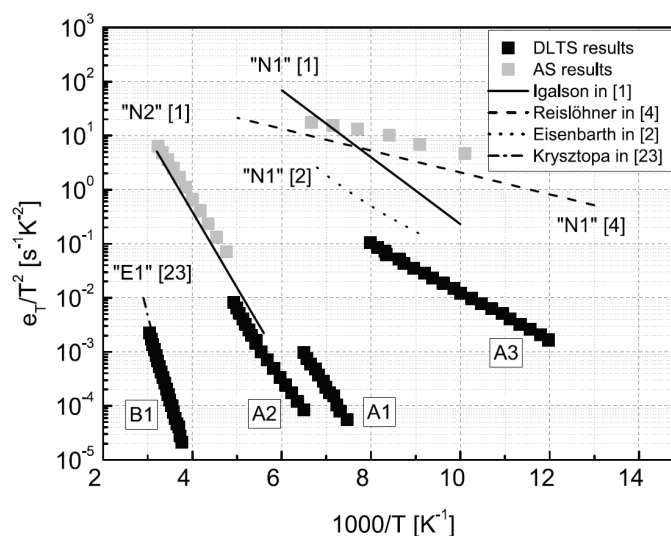
zaobserwowano również, aby zależał on systematycznie od zawartości miedzi, a jego koncentracja w badanych złączach Schottkiego była w granicach niepewności stała i porównywalna z koncentracją dziur (Rysunek 10). Biorąc powyższe fakty po uwagę zaproponowano, iż obserwowany poziom energetyczny związany jest z defektem objętościowym. Biorąc pod uwagę prace teoretyczne, poziomy akceptorowe o tak wysokiej energii aktywacji, mogą być wprowadzane przez luki indowe/galowe V_{In}/V_{Ga} lub defekt podstawieniowy miedzi na miejscu indu/galu Cu_{In}/Cu_{Ga} .

Biorąc pod uwagę przedział obserwowanych energii aktywacji, położenie na wykresie Arrheniusa oraz zależność parametrów od koncentracji dziur zaproponowano, iż sygnały A1 oraz A2 tworzą dyskusowany wcześniej sygnał N2. Z kolei sygnał A3 zinterpretowano jako sygnał N1.

W pracy *H6* dokonano również porównania wyników z danymi pochodzącymi z prac innych autorów (Rysunek 12). Odwołano się do prac (wykorzystując numerację z Rysunku 12):

- 1 – praca [6] interpretująca sygnał N1 jako odpowiedź ze stanów na międzypowierzchni Cds/CIGS, N2 – jako pułapkę objętościową
- 4 – praca [9] interpretująca sygnał N1 jako rezultat wymrożenia ruchliwości
- 2 – praca [5] interpretująca sygnał N1 jako odpowiedź z tylnego kontaktu
- 23 – praca [16], w której badano defekty objętościowe w warstwach $Cu(In,Ga)Se_2$

Z porównania wynika, iż wszystkie dyskusowane w pracy *H6* sygnały były wcześniej obserwowane w pracach naukowych. Jednakże zwykle prace te dotyczyły jednego z nich. Porównanie dostarcza argumentów, iż dyskusowane sygnały są rzeczywiście sygnałami N1 i N2, obserwowanymi we wcześniejszych pracach. Widać także, iż przy przynajmniej czterech obecnych w ogniach CIGS sygnałach podział tylko na N1 oraz N2 może być niewystarczający. Dodatkowo można stwierdzić, iż różne interpretacje wyników spektroskopii admitancyjnej dotyczą wszystkie sygnału N1.

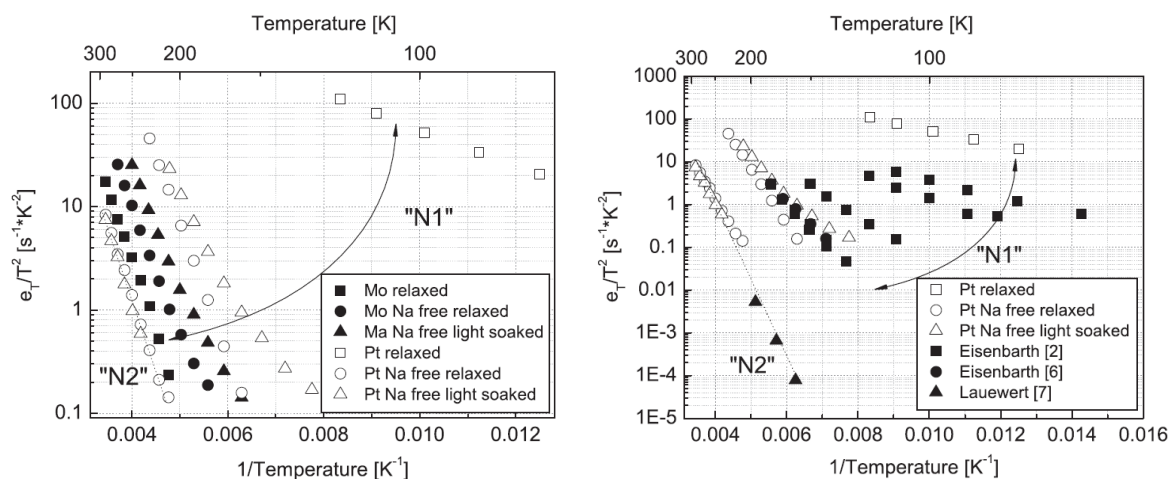


Rysunek 12. Linie dopasowań do wyników otrzymanych w innych badaniach dotyczących poziomów energetycznych w CIGS naniesione na rezultaty otrzymane w pracy H6. Rysunek pochodzi z pracy H6.

Wnioski z pracy H6 można podsumować jako:

- Żaden z obserwowanych sygnałów nie jest związany bezpośrednio z warstwą CdS.
- Sygnał N2 jest sygnałem nośników mniejszościowych, mającym dwie składowe, nierozróżnialne w pomiarach admitancyjnych natomiast możliwe do rozdzielania za pomocą DLTS.
- Koncentracja defektów związana z sygnałem N2 jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości miedzi w Cu(In,Ga)Se_2 .
- Energia aktywacji defektów związanych z sygnałem N2 maleje wraz z koncentracją dziur w materiale, co bezpośrednio powoduje wzrost częstości termicznej emisji nośników;
- Sygnał N1 jest sygnałem nośników mniejszościowych, nie pochodzącym od standardowego defektu o takiej jak zmierzona energia aktywacji.
- Poza sygnałami N1 i N2 istnieje głęboki poziom akceptorowy położony w okolicach środka przerwy energetycznej związany z defektem objętościowym; defekt taki może być efektywnym centrum rekombinacyjnym.

Jedną z ważnych i szeroko dyskutowanych interpretacji sygnałów obserwowanych metodami spektroskopii pojemnościowej jest powiązanie ich z istnieniem bariery potencjału pomiędzy molibdenem, a Cu(In,Ga)Se_2 . Jako pierwszy interpretację tę zaproponował Eisenbarth w pracach [5,17]. Następnie została ona rozwinięta przez Lauewert'a w [8,18,19]. Zgodnie z tą interpretacją kontakt Mo/ Cu(In,Ga)Se_2 jest kontaktem nieomowym, a energia aktywacji otrzymywana z pomiarów spektroskopii admitancyjnej jest równa wysokości bariery dla dziur zlokalizowaną na tylnej elektrodzie.

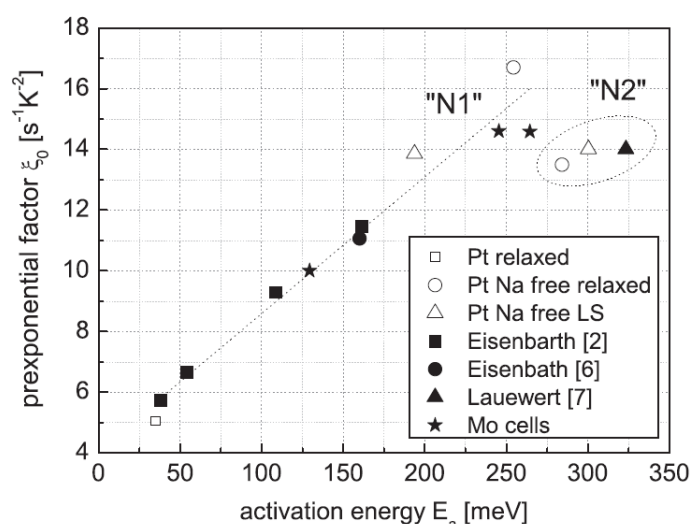


Rysunek 13. Po lewej – Porównanie wykresów Arrheniusa dla próbek z Mo (pełne symbole) i Pt (otwarte symbole) jako tylną elektrodą. Po prawej – Porównanie wykresów Arrheniusa uzyskanych dla ogniw z Pt jako tylną elektrodą (otwarte symbole) z wynikami prac traktujących sygnały spektroskopii admitancyjnej jako odpowiedź z obszaru tylnego kontaktu. Obydwa rysunki pochodzą z pracy H4.

Celem badań zrealizowanych w pracach *H4* oraz *H5* była eksperymentalna weryfikacja modelu „bariery na tylnej elektrodzie” – sprawdzenie czy sygnały obserwowane za pomocą spektroskopii admitancyjnej będą różniły się, gdy użyjemy innego, omowego materiału dla tylnej elektrody. Badania przeprowadzono we współpracy z Instytutem Badań Materiałowych na Uniwersytecie w Nantes w ramach projektu FP7 – CONSEPT, gdzie wykonano ogniwa CIGS wykorzystując podłoża pokryte platyną. Wykonano dwie serie próbek różniących się zawartością sodu. W ramach każdej serii, w tym samym procesie wykonano ogniwa, których połowa podłoża pokryta była molibdenem, a połowa platyną.

Wykresy Arrheniusa otrzymane dla badanych ogniw przedstawione są na Rysunku 13. Podobnie jak w poprzednich pracach zaobserwowano dwa sygnały, z czego sygnał o wyraźnie mniejszej energii aktywacji był obecny tylko w ogniwach z platyną. Reszta sygnałów cechowała się podobnymi parametrami. Można stwierdzić, iż sygnały spektroskopii admitancyjnej występują zarówno w ogniwach z Mo jak i Pt oraz biorąc pod uwagę zmienność ich parametrów w obu przypadkach wykazują cechy sygnałów N1 i N2.

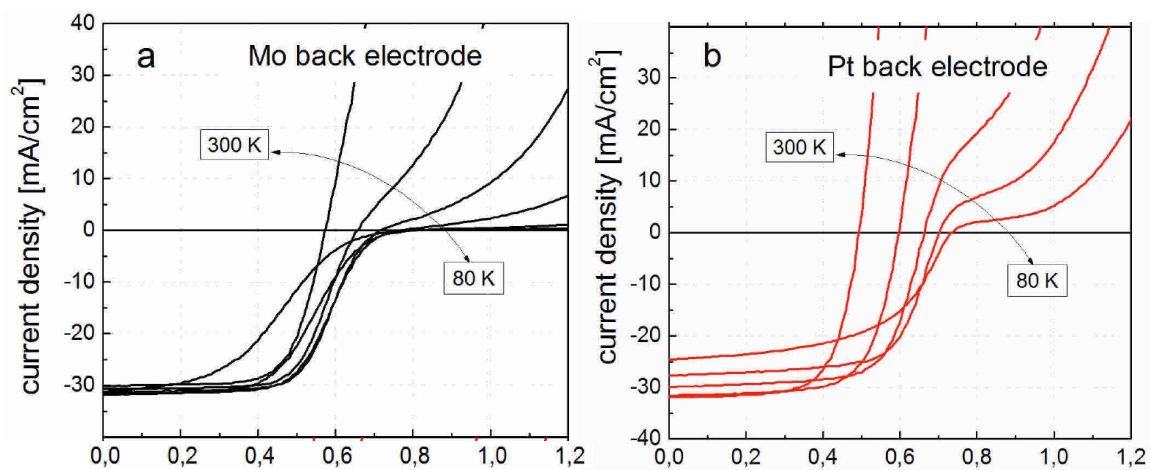
Ciekawe wnioski wynikają z porównania wykresów Arrheniusa ogniw z Pt z rezultatami prac Eisenbarth’a oraz Lauewert’a interpretującymi sygnały spektroskopii admitancyjnej jako odpowiedź z obszaru tylnej elektrody (Rysunek 13). Po pierwsze można odnieść wrażenie, iż ten sam model został omyłkowo zastosowany do różnych sygnałów. Wykresy Arrheniusa pochodzące z prac Eisenbarth’a [5,17] wskazują, iż dyskutowany w nich sygnał to sygnał N1. Z kolei rezultaty pochodzące z pracy Lauewert’a [19] wskazują na sygnał N2. Wynika to prawdopodobnie z omyłkowego założenia, iż w spektroskopii admitancyjnej obserwuje się tylko jeden sygnał i przypisania go zawsze do sygnału N1. Drugim wnioskiem wynikającym z porównania jest to, iż zarówno sygnał N1 jak i N2 pochodzące z cytowanych prac są obecne w ogniwach z platynowym tylnym kontaktem. Nie mogą być zatem skutkiem nieomowego charakteru kontaktu Mo/Cu(In,Ga)Se₂.



Rysunek 14. Wykres Meyer’a – Neldel’a stworzony na podstawie wykresów Arrheniusa dla wszystkich ogniw badanych w pracy *H4* oraz wyników prac traktujących sygnały spektroskopii admitancyjnej jako odpowiedź z obszaru tylnego kontaktu. Rysunek pochodzi z pracy *H4*.

W pracy *H4* dokonano także analizy otrzymanych wyników pod kątem relacji Meyer'a – Neldel'a [20]. Według tej eksperymentalnej zależności czynnik przedeksponencjalny ξ_0 zależny jest wykładniczo od energii aktywacji E_a , prowadząc do liniowej zależności $\ln(\xi_0)$ od E_a . W sytuacji, gdy parametry obserwowanych procesów zmieniają się pomiędzy próbkami, zależność ta pozwala określić, czy mają one ten sam fizyczny mechanizm. Rysunek 14 przedstawia wykres Meyer'a – Neldela (MN) wykonany na podstawie wszystkich wykresów Arrheniusa otrzymanych w pracy *H4* oraz wykresów Arrheniusa z prac [5,17,19]. Wnioski są komplementarne do uzyskanych na podstawie samych wykresów Arrheniusa. Można stwierdzić, iż zarówno w ogniwach z Pt jak i Mo obserwuje się sygnał N1. Dotyczą go również prace Eisenbarth'a [5,17]. W próbkach z Pt obserwuje się dodatkowo sygnał N2, którego z kolei dotyczy praca Lauwaert'a [19]. Należy zaznaczyć, iż zakres możliwych energii sygnałów N1 i N2 częściowo przekrywa się w okolicach 250 meV i na podstawie samych wykresów Arrheniusa nie można stwierdzić, który sygnał faktycznie obserwujemy. Dopiero zależność MN zbadana dla serii próbek daje wskazówkę pozwalającą na jego zidentyfikowanie.

Kwestią diskutowaną w kontekście bariery zlokalizowanej na tylnej elektrodzie jest t.zw. efekt „roll-over” obserwowany w charakterystykach prądowo-napięciowych ogniw CIGS. Efekt ten obserwowany jest dla polaryzacji w kierunku przewodzenia i charakteryzuje się ograniczeniem prądu ciemnego ogniwa w niskich temperaturach. Skutkuje to charakterystycznym kształtem jasnej charakterystyki I-V dla napięć powyżej U_{oc} . W zależności od wysokości bariery ograniczenie to zanika w odpowiednio wysokiej temperaturze co przypisuje się termicznej aktywacji nośników przez barierę. Książkowym przykładem efektu „roll-over” były jeszcze kilka lat temu (obecnie efekt ten został zminimalizowany) ogniwa słoneczne wykorzystujące CdTe jako absorber gdzie nieomowość tylnej, miedzianej elektrody została potwierdzona eksperymentalnie [21].



Rysunek 15. Jasne charakterystyki prądowo-napięciowe wykonane dla serii temperatur ogniw CIGS wykorzystujących jako tylną elektrodę Mo (po lewej) oraz Pt (po prawej). Obydwa rysunki pochodzą z pracy *H5*.

W pracy *H5* pokazano, iż efekt „roll-over” występuje również w ogniwach wykorzystujących Pt jako materiał tylnej elektrody i nie może być traktowany jako samodzielny dowód na istnienie

bariery zlokalizowanej na tylnym kontakcie (Rysunek 15). W pracy tej przypisano go barierze zlokalizowanej po stronie n złącza będącej skutkiem stanów na międzypowierzchni i-ZnO/CdS.

Wnioski z prac *H4* i *H5* można podsumować następująco:

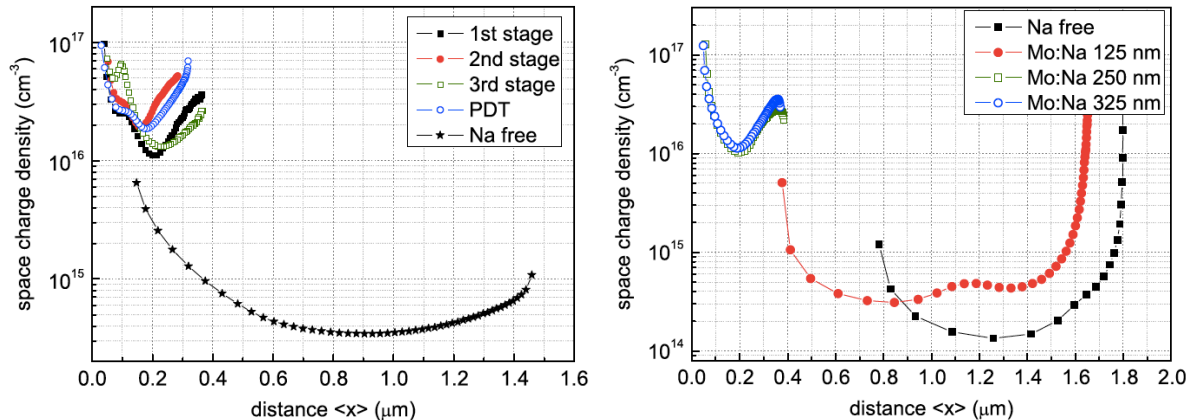
- Dyskusją sygnałów N1 i N2 na podstawie samych widm spektroskopii admitancyjnej i wykresów Arrheniusa może prowadzić do błędnego przypisania obserwowanych sygnałów
- Oba sygnały, N1 i N2, występują w ogniwach, których tylna elektroda została wykonana z platyny co jest argumentem przeciwko interpretacji tych sygnałów jako związanych z kontaktem Mo/Cu(In,Ga)Se₂
- Występowanie efektu "roll-over" nie jest jednoznacznym dowodem na istnienie bariery zlokalizowanej na tylnej elektrodzie, gdyż efekt ten występuje w ogniwach CIGS zarówno dla ogniw wykonanych na Mo jak i Pt.

Kolejna z przedstawionych prac (*H3*) nie dotyczy bezpośrednio głębokich defektów w Cu(In,Ga)Se₂. Związana jest natomiast z wpływem sodu jako domieszki na poziom koncentracji płytkich akceptorów w materiale. Zaprezentowany w niej model jest jednak bezpośrednio związany z defektami o charakterze donorowym w Cu(In,Ga)Se₂. Jest także punktem wyjścia do prac, nad którymi obecnie pracuję, mających na celu pokazanie związku między sygnałami N1 i N2, sodem i poziomem domieszkowania w Cu(In,Ga)Se₂.

Domieszkowanie ogniw CIGS niewielką ilością sodu (rzędu 0.1 at.%) jest konieczne aby uzyskać wysokie wydajności ogniw [22,23]. Zwykle sól dostarczany jest podczas wzrostu warstwy Cu(In,Ga)Se₂ na skutek jego dyfuzji z szklanego podłoża. W przypadku podłoży nie zawierających sodu stosuje się warstwy Mo:Na lub dodaje się sól po wykonaniu absorbera (podczas t.zw. PDT – Post Deposition Treatment) [24]. Dodanie sodu skutkuje wzrostem wydajności ogniwa na skutek wzrostu koncentracji dziur [25] i w konsekwencji przewodności absorbera, poprawy morfologii [26] oraz zwiększenia się rozmiarów ziaren [27]. W dyskutowanej pracy skupiłem się na wpływie sodu na koncentrację dziur. Profile koncentracji ładunku przestrzennego uzyskane na podstawie pomiarów C-V przedstawione są na Rysunku 15. Można zauważyć, iż samo dodanie odpowiedniej ilości sodu, bez względu na sposób w jaki został on dostarczony, powoduje wzrost koncentracji dziur o około dwa rzędy wielkości. Fakt, iż sól dodany po wytworzeniu warstwy absorbera, zwiększa w niej koncentrację dziur jest wskazówką co do mechanizmu, który do tego prowadzi. Tak długo jak sól jest obecny podczas wzrostu, może on wpływać na własności strukturalne materiału. Gdy obecny jest tylko po wytworzeniu warstwy, wtedy jego wpływ ogranicza się do efektów związanych z defektami lub pasywacją powierzchni lub granic ziaren.

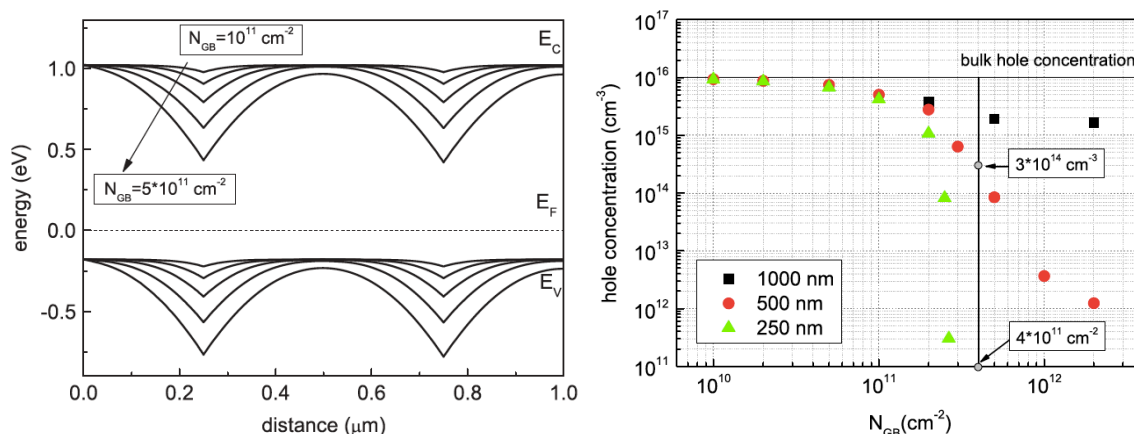
W pracy *H3* przedstawiono dyskusję dotyczącą defektów Na_{In} oraz Na_{Cu}, na podstawie obliczeń teoretycznych dotyczących roli sodu w strukturze Cu(In,Ga)Se₂ [28]. Defekt Na_{In} jest akceptorem. Pojawienie się go więc byłoby zgodne z obserwowanym wzrostem koncentracji dziur. Jednakże defekty, które wprowadziłyby ind usunięty ze swojego miejsca w sieci krystalicznej, mają wszystkie charakter donorowy. W konsekwencji utworzenie defektów (Na_{In} + In_x) nie powinno prowadzić do wzrostu koncentracji dziur. Z kolei defekt Na_{Cu} powstałby w

miejscu luki miedziowej V_{Cu} , pełniącej w $Cu(In,Ga)Se_2$ rolę płytkiego akceptora. W jego przypadku więc wpływ na poziom koncentracji dziur powinien być odwrotny od obserwowanego. Można wyobrazić sobie sytuację, w której sód zajmuje miejsce indu tworzącego donory In_{Cu} , co w efekcie zmniejszałoby kompensację materiału i spowodowało obserwowany wzrost koncentracji dziur. Jednak ponownie, podobnie jak w przypadku Na_{In} , powraca tu pytanie o dalszą rolę atomu In w strukturze krystalicznej.



Rysunek 15. Profile rozkładu ładunku przestrzennego wyznaczone na podstawie pomiarów C-V w ogniwach, w których sód dostarczany był różnymi sposobami: na różnych etapach wzrostu warstwy absorbera (1st, 2nd, 3rd stage), w procesie PDT (PDT), z warstw prekursora Mo:Na o różnej grubości (Mo:Na 125 nm – 325 nm). Ogniwa oznaczone jako „Na free” nie zawierały sodu. Obydwa rysunki pochodzą z pracy H3.

W pracy H3 skonkludowano więc, iż wedle obecnej wiedzy nie ma spójnego mechanizmu bazującego na własnościach defektów punktowych, który wyjaśniałby wpływ sodu na poziom koncentracji dziur w $Cu(In,Ga)Se_2$. Zaproponowano natomiast model związany z wpływem sodu w obszarze granic ziaren, który może powodować obserwowany efekt. Model ten zakłada istnienie, zależnych od sodu, barier potencjału dla dziur na granicach ziaren w $Cu(In,Ga)Se_2$ [29]. Bariery takie mogą istnieć na skutek obecności na granicach ziaren stanów donorowych w górnej połowie przerwy. Istnieją też przesłanki, iż bariera taka może być rezultatem zubożenia w miedź okolic granic ziaren [30]. Bariera taka skutkuje wygięciem pasm w obszarze granicy ziaren oraz zubożeniem tego obszaru (Rysunek 16). W sytuacji, gdy ziarna są odpowiednio małe zubożenie to może znacząco zmniejszyć mierzoną, całkowitą koncentrację dziur.



Rysunek 16. Po lewej – Wyniki symulacji barier potencjału powstających na skutek różnych koncentracji donorów obecnych na granicy ziaren. Po prawej – Wyniki symulacji koncentracji dziur w materiale o różnych rozmiarach ziaren w funkcji koncentracji donorów na granicach ziaren. Dodano linię dla koncentracji donorów odpowiadającej barierze potencjału $V_b=0.35$ eV obserwowanej w warstwach Cu(In,Ga)Se₂ bez sodu. Obydwa rysunki pochodzą z pracy H3.

W ramach pracy H3 wykonałem symulacje w programie SCAPS1D pokazujące wpływ bariery na granicy ziaren na mierzoną koncentrację dziur dla różnych rozmiarów ziaren oraz różnych koncentracji donorów na granicy ziaren (Rysunek 16). Dla założonej w objętości ziarna koncentracji dziur równej 10^{16} cm⁻³, już dla ziaren o rozmiarze 1 μm przy obecności barier potencjału, obserwowany jest spadek koncentracji dziur prawie o rząd wielkości. Dla mniejszych ziaren wpływ ten jest większy i dla rozsądnych parametrów zgodny z wartościami mierzonymi w eksperymencie. W kontekście prezentowanego modelu, póki nie ma w warstwie Cu(In,Ga)Se₂ sodu, zubożenie części ziaren będące rezultatem obecności barier potencjału zaniża mierzoną koncentrację dziur. Dodatnie sodu, zmniejszając wysokość bariery, powoduje, iż mierzona koncentracja bliższa jest koncentracji w objętości ziaren. Należy jednak podkreślić, iż o ile możliwe jest dobranie rozsądnych parametrów rozmiarów ziaren, koncentracji stanów donorowych i wynikających z nich wysokości bariery tak aby otrzymać wyniki zgodne z eksperymentem to faktyczna rola sodu na granicach ziaren nie jest potwierdzona eksperymentalnie

Wnioski z pracy H3 można podsumować następująco:

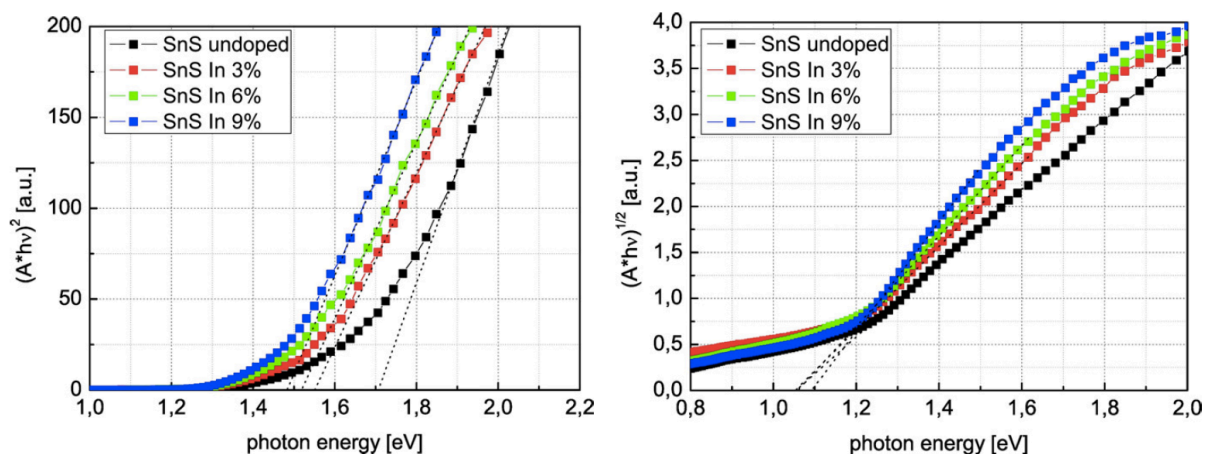
- Sód dostarczany do ogniwa w dowolny sposób powoduje wzrost mierzonej koncentracji dziur.
- Mechanizm który powoduje dyskutowany efekt nie jest bezpośrednio związany ze wzrostem Cu(In,Ga)Se₂
- Model zakładający wpływ sodu na stany donorowe na granicy ziaren, skutkujący obniżeniem bariery potencjału na granicy ziaren daje ilościową zgodność z eksperymentem

2.3.4b Ogniwa słoneczne wykorzystujące SnS

Prace *H7* i *H8* prezentowanego cyklu publikacji dotyczą badań prowadzonych nad innym materiałem fotowoltaicznym - siarczkiem cyny. Prace te są owocem współpracy z grupą kierowaną przez prof. Bernabé Marí Soucase prowadzącego badania nad materiałami fotowoltaicznymi na Politechnice w Walencji. Współpraca ta początkowo została nawiązana podczas współuczestnictwa w projekcie *NanoCIS - Development of a new generation of CIGS-based solar cells* w ramach programu wymiany naukowców FP7-PEOPLE-2010-IRSES. Rolą grupy prof. Marí było wytworzenie cienkich warstw SnS wykorzystując metodę pirolizy natryskowej (*ang. spray pyrolysis*) oraz wykonanie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Technika pirolizy natryskowej nie wymaga próżni, jest tania i łatwo skalowalna. Z drugiej strony brak w niej precyzyjnej kontroli składu wzrastających warstw co powoduje, iż jej aplikacyjność ogranicza się w głównej mierze do wytwarzania materiałów dwuskładnikowych.

Pierwsza seria warstw, której dotyczy publikacja *H7* domieszkowana została indem. Motywacją była tu praca teoretyczna [31] pokazująca, iż ind wbudowując się w miejsce cyny (In_{Sn}) pełni rolę płytkiego akceptora, mogąc tym samym zwiększyć koncentrację dziur w SnS. Dodatkowo defekt ten ma relatywnie niską energię tworzenia, ok. 1 eV, co jak oszacowano w pracy *H7*, przy temperaturze wzrastania warstwy 350°C może skutkować koncentracjami In_{Sn} rzędu $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Drugim powodem podjęcia przeprowadzonych badań był brak spójnych informacji co do podstawowych parametrów SnS w publikacjach naukowych. W dostępnych pracach nie ma zgodności co do rodzaju przerwy energetycznej SnS ani co do samej jej wartości. Tym samym brak również spójnych informacji dotyczących przejść optycznych obserwowanych w fotoluminescencji, gdyż ich energie odnoszone są za każdym razem do innych wartości przerwy energetycznej. Znakomita większość prac traktuje SnS jako materiał o prostej przerwie energetycznej, a jej wartości w zależności od pracy pochodzą z zakresu 1.3 eV – 1.8 eV [32–34]. Stoi to w bezpośredniej sprzeczności z obliczeniami teoretycznymi, które wskazują, iż materiał ten posiada przerwę prostą o energii nieco poniżej 1.1 eV [35].

Wykonane warstwy posiadały strukturę polikrystaliczną, a rezultaty XRD wskazały, iż wytworzone warstwy SnS nie posiadają innych faz, mają strukturę ortorombiczną, a preferowaną płaszczyznę krystaliczną jest (111). Standardowa analiza pików dyfrakcyjnych bazująca na równaniu Scherrer'a pozwoliła oszacować rozmiary krystalitów na ok. 12 nm. Wykonano także obrazy powierzchni warstw wykorzystując mikroskop sił atomowych (AFM) co pozwoliło określić podłużny charakter ziaren oraz ich rozmiary. Ziarna były średnio większe niż krystality co może oznaczać, iż wiele krystalitów tworzy jedno ziarno. Średni rozmiar ziaren zwiększał się w obecności indu z około 40 nm do 60 nm.



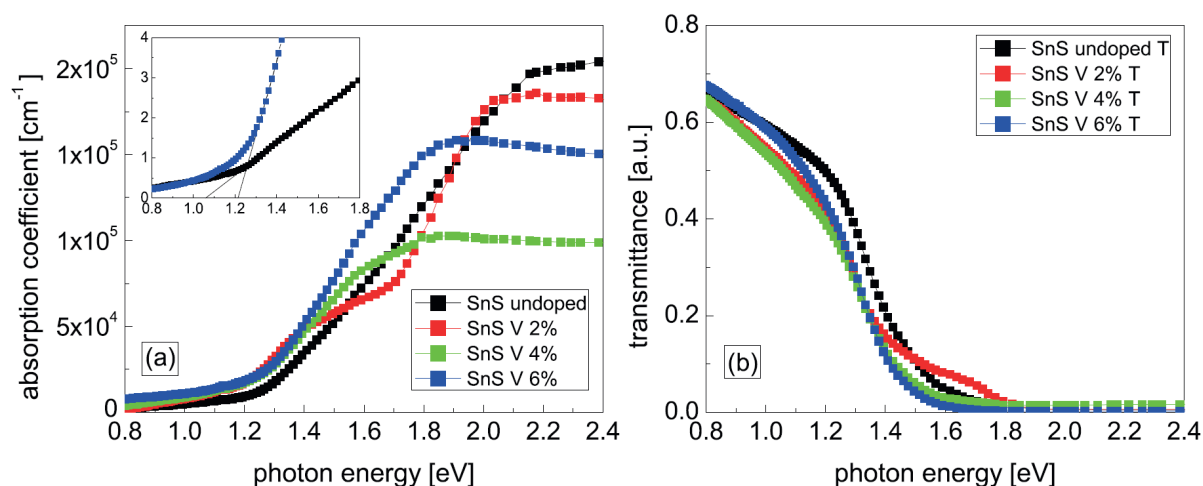
Rysunek 17. Wykonane w odpowiednich skalach wykresy absorpcji identyfikujące energie przejść prostych (lewy rysunek) oraz skośnych (prawy rysunek) dla serii warstw SnS o różnej zawartości indu. Grubości warstw były wyłącznie oszacowane, na skutek czego w obliczeniach nie można było wykorzystać bezpośrednia współczynnika absorpcji α lecz wartość $A=\alpha*d$ (d-grubość warstwy). Obydwa rysunki pochodzą z pracy H7.

Na podstawie pomiarów transmisji oraz odbicia wyznaczono widma absorpcji badanych warstw co pozwoliło na określenie energii przejść prostych i skośnych (Rysunek 17). Na ich podstawie stwierdzono, iż badane warstwy posiadają przerwę energetyczną skośną o wartości ok. 1.05 eV, jednakże sama absorpcja zdominowana jest przez przejścia proste o energiach powyżej 1.5 eV. Standardowa interpretacja wskazywałaby tu, iż energia tych przejść maleje wraz ze wzrostem zawartości indu. Istnieje też spekulatywna możliwość, iż zmiana ta jest po części artefaktem charakterystycznym dla niskiej jakości warstw polikrystalicznych posiadających małe ziarna. Wraz z poprawą morfologii warstw, co miało miejsce przy domieszkowaniu indem zmniejsza się transmisja światła w obszarach granic ziaren i niejednorodności co prowadzi do wzrostu sygnału absorpcji mogąc dać złudzenie przesuwania się krawędzi absorpcji

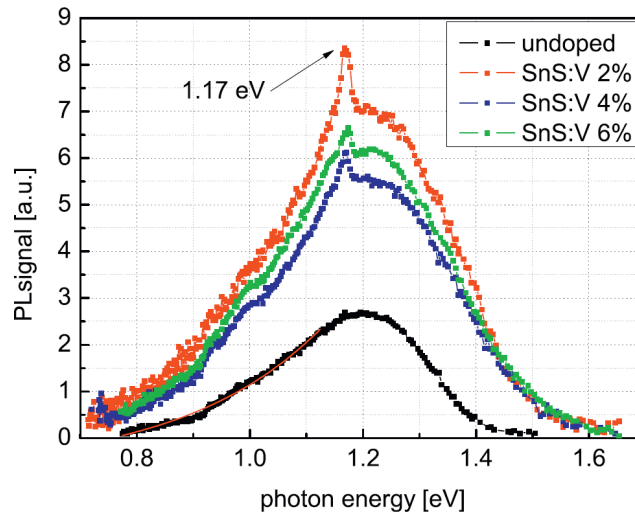
Drugim zagadnieniem poruszonym w trakcie prowadzonych badań nad SnS była idea zwiększenia generowanego fotoprądu poprzez wprowadzenie w przerwie energetycznej materiału t.zw. pasma pośredniego (IB – Intermediate Band). Pomysł ten jest jednym ze sposobów na przekroczenie limitu Schockley’a – Quissera poprzez umożliwienie dwóch dodatkowych przejść optycznych. Poza wzbudzeniem elektronów z pasma walencyjnego (VB) do pasma przewodnictwa (CB) pojawiają się przejścia VB-IB oraz IB-CB są to przejścia o mniejszych energiach, co poszerza zakres fotonów mogących generować fotoprąd. Aby taka fotogeneracja była efektywna pasmo pośrednie nie powinno być dyskretnym poziomem energetycznym, a być w pewnym stopniu zdelokalizowane, tak aby ograniczyć rekombinację niepromienistą. Nie powinno też pokrywać się z ogonami pasm walencyjnego bądź przewodnictwa, tak aby wygenerowane nośniki ładunku nie termalizowały do wierzchołka pasma. Ostatnim wymogiem dla idealnego pasma pośredniego jest jego częściowe obsadzenie elektronami tak aby zwiększyć prawdopodobieństwo wzbudzenia ich do pasma przewodnictwa. Badania dotyczące zwiększenia fotogeneracji par elektron-dziura, poprzez

wprowadzenie pasma pośredniego są prowadzone dla wielu materiałów. O ile samo utworzenie pasma pośredniego i mechanizm działania zostały potwierdzone, do tej pory nie znaleziono pary materiał – domieszka, które spełniałyby warunki dla idealnego pasma pośredniego. Jedną z obiecujących ścieżek jest domieszkowanie materiałów metalami ziem rzadkich, których orbitale d w wielu półprzewodnikach lokują się w obszarze przerwy energetycznej.

W pracy *H8* przedstawione są rezultaty uzyskane dla cienkich warstw SnS domieszkowanych wanadem (SnS:V). Mimo, iż jak pokazano w pracy *H7*, SnS ma skośną przerwę o wartości ok. 1.05 eV, absorpcja zdominowana jest przez przejścia proste o energiach powyżej 1.5 eV. Różnica prawie 0.5 eV powoduje bardzo nieefektywne generowanie par elektron dziura prowadząc do dużych strat energii wskutek termalizacji wygenerowanych nośników ładunku. Wprowadzenie pasma pośredniego może zainicjować dodatkowe przejścia optyczne zwiększające absorpcję fotonów o niższych energiach. Podobnie jak w pracy *H7* tu również warstwy SnS wykonane zostały metodą pirolizy natryskowej i poddane standardowej analizie strukturalnej wykorzystującej XRD oraz AFM. Analiza widm dyfrakcji potwierdziła brak innych poza SnS faz. Z kolei obrazowanie z użyciem AFM pozwoliło na określenie kształtu i rozmiarów ziaren. Z punktu widzenia motywacji pracy istotne były to pomiary transmisyjne oraz fotoluminescencyjne. Pomiary transmisji i odbicia pokazały, iż w przeciwieństwie do SnS niedomieszkowanego, w warstwach SnS:V charakter przerwy energetycznej nie jest jednoznacznie widoczny. Sama krawędź absorpcji była natomiast przesunięta o około 0.15 eV w kierunku niższych energii (Rysunek 18). Przesunięcie to jest związane z dodatkową absorpcją fotonów o niższej energii związaną z wanadem. W widmie absorpcji pojawiła się dodatkowa krawędź, dobrze widoczna w próbce o najmniejszej zawartości wanadu. Krawędź ta wraz ze wzrostem zawartości wanadu zaczyna dominować i przekrywa krawędź skośnej przerwy energetycznej niedomieszkowanego SnS.



Rysunek 18. Wykresy (a) współczynnika absorpcji oraz (b) transmisji dla warstw SnS:V. Rysunek pochodzi z pracy *H8*.



Rysunek 19. Widma fotoluminescencji serii warstw SnS:V. Poza obłym widmem, ostre maksimum dla energii 1.17 eV widoczny jest w warstwach z wanadem. Rysunek pochodzi z pracy *H8*.

Jednym ze wspomnianych już warunków, aby pasmo pośrednie efektywnie pełniło swoją rolę jest mała rekombinacja niepromienista z jego udziałem. Niska rekombinacja niepromienista oznacza z kolei wysoką rekombinację promienistą, która może być zaobserwowana w pomiarach fotoluminescencji. Widma luminescencji dla badanych w pracy *H8* warstw pokazane są na Rysunku 19. Zaobserwowano widmo z szerokim maksimum wokół wartości ok. 1.2 eV. Wartość ta odpowiada skorygowanej, uwzględniającej zależność temperaturową, wartości przerwy energetycznej SnS, co świadczy o obserwowanej rekombinacji pasmo-pasmo. W warstwach domieszkowanych wanadem zaobserwowano dodatkowe, ostre maksimum dla energii 1.17 eV. Zinterpretowano je jako związane z przejściem pomiędzy orbitalami w atomach wanadu. Istnieją więc argumenty świadczące, iż domieszkowanie wanadem zwiększa absorpcję oraz wprowadza dodatkowe poziomy energetyczne. Poziomy te jednak nakładają się z pasmem przewodnictwa co nie daje szans na wzrost wygenerowanego fotoprądu, co znalazło również swoje potwierdzenie w pomiarach przewodności.

Widma fotoluminescencji przeanalizowano także pod kątem, ich zmian z temperaturą i natężeniem światła. Na ich podstawie zaproponowano obecność fluktuacji pasm w badanych warstwach oraz przestrzennie zlokalizowane obszary, gdzie zachodzi rekombinacja niepromienista. Obszarami takimi mogą przykładowo być granice ziaren materiału.

Wnioski wynikające z prac: *H7* i *H8* dotyczące optoelektrycznych własności SnS można sformułować następująco wnioski:

- Wykorzystując metodę pirolizy natryskowej można wytworzyć jednofazowe polikrystaliczne warstwy SnS
- SnS posiada przerwę energetyczną skośną o energii ok. 1.05 eV, w absorpcji natomiast dominują przejścia proste o energiach powyżej 1.5 eV
- Domieszkowanie indem nie zwiększyło koncentracji dziur w SnS, poprawiło natomiast morfologię warstw

- Domieszkowanie wanadem wprowadziło dodatkowe przejścia optyczne obserwowane w fotoluminescencji

2.3.5. Podsumowanie

Przedstawiony cykl publikacji dotyczy badania defektów w materiałach fotowoltaicznych $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ oraz SnS . Zagadnieniem, któremu poświęcono najwięcej uwagi jest interpretacja sygnałów N1 oraz N2 obserwowanych za pomocą metod pojemnościowych w ogniwach słonecznych CIGS oraz dyskusja obecnych modeli. Pokazano, iż za pomocą metod pojemnościowych można zaobserwować nie dwa, lecz cztery różne sygnały. Dwa z nich tworzą sygnał N2, a jeden jest sygnałem N1. Sygnał N2 zinterpretowano jako odpowiedź ze stanów donorowych w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Zaprezentowano też argumenty, iż koncentracja tych donorów zależy odwrotnie od zawartości miedzi i zaproponowano, iż mogą to być defekty podstawieniowe In_{Cu} bądź Ga_{Cu} . Sygnał N1 z kolei nie jest odpowiedzią defektu o parametrach uzyskiwanych w eksperymencie. Możliwym mechanizmem prowadzącym do powstania sygnału N1 jest wymrażanie się ruchliwości dziur w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Czwararty z sygnałów jest odpowiedzią z głębokiej, o energii aktywacji równej 540 ± 20 meV pułapki dziurowej o koncentracji niezależnej od zawartości miedzi.

Przedstawiono również eksperymentalne argumenty przeczące części z istniejących modeli interpretujących pochodzenie sygnałów N1 oraz N2. Pokazano, badając ogniwa słoneczne wykonane na platynie, złącza Schottkiego oraz cienkie warstwy $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, iż sygnały te nie mają bezpośredniego związku odpowiednio z obszarem tylnej elektrody bądź z warstwą buforową ogniwa.

Drugim tematem w prezentowanym cyklu prac jest wpływ sodu na koncentrację dziur w ogniwach CIGS oraz defekty jakie wprowadza on do materiału. Dyskusja wyników eksperymentalnych oraz rezultatów prac teoretycznych wsparte symulacjami pozwoliły na zaproponowanie modelu opartego o wpływ sodu na defekty donorowe zlokalizowane na granicach ziaren mogącego wyjaśnić obserwowane zmiany koncentracji dziur.

Trzecim zagadnieniem poruszonym w prezentowanych pracach są własności materiału fotowoltaicznego SnS oraz wpływ na nie domieszkowania indem oraz wanadem. Pokazano w nich, iż jest to materiał o skośnej przerwie energetycznej równej ok. 1.05 eV, którego absorpcja zdominowana jest przez przejścia proste o energiach powyżej 1.5 eV. Domieszkowanie materiału indem poprawiło morfologię warstw jednak nie zwiększyło koncentracji dziur. Domieszkowanie z kolei wanadem zainicjowało dodatkowe przejścia optyczne w SnS dostarczając tym samym argumentów, iż wanad wprowadza dodatkowe poziomy energetyczne w obszarze przerwy energetycznej SnS .

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, M.A. Green, J. Hohl, E. Masahiro, Y. Anita, W.Y.H. Baillie, Solar cell efficiency tables (Version 53), Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2 (2019) 3–12. doi:10.1002/pip.3102.
- [2] A. Zunger, S.B. Zhang, S.-H. Wei, Revisiting the defect physics in CuInSe₂ and CuGaSe₂, in: IEEE Photovolt. Spec. Conf. Proc., 1997: pp. 313–318. doi:10.1109/PVSC.1997.654091.
- [3] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, S. Lany, The electronic structure of chalcopyrites-bands, point defects and grain boundaries, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 18 (2010) 390–410. doi:10.1002/pip.936.
- [4] R. Herberholz, M. Igalson, H.W. Schock, Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂ / CdS / ZnO by space charge spectroscopy Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy, 318 (2010). doi:10.1063/1.366686.
- [5] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C.A. Kaufmann, H. Schock, T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C.A. Kaufmann, Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current-voltage signatures in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells., J. Appl. Phys. 107 (2010). doi:10.1063/1.3277043.
- [6] M. Igalson, A. Urbaniak, M. Edoff, Reinterpretation of defect levels derived from capacitance spectroscopy of CIGSe solar cells, Thin Solid Films. 517 (2009) 2153–2157. doi:10.1016/j.tsf.2008.10.092.
- [7] J.T. Heath, J.D. Cohen, W.N. Shafarman, Bulk and metastable defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films using drive-level capacitance profiling, J. Appl. Phys. 95 (2004) 1000–1010. doi:10.1063/1.1633982.
- [8] J. Lauwaert, S. Khelifi, K. Decock, M. Burgelman, H. Vrielinck, J. Lauwaert, S. Khelifi, K. Decock, M. Burgelman, H. Vrielinck, Signature of a back contact barrier in DLTS spectra, 063721 (2013). doi:10.1063/1.3564938.
- [9] U. Reislöhner, H. Metzner, C. Ronning, Hopping conduction observed in thermal admittance spectroscopy, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 2–5. doi:10.1103/PhysRevLett.104.226403.
- [10] F. Werner, S. Siebentritt, Buffer Layers, Defects, and the Capacitance Step in the Admittance Spectrum of a Thin-Film Solar Cell, Phys. Rev. Appl. 9 (2018) 54047. doi:10.1103/PhysRevApplied.9.054047.
- [11] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, R.G. Gordon, Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells, (2014) 1–7. doi:10.1002/aenm.201400496.
- [12] M. Cwil, M. Igalson, P. Zabierowski, S. Siebentritt, Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, J. Appl. Phys. 103 (2008) 063701. doi:10.1063/1.2884708.
- [13] P. Zabierowski, U. Rau, M. Igalson, Classification of metastabilities in the electrical

- characteristics of ZnO/CdSCu(In,Ga)Se₂ solar cells, (2001) 147–150.
- [14] A. Urbaniak, M. Igalson, Creation and relaxation of light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 063720. doi:10.1063/1.3213339.
- [15] C.E. Michelson, A. V. Gelatos, J.D. Cohen, Drive-level capacitance profiling: Its application to determining gap state densities in hydrogenated amorphous silicon films, *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 412–414. doi:10.1063/1.96129.
- [16] A. Krysztopa, M. Igalson, Y. Aida, J.K. Larsen, L. Gütay, S. Siebentritt, Defect levels in the epitaxial and polycrystalline CuGaSe₂ by photocurrent and capacitance methods, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 103711. doi:10.1063/1.3662198.
- [17] T. Eisenbarth, R. Caballero, M. Nichterwitz, C.A. Kaufmann, H. Schock, T. Eisenbarth, R. Caballero, M. Nichterwitz, C.A. Kaufmann, H. Schock, T. Unold, Characterization of metastabilities in Cu (In , Ga) Se₂ thin-film solar cells by capacitance and current-voltage spectroscopy Characterization of metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells by capacitance and current-voltage spectroscopy, 094506 (2011). doi:10.1063/1.3656453.
- [18] J. Lauwaert, L. Callens, S. Khelifi, K. Decock, M. Burgelman, A. Chirila, F. Pianezzi, S. Buecheler, A.N. Tiwari, H. Vrielinck, About RC-like contacts in deep level transient spectroscopy and Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 20 (2012) 588–594. doi:10.1002/pip.2166.
- [19] J. Lauwaert, L. Van Puyvelde, J. Lauwaert, J.W. Thybaut, S. Khelifi, M. Burgelman, F. Pianezzi, A.N. Tiwari, H. Vrielinck, Assignment of capacitance spectroscopy signals of CIGS solar cells to effects of non-ohmic contacts, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 112 (2013) 78–83. doi:10.1016/j.solmat.2013.01.014.
- [20] H. Meyer, W and Neldel, Relation between the energy constant and the quantity constant in the conductivity--temperature formula of oxide semiconductors, *Z. Tech. Phys.* 18 (1937) 588–593.
- [21] A.R. Davies, J.R. Sites, F. Collins, Effects of non-uniformity on rollover phenomena, 33rd IEEE Photovolt. Spec. Conf. Proceedings, San Diego, Calif. (2008) 7–9.
- [22] L.S. A. Rockett, M. Bodegård, K. Granath, Na incorporation and diffusion in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, *Proc. 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf. Washingt. D.C.* (1996) 986–987.
- [23] H.W.S. J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegård, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar-cells with improved performance, *Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf. Louisvilleence, Louisv.* (1993) 364.
- [24] D. Rudmann, D. Bre, Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures, 481 (2005) 55–60. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.071.
- [25] R. Caballero, C.A. Kaufmann, T. Eisenbarth, M. Cancela, R. Hesse, T. Unold, A. Eicke, R. Klenk, H.W. Schock, The influence of Na on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates, 517 (2009) 2187–2190. doi:10.1016/j.tsf.2008.10.085.

- [26] M.U. Lammer, U. Klemm, M. Powalla, Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se₂ deposition, *Thin Solid Films* 387, (2001) 33–36.
- [27] A. Rockett, J.S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M.M. Al Jassim, F. Hasoon, Na in selenized Cu(In,Ga)Se₂ on Na-containing and Na-free glasses : distribution , grain structure , and device performances, (2000) 212–217.
- [28] S. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂, 7214 (2012). doi:10.1063/1.370534.
- [29] U. Rau, K. Taretto, S. Siebentritt, Grain boundaries in Cu (In ,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cells, *Appl .Phys. A.* 96 (2009) 221–234. doi:10.1007/s00339-008-4978-0.
- [30] H.W. Schock, Depth profile of the lattice constant of the Cu-poor surface layer in (Cu 2 Se) 1 2 x (In 2 Se 3) x evidenced by grazing incidence X-ray diffraction, 64 (2003) 1559–1563. doi:10.1016/S0022-3697(03)00074-X.
- [31] B. Dean Malone, A. Gali, E. Kaxiras, First principles study of point defects in SnS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014). doi:10.1039/C4CP03010A.
- [32] N.K. Reddy, K.T.R. Reddy, Growth of polycrystalline SnS films by spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 325 (1998) 4–6. doi:10.1016/S0040-6090(98)00431-3.
- [33] T. Sall, M. Mollar, B. Marí, Substrate influences on the properties of SnS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 7607–7613. doi:10.1007/s10853-016-0039-9.
- [34] K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, T. Mahalingam, Effect of indium incorporation on properties of SnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Optik (Stuttg).* 125 (2014) 3996–4000. doi:10.1016/j.ijleo.2014.01.144.
- [35] J. Vidal, S. Lany, M. D’Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, J. Tate, Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012). doi:10.1063/1.3675880.

Albaniyah