

mgr inż. Aniela Czudek

“Wpływ metali alkalicznych na elektryczne oraz pojemnościowe parametry ogniw oraz cienkich warstw Cu(In,Ga)Se_2 ”

Ogniwa fotowoltaiczne oparte o Cu(In,Ga)Se_2 są jednymi z najpopularniejszych cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych od czasu ich wynalezienia w latach siedemdziesiątych XX w. i wprowadzenia na rynek przez Arco Solar w 1998 roku. Jeden z głównych skoków w ich rozwój miał miejsce we wczesnych latach dziewięćdziesiątych, gdy tanie szkło sodowe zostało użyte zamiast podłoża opartych o szkło borokrzemianowe. Dyfuzja sodu z podłoża wpłynęła na poprawę sprawności, przede wszystkim poprzez zwiększenie napięcia otwartego obwodu V_{OC} i współczynnika wypełnienia FF. Od tego czasu także inne metale alkaliczne, takie jak potas, rubid czy ces są z sukcesem wykorzystywane do poprawiania sprawności ogniw CIGS. Mimo tego, iż wszystkie obecnie dostępne na rynku ogniwa CIGS są domieszkowane sodem, dokładny mechanizm jego działania nadal jest dyskutowany. Jak dotąd większość badań eksperymentalnych była skoncentrowana na porównaniu ogniw i cienkich warstw pozbawionych domieszek oraz z ich dodatkiem, czasami z użyciem różnych metali alkalicznych albo metod ich wprowadzania do absorbera. Bardzo niewiele danych literaturowych jest związanych z badaniem wpływu koncentracji domieszek na parametry ogniw. Aby lepiej zrozumieć mechanizm wpływu domieszkowania metalami alkalicznymi warto jest przyjrzeć się możliwie szerokiemu zakresowi koncentracji sodu/potasu na różnego rodzaju próbkach, wliczając w to zarówno ogniwa jak i cienkie warstwy.

Kolejnym ciekawym aspektem ogniw CIGS jest metatrwałe fotoprzewodnictwo (PPC) – zwiększenie przewodności oraz gęstości swobodnych nośników (i w konsekwencji, sprawności) po oświetleniu, które pozostaje także o wyłączeniu źródła światła, o ile temperatura jest wystarczająco niska. Znowu, ten efekt był w większości badany co najwyżej na parach bez- oraz z domieszką metali alkalicznych.

W tej pracy przedstawione jest przekrojowe badanie wpływu koncentracji sodu oraz potasu na zrelaksowane oraz metastabilne parametry pojemnościowe oraz elektryczne próbek CIGS. Głównymi próbkami w tej pracy były cienkie warstwy oraz kompletne ogniwa wytworzone za pomocą jednoetapowego procesu naparowywania, charakteryzujące się jednorodną morfologią oraz stechiometrią. Dla głębszego wglądu w mechanizmy domieszkowania zbadane zostały także warstwy oraz ogniwa o większych ziarnach sporządzone przy pomocy trójetapowego procesu, stosowanego powszechnie w przemyśle. Domieszkowanie sodem i potasem zostało przeprowadzone za pomocą post-deposition treatment (PDT), aby ograniczyć wpływ domieszek na morfologię próbek¹. Koncentracja sodu i potasu była regulowana za pomocą doboru temperatury wygrzewania. Na cienkich warstwach przeprowadzone zostały pomiary przewodności w funkcji temperatury w stanie zrelaksowanym oraz metastabilnym. W ogniwach koncentracja swobodnych nośników została wyznaczona za pomocą Drive Level Capacitance Profiling, także w dwóch stanach. Porównanie pomiędzy wynikami dla ogniw oraz cienkich warstw pozwala na odróżnienie efektów związanych z interfejsami oraz z absorberem.

¹ Całość wykonania próbek, domieszkowanie metalami alkalicznymi oraz charakteryzacja składu próbek, w tym koncentracji sodu i potasu, wykonana została przez prof. Rolanda Wuerza oraz Alexandra Eslama w Zentrum für Solarenergie und Wasserstoffforschung (ZSW) w Stuttgarcie.

W cienkich warstwach, dodatek sodu skutkuje zależnym od jego koncentracji zwiększeniem przewodności oraz zmniejszeniem energii aktywacji zbrocza $\sigma(T)$. Potas powoduje niemalże takie same zmiany, tylko mniej więcej 4x więcej potasu niż sodu potrzebne jest do uzyskania tego samego efektu. Jediną jakościową różnicą było radykalne zmniejszenie przewodności w próbkach domieszkowanych niewielkimi ilościami potasu, prawdopodobnie z powodu powstawania dodatkowych barier w niskich temperaturach wygrzewania. Taka sama zależność od koncentracji sodu oraz potasu, zarówno w przypadku materiału pochodzącego z jedno- oraz trój etapowego procesu, była widoczna w przypadku koncentracji swobodnych dziur w ogniwach, w tą różnicą, że na każdy rząd wielkości zmiany w koncentracji dziur przypadają dwa rzędy wielkości zmiany przewodności. Wszystkie te fakty świadczą o tym, że pozytywny efekt metali alkalicznych nie zależy od rodzaju pierwiastka, ma swoje źródło we wnętrzu absorbera a nie na interfejsach, oraz wpływa zarówno na koncentrację nośników jak i ich ruchliwość.

Taka sama zależność od koncentracji sodu i potasu zaobserwowana została także dla metatrwałego fotoprzewodnictwa. Jedną z ciekawych obserwacji jest to, że poprzez wiele rzędów wielkości (także dla próbek z niską zawartością potasu) obserwowana jest proporcjonalność PPC do zrelaksowanej wartości przewodnictwa. Fakt ten mocno podkreśla, że ten sam czynnik wpływa na PPC oraz na zrelaksowane parametry elektryczne.

Wpływ domieszkowania metalami alkalicznymi na absorber CIGS może być wytłumaczony za pomocą modelu pasywacji defektów na granicach ziaren. Bariery na granicach ziaren związane z obecnością defektów wpływałyby zarówno na ruchliwość jak też koncentrację nośników poprzez powstawanie warstw zubożonych we wnętrzu ziaren w pobliżu ich powierzchni. Ten model został porównany z danymi eksperymentalnymi i pomimo jego prostoty osiągnięta została dobra zgodność symulacji z eksperymentem. Tak więc głównym wnioskiem z pracy jest stwierdzenie, że dominującym czynnikiem przyczyniającym się do wzrostu wydajności ogniwa fotowoltaicznego w wyniku domieszkowania metalami alkalicznymi jest pasywacja granic ziaren. Inne efekty, takie jak domieszkowanie wnętrza ziaren, chociaż nie są wykluczone, mają prawdopodobnie mniej znaczący wpływ.

Słowa kluczowe: $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ogniwa fotowoltaiczne, granice ziaren

Aniela Czudek, M.Sc.

“Impact of alkali element doping on the electrical characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and thin films”

Solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂ have been one of the most prominent types of thin-films solar cells since their first development in the 1970's and their subsequent introduction into commercial manufacture in 1998 by Arco Solar. One of the greatest leaps in their development took place in the early 1990's, when cheap, soda-lime glass substrates were used instead of the typical borosilicate glass or alumina ones. Diffusion of sodium from the substrate led to an increase in efficiency, mostly through an improvement in V_{OC} and the fill factor. Since then, other alkali elements such as potassium and rubidium have been successfully used to improve the performance of CIGS solar cells. And even though all of the commercially available CIGS cells include alkali doping, the precise mechanism of its beneficial effect is still under debate. To date, most experimental research focuses on the comparison between alkali-free and alkali-rich cells or films, sometimes with different alkali types or incorporation methods, with only a few cases where alkali concentration in the films was varied between samples. To better understand the pathway of alkali operation it might be important to study the influence of different alkali concentrations over a broad range of different devices.

Another interesting aspect of CIGS solar cells is the persistent photoconductivity – an increase in the observed conductivity and carrier concentration (and, as a result, also power conversion efficiency) under illumination, which remains even after the light source has been turned off, provided temperature is low enough. Again, this effect was previously mostly studied on either alkali-free or alkali-rich devices.

In this work, a systematic study of the effect of different concentrations of sodium and potassium, on the relaxed and metastable electrical and capacitive properties of CIGS devices is presented. Main type of samples were thin films and complete cells with CIGS absorbers fabricated by single stage process providing layers of uniform morphology and composition. For better insight into the physical properties also larger-grained three-stage CIGS used in commercial manufacture was studied-. Alkali doping was achieved through post-deposition treatment (PDT) to limit the impact of alkalis on sample morphology². The control over the amounts of alkalis introduced into both types of samples was achieved through varying PDT temperatures. On thin films, conductivity vs temperature measurements were done in both relaxed and metastable state. In the case of solar cells, free carrier concentration was measured through Drive Level Capacitance Profiling (DLCP) in both relaxed and light-soaked state. Comparison between solar cells and thin films allows to distinguish between the effect originating in the absorber and at the junction/interfaces.

In thin films, the addition of sodium resulted in an increase in conductivity and decrease in activation energy of the $\sigma(T)$ slope, dependent on the sodium concentration in the film. Almost the same result was observed with potassium, except 4x more potassium was needed for the

² All of the device manufacture, alkali-doping, compositional and basic photovoltaic characterization was done by prof. Roland Wuerz and Alexander Eslam at Zentrum für Solarenergie und Wasserstoff-forschung (ZSW) in Stuttgart, Germany

same effect. The only difference was observed for low-potassium films, where the conductivity decreased significantly, presumably due to secondary phases and resulting internal barriers arising at low K-PDT temperatures. The same dependence on alkali concentration, for both single-stage and three-stage devices, doped with either Na or K was observed in the free hole concentration on solar cells, the only difference here being that the increase in p was half of the orders of magnitude of the increase in conductivity. All of those results point to the alkali effect being independent of the alkali type, originating in the absorber rather than at the interfaces, and influencing both the carrier concentration and the mobility.

Persistent photoconductivity was found to depend on the alkali concentration in the same manner as the relaxed properties. The one interesting fact observed here is that the PPC is proportional to the relaxed conductivity over multiple orders of magnitude, even in the low-potassium thin films. This strongly suggest the same principle limiting the relaxed parameters as well as the magnitude of the PPC.

The impact of alkali doping on CIGS absorbers could be explained by the model of alkali-induced passivation of defects at the grain boundaries. Defect-induced barriers at the grain boundaries would limit both the mobility and the carrier concentration through depletion regions within grain bulk. This model was compared with the experimental data and despite its simplicity a good correlation between simulation results and experiment was achieved. Thus, the main conclusion of this work is that the dominating factor which contributes to the solar cells efficiency increase due to alkali doping is the passivation of grain boundaries. Other effects, such as doping of the interior of the grains, although not excluded, probably have a less significant effect.

Keywords: Cu(In,Ga)Se₂, solar cells, grain boundaries

