

Uzasadnienie wniosku
o Nagrodę Prezesa Rady Ministrów za wyróżniającą się rozprawę doktorską
dr inż. Anieli Czudek
pt. „*Impact of alkali element doping on the electrical characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and thin films*”

Tytuł pracy: „Impact of alkali element doping on the electrical characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and thin films” (Wpływ metali alkalicznych na charakterystyki elektryczne i pojemnościowe ogniw fotowoltaicznych i warstw Cu(In,Ga)Se₂);

Praca doktorska w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne;

Podmiot doktoryzujący: Politechnika Warszawska, Rada Naukowa Dyscypliny Nauki Fizyczne

Data obrony: 19.09.2023;

Data nadania stopnia: 28.09.2023 r.

Jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi odnawialnych źródeł energii jest fotowoltaika – konwersja energii słonecznej na energię elektryczną za pomocą ogniw fotowoltaicznych. Zastosowania fotowoltaiki są bardzo szerokie – od tych największych, którymi są gigawatowe elektrownie słoneczne po zastosowania w dużo mniejszej skali, jak np. w ładowarkach do telefonów. Ważnym zastosowaniem fotowoltaiki, na który kładziony jest coraz większy nacisk jest BIPV – fotowoltaika zintegrowana z budynkami, w formie np. dachówek czy zadaszeń. Dominujące na rynku ogniwa krzemowe, ze względu na swoją sztywną budowę, mają tu niewielkie zastosowanie. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku ogniw cienkowarstwowych, gdzie mikrometrowej grubości warstwy półprzewodników osadzone są na podłożach, które mogą być zarówno płaskie, jak i wygięte, sztywne lub elastyczne, a samo ogniwo, poprzez redukcję grubości absorbera, może być także półprzezroczyste.

Wśród technologii ogniw cienkowarstwowych, ważną grupę stanowią ogniwa oparte o związek Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Charakteryzują się one wysoką sprawnością, niską toksycznością oraz niewielką ilością materiału potrzebnego do ich produkcji. Ważnym elementem ogniw CIGS jest podłoże, na którym są wykonane. Zauważono, iż ogniwa CIGS osadzone na popularnym, łatwo dostępnym i tanim szkle sodowym wykazują znacząco wyższą wydajność niż te wykonane na jakichkolwiek innych, o wiele droższych podłożach. Efekt ten związany jest z dyfuzją atomów sodu do wnętrza warstwy absorbującej światło w ogniwie, skutkującą zwiększeniem koncentracji swobodnych dziur oraz co za tym idzie wzrostem przewodności samego materiału Cu(In,Ga)Se₂. Mimo, iż efekt ten po raz pierwszy został zaobserwowany prawie 30 lat temu i wykorzystywany jest podczas produkcji we wszystkich komercyjnie dostępnych ogniwach CIGS, to fizyczne podstawy jego mechanizmu są nieznane.

Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest fragmentaryczność dotychczasowych badań – większość badań eksperymentalnych była skoncentrowana na zero-jedynkowym porównaniu ogniw lub cienkich warstw pozbawionych domieszek oraz domieszkowanych sodem lub cięższymi metalami alkalicznymi. Rzadko kiedy charakteryzacji poddane jest więcej niż kilka próbek o różnej koncentracji domieszek alkalicznych. W pracy doktorskiej zawarte są przekrojowe, systematyczne

badania przeprowadzone na kilkudziesięciu próbkach, zarówno ogniwach CIGS, jak i odpowiadających im cienkich warstwach Cu(In,Ga)Se_2 zawierających kontrolowane ilości sodu oraz potasu na przestrzeni 3 rzędów wielkości. Pozwoliło to na dokładne przestudiowanie mechanizmu ich działania i oddzielenie wpływu metali alkalicznych na warstwę Cu(In,Ga)Se_2 od ich wpływu na pozostałe części ogniwa.

Podobieństwo wyników otrzymanych dla domieszkowania sodem oraz potasem, a także porównanie ilościowego wpływu na przewodność warstw oraz koncentracje swobodnych nośników w ogniwach wskazują, że efekt pozytywnego wpływu metali alkalicznych na wydajność ogniw CIGS związany jest z warstwą absorbera i słabo zależy od konkretnego pierwiastka, a sama poprawa wydajności spowodowana jest wzrostem zarówno koncentracji dziur, jak i ich ruchliwości

Aby wyjaśnić i opisać ilościowo obserwowane efekty w pracy wykorzystano i rozwinięto model oparty o istnienie barier potencjału na granicach ziaren w Cu(In,Ga)Se_2 . Pośród literaturowych modeli tłumaczących efekt domieszkowania metalami alkalicznymi tylko ten pozwala wyjaśnić w sposób spójny obserwowane zmiany przewodności, koncentracji dziur i ich ruchliwości. Model ten zakłada, że na granicach ziaren występują defekty powodujące wygięcie krawędzi pasm w dół, powodując z jednej strony zmniejszenie rekombinacji elektronów (efekt pozytywny), jak i ograniczenie ruchliwości dziur i powstanie regionów zubożonych wokół granic ziaren (efekt negatywny). Zaproponowano, iż metale alkaliczne pasywują te defekty, pozostawiając tylko niewielkie wygięcie pasm – wystarczające do zachowania pozytywnego wpływu na transport elektronów, przy jednoczesnym ograniczeniu negatywnego wpływu na transport dziur. Tłumaczy to nie tylko efekt związany z sodem, ale także fakt, że w przeciwieństwie do pozostałych typów ogniw, domieszkowane sodem polikrystaliczne ogniwa CIGS wykazują wyższą sprawność od tych wykorzystujących materiał monokrystaliczny.

Ważną częścią pracy, weryfikującą i uzupełniającą wyniki eksperymentalne są symulacje efektu barier na granicach ziaren i ich pasywacji za pomocą metali alkalicznych na przewodność oraz koncentrację dziur. Symulacje te uwiarygodniły zaproponowany model i pozwoliły, uzyskując dobrą zgodność z wynikami eksperymentu, na ilościowe opisanie obserwowanych efektów.

Najważniejszym rezultatem pracy jest pokazanie, iż za pomocą modelu pasywacji defektów na granicach ziaren można wytłumaczyć, zarówno jakościowo oraz ilościowo, pozytywne zmiany związane z domieszkowaniem sodem i potasem. Umożliwi to optymalizację procesów domieszkowania, a także stanowi istotny wkład w zrozumienie procesów zachodzących w ogniwach fotowoltaicznych.

Aby zwiększyć zasięg informacji zawartych w pracy, została ona napisana w języku angielskim. Uzyskała ona bardzo pozytywne recenzje zarówno u polskich, jak i zagranicznych recenzentów, oraz została wyróżniona przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej. Wyniki prezentowanej pracy doktorskiej zostały zaprezentowane na czterech międzynarodowych konferencjach (dwa plakaty, dwie prezentacje) oraz stanowiły podstawę do pięciu artykułów w renomowanych, międzynarodowych czasopismach z obszaru fotowoltaiki i fizyki materiałowej (jedna praca za 140 pkt. MNiSW, IF 7.27, trzy prace za 100 pkt, IF 2.6-3.89, jedna praca za 70 pkt, IF 2.0, łącznie cytowane 34 razy).