

Prof. dr hab. Ewa Popko  
Wydział Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej  
Katedra Technologii Kwantowych  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław  
Tel. 71 320 26 42  
[Ewa.popko@pwr.edu.pl](mailto:Ewa.popko@pwr.edu.pl)

Wrocław, 10 czerwca 2023.

### **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anieli Czudek**

#### **pt. „ Impact of Alkali Element Doping on the Electrical Characteristics of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells and Thin Films”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anieli Czudek obejmuje przekrojowe, systematyczne badanie wpływu domieszkowania sodem oraz potasem na zrelaksowane i metastabilne parametry pojemnościowe oraz elektryczne próbek CIGS. Główne metody badawcze – pomiar konduktancji oraz Drive Level Capacitance Profiling (DLCP), zostały wsparte przez charakteryzację z wykorzystaniem takich metod eksperymentalnych jak Czas Przelotu w Spektrometrii Masowej Jonów Wtórnych (TOF.SIMS), Dyfrakcja Rentgenowska (X-ray Fluorescence, XRF), Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM) czy Tomografia Sondą Atomową (Atomic Probe Tomography, APT).

Badania CIGS są prowadzone w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie – poszukuje się optymalnych warunków technologicznych, które spowodują podniesienie sprawności ogniw słonecznych na bazie tych materiałów. Jednak pomimo wielu lat badań nad tym materiałem, postępie technologicznym w pozyskiwaniu coraz sprawniejszych ogniw pozostaje wiele nierozwiązanych, zagadkowych problemów. Od dawna wiadomo, że domieszkowanie metalami alkalicznymi, takimi jak sód czy potas, prowadzi do wzrostu sprawności ogniw ale nie jest dokładnie znany mechanizm, który jest za to odpowiedzialny. Z tego punktu widzenia, metodyczne badania wpływu domieszkowania przy użyciu sodu oraz potasu, są bardzo potrzebne i dobrze wpisują się w światowy nurt poszukiwań rozwiązań prowadzących do poprawy wydajności ogniw słonecznych na bazie CIGS. Rozprawa dostarcza nowych, interesujących wyników, istotnych z tego punktu widzenia. Tematyka Rozprawy przynależy do niezwykle ważnego, światowego trendu badań w dziedzinie fotowoltaiki, która rozwija się niezwykle dynamicznie w związku ze światowym zapotrzebowaniem energetycznym.

Praca składa się z 12 rozdziałów i wraz z bibliografią liczy 132 strony. Można ją podzielić na 2 główne części. Część wstępna zawiera rozdziały 1-5 w których po krótkim wprowadzeniu do problematyki związanej z fotowoltaiką, przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat właściwości badanych materiałów (CIGS) i ogniw słonecznych na ich bazie, rodzaju defektów,

które występują w tych materiałach, zjawiska metatrwałego fotoprzewodnictwa (PPC) oraz domieszkania sodem i potasem. Część druga, obejmująca rozdziały 6-12 stanowi najważniejszą część Rozprawy, gdzie ulokowano motywację pracy, wyniki eksperymentalne ich analizę i dyskusję. Ostatni fragment Rozprawy poza referencjami, w liczbie 178, zawiera listę publikacji współautorstwa mgr inż. Anieli Czudek, listę rysunków, skrótów i tabel użytych w pracy oraz 2 dodatków.

W Rozdziale 2, przedstawiono pokrótce strukturę ogniów CIGS a w Rozdziale 3 skupiono się na defektach, które występują w tym materiale, ze szczególnym uwzględnieniem defektów związanych z granicami ziaren, które muszą być brane pod uwagę w polikrystalicznym materiale, jakim jest CIGS w standardowych ogniwach słonecznych. Rozdział 4 poświęcono opisowi zjawiska metatrwałego fotoprzewodnictwa i odpowiadającemu mu modelowi teoretycznemu Lany i Zungera, który dalej został częściowo wykorzystany do wyjaśnienia tego zjawiska w badanym materiale. Wreszcie Rozdział 5 zawiera opis metod domieszkania CIGS sodem i potasem, gdzie lokują się te domieszki, jaki mają wpływ na wydajność ogniów CIGS oraz jakie są proponowane modele wyjaśniające co wynika z ich wprowadzenia. Zauważono, że zarówno sód jak i potas lokują się na granicach ziaren i w obydwu przypadkach obserwuje się wzrost przewodności warstw i wydajności ogniów domieszkowanych tymi metalami wraz ze wzrostem ich koncentracji, ale w pewnym ograniczonym zakresie. Dalej w oparciu o dane literaturowe Autorka analizuje prawdopodobne modele, które mają wyjaśnić wzrost wydajności ogniów wywołany obecnością sodu lub potasu, przychyliła się przy tym do stwierdzenia, że model pasywacji na granicach ziaren wydaje się najlepiej tłumaczyć eksperyment. W dalszej części Rozprawy ten model zostanie wielokrotnie przywołany.

W kolejnym Rozdziale 6 zawarte zostały cele Rozprawy, które Autorka podsumowała następująco:

- Czy działanie sodu i potasu ogranicza się do objętości czy do granicy ziaren;
- Czy wpływa na ruchliwość i koncentrację swobodnych nośników;
- Czy jest źródłem defektów, które są odpowiedzialne za efekt metatrwałego fotoprzewodnictwa.

Rozdział 7 stanowi opis podstaw teoretycznych metod eksperymentalnych zastosowanych w badaniach w ramach Rozprawy. O ile część dotycząca pomiarów przewodności nie budzi zastrzeżeń, to część dotycząca pomiarów C-V oraz techniki DLCP wymaga korekty. Wzór (23) nie jest właściwy, jeśli  $W$  ma opisywać tylko obszar słabiej domieszkowany. We wzorze (30) też jest błąd. Ponadto technika DLCP jest słabo znana w porównaniu np. do DLTS, dlatego uważam, że ta część powinna być poszerzona o przykładowy wynik eksperymentalny  $C = f(dV)$ , który jasno pokazuje jak z tej zależności wyznacza się  $C_0$  i  $C_1$ , służące dalej do obliczenia koncentracji domieszek. Przydałoby się również wspomnieć, co przedstawia rys. 7.1 – brak odniesienia w tekście. W podrozdziale 7.4, opisującym charakterystyki prądowo-napięciowe, wzór (40) został powiązany z ref. [14] podczas gdy jest to standardowa podręcznikowa formuła.

Rozdział 8 zawiera opis materiału badawczego. Aby zrealizować cele Rozprawy Autorka przeprowadziła pomiary przewodności oraz DLCP w stanie zrelaksowanym oraz metatrwałym na 5 seriach cienkich warstw i kompletnych ogniwach. Serie 1 i 2, zostały wykonane odpowiednio na podłożach SLG i  $Zr_2$  wytworzonych za pomocą jednoetapowego procesu naporowywania, charakteryzujących się jednorodną morfologią i stechiometrią. Seria 4 została wykonana podobnie, ale zawierała próbki o różnej koncentracji Cu. Serię 3 stanowiły warstwy



i ogniwa wykonane przy pomocy trój etapowego procesu naporowywania. Te próbki charakteryzowały się większymi rozmiarami ziaren w porównaniu do próbek pozyskiwanych w procesie jednoetapowym. Domieszkowanie zostało przeprowadzone za pomocą procesu wygrzewania po depozycji warstw CIGS (Post Deposition Treatment, PDT) gdzie kontrola stężenia sodu i potasu odbywała się poprzez regulację temperatury wygrzewania. Dodatkowo w procesie trój etapowym wykonano również zestaw próbek o bardzo dużych ziarnach (seria 5). Procesy technologiczne wytwarzania warstw i ogniw, jak również wygrzewania PDT zostały przeprowadzone przez członków grupy prof. Rolanda Wuerza z Centrum Badań nad Energią Słoneczną i Wodorem Badenii-Wirtembergii (ZSW), gdzie również wstępnie scharakteryzowano próbki przy pomocy wspomnianych wyżej metod: TOF.SIMS, SEM, APT oraz XRF. Przedstawiono zdjęcia SEM warstw CIGS uzyskanych w procesie jednoetapowym i w procesie trój etapowym. W tym ostatnim przypadku wielkość ziaren jest znacznie większa. W tabelach 1-6 zebrano parametry takie jak temperatury wygrzewania oraz odpowiadające im stężenia sodu lub potasu, w warstwach i w ogniwach, jak również skład, tj. CGI (Cu/Ga+In) oraz GGI (Ga/Ga+In) dla serii 1 i 2 oraz CGI dla serii 4 i 5. Ponadto dla ogniw przedstawiono wartości sprawności, napięcia rozwarcia i prądy zwarcia oraz współczynniki wypełnienia. Koniec Rozdziału 8 stanowią 2 Podrozdziały, w których przedstawiono szczegóły odnośnie realizacji pomiarów przewodności i DLCP jak również pokazano typowe zależności przewodności w stanie zrelaksowanym i w stanie metatrwałym oraz profile koncentracji domieszek od temperatury wygrzewania podczas PDT. Stwierdzono również, że przed tymi pomiarami wykonano wstępnie pomiary admitancyjne w celu ustalenia zakresu częstości pomiarów DLCP. Wydaje się, że przykładowy skan takiego pomiaru tudzież zestawienie zakresu pomiarów częstości użytych podczas pomiarów DLCP byłby wskazany.

Rozdział 9 zawiera bogaty zestaw wyników eksperymentalnych pomiarów przewodności w funkcji temperatury oraz koncentracji dziur wyznaczonej za pomocą techniki DLCP, mierzonych w stanie zrelaksowanym oraz w stanie metatrwałym dla różnych stężeń sodu i potasu. Wyjściowo sprawdzono, że obserwowane zależności nie są związane z potencjalną wrażliwością selenu na wygrzewanie w procesie PDT. Kolejno przedstawiono wyniki dla próbek (warstw i ogniw) z serii 1, 2 i 3 (na rys. 9.4 należy chyba zamienić opis REL na LS w środkowym rysunku w ostatniej kolumnie). Stwierdzono, że w ogólności zależności te są podobne dla obydwu rodzaju domieszek. Odstępstwa dotyczą m.in. próbek domieszkowanych potasem o niskim stężeniu. Przedstawiono również wyniki badań wpływu rodzaju procesu, porównując wyniki otrzymane w procesie jednoetapowym (próbki z serii 2) trój etapowym (próbki z serii 3) oraz próbki z serii 5 (b. duże ziarna) przy czym nie zauważono systematycznych zależności. Wyniki pomiarów dla próbek o różnym składzie CGU (próbki z serii 4) potwierdziły ogólnie akceptowaną opinię, że wzrost Cu prowadzi jedynie do słabszej kompensacji CIGS i raczej nie jest odpowiedzialny za istotną zmianę przewodności w materiale domieszkowanym metalami alkalicznymi.

W Rozdziale 10 podsumowano otrzymane wyniki eksperymentalne, zauważając, że domieszkowanie zarówno sodem jak potasem skutkuje wzrostem koncentracji swobodnych dziur w ogniwach, wzrostem przewodności oraz zmniejszeniem nachylenia zależności  $\sigma(T)$  i wzrostem bezwzględnej wartości PPC. Wzrost koncentracji dziur powoduje poprawę parametrów ogniw. Różnica między domieszkowaniem sodem i potasem polega na tym, że aby uzyskać ten sam wzrost koncentracji dziur czy przewodności, w przypadku potasu wymagane jest czterokrotnie większe stężenie potasu. Ponadto dla niskich stężeń potasu nie obserwuje się zmian koncentracji dziur i przewodności, podczas gdy niewielkie zmiany stężenia sodu wywołują wzrost tych wielkości. Przede wszystkim jednak domieszkowanie metalami alkalicznymi skutkuje wzrostem przewodności zarówno w stanie zrelaksowanym jak i w stanie



metatrwałym ale ten wzrost jest silniejszy aniżeli mogłoby to wynikać ze wzrostu koncentracji dziur. Oznacza to, że domieszkowanie powoduje również wzrost ruchliwości. W związku z powyższym zastosowano model o którym wspomniano wcześniej, uwzględniający pasywację na granicy ziaren. Dokładny opis modelu zawarty w Rozdziale 10.3 opiera się o teorię Baccaraniego, przy czym zakłada się, że w CIGS, który jest półprzewodnikiem typu p, na granicy ziaren znajdują się donory, tworzy się obszar zubożony i bariera dla dziur, która jest odpowiedzialna za spadek ich koncentracji ze wzrostem koncentracji donorów. W podrozdziale 10.3 opisano w jaki sposób wyznaczono zależność wysokości tej bariery od koncentracji donorów na granicy ziaren. Jest to dość zawiły opis. Bariere obliczono korzystając z danych eksperymentalnych  $\sigma(T)$  (rys. 10.17). Nawiasem mówiąc, na stronie 85, na której znajduje się rys. 10.17, brakuje odniesienia w tekście do tego rysunku. Ponadto wyznaczono również zależność koncentracji dziur od koncentracji donorów na granicy ziaren. W związku z tym mam pytanie, które dane zostały wykorzystane do przedstawienia tej zależności?

W celu zweryfikowania proponowanego modelu, Autorka skorzystała z oprogramowania SCAPS. Zasyмуляowała układ kolumnowych ziaren o rozmiarach zbliżonych do rzeczywistych, wprowadzone zostały parametry badanych warstw i ogniw (m.in. położenie poziomu donorowego  $0.33\text{eV}$  poniżej krawędzi pasma przewodnictwa, wydedukowane z pomiarów przewodności) a wynik porównano z eksperymentem (rys. 10.22). Uzyskano zadowalającą zgodność dla zależności wysokości bariery od koncentracji donorów. Rys. 10.22 z prawej strony (może należało po prostu nazwać rys. 10.22a i 10.22b ?) prezentuje bardzo ważną zależność koncentracji dziur od koncentracji donorów, wraz z dopasowaniem modelu. Najważniejszy wniosek z porównania eksperymentu z modelem wynika z faktu, że ponieważ koncentracja donorów jest funkcją stężenia domieszek alkalicznych, to oznacza, że zmiana koncentracji dziur jest związana z pasywacją na granicy ziaren, wywołaną domieszkowaniem metalami alkalicznymi. Wzrost koncentracji dziur wynika z faktu, że domieszki alkaliczne pasywują donory na granicy ziaren, obszar zubożony na granicy ziaren zmniejsza się i w efekcie bariera dla dziur maleje. Maksymalna bariera ( ok.  $280\text{meV}$ ) odpowiada sytuacji gdy obszar zubożony obejmuje obszar całych ziaren w próbkach nie domieszkowanych. Należy zaznaczyć, że pomimo bardzo prostego modelu ziaren, zgodność z eksperymentem jest zadowalająca. Dodatkowo porównano wyniki symulacji zależności przewodności oraz koncentracji dziur od wysokości bariery (dla reżimu częściowego zubożenia obszaru granicy ziaren) i otrzymano dostateczną zgodność. Ponadto obliczone zostały zależności przewodności od wysokości bariery (wzory 64-66) i porównane z eksperymentem. Lepszą zgodność otrzymano przy założeniu, że koncentracja dziur zmienia się we wszystkich 3 wymiarach.

W kolejnym podrozdziale 10.4 przeprowadzono analizę i dyskusję wyników PPC. Zauważono, że dla domieszkowania w reżimie częściowego zubożenia na granicach ziaren, wysokość bariery w stanie metatrwałym jest równa połowie bariery w stanie zrelaksowanym. Jak wynika z rys. 10.31, który stanowi podsumowanie tej analizy, ani teoria wpływu metali alkalicznych na pasywację granic ziaren ani model zakładający, że domieszkowanie tymi metalami powoduje wzrost koncentracji akceptorów w objętości ziaren nie wyjaśniają obserwowanej przez kilka rzędów wielkości proporcjonalnej zależności między przewodnością w stanie metatrwałym i w stanie zrelaksowanym. Zatem wyjaśnienie zjawiska PPC w kontekście pasywacji na granicy ziaren pozostaje otwartą kwestią.

W sumie, jak wynika z tabel zebranych w podrozdziale 8.2, wykonano ok. 40 próbek. Należy docenić dostęp do tak bogatego materiału, który jest zapewne zasługą zespołu, w którym pracuje Pani mgr inż. Aniela Czudek. To olbrzymi materiał badawczy, byłam ciekawa jak Autorce Rozprawy uda się wykorzystać ogromny potencjał tych zasobów. Otóż w mojej opinii



został on przez nią w pełni wykorzystany, dzięki czemu uzyskała odpowiedzi na pytania stanowiące cele jej Rozprawy. Model wpływu metali alkalicznych na pasywację granic ziaren wydaje się być już akceptowany przez środowisko naukowe, ale Pani mgr inż. Aniela Czudek w swojej Rozprawie dostarcza przekonujących argumentów za jego słusnością. W Podsumowaniu Rozprawy czytamy, że na podstawie przeprowadzonych systematycznych badań na tak szerokiej grupie warstw i ogniw, można było stwierdzić, że istnienie barier na granicy ziaren jest odpowiedzialne za spadek przewodności (i ruchliwości) oraz koncentracji dziur w CIGS natomiast domieszkowanie metalami alkalicznymi odgrywa istotną rolę w pasywacji granic ziaren. Bardzo cenny był pomysł korelacji pomiarów przewodności oraz DLCP, które dostarczyły informacji o koncentracji swobodnych dziur. To pozwoliło wykluczyć udział interfejsów na pozytywny wpływ domieszkowania metalami alkalicznymi. Otrzymane rezultaty mają istotne znaczenie nie tylko dla badaczy zajmujących się ogniwami CIGS, mają szersze znaczenie, ponieważ dotyczą struktur, które są również realizowane na bazie półprzewodników polikrystalicznych, jak np. ogniwa CdTe.

Wyniki prezentowane w Rozprawie dotyczące zachowania ogniw domieszkowanych sodem, zostały częściowo opublikowane w pracach A.Czudek i in. w JAP z r. 2020. Podobnie wyniki pomiarów przewodności oraz DLCP dla warstw i ogniw domieszkowanych sodem zostały opublikowane w pracy A.Czudek i in. w IEEE Journal of Photovoltaics z r. 2020. Wybrane wyniki wraz z dyskusją, a dotyczące porównania efektów domieszkowania sodem i potasem w warstwach i ogniwach CIGS zostały zawarte w publikacji A.Czudek i in. PSS RRL z r. 2022. Model pasywacji na granicy ziaren został przedstawiony w publikacji A.Urbaniak, A.Czudek i in. w Solar Energy Materials and Solar Cells z r. 2023. Ponadto mgr inż. Aniela Czudek jest drugą współautorką jeszcze jednej pracy na temat ogniw CIGS domieszkowanych metalami alkalicznymi w JAP z r. 2022. Należy zaznaczyć, że mgr inż. Aniela Czudek bardzo aktywnie równolegle angażuje się w inną tematykę, związaną z fotowoltaiką. Wyniki tej aktywności znalazły wyraz w rozdziale w książce (wyd. Elsevier, 2020), gdzie jest drugą współautorką oraz w 2 publikacjach ( m.in. w Solar Energy Materials and Solar Cells z r. 2022).

W mojej ocenie rozprawa jest dobrze zredagowana po angielsku i czyta się ją dobrze. Bardzo ważne są podsumowania przy końcu każdego podrozdziału, które świadczą o dbałości o dogłębną analizę w najdrobniejszych szczegółach. Uwagi, które zwarłam w treści recenzji w żadnym stopniu nie umniejszają wysokiego poziomu zawartości merytorycznej i redakcji pracy.

Podsumowując moją ocenę prezentowanej Rozprawy pragnę zwrócić uwagę na kilka mocnych stron. Rozprawa prezentuje nowe i interesujące wyniki plasujące się w aktualnym nurcie badań światowych, w obszarze materiałów fotowoltaicznych. W Rozprawie przeprowadzona została dojrzała analiza i dyskusja wyników, świadcząca o doskonałej orientacji w aktualnej literaturze związanej z zagadnieniami poruszonymi w Rozprawie jak również o dogłębnym zrozumieniu jakie zjawiska fizyczne są odpowiedzialne za obserwowane wyniki eksperymentalne. W związku z wysokim poziomem wyników uzyskanych w Rozprawie, znaczenia wniosków z Rozprawy dla dziedziny fotowoltaiki, jak również z faktem, że część wyników prezentowanych w Rozprawie została już opublikowana w czasopiśmie o stosunkowo wysokich współczynnikach, a zatem zostały już pozytywnie zrecenzowane, wnioskuję o wyróżnienie Rozprawy mgr inż. Anieli Czudek.

W mojej opinii Pani mgr inż. Aniela Czudek pokazała, że opanowała metody badania warstw i ogniw słonecznych i potrafi zinterpretować uzyskane wyniki oraz odnieść je do wyników uzyskanych z wykorzystaniem innych metod eksperymentalnych i skonfrontować z aktualną

wiedzą w dziedzinie. Jest to więc już dojrzała naukowiec, która może podjąć samodzielnie trudne zagadnienia badawcze. Uważam też, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anieli Czudek spełnia wszystkie wymagania zwyczajowe i ustawowe (Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*) stawiane pracom doktorskim. Zwracam się zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne, Politechniki Warszawskiej, z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr inż. Anieli Czudek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Ewa Popko