

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wytwarzanie i optymalizacja ogniw fotowoltaicznych ZnO/GaAs otrzymywanych przy wykorzystaniu metody ALD

Piotr Caban

Promotor: prof. dr hab. Marek Godlewski

Promotor pomocniczy: dr Rafał Pietruszka

Warszawa 2024

Podziękowania

Na wstępie chciałbym serdecznie podziękować mojemu promotorowi prof. dr. hab. Markowi Godlewskiemu, za okazane zaufanie, życzliwość, niezachwiane i wszechstronne wsparcie, jak też za pozostawienie swobody badawczej w trakcie realizacji tego doktoratu,

Słowa podziękowania kieruję również w stronę promotora pomocniczego dr. Rafała Pietruszki, za wszelką udzieloną pomoc, wsparcie w wykonywaniu pomiarów i realizacji procesów technologicznych, jak też wykonywanie kontaktów elektrycznych,

Dziękuję **dr. hab. Bartłomiejowi Witkowskiemu** za wykonanie niezliczonych badań z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego SEM, zaangażowanie i rzetelność przy ich realizacji,

Dziękuję **prof. dr hab. Elżbiecie Guziewicz** za życzliwość i możliwość korzystania z laboratoryjnej aparatury produkcyjnej i pomiarowej,

Swoje podziękowania kieruję także do pani **prof. dr hab. Krystyny Ławniczak-Jabłońskiej** za przychylność, otwartość, realizację pomiarów XPS, za czas poświęcony na analizę wyników oraz wielokrotne wsparcie merytoryczne,

Serdecznie dziękuję **dr Monice Ożga** oraz **dr Sylwii Gierałtowskiej** za wykonanie pomiarów AFM,

Chciałbym również podziękować **dr. hab. Rafałowi Jakieła**, za przeprowadzenie wielu pomiarów SIMS, zaangażowanie i rzetelność przy ich realizacji, jak też wielokrotne merytoryczne wsparcie w analizie wyników,

Serdecznie dziękuję **prof. dr hab. Ewie Placzek-Popko** oraz **dr inż. Katarzynie Gwóźdź** z Politechniki Wrocławskiej, za życzliwość, udostępnienie aparatury pomiarowej oraz wspólne pomiary ogniw słonecznych,

Dziękuję dr. inż. Jarosławowi Kaszewskiemu, za wsparcie merytoryczne, ciekawe dyskusje oraz pomoc przy pomiarach PL,

Chciałbym również podziękować dr. hab. Tomaszowi Krajewskiemu za konsultacje oraz ciekawe dyskusje,

Serdecznie dziękuję **Kolegom z Działu Informatyki** za wszechstronne wsparcie oraz elastyczność w podziale obowiązków,

Dziękuję dr hab. Annie Niedźwieckiej za konsultacje,

Wyrazy podziękowania kieruję także do **prof. dr. hab. Yaroslava Zhydachevsky'ego** oraz **dr. Volodymyra Tsiumry** za wsparcie techniczne i pomoc w pomiarach PL, jak również do **dr. Lva-Ivana Bulyka** za przygotowanie dedykowanego układu pomiarowego i zaangażowanie we wspólnych pomiarach fotoluminescencyjnych,

Dziękuję dr hab. Ewie Przeździeckiej za konsultacje,

Dziękuję również **dr. Ramonowi Schifano**, za konsultacje oraz wsparcie w laboratorium pomiarowym,

Dziękuję dr Aleksandrze Seweryn za wykonanie badań XRD,

Dziękuję również Piotrowi Sybilskiemu za wielokrotne, wszechstronne wsparcie techniczne,

Dziękuję **prof. dr. hab. Zbigniewowi Żytkiewiczowi**, za udostępnienie podłoży półprzewodnikowych,

Chciałbym także podziękować **mgr. Krzysztofowi Kopalko**, za przychylność, wszechstronne wsparcie w laboratorium, cenne wskazówki oraz wytwarzanie kontaktów omowych i wygrzewanie RTP,

Słowa podziękowania kieruję także do **mgr. Wojciecha Woźniaka** za wsparcie techniczne w laboratorium oraz osadzanie kontaktów elektrycznych i wygrzewanie RTP,

Spis treści

1. Wstęp	9
2. Materiały półprzewodnikowe	14
2.1 GaAs	14
2.2 GaAs w fotowoltaice	16
2.3 ZnO	
2.4 ZnO w fotowoltaice	23
3. Ogniwa fotowoltaiczne, zasada działania i charakteryzacja	24
3.1 Ogniwo słoneczne	
3.2 Modele zastępcze ogniwa	
3.3 Parametry ogniw słonecznych	
4. Aparatura produkcyjna i pomiarowa	40
4.1 Wstęp	40
4.2 Osadzanie warstw atomowych - metoda i reaktory ALD	40
4.3 Napylarka PVD 75 - fizyczne osadzanie warstw z fazy gazowej	45
4.4 Mikroskop SEM - obrazowanie powierzchni oraz przekrojów wykonany	ch struktur47
4.5 Pomiary grubości warstw metodą reflektometryczną	
4.6 Pomiary parametrów elektrycznych warstw w konfiguracji van der Pauv	w49
4.7 Pomiary topografii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu sił atom	owych AFM53
4.8 Wygrzewanie próbek metodą RTP	55
4.9 Pomiary wydajności ogniw - symulator światła słonecznego Photo Emis	ssion Tech56
4.10 Pomiary wydajności kwantowej - Bentham	57
4.11 Pomiary reflektancji, transmitancji i absorbancji	
4.12 Pomiary z wykorzystaniem spektrometru masowego - SIMS	59
4.13 Układ do badania odpowiedzi fotoluminescencyjnej powierzchni GaA	s:Zn61
5. Kontakty omowe	62
5.1 Wstęp	62
5.2 Złącze metal-półprzewodnik	64

5.3 Kontakt Au/Zn/Au do p-typu GaAs	68
5.5 Kontakt omowy do p-typu GaAs oparty o ZnO osadzane metodą ALD	72
5.5.1 Wprowadzenie	72
5.5.2 Kontakt omowy ZnO/p-GaAs	73
5.6 Zastosowanie kontaktu omowego ZnO/p-GaAs w ogniwie słonecznym	76
6. Wpływ właściwości podłoża i temperatur osadzania ZnO na parametry ogniw słonecznych	80
6.1 Wprowadzenie	80
6.2 Proces wytwarzania struktur AZO/ZnO/p-GaAs i AZO/p-GaAs	81
6.3 Pomiary i analiza wyników	82
6.4 Wnioski	94
7. Wpływ trawienia i pasywacji powierzchni GaAs na parametry struktury AZO/Al ₂ O ₃ /p-GaAs	95
7.1 Wprowadzenie	95
7.2 Przygotowanie podłoża oraz proces ALD	99
7.3 Badania AFM oraz SEM	100
7.4 Zewnętrzna wydajność kwantowa EQE	104
7.5 Charakterystyki prądowo napięciowe	108
7.6 Pomiary przerwy energetycznej warstw AZO	110
7.7 Wnioski	113
8. Wpływ stałej dielektrycznej rozpuszczalnika roztworu pasywującego siarczku amonu na param ogniw AZO/ZnO/GaAs	etry 115
8.1 Wprowadzenie	115
8.2 Przebieg eksperymentu	116
8.3 Wnioski	118
9. Wpływ stopnia stężenia wodnego roztworu pasywującego siarczku amonu na parametry ogniw AZO/ZnO/GaAs	119
9.1 Wprowadzenie	119
9.2 Przebieg eksperymentu	120
9.3 Badania fotoluminescencji p-GaAs:Zn pasywowanych w wodnych roztworach siarczku am o różnych stężeniach	10nu 122
9.4 Wnioski	124

10. Potwierdzenie zasadności wyboru ścieżki A2 jako optymalnej metody obróbki powierzchni
podłoża dla struktury AZO/p-GaAs
10.1 Wprowadzenie
10.2 Przebieg eksperymentu
10.3 Wnioski
11. Wykonanie i charakteryzacja struktur AZO/ZnO/p-GaAs z powierzchnią podłoża przygotowaną wg sekwencji A2
11.1 Wprowadzenie
11.2 Przebieg eksperymentu i analiza wyników134
11.3 Wnioski138
12. Wpływ grubości warstw ZnO na parametry ogniw fotowoltaicznych AZO/ZnO/p-GaAs139
12.1 Wprowadzenie
12.2 Wytwarzanie, pomiary i analiza parametrów ogniw AZO/ZnO/p-GaAs140
12.3 Wnioski
13. Podsumowanie
14. Informacje dodatkowe153
14.1 Wykorzystane podłoża monokrystaliczne p-GaAs (100)153
14.2 Licencja Elsevier154
14.3 Licencja CC BY 4.0155
15. Dorobek naukowy
15.1 Publikacje157
15.2 Patenty157
15.3 Plakaty158
15.4 Wystąpienia konferencyjne159
15.5 Nagrody160

Bibliografia

1. Wstęp

Od czasu zaobserwowania efektu fotowoltaicznego/fotoelektrycznego przez A.E. Becquerela w 1839 r., przez niemal dwa stulecia fotowoltaika (*ang. photovoltaics*; PV) stała się dojrzałą dziedziną, w której dokonał się znaczny postęp. Wysiłki podejmowane przez zespoły naukowe z całego świata, doprowadziły do powstania nowych rozwiązań konstrukcyjnych ogniw fotowoltaicznych, zbudowanych na bazie nowych materiałów z wykorzystaniem technologii wcześniej niedostępnych. Odzwierciedleniem ciągłego rozwoju fotowoltaiki może być typowy podział ogniw słonecznych na generacje, obejmujące zmieniający się aspekt czasowy, technologiczny, materiałowy oraz konstrukcyjny. I tak ogniwa I-ej generacji dotyczą urządzeń krzemowych mono- i polikrystalicznych opartych na złączu diodowym p-n. II-ga generacja to również ogniwa wykorzystujące złącze diodowe, do wytworzenia których wykorzystano krzem amorficzny (a-Si) lub inne związki/pierwiastki, takie jak CdTe, Cu, In, Ga, Se (ogniwa CIGS). Z uwagi na niewielka grubość materiału (przeważnie wahającą się w granicach 1-3 μm), zwane są także ogniwami absorbera cienkowarstwowymi. Generacja III-cia to ogniwa barwnikowe DSSC (ang. Dye-Sensitized Solar Cells) oraz ogniwa organiczne. Poza wspomnianym podziałem możliwe są również inne sposoby klasyfikacji ogniw, np. bazujące na strukturze krystalicznej absorbera (monokryształ, polikryształ, struktura amorficzna), jego rodzaju (zbudowane z półprzewodników elementarnych (Si) lub złożonych (CdTe, GaAs)) oraz typie zastosowanego złacza, np.: p-n (homo-, heterozłącze), złącze Schottky'ego. Poza ogniwami opartymi na złączach p-n, należy tu również wspomnieć o konstrukcjach wykorzystujących złącza MIS (ang. Metal Instulator Semiconductor) lub SIS (ang. Semiconductor Insulator Semiconductor) [1][2] ogniwach na bazie perowskitów [3][4][5], ogniwach wielozłączowych [6][7][8] czy też ogniwach koncentratorowych [9] [10] [11].

Jednym z powszechnie znanych dokumentów przedstawiających historię i postęp w zakresie fotowoltaiki jest wykres (Rys.1.1) publikowany przez amerykański instytut National Renewable Energy Laboratory (NREL) [12].



Rys.1.1 Wykres przedstawiający najwyższe potwierdzone wartości sprawności konwersji badawczych ogniw słonecznych, osiągniętych dla różnych technologii fotowoltaicznych od roku 1976 do chwili obecnej, publikowany przez NREL [12].

Wykres ten, w zwartej formie przedstawia etapy rozwoju fotowoltaiki od roku 1976, prezentując na krzywych - z których każda reprezentuje odrębną technologię - maksymalne efektywności ogniw słonecznych jakie osiągano na przestrzeni minionych lat. Każdy z zaprezentowanych wyników został zbadany w warunkach standardowych (*ang. Standard Test Conditions*), a zatem uzyskane rezultaty można ze sobą wiarygodnie porównywać.

Przedstawione na wykresie maksymalne efektywności, uzyskiwane są dla wymagających technologicznie rozwiązań konstrukcyjnych jak ogniwa 3-4-i wiecejzłączowe oparte głównie na relatywnie drogich materiałach jak GaAs i związkach pochodnych. Wzrost zagęszczenia krzywych na przestrzeni ostatnich 15-20 lat, dobitnie świadczy także 0 wzrastającym zainteresowaniu fotowoltaiką przejawiającą się w nowopowstałych rozwiązaniach jak np. ogniwa perowskitowe, ogniwa organiczne, ogniwa oparte na kropkach kwantowych QDSC (ang. quantum dots solar cells), czy też ogniwa wielozłaczowe i koncentratorowe. Z kolei dynamika wzrostu efektywności nowych rozwiazań ogniw słonecznych opisywanych na wykresie jako "emerging solar cells", przemawia za tym, że wyścig o znalezienie najbardziej wydajnego ogniwa w jak najtańszej technologii trwa już w najlepsze, i że rozwijany jest każdy obiecujący kierunek.

Jednakże brak spektakularnych wzrostów efektywności, które mogłyby być traktowane jako swoisty przełom w dziedzinie, może też wskazywać na fakt, że fotowoltaika stopniowo dociera do granic swoich możliwości i jest bliska rozwiązaniom optymalnym.

Warto w tym momencie przywołać pracę Williama B. Shockleya oraz Hansa J. Queissera z roku 1961, która traktuje o fundamentalnych ograniczeniach maksymalnej wydajności ogniw słonecznych opartych na złączu p-n [13]. Tak zwane "ograniczenie Shockleya-Queissera" (Shockley-Queisser limit/SQL) opracowane teoretycznie na bazie analizy procesów absorpcji i reemisji przewidywało, że w przypadku pojedynczego złacza p-n, jedynie około 30% energii fali elektromagnetycznej widma słonecznego może być efektywnie skonwertowane na prąd elektryczny. Jak wspomniano, praca została opublikowana już w roku 1961, ale nie bez przeszkód. Pierwsza wersja artykułu została odrzucona, a gdy już doszło do jego publikacji, przez długi czas nie cieszył się zbytnim zainteresowaniem. Jednak wraz z początkiem obecnego stulecia, stosunek do tej publikacji ulegał stopniowej zmianie, a kilka lat później liczba jej cytowań zaczęła rosnać wykładniczo. Zdaniem autora niniejszej dysertacji, tak silnie rosnące zainteresowanie analizą dotyczącą fundamentalnych ograniczeń wydajności ogniw słonecznych może świadczyć o wielkim potencjale fotowoltaiki, dostrzeżonej na progu obecnego stulecia jako realna i przyszłościowa alternatywa dla źródeł energii opartych na paliwach kopalnych. Po wielu latach najwyraźniej okazało się, że przy obecnym stanie rozwoju technologii i skomplikowanych polityczno-biznesowych uwarunkowaniach energetyki, fotowoltaice warto poświęcić wiele wysiłku badawczego aby maksymalnie spożytkować jej potencjał, dochodząc przy tym aż do fundamentalnych ograniczeń. Wykorzystanie fotowoltaiki, w porównaniu do tradycyjnych sposobów pozyskiwania użytecznych form energii, niesie bowiem ze sobą wiele korzyści. Ogniwa fotowoltaiczne są urządzeniami, gdzie poza procesem produkcji, instalacji i utylizacji nie generują praktycznie żadnych dodatkowych kosztów. Podczas eksploatacji, zasadniczo nie wymagają też wydatków na skomplikowane czynności serwisowe. Nie ma również potrzeby, jak przy tradycyjnych źródłach energii, ponoszenia opłat za paliwo i jego transport. W czasie zaś ich pracy, ogniwa słoneczne nie są uciążliwe dla środowiska, nie generują hałasu, nie wymagają również specjalnego nadzoru. Fotowoltaika nie stwarza praktycznie żadnego ryzyka zanieczyszczenia środowiska w zakresie czasu życia ogniw, w odróżnieniu od tradycyjnych źródeł emitujących zanieczyszczenia i gazy cieplarniane w sposób ciągły. Jest też znacznie bezpieczniejszym źródłem energii w porównaniu do tradycyjnych elektrowni atomowych, które stale stwarzają - choć minimalne, to jednak materializowalne - ryzyko skażenia czy też destrukcji środowiska. Wymownie o tym świadczą nierozwiązane do tej pory problemy po awariach w Czernobylu czy Fukushimie, które wciąż realnie zagrażają środowisku.

Warto także dodać, że wspomniana wyżej kwestia bezpieczeństwa stosowania fotowoltaiki może zacząć zyskiwać na znaczeniu, wraz z jej upowszechnieniem. Sukcesywnie zwiększająca się liczba lokalnych wolnostojących, wyodrębnionych instalacji/farm fotowoltaicznych, z czasem może doprowadzić do zmiany modelu energetyki z centralnego na rozproszony. Tym samym stopień bezpieczeństwa energetycznego społeczeństwa zostanie znacznie zwiększony, poprzez minimalizację ryzyka odcięcia dostępu do źródła prądu. Ogniwa słoneczne są więc urządzeniami bezpiecznymi, bezobsługowymi, opłacalnymi i przyszłościowymi. Obecnie cechują się czasem życia i sprawnością na tyle wysoką, aby zapewnić prosumentom/inwestorom godziwy zwrot z inwestycji w sensownej perspektywie czasowej. Doświadczenia ostatnich lat wskazują jednak, że rosnącej (ostatnio bardzo dynamicznie) liczbie instalacji fotowoltaicznych, powinny towarzyszyć równolegle budowane lokalne magazyny energii, aby móc racjonalnie zarządzać jej gromadzeniem oraz dystrybucją.

Dotychczasowe wyniki efektywności ogniw słonecznych zbliżyły się znacznie do maksimum określonego limitem SQL, ale naturalnie, w żadnym przypadku ogniwa opartego na pojedynczym złączu p-n granica ta nie została przekroczona. Dotyczy to najbardziej popularnej technologii krzemowej, gdzie maksimum osiągniętej efektywności tylko nieznacznie przekracza 27%, jak też ogniw na bazie arsenku galu, gdzie jak dotąd rekordem jest osiągniecie 29.1%, przy maksimum teoretycznym wynoszącym 33.5% [12] [14].

Przy obecnym stanie techniki, badacze są więc bliscy osiągnięcia teoretycznych maksimów sprawności konwersji fotowoltaicznej. Wiadomo jednak, że do osiągnięcia tego celu zaprząc należy najnowsze zdobycze techniki i wyrafinowane technologie. Analizowany wykres (Rys.1.1) wskazuje jednak zarazem, że do rozwoju PV można przyczynić się badając także nowe, wcześniej niesprawdzone/niedostępne rozwiązania i materiały, zamiast przystępować do wyścigu w konkurencji najnowszych, a tym samym najdroższych technologii, optymalizując i tak już względnie efektywne rozwiązania. Podejmowane działania mogą się więc także wpisywać w aktualnie istniejące dwa zasadnicze trendy rozwojowe: poszukiwanie materiału alternatywnego dla powszechnie wykorzystywanego krzemu oraz dążenie do maksymalnej optymalizacji kosztów wytwarzania ogniw. Oznacza to m.in., że struktura o względnie niskiej efektywności, którą jednak cechować będzie prostota konstrukcji i/lub niski koszt wytwarzania, może być w ostatecznym rozrachunku bardziej opłacalna niż wysoce efektywne ogniwo, wymagające wszakże wielu czasochłonnych i zaawansowanych technologicznie zabiegów produkcyjnych. Niezmiennie istotny pozostaje też aspekt dotyczący ochrony środowiska, gdzie w procesach wytwarzania zawsze powinna

być promowana niska energochłonność oraz wykorzystanie względnie nieszkodliwych odczynników chemicznych. W końcowym zaś etapie życia produktu ważne jest również aby jego utylizacja nie generowała wysokich kosztów i pozostawała bez negatywnego wpływu na środowisko.

Powyższe fakty oraz ich analiza miały istotny wpływ na tematykę i zakres niniejszej pracy, w ramach której postanowiono zbadać fotowoltaiczny potencjał zestawienia dwóch materiałów półprzewodnikowych: ZnO i GaAs, zakładając wytworzenie maksymalnie uproszczonej struktury ogniwa słonecznego, z zastosowaniem niskotemperaturowego procesu osadzania warstw atomowych ALD (*ang. Atomic Layer Deposition*). Na wybór koncepcji, powyższych materiałów oraz technologii wytwórczych w dużej mierze miały wpływ:

- cechy materiałowe ZnO umożliwiające wykorzystanie tego związku/półprzewodnika w wielu zastosowaniach, m.in. jako n-typu lub p-typu partnera do półprzewodnika o odmiennym typie przewodnictwa, przeźroczystej elektrody czy też warstwy antyrefleksyjnej,
- cechy materiałowe GaAs umożliwiające wykorzystanie tego półprzewodnika w ogniwie słonecznym, jako niemal doskonałego absorbera promieniowania,
- istniejące zaplecze technologiczne umożliwiające wytwarzanie nanometrowych warstw ZnO techniką ALD oraz wieloletnie doświadczenie w osadzaniu i charakteryzacji warstw tlenku cynku,
- możliwość uzupełnienia własnym wkładem tematyki dotyczącej heterozłączy ZnO/GaAs, gdzie w literaturze znaleźć wprawdzie można publikacje opisujące wspomniane układy [15] [16] [17] [18] [19], ale stosunkowo niewiele z nich dotyczy zarówno uzyskiwania ich metodą ALD [20] [21] [22], jak też prowadzonych potem badań w kontekście fotowoltaiki [23] [24] [25] [26],
- obiecujące wyniki z prowadzonych poprzednio badań nad ogniwami ZnO/Si, gdzie dla warstw planarnych ZnO osadzanych metodą ALD uzyskano wydajność ogniw na poziomie 6% dla ogniwa AZO/ZnO/Si [27], zaś w przypadku ogniw z warstwą nanosłupków ZnO-NR, efektywność sięgnęła 14% [28].

2. Materiały półprzewodnikowe

2.1 GaAs

Arsenek galu został po raz pierwszy wytworzony oraz scharakteryzowany w roku 1926 przez wybitnego norweskiego geochemika i mineraloga Viktora Moritza Goldschmidta [29] [30]. Jednakże urządzenia na bazie tego związku utworzono dopiero kilkadziesiąt lat później. GaAs jest związkiem półprzewodnikowym typu $A^{III}B^V$ z prostą przerwą energetyczną $E_g \approx 1.43 \text{eV}$ (w 300K) [31]. Typ przerwy wskazuje, że do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego (VB, *ang. valence band*) do pasma przewodnictwa (CB, *ang. conduction band*), wymagana jest jedynie energia fotonu *hv*. W przypadku przerwy skośnej (jak np. w krzemie) wzbudzenie elektronu między VB i CB związane jest również ze zmianą wektora falowego **k** (Rys.2.1). Powoduje to, że w przypadku przerwy prostej foton o energii większej niż rozmiar przerwy zabronionej może być zaabsorbowany bezpośrednio, natomiast w przypadku półprzewodnika z przerwą skośną, absorpcja fotonu *hv* może wystąpić tylko jeśli towarzyszy temu absorpcja (lub emisja) fononu *hψ* (lub *ħω* w zależności od notacji) [32].



Rys.2.1 Różnice w absorpcji fotonu w przypadku przerwy prostej i skośnej [32].

Konieczność wystąpienia fononu, jako dodatkowego czynnika warunkującego wystąpienie przejścia energetycznego, znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo wzbudzenia elektronu. W konsekwencji przekłada się to na zmniejszenie wartości współczynnika absorpcji α . Zmniejszenie intensywności światła padającego na półprzewodnik do wartości 1/e razy mniejszej od wartości początkowej, wymaga przebycia przez światło określonej ścieżki zwanej długością absorpcji, której długość określana jest jako $1/\alpha$. W praktyce przekłada się to na fakt, że dla zaabsorbowania tej samej ilości światła potrzeba cieńszej

warstwy materiału półprzewodnikowego o przerwie prostej (np. GaAs) w porównaniu do materiału o przerwie skośnej (Si). W rzeczy samej, warstwa GaAs o grubości zaledwie kilku μm jest zdolna zaabsorbować tę samą ilość światła co warstwa Si o grubości ~100μm [33].

Arsenek galu krystalizuje w strukturze blendy cynkowej (sfaleryt). Kryształ złożony jest z dwóch podsieci fcc (*ang. face centered cubic*) przesuniętych względem siebie o połowę stałej sieciowej równej a=5.6536Å (w 300K) (Rys.2.2). Każdy z atomów galu tworzy wiązania z czterema sąsiednimi atomami arsenu, podobnie każdy atom arsenu posiada cztery wiązania z atomami galu.



Rys.2.2 Komórka elementarna GaAs w strukturze blendy cynkowej [rysunek wykonano na podstawie grafiki z pracy [34]].

Względnie szeroka - w porównaniu z krzemem ($E_{gSi} \approx 1.1 eV$) - przerwa energetyczna arsenku galu, stoi za przyczyną powstawania niewielkiej liczby nośników samoistnych, zgodnie z silną eksponencjalną zależnością liczby nośników od wielkości przerwy $n_i=p_i \sim exp(-E_g/2kT)$ [35], co z kolei wpływa na wysoką rezystywność półprzewodnika [36]. Stąd też GaAs może być wykonany w postaci półizolacyjnej, SI (*ang. semi-insulating*), która cechuje się bardzo niską konduktywnością oraz bardzo niską liczbą nośników samoistnych. Parametry te dla odmiany półizolacyjnej powinny być zbliżone do odpowiadających im wielkości właściwych idealnemu kryształowi GaAs, czyli przewodność na poziomie $\sigma_{i(300K)}=3x10^{-9} \Omega^1 cm^{-1}$ (300K) oraz koncentracja nośników samoistnych, obliczona przy znajomości struktury pasmowej GaAs, wynosząca $n_{i(300K)}=2.25x10^6 cm^{-3}$ [37]. Ponieważ nie istnieją w naturze idealne kryształy, w praktyce parametry te w realnie wytworzonych kryształach zwykle odbiegają od powyższych o około 1÷2 rzędy wielkości [38]. Wyższe koncentracje nośników i pożądany typ przewodnictwa osiąga się poprzez celowe domieszkowanie np. cynkiem (Zn), kadmem (Cd) węglem (C) dla uzyskania przewodności typu "p" oraz tellurem (Te) lub krzemem (Si) dla dla typu "n". Jednakże nawet niedomieszkowany GaAs zwykle cechuje się przewodnictwem elektronowym indukowanym samoistnie w krysztale [39]. Niedomieszkowany monokryształ arsenku galu charakteryzuje się także bardzo wysoką ruchliwością elektronów sięgającą, w zależności od źródła, od 8500 [40] do 9200 cm²V⁻¹s⁻¹ [41] przy maksymalnej ruchliwości dziur od 320 [41] do 400cm²V⁻¹s⁻¹ [40], w obu przypadkach dla 300K. Dzięki temu GaAs wykorzystywany jest szeroko w tzw. "szybkiej elektronice", gdzie stosowane są wysokie/mikrofalowe częstotliwości przełączania, np. w tranzystorach MESFET (*ang. MEtal-Semiconductor Field Effect Transistor*) [42], jak też heterozłączowych (AlGaAs/GaAs) tranzystorach HEMT (*ang. High Electron Mobility Transistor*) czy HBT (*ang. Heterojunction Bipolar Transistor*), mogącymi pracować z częstotliwościami zbliżonymi do 100GHz [36].

Kolejna istotna cecha arsenku galu jaką jest odporność na wysokoenergetyczne promieniowanie (*ang. radiation hardness*), umożliwia jego szerokie wykorzystanie w zastosowaniach kosmicznych, jak np. ogniwa słoneczne czy orbitujące systemy telekomunikacyjne [43].

2.2 GaAs w fotowoltaice

Pierwsze wzmianki o wykorzystaniu GaAs w fotowoltaice pojawiły się w roku 1954 w pracy H. Welkera "Semiconducting Intermetallic Compunds" [44], gdzie autor opublikował krzywe odpowiedzi "fotoogniwa" GaAs w funkcji intensywności oświetlenia, nie podając jednak szczegółów jego konstrukcji [45]. Spowodowało to wzrost zainteresowania tym półprzewodnikiem jako materiałem bazowym dla fotowoltaiki. Przez kolejną dekadę prowadzone prace z użyciem zarówno polikrystalicznego jak i monokrystalicznego arsenku galu doprowadziły do uzyskania od kilku do kilkunastu procent wydajności. Jedną z pierwszych prac opisujących ogniwo zbudowane na bazie arsenku galu oparte na złączu p-n jest praca A. R. Gobata z roku 1962, gdzie raportowana jest wydajność powyżej 11%, a co do zasadności prac właśnie nad ogniwami z GaAs, wyraźnie podkreślana jest potrzeba poszukiwania nowego materiału dla wymagających zastosowań związanych z eksploracją przestrzeni kosmicznej [46]. Jednakże w odniesieniu do powszechnych zastosowań PV, możliwość uzyskiwania w tamtym czasie ogniw z efektywnością znacznie mniejszą niż teoretycznie przewidywane maksimum (~26% w 298K) [45], spowodowały pewne

rozczarowanie i do lat 70-tych nie raportowano istotnego postępu w rozwoju ogniw opartych o GaAs. Przyczyniła się do tego również znacznie większa trudność w pracy z arsenkiem galu w porównaniu do krzemu, jak też fakt że wyjściowy koszt materiału GaAs już na wstępie był o rząd wielkości wyższy w porównaniu z Si. Nastąpiła więc dość wyraźna przerwa w badaniach nad tymi ogniwami w latach 1964-1972.

Do roku 1970 wszystkie arsenkowo-galowe ogniwa PV zbudowane były na bazie homozłącza, co oznacza, że ten sam materiał (GaAs) wykorzystany był zarówno w roli emitera jak i bazy. W tym samym roku, w pracy "Solar cells based on heterojunction p-AlGaAs-n-GaAs" autorstwa Z. Alferova i in., po raz pierwszy przedstawiono heterozłączowe ogniwo słoneczne AlGaAs/GaAs o wydajności 10-11% (AM0), gdzie warstwa p-Ga_{1-x}Al_xAs została wytworzona na n-GaAs metodą LPE (ang. Liquid Phase Epitaxy) [45]. Fakt ten, jak też wydana w dwa lata później praca B. Ellis i T. Moss [47], poruszająca wiele kluczowych aspektów materiałowych GaAs, w tym obrazująca zależność uzyskiwanej efektywności ogniwa od szybkości rekombinacji powierzchniowej, znacząco przyczyniły się do przerwania trwającego prawie dekadę marazmu i wpłynęły na ponowny wzrost zainteresowania ogniwami z arsenku galu. I tak, w szczególności dla ogniw AlGaAs/GaAs, zaczęto notować coraz to wyższe efektywności. Było to możliwe z uwagi na unikalne właściwości tej pary półprzewodników, przejawiające się przede wszystkim w dobrym dopasowaniu obu stałych sieciowych, co skutkowało relatywnie małą liczbą stanów powierzchniowych na granicy opisywanych materiałów. Osiąganiu dobrych rezultatów sprzyjało też opanowanie techniki wzrostu dobrych jakościowo monokryształów o kontrolowanym poziomie domieszkowania. Stąd też, wg publikacji J.M. Woodall and H.J. Hovell, zastosowanie warstwy Ga_{1-x}Al_xAs na GaAs było wyjątkowo korzystne z punktu widzenia PV, z uwagi na możliwość osiągnięcia odpowiednio dużej grubości podczas jej wytwarzania, co wraz z wysokim stopniem domieszkowania skutecznie zmniejszało rezystancję szeregową emitera. Z kolei szeroka przerwa energetyczna Ga_{1-x}Al_xAs, umożliwiała jednocześnie transmisję znacznego spektrum widma słonecznego do absorbera, zaś wzajemne dopasowanie stałych sieciowych obu związków znacznie redukowało szybkość rekombinacji powierzchniowej na "powierzchni" GaAs (tj. na interfejsie między opisywanymi materiałami) [48].

W kolejnych latach dostępność arsenku galu zwiększyła się, za przyczyną wzmożonego zapotrzebowania na ten materiał do produkcji diod mikrofalowych i LED. Znacznie, bo około 10-cio krotnie spadła cena GaAs osiągając w roku 1976 wysokość \$0,5/g

w porównaniu do ~\$5/g w roku 1959 [45], co dodatkowo podniosło atrakcyjność tego materiału. Wyjaśnienie wspomnianych wcześniej zjawisk ograniczających uzyskiwanie wysokich sprawności ogniw GaAs, przyczyniło się do ich szybszego rozwoju w dalszych latach, i uzyskiwaniu coraz to wyższych efektywności (Rys.1.1). Pojawiły się też konstrukcje ogniw koncentratorowych stosowane do konwersji fotowoltaicznej skupionego światła słonecznego (o stopniu koncentracji C=10, 100, a nawet 1000), gdzie wykorzystywana była jedna z ważniejszych zalet ogniw arsenkowo-galowych polegająca na niewielkim uzależnieniu spadku efektywności konwersji fotowoltaicznej od wzrostu temperatury urządzenia. I tak już w roku 1979, R. Sahai i in., jako jedni z pierwszych opisali ogniwo AlGaAs/n-GaAs o efektywności 24.7% przy intensywności c=178 słońc [49]. Ogniwa zbudowane na bazie GaAs okazały się być także lepiej dostosowanymi do wymagań misji kosmicznych niż ogniwa krzemowe, głównie za sprawa wiekszej odporności GaAs na wysokoenergetyczne promieniowanie oraz lepszej zdolności absorpcyjnej od krzemu. Ogniwa z GaAs dobrze sprawdziły się w zastosowaniach kosmicznych, co w efekcie doprowadziło do ich szerokiego wykorzystania w tym obszarze. Wymienić tu można choćby dobrze znaną marsjańską misję Pathfinder z roku 1996, czy też komercyjny projekt łączności globalnej Iridium, gdzie ogniwa GaAs/Ge znalazły swoje zastosowanie jako źródła zasilania odpowiednio łazika Sojourner i satelitów telekomunikacyjnych [43] [50].

Obecnie w przestrzeni kosmicznej wykorzystuje się głównie ogniwa wielozłączowe, na bazie GaAs oraz innych materiałów o szerszej przerwie energetycznej (InGaP) oraz węższej (Ge) [51]. W ten sposób warstwy odpowiednich materiałów fotowoltaicznych ułożone jedna na drugiej, tworzą kilka subogniw absorbujących promieniowanie słoneczne z odpowiednich przedziałów długości fali, poczynając od najkrótszych długości fal absorbowanych przez złącze bezpośrednio wyeksponowane na słońce (najwyższe w stosie ogniw) do najdłuższych - zdolnych do penetracji ogniwa aż do najniżej położonego złącza. Przyczyna wykorzystania takich ogniw jest oczywista - istotny jest przede wszystkim wysoki stosunek ogólnej sprawności urządzenia do masy całego ogniwa. Wielozłączowe ogniwo jest w stanie zaabsorbować promieniowanie w bardzo szerokim spektrum, z kolei coraz lepsze technologie umożliwiają wytworzenie ogniw zdolnych osiągać wyższe efektywności przy jednoczesnej redukcji masy całego układu. Stosując zaś układ kombinowany ogniw wielozłączowych przy ich ekspozycji na skoncentrowane światło słoneczne można uzyskać jeszcze bardziej zwiększony stopień konwersji fotowoltaicznej. Jak widać z grafiki z NREL (Rys.1.1), aktualny rekord wydajności dla czterozłączowego ogniwa koncentratorowego (c=665) wynosi 47.6% [52]. Optymalizacji poddaje się jednak również prostsze konstrukcje. I tak dla jednozłączowego ogniwa GaAs, aktualny rekord w wydajności należy do firmy Alta Devices, gdzie w roku 2018 osiągnięto wydajność na poziomie 29,1% [53].

2.3 ZnO

Tlenek cynku jest naturalnym minerałem, znanym już od starożytności. Już ponad pięć tysięcy lat temu w Egipcie, z powodzeniem stosowano go w różnych recepturach jako substancję czynną na problemy skórne oraz do leczenia ran [54]. Antyseptyczne i przeciwzapalne właściwości tego związku wykorzystywane są do dnia dzisiejszego w medycynie/stomatologii, gdzie tlenek cynku wchodzi w skład maści i zasypek. Obiecujące okazały się też próby wykorzystania nanocząstek tlenku cynku ZnO-NP (*ang. ZnO nanoparticles*) jako biomarkerów czy dokomórkowych nanonośników leków [55] [56] [57]. ZnO powszechnie stosuje się też w kosmetyce, gdzie znajduje zastosowanie w filtrach słonecznych absorbujących szkodliwe promieniowanie UV [58]. Ponadto tlenek cynku od wielu lat wykorzystywany jest przemyśle farbiarskim, oponiarskim oraz ceramicznym [59].

W kontekście zastosowań optoelektronicznych, wczesne badania nad tlenkiem cynku rozpoczęły się już w latach 30-tych ubiegłego stulecia, lecz dopiero około 20 lat później możliwość pozyskania dobrych jakościowo kryształów zapoczątkowała badania w szerszym zakresie. Tlenek cynku należy do rodziny związków typu A^{II}B^{VI}. Z uwagi na swoje unikalne właściwości jak szeroka i prosta przerwa energetyczna, wysoka energia wiązania ekscytonu (60 meV), wysoka przepuszczalność światła widzialnego (>80%), wysoka stabilność termiczna oraz stabilność mechaniczna w temperaturze pokojowej, jest atrakcyjnym materiałem w zastosowaniach optoelektronicznych (tranzystory cienkowarstwowe TFT, diody/detektory UV), piezoelektrycznych (urządzenia SAW (ang. Surface Acoustic Wave) czy też fotowoltaicznych [60][61]. ZnO cechuje się również relatywnie wysoką odpornością na wysokoenergetyczne promieniowanie (ang. radiation hardness) zarówno jeśli chodzi o postać monokrystaliczną [62] jak i polikrystaliczną [63] [64] w porównaniu do innych materiałów półprzewodnikowych jak GaAs, Si, CdS czy nawet GaN, co czyni go potencjalnie użytecznym materiałem w zastosowaniach kosmicznych [65]. Jest to związek nietoksyczny, tani w pozyskiwaniu, z uwagi na możliwość wzrastania na łatwo dostępnych podłożach (np. szkło), osadzany w stosunkowo niskich temperaturach oraz przy użyciu różnych technik.

Należą do nich np.: ALD (*ang. Atomic Layer Deposition*), PLD (*ang. Pulsed Laser Deposition*), MBE (*ang. Molecular Beam Epitaxy*), MOCVD (*ang. MetalOrganic Chemical Vapor Deposition*), reaktywne i niereaktywne rozpylanie magnetronowe RF|DC-RMS (*ang. Radio Frequency* / *Direct Current Reactive Magnetron Sputtering*), osadzanie metodą zol-żel, czy też metoda hydrotermalna [63] [66] [67] [68]. ZnO jest półprzewodnikiem, który posiada prostą przerwę energetyczną o szerokości $E_g \approx 3.37$ eV (w przypadku wurcytu). Preferencyjnie krystalizuje właśnie w strukturze wurcytu, ale w określonych warunkach może przybrać również postać krystaliczną blendy cynkowej lub soli kamiennej. Na przykład pod wpływem wysokiego ciśnienia P_T ~ 9÷10GPa (300K), dochodzi do przejścia fazowego z wurcytu do struktury soli kamiennej [69]. Istotnej zmianie ulegają wtedy m.in. opisane wyżej parametry, bowiem w takich warunkach i strukturze przerwa energetyczna staje się skośna oraz zmniejsza się do ~2.7eV (dla P_T ~11GPa) [70].



Rys.2.3 ZnO – struktura heksagonalna powstała przez złożenie trzech komórek elementarnych wurcytu [rysunek wykonano na podstawie grafiki z pracy [34]].

Wurcytowy tlenek cynku ma postać heksagonalną (Rys.2.3) z następującymi parametrami stałych sieciowych a=3.2495Å i c=5.2069Å, gdzie c/a=1.602 (iloraz ten dla idealnej struktury heksagonalnej wynosi 1.633) [71] [72]. Rozmiar wurcytowej przerwy energetycznej sprawia, że ZnO należy do półprzewodników szerokoprzerwowych, a tym samym przeźroczystych dla światła widzialnego. Niezależnie od metody wzrostu ZnO zawsze (!) przyjmuje przewodnictwo typu "n", nawet przy braku celowego domieszkowania. Przyczyną tego stanu rzeczy mogą być powstające podczas wzrostu defekty typu donorowego jak cynk międzywęzłowy Zn_i - płytki donor, czy luki tlenowe V_o. Jednakże z uwagi na fakt,

że wspomniane defekty mają wysoką energię tworzenia oraz są względnie niestabilne - jak Zn_i, albo też są głębokim donorem - jak V_o, bardziej prawdopodobnym powodem indukowania przewodnictwa typu elektronowego wydaje się wodór, który jako wszechobecne i trudne do wyeliminowania zanieczyszczenie zwykle wbudowuje się w strukturę krystaliczną ZnO podczas jej wzrostu [73]. Tak powstały defekt podstawieniowy w postaci atomu wodoru wbudowanego w miejsce tlenu Ho, tworząc wieloośrodkowe wiązania z czterema najbliższymi atomami Zn jest płytkim donorem, ma także niską energię tworzenia [74]. Podobnie płytkim donorem jest wodór umiejscowiony w ZnO w pozycji międzywęzłowej H_i[75]. Generalnie, wg teoretycznych opracowań C.G. Van de Walle, wodór wbudowany w strukturę tlenku cynku pełni w nim wyłącznie rolę donora, pomimo swojej amfoterycznej natury przejawianej w innych półprzewodnikach, gdzie z tego powodu wykluczany jest jako domieszka, czyli źródło przewodnictwa [75]. Należy jednak dodać, że późniejsze eksperymenty z osadzania warstw ZnO w niskich temperaturach metoda ALD wykazały, w oparciu o badania XPS i SIMS, iż wodór (jak też i węgiel) nie są dominującymi donorami w ZnO, z uwagi na fakt, że przy rosnacej koncentracji elektronowej osiąganej wraz z rosnącymi temperaturami osadzania warstw ZnO (100÷240°C), procentowa zawartość wodoru (i węgla) maleje (przynajmniej dla powyższego zakresu temperatur i metody ALD) [73]. Często jednak ZnO podlega zamierzonemu domieszkowaniu na typ n lub n^+ , w celu polepszenia jego właściwości elektrycznych jak przewodność, czy koncentracja nośników. Wykorzystuje się w tym celu pierwiastki/metale z grupy III układu okresowego jak glin, ind czy gal (dedykowane do wbudowania się w miejsce cynku) lub też - sporadycznie pierwiastki z grupy VII jak fluor, chlor (dedykowane do wbudowania się w miejsce atomów tlenu) [67]. Możliwość domieszkowania donorowego warstw tlenku cynku w/w pierwiastkami do poziomów n $\sim 10^{20} \div 10^{21}$ cm⁻³, w powiązaniu z wysoką przepuszczalnością warstwy dla światła widzialnego, powoduje że tlenek cynku w takim zastosowaniu dobrze sprawdza się jako wysokokonduktywna przeźroczysta elektroda. I tak w przypadku domieszkowania glinem otrzymamy AZO (ang. Aluminum-doped zinc oxide), analogicznie domieszkując galem - GZO czy indem - IZO. Spośród wymienionych związków, warto zwrócić uwagę przede wszystkim na AZO. Parametry elektryczne oraz optyczne tych warstw są bowiem porównywalne z warstwami ITO (ang. Indium Tin Oxide/In₂O₃:Sn), szeroko stosowanymi do produkcji przeźroczystych elektrod czy ekranów dotykowych [76]. Możliwość wykorzystania w takich zastosowaniach powszechnie dostępnego pierwiastka jakim jest glin w porównaniu z indem, którego cena jest relatywnie wysoka z uwagi na ograniczoną wielkość światowych zasobów, stwarza potencjalnie duże możliwości redukcji kosztów wspomnianych elementów. Nie bez znaczenia jest również szansa poprawy oddziaływania na środowisko poprzez zastąpienie kosztownego metalu ciężkiego (ind) metalem tanim i relatywnie mniej toksycznym (glin).

Istotną zaletą ZnO jest również możliwość jego domieszkowania na typ "p". Jest to jednak trudniejsze zadanie, którego złożoność związana jest ze specyfiką wbudowywania się atomów domieszek akceptorowych w krysztale ZnO. Problemy spowodowane są przede wszystkim mechanizmami samokompensacji, które są wyzwalane w przypadku domieszkowania atomami z grupy I np. K, Na, z uwagi na tendencję takich atomów do zajmowania przestrzeni międzywezłowych gdzie pełnią rolę płytkich donorów [77]. Trudności przysparza również słaba rozpuszczalność relatywnie dużych atomów domieszki akceptorowej jak As, Sb, P oraz potrzeba odpowiedniego doboru warunków wzrostu ZnO domieszkowanego akceptorami [78]. Przykładem może być tutaj zastosowanie arsenu. Atom As w zależności od zajmowanego miejsca w krysztale ZnO, może pełnić różne funkcje. I tak arsen podstawieniowy wbudowany w miejsce tlenu As_o będzie zachowywał się jak głęboki akceptor, z kolei arsen zajmujący miejsce cynku As_{Zn} jest głębokim donorem, a koncentracja takich akceptorów (As_o) lub donorów (As_{Zn}), jest silnie zależna od temperatury wygrzewania i parametrów (np. ciśnienie) atmosfery tlenowej [79][80]. Na taki mechanizm skutkujący uzyskaniem przewodnictwa typu "p" w ZnO przez As_o wskazuje Vaithianathan [81]. Jednak z uwagi na fakt, że ów defekt jest głębokim akceptorem, jego istnienie wcale nie musi indukować przewodnictwa typu "p", z uwagi na małe prawdopodobieństwo jego jonizacji. Dlatego też Limpijumnong [82] zaproponował alternatywne wyjaśnienie powstawania przewodnictwa typu "p", poprzez konstrukcję modelu kompleksu, który z uwagi na niską energię tworzenia (osiągalna wyłącznie w warunkach wygrzewania w atmosferze bogatej w tlen), jak też niską - potwierdzoną eksperymentalnie - energię aktywacji (~0.15eV), miałby być bardziej wiarygodnym uzasadnieniem indukowania się przewodności typu "p" w ZnO. Wspomniany kompleks miałby się składać z arsenu podstawieniowego (As_{Zn}) w połączeniu z dwiema lukami cynkowymi (2V_{Zn}), który efektywnie jest płytkim akceptorem. Niska energia tworzenia kompleksu As_{Zn}-2V_{Zn} miałaby być osiągalna tylko w atmosferze bogatej w tlen, co również zostało potwierdzone eksperymentalnie [82].

Teoretycznie, nieco lepszym pierwiastkiem odgrywającym rolę domieszki akceptorowej w ZnO wydaje się być azot, z uwagi na zbliżoną wielkość atomową azotu i tlenu, a tym samym łatwiejszą substytucję. Proces domieszkowania można przeprowadzić na przykład

w trakcie wzrostu warstwy ZnO metodą ALD z wykorzystaniem wody amoniakalnej NH₄OH jako prekursora zarówno tlenu jak i azotu [78] lub poprzez wprowadzanie rodników azotowych do komory z plazmy NH₃/H₂ generowanej poza komorą reaktora [83]. Tak bezpośrednio uzyskane warstwy ZnO wraz z wbudowanymi w jej strukturę atomami azotu, nie wykazywały jednak przewodności typu p, aczkolwiek koncentracja elektronów w ZnO została zmniejszona o kilka rzędów wielkości [83] [84]. W innych z kolei przypadkach przewodność typu p została osiągnięta, ale dopiero po dodatkowym wygrzewaniu w odpowiednich warunkach (skład atmosfery, temperatura, czas, naświetlenie) [85] [86] [78].

Widać zatem, że choćby tylko w przypadku wspomnianych pierwiastków (arsen, azot), interpretacja ich zachowań jako domieszek akceptorowych jest ciągle przedmiotem dyskusji, a realne uzyskanie przewodnictwa typu p w tlenku cynku osiągalne jest w ściśle określonych warunkach.

2.4 ZnO w fotowoltaice

W odniesieniu do zastosowań fotowoltaicznych tlenek cynku wydaje się być bardzo obiecującym materiałem. Przemawiają za tym jego cechy, jak przede wszystkim szeroka przerwa energetyczna, możliwość celowego domieszkowania na typ "p" jak też "n" oraz odporność na promieniowanie wysokoenergetyczne. Dzięki temu ZnO może odgrywać różne role w ogniwie słonecznym, często pełniąc je jednocześnie. Szeroka przerwa energetyczna umożliwia wykorzystanie ZnO w postaci "okna" zapewniającego swobodny dostęp światła widzialnego do ogniwa-absorbera. Możliwość kontroli typu przewodnictwa sprawia, że tlenek cynku może pełnić rolę partnera półprzewodnikowego o przeciwnym typie przewodnictwa do innego półprzewodnika tworzącego wraz z nim złącze p-n. Z kolei możliwość uzyskania wysokiej konduktywności osadzonej warstwy tlenku cynku, to zapewnienie efektywnego transportu ładunków, a tym samym mniejsza rezystancja szeregowa ogniwa [87] [88]. ZnO wykorzystywany jest także w roli warstwy antyrefleksyjnej w ogniwach słonecznych. Stosuje się wtedy warstwy zarówno planarne, gdzie osadzany tlenek cynku ma formę warstwy polikrystalicznej [89] [24] jak też warstwy zbudowane z gęsto upakowanych pionowych nanosłupków ZnO-NR (ang. ZnO-NanoRods), które są pojedynczymi monokryształami ZnO [90] [61].

3. Ogniwa fotowoltaiczne, zasada działania i charakteryzacja

3.1 Ogniwo słoneczne

Zgodnie z definicją, ogniwo słoneczne, określane także jako ogniwo fotowoltaiczne, ogniwo fotoelektryczne lub fotoogniwo (*ang. solar cell, photovoltaic cell, photoelectric cell, photocell*), jest przyrządem półprzewodnikowym przetwarzającym energię promieniowania elektromagnetycznego na energię prądu stałego [91] czy też urządzeniem elektronicznym przetwarzającym bezpośrednio promieniowanie słoneczne w energię elektryczną [92]. Jednakże w literaturze można znaleźć szersze rozumienie powyższych pojęć, gdzie sugeruje się, iż półprzewodniki nie są niezbędne/niezastąpione w fotowoltaice, dyskusyjna jest kwestia bezpośredniego/pośredniego przetwarzania energii, a naturę działania samych ogniw można także opisać zależnościami chemicznymi, równie dobrze jak elektrycznymi [93] [94]. Prowadzi to do uogólnienia tych pojęć jak też zasad działania ogniw, co jest jak najbardziej zrozumiałe z uwagi na nieustanny postęp w tej dziedzinie.

W przypadku ogniw homo-, czy heterozłączowych lub też opartych o nanostrukturyzowane materiały, ich działanie oparte jest na podobnych zasadach. Ogniwo powinno umożliwiać absorpcję fotonów przez elektrony, wzbudzając je tym samym ze stanów niskiej energii do stanów o wysokiej energii. Następnie konieczna jest ekstrakcja elektronów z ich stanów wysokiej energii i transport do wysokoenergetycznego kontaktu (elektroda/potencjał ujemny) oraz zaopatrzenie opuszczonego stanu o niskiej energii z niskoenergetycznego kontaktu (elektroda/potencjał dodatni). Istotnym wymaganiem jest aby kontakt wysokoenergetyczny nie umożliwiał transportu nośników (elektronów) do niskoenergetycznego kontaktu gdzie dochodziłoby do ich rekombinacji z dziurami, a więc utraty energii wzbudzonych nośników. Z tego samego powodu kontakt niskoenergetyczny nie powinien też ekstrahować wzbudzonych nośników. Wymagana jest zatem selektywność kontaktów przy zbieraniu ładunków [93]. Warto także zwrócić uwagę na mechanizm, który powoduje separację wzbudzonych nośników w ogniwach, a tym samym w dużej mierze stanowi o podstawie ich działania. W szczególności, w przypadku ogniw złączowych p-n, powszechnie uważa się, że rozdzielenie nośników i odpowiednie ich ukierunkowanie w stronę elektrod następuje w wyniku działania wbudowanego pola elektrycznego obszaru zubożonego [32]. W innych opracowaniach za główną siłę napędową ruchu elektronów i dziur w ogniwie uznaje się gradient potencjałów elektrochemicznych, tj. poziomów guasi-Fermiego. Taki prad cząstek jest proporcjonalny do iloczynu gradientu potencjałów elektrochemicznych oraz konduktywności. Różnica zaś przewodnictw elektronów i dziur na ich drodze do dedykowanych kontaktów jest decydującym czynnikiem selektywnego transportu nośników [95]. W świetle zatem takich analiz, wbudowane pole elektryczne nie stanowi pierwszorzędnego mechanizmu w ukierunkowywaniu nośników [93]. Podobne spostrzeżenia zawarte są też w pracy, gdzie stosuje się, wspomnianą już poprzednio, analogię działania ogniwa słonecznego do hipotetycznego chemicznego ogniwa słonecznego. Jej autor porównując generowanie elektronu i dziury, jako nośników prądu, odpowiednio do wodoru i tlenu powstających w wyniku dekompozycji wody zachodzącej dzięki energii zaabsorbowanych fotonów, zwraca uwagę na dodatnią różnicę w ciśnieniu parcjalnym między wnętrzem i zewnętrzem ogniwa chemicznego jako główną siłę napędową powodującą wydostawanie się gazów na zewnątrz poprzez selektywne membrany [94].

Przechodząc od zasad ogólnych dotyczących urządzeń fotowoltaicznych do typowego ogniwa opartego na złączu p-n, jego działanie wiąże się z absorpcją światła w objętości złącza i wzbudzeniem elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Selektywność transportu nośników jest zapewniona poprzez istnienie materiałów o dwóch typach przewodnictwa. Wzbudzony elektron znajdujący się w paśmie przewodnictwa może się bowiem swobodnie przemieszczać w ramach półprzewodnika o elektronowym typie przewodnictwa (n-typu) w odróżnieniu od dziur. Analogiczną zależność można sformułować dla dziur w paśmie walencyjnym i półprzewodnika typu p. Poprawę selektywności zbierania nośników można osiągnąć poprzez, odpowiednio, wytworzenie wysokodomieszkowanych obszarów podkontaktowych n++ oraz p++, sprzyjających uzyskiwaniu omowej charakterystyki kontaktu [96].

Złącze wyniku połączenia dwóch półprzewodników p-n powstaje W domieszkowanych na typ p oraz n. W przypadku homozłącza, realizowane jest ono zwykle poprzez dyfuzję odpowiedniej domieszki w strukturę krystaliczną podłoża. Zaletą tego rozwiązania jest brak niekorzystnych zjawisk związanych obszarem złącza (np. brak nieskompensowanych wiązań) między obszarem p-typu i n-typu, co wynika głównie z zachowania ciągłości krystalicznej materiału półprzewodnika. Z kolej heterozłącze powstaje poprzez bezpośrednie połączenie dwóch materiałów o różnych rozmiarach przerw energetycznych E_{g1} i E_{g2} oraz różnych wartościach powinowactwa elektronowego χ_1 i χ_2 . Można w ten sposób uzyskać heterozłącze anizotypowe w przypadku złączenia materiałów o typach przewodnictwa n i p, jak też izotypowe, jeśli łączone są materiały o tym samym

typie przewodnictwa. W połączonych materiałach w ramach nowo utworzonego układu, następuje odpowiedni przepływ ładunku aż do wyrównania poziomu Fermiego dla całej heterostruktury i (tym samym) osiągnięcia równowagi termodynamicznej. W zależności od względnego rozmieszczenia energii krawędzi pasm rozróżniamy trzy topologie modeli pasmowych heterozłączy, Rys. 3.1.



Rys.3.1 Trzy topologie względnego ułożenia pasm energetycznych w heterozłączach.

W przypadku typu pierwszego, spotykanego w heterozłączach GaAs/Al_xGa_{1-x}As, GaSb/AlSb, GaAs/GaP, mamy do czynienia z różnicą przerw energetycznych i obejmowaniem układu z mniejszą przerwą układem z przerwą o większym rozmiarze. Typ drugi, gdzie zachodzi względne przesunięcie pasm w tym samym kierunku, występuje na przykład w strukturach Ga_xIn_{1-x}As/GaAs_vSb_{1-v} [97] lub ZnO/GaAs [98]. Typ II. jest również polecana struktura dla heterozłączowych ogniw słonecznych, którego specyfika ma ułatwiać transfer elektronów i dziur oraz ich separację na złączu, co może znacząco podnieść wydajność konwersji fotowoltaicznej [98] [99]. Z kolei najbardziej ekstremalnym przypadkiem jest typ trzeci, gdzie pasma w ogóle nie zachodzą na siebie, a przykładem struktury cechującej się takim układem może być heterozłącze InAs/GaSb [100]. Istnieje również odmiana powyższej klasyfikacji, gdzie zarówno w/w typ I jak i nowy typ I pozostają niezmienione, a w typie II zawarte są dwa podtypy: w/w typ II przesuniętych pasm (ang. staggered) oraz w/w typ III złamanej przerwy (ang. broken gap), nazywany tamże typem niezgodnej przerwy (ang. misaligned gap). Nowy zaś typ III opisuje wtedy heterostrukturę, w której jeden z materiałów tworzących złącze ma charakter półmetaliczny, jak w przypadku układu HgTe/CdTe [101].

W powyższych przypadkach heterozłączy, z uwagi na różne położenia pasm walencyjnych oraz przewodnictwa materiałów półprzewodnikowych, w układzie po ich połączeniu występują naturalne przesunięcia pasm (ang. *band offset*) nazywane odpowiednio nieciągłością pasma walencyjnego ΔE_v (ang. *valence band offset*) oraz nieciągłością pasma przewodnictwa ΔE_c (ang. *conduction band offset*). Nieciągłość pasm walencyjnych wynika z różnych wartości rozmiarów przerw energetycznych E_{g1} i E_{g2} , natomiast nieciągłość pasm przewodnictwa spowodowana jest różnicą wartości powinowactw elektronowych półprzewodników tworzących złącze χ_1 oraz χ_2 . Nieciągłość pasma przewodnictwa ma negatywny wpływ na wydajność ogniw fotowoltaicznych, dlatego dąży się do jego redukcji. Można to osiągnąć np. poprzez zmniejszanie wartości powinowactwa elektronowego w emiterze (ZnO) ogniwa słonecznego, co ma pozytywnie wpłynąć na zwiększenie wartości prądu nośników mniejszościowych oraz zmniejszenie prądu nasycenia [102] [103]. Wartości odpowiednich nieciągłości można obliczyć wykorzystując poniższe równania 3.1 i 3.2:

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 \tag{3.1}$$

$$\Delta E_{\rm v} = (E_{\rm g1} - E_{\rm g2}) - \Delta E_{\rm c} \tag{3.2}$$

W odniesieniu zatem do uogólnionego typu heterozłączowych ogniw słonecznych ZnO/GaAs badanych w niniejszej dysertacji, przyjmując typowe wartości podstawowych parametrów energetycznych dla tlenku cynku oraz arsenku galu, t.j. rozmiaru przerwy energetycznej i powinowactwa elektronowego wynoszących, odpowiednio $E_{gZnO}=3.4eV$ i $\chi_{ZnO} \approx 4.2eV$ [65] oraz $E_{gGaAs}=1.42eV$ i $\chi_{GaAs}=4.07eV$ [104], możemy przedstawić ich uproszczony model pasmowy jak na Rys.3.2 [98] [105] [106].



Rys.3.2 Model pasmowy uogólnionej heterostruktury n-ZnO/p-GaAs

Jak zatem widać, schemat złącza zamieszczonego na Rys.3.2 należy do heterostruktur typu II (*ang. staggered*). Przedstawiony układ jest przykładem zastosowania modelu pasmowego heterozłącza skokowego wg Andersona [107], który to model powstał przy założeniu, że liczba stanów powierzchniowych na granicy rozdziału półprzewodników jest pomijalnie mała [108]. Model ten jest powszechnie stosowany przy opisie tego typu struktur, jak przedstawiono to w pracach [18] [98] [106].

3.2 Modele zastępcze ogniwa

Dla celów symulacji ogniw słonecznych zwykle wykorzystuje się dwa główne modele zastępcze układów elektrycznych: jednodiodowy SDM/SEM (ang. Single *Diode Equivalent/Exponential Model*) i model dwudiodowy DDM/DEM (ang. *Double Diode Equivalent/Exponential Model*) ogniwa. Strukturę ogniwa fotowoltaicznego jednodiodowego można przedstawić w postaci modelu obwodu elektrycznego jak na Rys.3.3.



Rys.3.3 Jednodiodowy model idealnego ogniwa słonecznego.

Zakładając przypadek ogniwa idealnego, czyli takiego gdzie $R_s \rightarrow 0$ oraz $R_{sh} \rightarrow \infty$, dla modelu SEM przepływ prądu w oświetlonym ogniwie, zgodnie z pierwszym prawem Kirchhoffa, opisany jest równaniem Shockley'a diody (3.3) :

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{V}{nV_t}\right) - 1 \right]$$
(3.3)

gdzie :

I - prąd płynący przez ogniwo,

n - współczynnik idealności diody,

 $V_t = \frac{kT}{q}$ - potencjał termiczny równy ~25.8 mV dla 300K,

k - stała Boltzmanna,

T - temperatura,

q - elementarny ładunek elektryczny,

 I_0 - prąd nasycenia złącza,

Równanie uwzględnia współczynnik idealności to n, nazywany także współczynnikiem emisji, który zależy od procesu wytwarzania ogniwa oraz wykorzystanego półprzewodnika. Współczynnik idealności wskazuje jak bardzo charakterystyka diody/ogniwa odbiega od równania diody idealnej i w przypadku całkowitej zgodności przyjmuje wartość n=1. Zakłada się wtedy, że zjawiska rekombinacji w diodzie są typu pasmo-pasmo (radiacyjne) lub zachodzą poprzez pułapki w obszarach objętościowych urządzenia, czyli poza złączem [109]. W realnym ogniwie, gdzie zjawiska rekombinacji zachodzą też w innych obszarach, współczynnik idealności może przyjmować wartości pomiędzy 1÷2, co można wyjaśnić porównywalnym wkładem rekombinacji w obszarach quasi-neutralnych oraz w obszarze ładunku przestrzennego. Gdy dominuje zjawisko rekombinacji w obszarze ładunku przestrzennego poprzez izolowane defekty punktowe, t.j. pułapki w przerwie zabronionej (rekombinacja typu Shockley'a-Read'a-Hall'a (SRH)), współczynnik idealności

jest bliski dwóch $n\approx 2$ [110] [111] [112]. Z kolei uzyskiwanie współczynnika idealności o wielkości n>2, może być wyjaśnione istnieniem nierównomiernie rozmieszczonych centrów rekombinacyjnych [113], przez co prądy rekombinacyjne nie płyną jednorodnie w całej objętości ogniwa lecz zawsze lokalnie w miejscach rozległych defektów (*ang. extended defects*) takich jak dyslokacje, granice ziaren, wtrącenia, pory, krawędzie. Jak to przedstawiono m.in. w jednej z prac analizującej przyczyny występowania podwyższonych wartości *n*, w przypadku braku innych defektów, głównym źródłem prądów rekombinacyjnych z n>2 okazały się krawędzie ogniw lub uszkodzenia (zarysowania) przechodzące poprzez złącze p-n [114].

Rozpatrując heterozłącza, w powyższych rozważaniach należy mieć też na uwadze możliwość występowania stanów powierzchniowych istniejących na styku dwóch półprzewodników (*ang. interface states*). I tak dla $n\approx1$, stany te pełnią zaniedbywalną rolę w kształtowaniu charakterystyki prądowo-napięciowej złącza, podczas gdy $n\approx2$ wskazuje na istnienie mechanizmu generacyjno-rekombinacyjnego na złączu. Generalnie do analizy heterozłączy zwykle wykorzystuje się w/w równanie (3.3), z typowym znaczeniem przedstawionych w nim symboli, a odchylenia od idealnej charakterystyki analizować można z wykorzystaniem dobrze znanych procesów typowych dla homozłączy [100] [108] [115] [116] [117].

Wysokie wartości współczynnika idealności są więc niepożądane, ponieważ w miarę wzrostu n spada maksymalna możliwa moc ogniwa (MPP) [118]. Biorąc pod uwagę równanie (3.3) przy braku oświetlenia i przy polaryzacji przewodzenia, empirycznie stwierdzono, że wzrost współczynnika idealności prowadzi do wzrostu prądu I_0 . Można zatem powiedzieć, że wysokie wartości współczynnika idealności n są wskaźnikiem niepożądanych, nadmiarowych prądów w złączu p-n, które obniżają efektywność ogniwa słonecznego [113] [119].

Charakterystyki uzyskane z pomiarów przeprowadzanych w warunkach ciemnych (dc), które są bardziej czułe niż pomiary charakterystyk jasnych (lc) jeżeli chodzi o uzyskiwanie podstawowych parametrów ogniw [120], można opisać stosując równanie diody (3) uwzględniające parametry złącza jak I_0 , R_s , n jak w równaniu (3.4).

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{V - IR_s}{nV_t}\right) - 1 \right]$$
(3.4)

Równanie (3.4) ma jednak postać uwikłaną (za względu na prąd *I*). Aby więc uniknąć wprowadzania uproszczeń, które zwykle prowadzą do ograniczenia jego stosowalności do quasi-liniowego obszaru charakterystyki I-V dla względnie niskich napięć w kierunku przewodzenia [121], dokonujemy przekształcenia równania do postaci V=f(I) (3.5).

$$V(I) = nV_t ln\left(\frac{l}{l_0} + 1\right) + IR_s \tag{3.5}$$

Krzywe teoretyczne określone równaniem (3.5) dopasowywano do krzywych eksperymentalnych przedstawionych w odpowiednio dostosowanym układzie współrzędnych. Dopasowywanie realizowałem przy wykorzystaniu programu OriginPro 2019b.

Działanie ogniwa znacznie dokładniej oddaje jednak model dwudiodowy, przedstawiony na Rys.3.4 [122]. W poprzednio omawianym modelu jednodiodowym zakłada się, że współczynnik idealności jest stały, podczas gdy w rzeczywistości jest on funkcją napięcia na ogniwie. Dla wyższych napięć (U > $0.3 \div 0.4$ V) [123] [124], kiedy przyjmuje się, że rekombinacja w ogniwie zdominowana jest rekombinacją w obszarach objętościowych ogniwa, współczynnik idealności jest bliski jedności. Z kolei dla niższych napięć dominuje rekombinacja w złączu, przez co współczynnik idealności zbliża się do dwóch lub często przekracza tę wartość [124]. Uwzględnienie tego zjawiska polega więc na dodaniu do modelu ogniwa drugiej diody, ze współczynnikiem idealności równym n=2 [125].



Rys.3.4 Dwudiodowy model ogniwa słonecznego.

W modelu dwudiodowym zjawiska rekombinacji w obszarze zubożonym ogniwa są zatem reprezentowane są przez osobny komponent prądowy, z własną zależnością eksponencjalną od napięcia (Rys.3.4., dioda D2) [126]. Prąd płynący przez ogniwo modelowane dwiema diodami jest, w warunkach oświetlenia, opisany równaniem (3.6):

$$I = I_{ph} - I_{s1} \left[\exp\left(\frac{V + IR_s}{n_1 V_t}\right) - 1 \right] - I_{s2} \left[\exp\left(\frac{V + IR_s}{n_2 V_t}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$$
(3.6)

Jak wspomniano wyżej, wartości współczynników idealności dla modelu 2diodowego to $n_1=1$ i $n_2=2$. Prąd nasycenia I_{s2}, typowo jest też o kilka (3÷7) rzędów wielkości większy niż prąd I_{s1} [124].

Istnieją też bardziej złożone modele, takie jak model 3-diodowy czy zawierający większą liczbę diod, jednakże nie są one szerzej wykorzystywane z uwagi na ich złożoność obliczeniową [127]. Kierując się jednak holistycznym spojrzeniem na omawiane zagadnienie, należy mieć świadomość istnienia w ogólności *N* mechanizmów rekombinacji w rzeczywistym ogniwie, w związku z czym równanie (3.6) możemy zapisać w postaci (3.7) [110] [115] [125]:

$$I = I_{ph} - \sum_{i=1}^{N} I_{si} \left[\exp\left(\frac{V + IR_s}{n_i V_t}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$$
(3.7)

Model 2-diodowy wykorzystywałem do analizy i ekstrakcji parametrów z charakterystyk jasnych lc ogniw. Został on zaimplementowany (pod nazwą DEM) w programie IV Curve Fitter 1.8 (IVCF1.8), którego główna strona interfejsu graficznego przedstawiona jest na Rys.3.5 [128].



Rys.3.5 IV Curve Fitter 1.8 - widok okna głównego po wykonaniu dopasowania krzywej teoretycznej do realnej charakterystyki uzyskanej w warunkach oświetlenia ogniwa AZO/ZnO/p-GaAs.

Dla celów dopasowania krzywej teoretycznej do eksperymentalnej, można w programie IVCF1.8 wykorzystywać funkcje wagowe, spośród których najlepsze dopasowanie przy modelu DEM uzyskiwałem przy wykorzystaniu funkcji nr 14 [128].

3.3 Parametry ogniw słonecznych

Definicje podstawowych parametrów ogniw słonecznych: V_{oc} , I_{sc} , I_m , V_m , FF, *PCE/Eff./* η , R_{sh} , R_s , które możemy uzyskać m.in. z wykorzystaniem IVCF1.8, przedstawiają się następująco:

• V_{oc} [V] - jest napięciem obwodu otwartego, przy zerowym prądzie płynącym przez urządzenie. Przyjmując, w uproszczeniu, istnienie tylko jednego mechanizmu prądów rekombinacyjnych wzór określający V_{oc} przedstawia się następująco :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} ln \left[\left(\frac{l_{sc}}{l_s} \right) + 1 \right]$$
(3.8)

Pomimo oczywistej zależności w równaniu (3.8) wskazującej na proporcjonalny wpływ współczynnika idealności n na wartość napięcia V_{oc} , należy mieć na uwadze, że wysokie

wartości n związane są jednocześnie z wysokimi wartościami prądu nasycenia I_s . Stąd też w złączach p-n napięcie obwodu otwartego jest zawsze wyższe przy niskich (bliskich jedności) wartościach współczynnika idealności [115].

• I_{sc} [A]- prąd zwarcia płynący przez oświetlone ogniwo przy zerowym napięciu na ogniwie. W idealnym ogniwie, czyli przy zaniedbaniu efektów niezerowej rezystancji szeregowej oraz skończonej rezystancji równoległej, jest równy wartości fotoprądu I_{ph} i proporcjonalny do liczby padających fotonów, tj. intensywności oświetlenia [115].

• V_m [V], I_m [A] - napięcie i prąd odpowiadające punktowi MPP (ang. *Maximum Power Point*) maksymalnej możliwej mocy ogniwa P_m , która określona jest wzorem (3.9):

$$P_m = V_m I_m \tag{3.9}$$

• *FF* - współczynnik wypełnienia (ang. *fill factor*), znajdujący się w przedziale 0÷1 lub 0÷100% (w rzeczywistych ogniwach jest zawsze mniejszy od jedności/stu procent), określa stosunek maksymalnej mocy ogniwa do iloczynu $I_{sc}V_{oc}$ (3.10). Wysoka wartość rezystancji szeregowej oraz niska wartość rezystancji równoległej przekładają się na spadek wartości *FF* [115]. W zależności od wartości rezystancji szeregowej, równoległej oraz współczynnika idealności diody, FF może zmieniać się w zakresie 0.75÷0.85 dla krzemowych ogniw typu p-n, natomiast dla ogniw tego samego typu opartych o GaAs w zakresie 0.79÷0.87 [129]. W praktyce za dobry wynik współczynnika wypełnienia uznaje się *FF* \approx 0.8 [104].

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc}V_{oc}}$$
(3.10)



Rys.3.6. Podstawowe parametry ogniwa słonecznego przedstawione na charakterystyce prądowo-napięciowej w warunkach oświetlenia.

PCE/Eff./ŋ - wydajność ogniwa fotowoltaicznego (ang. Power Conversion Efficiency/ Efficiency) w procesie konwersji promieniowania elektromagnetycznego w użyteczną energię, określona jest przez stosunek maksymalnej mocy generowanej przez ogniwo do mocy promieniowania elektromagnetycznego padającego na ogniwo (3.11):

$$PCE = Eff. = \eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}$$
(3.11)

• R_s [Ω] - rezystancja szeregowa (*ang. series resistance*) - Rys.3.6. Składa się na nią rezystancja metalowych kontaktów górnych i dolnych, rezystancje kontaktowe z materiałem, odpowiednio, emitera oraz bazy jak też rezystancje samych materiałów emitera oraz bazy. Wzrost rezystancji szeregowej powoduje spadek współczynnika wypełnienia *FF*, a zbyt wysokie wartości R_s dodatkowo mogą zmniejszyć prąd zwarciowy I_{sc} . W konsekwencji negatywnie wpływa to na wydajność ogniwa, dlatego zawsze dąży się do minimalizacji rezystancji szeregowej. Efekt dużej rezystancji szeregowej staje się bardziej wyraźny w przypadku wysokich wartości intensywności oświetlenia ogniwa [115], co jest szczególnie istotne i niekorzystne w przypadku ogniw koncentratorowych [130].

• R_{sh} [Ω] - rezystancja równoległa lub rezystancja bocznikująca (ang. *shunt resistance*) - Rys. 3.6. R_{sh} jest rezystancją wynikającą z istnienia prądów upływu poprzez złącze (ścieżki rekombinacyjne) oraz jego brzegi (Rys.3.6). Malejąca rezystancja równoległa powoduje spadek współczynnika wypełnienia *FF*, co negatywnie wpływa na wydajność ogniwa, stąd też zawsze dąży się do maksymalizacji rezystancji równoległej. Efekt niskich wartości rezystancji równoległej staje się dominujący przy niskich wartościach intensywności oświetlenia ogniwa [115].

W celu umożliwienia wiarygodnego porównania parametrów różnych ogniw słonecznych, ich pomiary wykonuje się w ustandaryzowanych warunkach środowiska odniesienia dotyczących temperatury, zakresu widmowego oraz intensywności oświetlenia. Warunki te określane jako STC (ang. *Standard Test Conditions*) występują przy spełnieniu następujących wymagań [131] [132] [133] [134]:

- natężenie promieniowania: 1000 W/m²,
- temperatura ogniwa : 25°C,
- widmowe natężenie odniesienia promieniowania słonecznego: AM1.5G,

Parametr masy powietrza AM (*ang. air mass*) zwany też względną gęstością optyczną atmosfery [135] lub masą optyczną atmosfery [136] czy też względną masą powietrza, jest stosowany dla ułatwienia opisu równoważnej długości drogi jaką musi przebyć światło słoneczne biegnąc przez ziemską atmosferę [137]. W przypadku przestrzeni kosmicznej, gdzie światło słoneczne nie wchodzi w atmosferę, AM wynosi zero (AM0). Dla Słońca w zenicie, AM wynosi 1 (AM1), natomiast dla światła słonecznego padającego na Ziemię z powierzchnią/płaszczyzną nachyloną pod kątem 37° w kierunku równika, zwróconą w stronę Słońca, tj. z normalną do powierzchni skierowaną w stronę Słońca na wysokości 41.81°s nad horyzontem [138] (czyli pod kątem zenitalnym 48.19°s), optyczna grubość atmosfery wynosi 1.5 (AM1.5), zgodnie z Rys.3.7 :


Rys.3.7 Widmo promieniowania słonecznego oznaczone przez AM0 w przestrzeni kosmicznej, AM1 na powierzchni Ziemi oraz, w ogólności, AMx dla kąta padania α gdzie $x = \frac{1}{\cos \alpha}$ (grafika wykonana na podstawie [137]).

Uśrednione widmo światła słonecznego na powierzchni Ziemi odpowiada w przybliżeniu AM2 [137].

Przygotowaniem i publikacją widm zajmują się instytucje, takie jak Międzynarodowy Komitet ds. Oświetlenia (fr. *Committee Internationale d'Eclaraige (CIE)*) czy Amerykańskie Towarzystwo Badań i Materiałów (ang. *American Society for Testing and Materials (ASTM)*). Widma te powstają na bazie rzeczywistych pomiarów i uznawane są za standardowe. Są też zaprojektowane w taki sposób, aby mogły być odtwarzane sztucznie.

ASTM we współpracy z przemysłem fotowoltaicznym i ośrodkami badawczymi opracował i zdefiniował dwa standardowe ziemskie rozkłady widmowego natężenia promieniowania słonecznego : bezpośrednie, normalne (ang. *direct*) oraz globalne, półkuliste (ang. *global*). Bezpośrednie widmo normalne jest częścią składową całego widma globalnego (półkulistego). Dokument ASTM G-173-03 obejmuje obydwa standardowe widma referencyjne [132]. Dla celów obliczeniowych (J_{sc} z *EQE*) wykorzystywałem tabele opisujące widmo globalne ASTM G-173-03 [139].

Wydajność kwantowa QE (*ang. quantum efficiency*) może być zdefiniowana jako prawdopodobieństwo zebrania pary elektron-dziura, która zostanie wykorzystana przez ogniwo do wygenerowania mocy [140]. Wydajność kwantowa zawiera się w przedziale 0÷1 i dla danej długości fali przyjmuje wartość najwyższą, kiedy wszystkie fotony danej długości fali są zaabsorbowane oraz powstałe w wyniku tego zjawiska nośniki mniejszościowe są zebrane przez ogniwo. Fotony o energii mniejszej niż przerwa energetyczna materiału absorbera, nie generują nośników prądu, oznacza to, że wydajność kwantowa dla takiego zakresu energii jest zerowa [141].

Jako zewnętrzną wydajność kwantową EQE (*ang. external quantum efficiency*) określa się stosunek liczby wygenerowanych elektronów zebranych przez ogniwo na foton padający na ogniwo, zgodnie z zależnością (3.12) [142]:

$$EQE(E) = \frac{1}{q} \frac{dJ_{sc}(E)}{d\Phi(E)}$$
(3.12)

gdzie $d\Phi(E)$ jest strumieniem padających fotonów w jednostkach $[\Phi] = [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ w przedziale energii dE, która generuje gęstość prądu dJ_{sc} .

W idealnym przypadku wynikającym z teorii Shockley'a-Quessier'a (ang. *SQ limit*) [142], mamy EQE(E) = 1 dla $E \ge E_g$ oraz EQE(E) = 0 dla innych przypadków. W realnych ogniwach EQE(E) < 1 (nawet dla $E \ge E_g$), co wynika ze strat optycznych i rekombinacyjnych. Straty optyczne mogą być z kolei podzielone na straty odbiciowe oraz pasożytniczą absorpcję w urządzeniu.

W odróżnieniu od EQE, która oparta jest na pomiarze J_{sc} ogniwa w funkcji strumienia fotonów <u>padających</u> na ogniwo, wydajność kwantowa wewnętrzna IQE (*ang. Internal Quantum Efficiency*) uwzględnia w/w straty odbiciowe i określa wydajność kwantową w funkcji fotonów <u>zaabsorbowanych</u> przez ogniwo (3.13) [140].

$$IQE(E) = \frac{EQE(E)}{1 - R(E)}$$
 (3.13)

gdzie : R(E) - reflektancja w funkcji energii fali elektromagnetycznej; powiązana jest z absorpcją zależnością : A = 1-R.

Zamiast EQE czasami wykorzystuje się inną wielkość, tzw. odpowiedź widmową SR (ang. Spectral Response), definiowaną jako prąd wytworzony na jednostkę mocy optycznej padającej na ogniwo słoneczne. Odpowiedź widmowa jest informacją koncepcyjnie podobną do EQE, wyrażoną jednakże w innych jednostkach, ponieważ przedstawia stosunek prądu generowanego przez ogniwo do mocy padającej na ogniwo. Stąd SR zapisuje się w jednostkach [A/W], a powiązanie z EQE określane jest zależnością (3.14) [142]:

$$SR = \frac{dJ_{sc}(E)}{d\Phi(E)} \frac{1}{E} = \frac{qEQE}{E}$$
(3.14)

Zarówno EQE jak i SR wykorzystujemy w zależności od potrzeby/zastosowania. Aby dokonać konwersji wydajności kwantowej w odpowiedź widmową wykorzystujemy wzór (3.15):

$$SR = QE \ \frac{q\lambda}{hc} \tag{3.15}$$

gdzie :

QE - wydajność kwantowa,

q - ładunek elementarny,

 λ - długość fali elektromagnetycznej,

h - stała Plancka,

c - prędkość światła w próżni,

W oparciu o EQE można wyliczyć sumaryczny prąd zwarcia, który teoretycznie powinien odpowiadać pradowi zwarcia uzyskanemu z pomiarów J-V. W rzeczywistości fragmentu struktury ograniczonej plamką pomiar światła monochromatycznego w porównaniu do pomiaru charakterystyk J-V całego ogniwa oświetlonego kompletnym spektrum stanowią dwa odmienne podejścia badawcze skutkujące pojawieniem się różnic w wynikach. Jest to spowodowane różnicami w warunkach pomiarów polegających na ograniczeniu widma EQE do przedziału 300÷900nm, uśrednionym kroku rozdzielczości widma (5nm dla EQE vs 0.5÷1nm dla widma globalnego AM1.5), a także różnicach w zachowaniu się "brzegów" ogniwa wyodrębnionego plamką monochromatyczną w porównaniu do roli brzegów całej struktury ogniwa [143]. W celu obliczenia prądu zwarcia w oparciu o wyniki wydajności kwantowej, posiadaną charakterystykę *EQE* uzyskaną przy zerowym napięciu polaryzującym, należy pomnożyć przez skonwertowane na widmowy strumień fotonów widmo globalne 1.5AM (ASTM G-173-03) [138] i uzyskaną krzywą scałkować zgodnie ze wzorem (3.16) w granicach $\lambda_1 \div \lambda_2$, czyli efektywnym zakresie generowania nośników:

$$Jsc = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda$$
(3.16)

gdzie q jest ładunkiem elektronu, $\Phi(\lambda)$ określa strumień fotonów, a λ_1 i λ_2 są granicami całkowania, czyli badanego zakresu widmowego.

4. Aparatura produkcyjna i pomiarowa

4.1 Wstęp

W ramach przeprowadzonych eksperymentów, badań i pomiarów zawartych w niniejszej dysertacji wykorzystano zasoby sprzętowe, metody oraz oprogramowanie opisane w poniższych podrozdziałach.

4.2 Osadzanie warstw atomowych - metoda i reaktory ALD

Metoda ALD (ang. Atomic Layer Deposition) została opracowana niezależnie w dwóch ośrodkach w zbliżonym czasie. W latach 60'tych ubiegłego stulecia na Politechnice w Leningradzie (ZSRR), S. Koltsov i V. Aleskovski eksperymentalnie opracowali podstawy tej metody, określanej przez nich jako "warstwowanie molekularne" (ang. molecular layering) [144]. Z kolei w latach 70'tych Fin Tuomo Suntola rozpoczął badania nad zastosowaniem techniki ALE (ang. Atomic Layer Epitaxy) do produkcji wyświetlaczy elektroluminescencyjnych, co zaowocowało prezentacją gotowego urządzenia na konferencji SID w roku 1980 [145]. Najprawdopodobniej dlatego, że technologia Suntoli, w odróżnieniu od poprzednich rozwiązań wykorzystujących wysokopróżniowe reaktory, bazowała na reaktorach pracujących z wykorzystaniem gazu obojętnego [3], to właśnie on powszechnie uważany jest za - nomen omen - prekursora metody ALD. Kwestia dotycząca uzasadnionego przyznania palmy pierwszeństwa co do odkrycia metody ALD i/lub opisania początków tej technologii, okazała się jednak na tyle istotna, że w roku 2013 doprowadzono do uruchomienia wirtualnego otwartego projektu VPHA (ang. Virtual Project on the History of ALD), mającego w zamierzeniu doprowadzić do wyjaśnienia wczesnej historii powstania ALD. Strona internetowa tego projektu https://vph-ald.com na dzień pisania dysertacji pozostaje aktywna [146].

Osadzanie warstw atomowych (ALD) należy do chemicznych technik osadzania z fazy gazowej CVD (*ang. Chemical Vapor Deposition*). Charakteryzuje się stosowaniem względnie niskich temperatur podłoża (od kilkudziesięciu do kilkuset °C) oraz wysokoreaktywnych prekursorów, które są sekwencyjnie wprowadzane do komory reakcyjnej. ALD, w szczególności, tym różni się od techniki CVD, gdzie mało reaktywne prekursory podawane są jednocześnie do komory reakcyjnej, więc aby uniemożliwić ich wzajemną reakcję przed dotarciem do powierzchni podłoża, muszą posiadać względnie

wysoką energię aktywacji. Prekursory ALD powinny zaś cechować się niską energią aktywacji, co przejawiać się będzie gwałtownym przebiegiem ich reakcji. Sekwencyjne podawanie prekursorów, separowane dodatkowo wprowadzanym okresowo gazem neutralnym (*ang. inert gas*), wyklucza zatem ich wzajemny kontakt podczas transferu w formie gazowej do komory reaktora ALD. Tym samym ich reakcja zostaje ograniczona do powierzchni podłoża (i wnętrza komory reaktora - efekt uboczny). Wprowadzanie prekursorów następuje w formie tzw. pulsów (*ang. pulses*) o precyzyjnie regulowanym czasie trwania - typowo od kilku do kilkuset milisekund. Między nimi występuje etap płukania (*ang. purge*) – trwający typowo od kilkuset ms do kilkudziesięciu sekund, którego celem jest usuwanie nadmiaru wprowadzonego wcześniej prekursora oraz produktów reakcji przy pomocy obojętnego gazu nośnego (np. azotu). Po nim następuje ponowne wprowadzenie pierwszego prekursora i powtórzenie cyklu (Rys.4.1.).



Rys.4.1 Schemat przebiegu procesu ALD (pojedynczy cykl) [schemat wykonano w oparciu o grafikę na stronie [147]]

Nie zawsze jednak bezpośrednio po wprowadzeniu prekursora do komory następuje cykl płukania. W zależności od wykorzystywanego reaktora ALD i zaimplementowanych funkcjonalności, możliwe jest też poprzedzenie cyklu płukania dodatkową instrukcją "ekspozycji" (*ang. exposure*), dzięki której wprowadzony prekursor pozostanie zamknięty w komorze na określony czas [148].

Wzrastanie warstw ALD może być zatem kontrolowane poprzez ustawienia odpowiednich parametrów procesu technologicznego, takich jak: liczba cykli, temperatura

komory/podłoża, temperatura prekursora, czas trwania pulsów prekursorów, czas trwania płukania komory. Przy osadzaniu warstw tą techniką, dąży się do uzyskania efektu nasycenia na powierzchni podłoża. Zjawisko to polega na całkowitym pokryciu podłoża znajdującego się w komorze monowarstwą danego prekursora (wysyceniu jego powierzchni prekursorem), przez co kontynuacja podawania tego związku do komory nie prowadzi już do jego dalszej adsorpcji. Osadzanie warstwy w takich warunkach określane jest jako wzrost samoograniczający (*ang. self-limiting*). Dzięki takiemu mechanizmowi, możliwe jest uzyskiwanie warstw o jednorodnej strukturze. W celu ich uzyskania, temperatury procesów ALD powinny znajdować się w zakresie tzw. "okna wzrostu" (*ang. ALD window*), dla którego tempo wzrostu jest słabo lub w ogóle niezależne od temperatury, a osadzanie postępuje w tempie jednej monowarstwy na cykl (Rys.4.2) [149].



Rys.4.2 Uproszczony schemat zależności tempa wzrostu warstw od temperatury wraz z określeniem przyczyn odstępstw dla temperatur spoza okna wzrostu ALD (schemat wykonano w oparciu o grafikę z pracy [149]).

W przypadku osadzania warstw ALD w temperaturach niższych, będących poza oknem wzrostu, należy mieć na uwadze, że reagenty mogą wtedy kondensować na powierzchni lub też reakcje powierzchniowe nie zostaną ukończone z racji niewystarczającej energii termicznej skutkującej słabą reaktywnością. Z kolei wejście w zakres wyższych temperatur może prowadzić do desorpcji prekursora już wcześniej zaadsorbowanego, przez co staje się on niedostępny w reakcji chemicznej. Przynosi to efekt w postaci spadku tempa wzrostu. Innym możliwym zaburzeniem jest rozkład/dekompozycja już utworzonego związku, skutkująca dodatkową adsorpcją reagentów, przekładającą się na wzrost tempa osadzania (Rys.2.). Rozważając jednak ponownie wzrost w ramach okna ALD, warto w tym kontekście przywołać wspomnianą funkcjonalność "ekspozycji", której wykorzystanie

umożliwia otrzymywanie jednorodnych, konforemnych powłok wysokiej jakości, na powierzchniach o złożonej morfologii. Na jakość takich warstw wpływa bowiem wiele czynników takich jak m.in.: gęstość miejsc reaktywnych, prężność par prekursorów, morfologia podłoża, masa cząsteczkowa i współczynnik przylegania prekursora, czy też w końcu - czas ekspozycji. Z uwagi na to, że większość w/w parametrów nie jest modyfikowalna lub ich zmiana jest możliwa jedynie częściowo (jak np. prężność par), czas ekspozycji staje się jednym z ważniejszych narzędzi umożliwiających osadzanie wysoko jakościowych, konforemnych warstw o wysokim współczynniku proporcji (*ang. high aspect ratio*) [148] [150].

Podsumowując, do charakterystycznych cech metody ALD zaliczyć zatem możemy :

- konforemność powłok, zarówno w odniesieniu do dużych powierzchni, jak też obiektów przestrzennych (np. nanocząstki),
- możliwość precyzyjnej kontroli grubości warstwy z dokładnością do jednego cyklu,
- samoograniczający tryb wzrostu,
- powtarzalność i skalowalność procesów osadzania,
- istnienie dużego potencjału w zakresie możliwości tworzenia nowych warstw, struktur, nanolaminatów,
- możliwość osadzania warstw amorficznych, polikrystalicznych jak też i krystalicznych,
- możliwość osadzania w szerokim zakresie temperatur, w tym w szczególności we względnie niskich temperaturach,
- uzyskiwanie jednorodnych, szczelnych powłok pozbawionych punktowych otworków (*ang. pin holes*),
- długim czasem osadzania względnie grubych powłok,

Na potrzeby niniejszej dysertacji wzrastano warstwy ZnO, AZO i Al₂O_{3.} Związki te osadzano w reaktorach Ultratech oraz Beneq TFS200 (Rys.4.3) W tym celu wykorzystane zostały następujące prekursory:

- DEZ : $Zn(C_2H_5)_2$, dietylocynk (*ang. diethylzinc*), prekursor cynkowy,
- TMA : Al(CH₃)₃, trimetyloaluminium (*ang. trimethylaluminum*), prekursor glinowy,
- H₂O : woda dejonizowana/DIW (*ang. deionised water*), prekursor tlenowy,

Związki te osadzane były w reakcji podwójnej wymiany, co zgodnie z definicją oznacza, że w jej trakcie następowała wymiana części składowych pomiędzy dwoma związkami chemicznymi biorącymi w niej udział, jak to schematycznie przedstawiono poniższym równaniem (4.1) [151] [152]:

$$AB + CD \rightleftharpoons AD + CB \tag{4.1}$$

Osadzanie wykonywano we względnie niskich temperaturach w zakresie 80÷300°C. Przebieg reakcji osadzania tlenku cynku z wykorzystaniem prekursorów DEZ oraz H₂O oraz tlenku glinu z wykorzystaniem prekursorów TMA i H₂O przedstawiają poniższe równania [153] :

$$Zn(C_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow ZnO + 2C_2H_6$$
$$2Al(CH_3)_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6CH_4$$

gdzie związki C_2H_6 (etan) oraz CH_4 (metan) są produktami ubocznymi reakcji usuwanymi z komory podczas płukania.

Wytwarzanie struktur ogniw słonecznych (złącza p-n) realizowane było poprzez osadzanie metodą ALD warstw tlenkowych ZnO i/lub AZO na podłożach GaAs. Procesy osadzania przeprowadzane były na reaktorach ALD Beneq TFS200 oraz Ultratech Simply ALD (Savannah-100 Cambridge NanoTech) przedstawionych na Rys.4.3.





Rys.4.3. Reaktory ALD Beneq TFS200 (a) oraz Ultratech Simply ALD (b).

W przypadku reaktora Beneq TFS200 istniała możliwość wykorzystania maksymalnie 4-ech zasobników z prekursorami (+2 z możliwością grzania). Dla celów niniejszej pracy z reguły wykorzystywano 3 linie podawania z prekursorami: H₂O, DEZ, TMA. Jako gaz nośny wykorzystywany był azot (N₂) o czystości 5.5 (99.9995%) na bieżąco pozyskiwany z powietrza atmosferycznego za pośrednictwem generatora azotu N₂ Flow (In House Gas).

Reaktor Ultratech posiadał możliwość użycia maksymalnie 6-ciu zasobników z prekursorami. Zwykle wykorzystywano 3 linie podawania z prekursorami: H₂O, DEZ, TMA. Jako gaz nośny wykorzystywany był azot o czystości 6.0 (99.9999%) dostarczony przez firmę Messer.

4.3 Napylarka PVD 75 - fizyczne osadzanie warstw z fazy gazowej

Większość kontaktów omowych oraz wszystkie ich metalizacje zewnętrzne wykonywane były metodą PVD (*ang. Physical Vapor Deposition*), z wykorzystaniem napylarki Kurt J. Lesker PVD 75 (PVD75), sterowanej rodzimym oprogramowaniem Kurt J. Lesker v4.318 pod kontrolą systemu Windows. Metoda PVD polega na fizycznym osadzaniu powłok, powstałych w wyniku krystalizacji par metali lub faz z plazmy, z fazy gazowej i cechuje się występowaniem jedynie zjawisk fizycznych takich jak odparowywanie metali/stopów, rozpylanie katodowe czy też jonizacja gazów i par metali [154]. W związku z tym połączenie warstwy z podłożem ma charakter adhezyjny lub adhezyjno-dyfuzyjny [155]. Z wykorzystaniem tej techniki można osadzać warstwy o grubościach od pojedynczych nanometrów do kilku mikrometrów, a jako materiały tworzące warstwy można stosować czyste metale, stopy metali, tlenki, ceramikę. Ze względu na sposób nanoszenia/pozyskiwania par materiału, możemy wyróżnić trzy główne typy PVD [154] [156]:

- naparowanie (*ang. evaporation*) / odparowywanie termiczne (ang. *thermal evaporating*),
- rozpylanie (*ang. sputtering*) / rozpylanie metalowej elektrody jonami gazu obojętnego uzyskanymi w wyładowaniu jarzeniowym,
- napylanie, powlekanie jonowe (*ang. ion plating*) / odparowanie lub sublimacja temperaturowa,

Spośród w/w odmian, z wykorzystaniem napylarki PVD 75 (Rys.4.4) wykonywano naparowywanie metalizacji dzięki odparowywaniu materiału wiązką elektronową (ang. *e-beam evaporation*) (PVD-E) oraz rozpylanie magnetronowe (ang. *magnetron sputtering*) (PVD-S) wykorzystujące, w celu rozpylania targetu glinowego, generowaną elektrycznie plazmę argonową.



Rys.4.4 Napylarka Kurt J. Lesker PVD 75.

Metodą rozpylania magnetronowego wytwarzano elektryczne kontakty glinowe (metalizację) do warstw tlenkowych ZnO/AZO. Kontakty te miały grubość kilkudziesięciu nm, przeważnie ~70nm. Proces rozpylania magnetronowego realizowany był w próżni na poziomie ~4÷5x10⁻³ Tr.

Do wykonywania kontaktów omowych na bazie złota, typu Au/Zn/Au do p-GaAs (o typowej grubości odpowiednio 50/250/450Å) lub Ti/Au (typowo o grubości 15/50Å) do ZnO/AZO i/lub p-ZnO, stosowana była metoda naparowania materiału odparowywanego termicznie wiązką elektronową. Procesy osadzania wykorzystujące tę metodę prowadzone były w próżni na poziomie ~ $2x10^{-6}$ Tr.

4.4 Mikroskop SEM - obrazowanie powierzchni oraz przekrojów wykonanych struktur

Mikroskopia SEM (*ang. Scanning Electron Microscopy*) wykorzystuje w swoim działaniu zogniskowaną wiązkę elektronów, oddziałującą z atomami próbki, z czym wiąże się wytwarzanie wielu sygnałów, w tym emisja elektronów wtórnych ($E_k < 50$ eV) powstających podczas zjawiska emisji wtórnej. W związku z tym, że długość fali elektronów w wiązce skanującej próbkę jest dużo mniejsza niż długość fali świetlnej, w mikroskopii SEM możliwa jest do uzyskania znacznie większa rozdzielczość i powiększenie niż w mikroskopii optycznej. W układzie SEM wymagana jest próżnia na poziomie co najmniej ~7.5x10⁻⁸ Tr.

Wizualizacja powierzchni (*ang. top view*) oraz przekrojów (*ang. cross section*) wykonanych struktur realizowana była za pomocą mikroskopu skaningowego SEM SU-70 firmy Hitachi (Rys.4.5).



Rys.4.5 Mikroskop skaningowy SU-70 Hitachi. (źródło : http://www.eagle-regpot.eu/EfI)

W trakcie pomiarów mikroskopem SU-70 wykorzystywano detektor elektronów wtórnych oraz stosowano napięcie przyspieszające wiązkę elektronową 15kV. Wykonane zdjęcia przedstawiały struktury w powiększeniu do 200.000x.

Dalsza obróbka zdjęć, w tym odczyt grubości warstw, odwzorowanie skal, pomiar wielkości pojedynczych krystalitów polikrystalicznych warstw tlenkowych odbywała się z wykorzystaniem programu ImageJ, v1.52s.

4.5 Pomiary grubości warstw metodą reflektometryczną

Do pomiaru grubości osadzonych warstw tlenkowych ZnO/AZO wykorzystano mikrospektrometr NanoCalc 2000, Thin Film Measurement System (UV-VIS) firmy Micropack (Ocean Optics) (Rys.4.6) z oprogramowaniem NanoCalc v.2.3.3.



Rys.4.6 Układ do pomiaru grubości warstw Micropack, NanoCalc 2000, Thin Film Measurement System (a) oraz schemat ideowy stanowiska badawczego (b) (schemat zaczerpnięto z opracowania [157]).

Urządzenie wykorzystuje w swoim działaniu zjawisko interferencji wiązki światła odbitego od zewnętrznej powierzchni cienkiej warstwy oraz przechodzącej i odbitej wiązki światła na wewnętrznych granicach cienkiej warstwy/warstw i podłoża. Padające światło ulega odbiciu (i transmisji), co powoduje przesunięcia fazowe i superpozycję amplitud i na koniec sumowanie różnych intensywności dla różnych długości fal [157]. Światło padające skierowane jest do warstwy pod bardzo małym kątem, tj. pada niemalże prostopadle; podobnie wiązka światła odbitego opuszcza warstwę pod niewielkim kątem do normalnej (Rys.4.6b). Pomiar grubości warstwy polega na oświetleniu próbki (po uprzedniej kalibracji) światłem białym, podczas gdy spektrometr dokonuje pomiaru intensywności światła odbitego w funkcji długości fali. Na podstawie tych danych oprogramowanie NanoCalc dokonuje obliczenia grubości warstwy poprzez dopasowanie krzywej eksperymentalnej do krzywej teoretycznej zależności intensywności odbicia od długości fali [157].

Jako źródło światła, w układzie wykorzystywana jest lampa deuterowa i halogenowa. Układ umożliwia pomiar grubości jednej lub kilku warstw o grubości od ~10nm do ~20µm [158].

4.6 Pomiary parametrów elektrycznych warstw w konfiguracji van der Pauw

W celu uzyskania parametrów elektrycznych osadzonych warstw tlenkowych, przede wszystkim ZnO i AZO, zastosowano metody pomiaru efektu Halla oraz rezystywności warstw w konfiguracji van der Pauw, zaimplementowane w układzie RH2035 Hallsystem firmy PhysTech (Rys.4.7).



Rys. 4.7 Stanowisko z układem RH2035 Hallsystem do pomiarów rezystywności warstw (metoda/konfiguracja van der Pauw) oraz stałej Halla (a) obudowa magnesu stałego 0.426 T (b).

Z użyciem powyższego układu pomiarowego istnieje możliwość wykonania następujących badań warstw osadzonych wcześniej w procesie ALD:

- pomiar oporności właściwej (metoda van der Pauw),
- pomiar efektu Halla (stała Halla), poprzez pomiar napięcia Halla po umieszczeniu próbki, przez którą płynie prąd elektryczny, w polu magnetycznym.

Metoda van der Pauw opiera się na odkryciu opisanym przez L. J. van der Pauw w magazynie Philips Res. Rep. w roku 1958 [159] [160]. W ogólności odkryte prawo polega na tym, że dla każdej płaskiej, przewodzącej, homogenicznej, izotropowej próbki o jednolitej grubości i jednorodnej powierzchni (tj. bez izolowanych dziur), dla której umieszczono cztery wystarczająco małe kontakty w dowolnych miejscach na jej obwodzie (Rys.4.8.a) możemy, przy dowolnym kształcie próbki i przy spełnieniu w/w warunków, zmierzyć rezystywność jej warstwy i efekt Halla.



Rys.4.8 Ogólna zasada rozmieszczania kontaktów na próbce badanej metodą van der Pauw (a) najprostszy akceptowalny sposób rozmieszczenia kontaktów (b) oraz sposób rekomendowany w postaci listka koniczyny (c).

Wykorzystujemy tu tzw. zależność van der Pauw [159] (4.2) :

$$\exp\left(-\pi R_{PQ,RS}\frac{d}{\rho}\right) + \exp\left(-\pi R_{QR,SP}\frac{d}{\rho}\right) = 1$$
(4.2)

skąd otrzymujemy równanie (4.3) :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{PQ,RS} + R_{QR,SP}}{2} f \frac{R_{PQ,RS}}{R_{QR,SP}}$$
(4.3)

gdzie :

 $R_{PQ,RS}$ - rezystancja obliczona jako różnica potencjałów V_S - V_R między

kontaktami S i R na jednostkowy prąd płynący między P i Q.

f - funkcja współczynnika w/w rezystancji. Współczynnik korekcji dla próbek zależny od stopnia ich symetrii. Dla próbek idealnie symetrycznych, tj. dla $\frac{R_{PQ,RS}}{R_{QR,SP}} = 1, \text{ współczynnik f=1.}$

Aby zatem zmierzyć rezystywność ρ próbki, należy znać jej grubość *d*, wykonać cztery małe kontakty na próbce, a następnie zmierzyć rezystancje R_{PQ,RS} oraz R_{QR,SP}. W tym celu wykorzystujemy konfigurację 4-kontaktową, gdzie układ kontaktów prądowych i napięciowych jest "równoległy" (tj. jeśli między kontaktami 1 i 2 płynie prąd pomiarowy, to napięcie mierzone jest między kontaktami 3 i 4 (Rys.4.8.b)). Spośród wielu możliwości usytuowania kontaktów elektrycznych na próbce, jedno z najprostszych, akceptowalnych rozwiązań przedstawione jest właśnie na Rys.4.8.b, gdzie kontakty umieszczone są na rogach próbki. W układzie tym trudność może stanowić osadzenie/nałożenie jednakowych i względnie niewielkich kontaktów metalowych w rogach próbki. Aby zatem zredukować

wpływ rozmiaru kontaktów (które zwykle nie są dostatecznie małe) na błędy pomiarowe, stosuje się układ w postaci listka koniczyny (*ang. clover-shaped*), jak na Rys.4.8.c. Jest to jednocześnie rekomendowany sposób rozmieszczenia kontaktów na próbce, w odniesieniu zarówno do pomiarów rezystywności, jak też pomiarów metodą Halla [159] [160].

układ pomiarowy umożliwia Jak wspomniano wyżej, również pomiary z wykorzystaniem efektu Halla. Zjawisko to polega na wykorzystaniu oddziaływania siły Lorentza na przemieszczający się ładunek elektryczny umieszczony w polu magnetycznym. Siła ta działa w kierunku prostopadłym zarówno do wektora prędkości ładunku, jak i do wektora indukcji magnetycznej, a jej zwrot określamy przy pomocy tzw. "reguły prawej dłoni". Działająca siła Lorentza przesuwająca ładunki w jedną stronę jest jednocześnie kompensowana siłą wynikająca z powstającego pola elektrycznego między tymi ładunkami, która działa w przeciwna strone. Po ich zrównoważeniu, możemy dokonać pomiaru napięcia Halla, co pozwala na obliczenie stałej Halla - R_H, przy założeniu, że znamy dodatkowo wartość natężenia prądu pomiarowego, wartość indukcji pola magnetycznego oraz grubość próbki. W systemie RH2035, w pomiarach z wykorzystaniem zjawiska Halla, układ kontaktów prądowych i napięciowych na próbce, jest do siebie wzajemnie "prostopadły". Uzyskane wartości rezystywności p oraz obliczona stała R_H, pozwalają na obliczenie takich parametrów próbki jak : koncentracja nośników, typ nośników oraz ich ruchliwość. Sam parametr R_H jest stałą materiałową, tj. uzależnioną od technologii i jakości wytworzonego materiału.

Zatem w sytuacji obecności pola magnetycznego, dla którego kierunek linii indukcji jest prostopadle skierowany do powierzchni warstwy o grubości d, po włączeniu prądu o natężeniu I płynącego między kontaktami 1 i 3, powstanie napięcie - zwane napięciem Halla (V_H) - między kontaktami 2 i 4 (Rys.4.8.b), którego wartość określa wzór (4.4) [129] [161]:

$$V_{\rm H} = R_{\rm H} \, {\rm I} \, {\rm B} \, {\rm d}^{-1}$$
 (4.4)

gdzie :

R_H - stała Halla,

$$R_{\rm H} = \frac{d\left(\left(R_{1,3|2,4,B=+B_{\rm max}}\right) - \left(R_{1,3|2,4,B=-B_{\rm max}}\right)\right)}{2B_{\rm max}} \quad [\,{\rm cm}^3{\rm A}^{-1}{\rm s}^{-1}\,] \tag{4.5}$$

51

Posiadając zatem dane takie jak: rezystywność (ρ), napięcie Halla (V_H), stała Halla (R_H) oraz korzystając z zależności (4.6) i (4.7) [129] [161] :

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)}$$
(4.6)

$$R_{\rm H} = \frac{p\mu_{\rm p}^2 - n\mu_{\rm n}^2}{q(p\mu_{\rm p} + n\mu_{\rm n})^2}$$
(4.7)

gdzie:

- q ładunek elektronu,
- n koncentracja elektronów,
- p koncentracja dziur,
- μ_n ruchliwość elektronów,
- μ_p ruchliwość dziur,

Dodatkowo przyjmując, że zasadne są przybliżenia (4.8) i (4.9) dla materiałów o jednakowym typie przewodnictwa [129], tj.:

$$dla n >> p \qquad | \qquad dla p >> n$$

$$\rho = (qn\mu_n)^{-1} \qquad lub \rho = (qp\mu_p)^{-1}$$
oraz
$$(4.8)$$

$$R_H = -(qn)^{-1}$$
 lub $R_H = (qp)^{-1}$ (4.9)

uzyskujemy wzory na koncentrację nośników:

$$n, p = \frac{1}{qR_H} \tag{4.10}$$

oraz odpowiednie ruchliwości:

$$\mu_n, \mu_p = \frac{R_H}{\rho} \tag{4.11}$$

gdzie n, μ_n oraz p, μ_p - odpowiednio dla znaku "-" oraz "+" stałej Halla R_H [161].

Znak stałej Halla uzyskujemy jako wynik pomiaru i jest on automatycznie przyporządkowywany przez omawiane oprogramowanie typowi przewodnictwa n lub p [161].

Należy przy tym podkreślić, iż przewaga koncentracji jednego typu nośników nie rozstrzyga definitywnie o typie przewodnictwa. Istotny jest bowiem również stosunek ruchliwości nośników ładunku. Dobrym przykładem półprzewodnika, w którym decydujące znaczenie dla przewodnictwa ma wspomniana zależność, jest antymonek indu. W temperaturze pokojowej, osadzona warstwa p-typu InSb, może również pełnić rolę warstwy typu n, z uwagi na to, że ruchliwość elektronów jest o ponad rząd wielkości większa od ruchliwości dziur, mimo iż koncentracja dziur przeważa nad koncentracją elektronów [162].

Parametry i teoretyczne możliwości/limity układu PhysTech Hallsystem RH 2035 [163]:

- oprogramowanie : Hall, vdP/Hall v2.1
- magnes stały : 0.426 T
- zakres pomiaru rezystancji : $1x10^{-3} \div 1x10^{8} \Omega$
- dla warstwy o grubości 1µm:
 - rezystywność : $1x10^{-5}$ ÷ $1x10^{7}$ Ωcm
 - koncentracja : $10^7 \div 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

4.7 Pomiary topografii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych AFM

Mikroskopia AFM (*ang. Atomic Force Microscopy*) jest wysoko-rozdzielczą techniką charakteryzacji powierzchni, umożliwiającą detekcję obiektów/zmian o wymiarach nanometrowych, której początki sięgają wczesnych lat 80-tych ubiegłego stulecia. AFM wraz z mikroskopią STM (*ang. Scanning Tunnelling Microscopy*) stanowią obecnie najbardziej rozpowszechnione odmiany obrazowania należące do szerszej rodziny mikroskopii z sondą skanującą SPM (*ang. Scanning Probe Microscopy*). W odróżnieniu od mikroskopu STM, gdzie topografia powierzchni uzyskiwana jest poprzez pomiar prądu tunelowania elektronów pomiędzy sondą i próbką, w mikroskopie AFM mierzone są subtelne ugięcia dźwigni z zamocowaną ostrą sondą (poprzez rejestrowanie zmian biegu promienia lasera odbitego od

dźwigni), wynikające z oddziaływania (wypadkowych) sił odpychających/przyciągających sondę skanującą do/od próbki. Siły te to oddziaływania van der Wallsa oraz krótko-zasięgowe siły odpychające, wykorzystywane odpowiednio w trybach bezkontaktowym i kontaktowym. W praktyce, stosuje się też metodę będąca połączeniem obu w/w trybów, tzw. "tapping mode" (*ang. tryb stukania*) - czyli tryb przerywanego kontaktu, polegający na wprowadzeniu dźwigni w drgania o odpowiedniej amplitudzie, przez co sonda okresowo dotyka próbki. Zaletą tego rozwiązania jest znacznie większa stabilność pracy niż w trybie bezkontaktowym, zmniejszenie siły, a co za tym idzie także powierzchni oddziaływania sondy z próbką, co skutkuje zwiększeniem rozdzielczości w płaszczyźnie XY skanowanej powierzchni oraz zmniejszeniem zużycia sondy pomiarowej [164]. Dzięki powyższym cechom, obecnie jest to jeden z najbardziej popularnych trybów wykonywania pomiarów metodą AFM [165].

Dla celów niniejszej pracy pomiary topografii powierzchni próbek wykonywane były mikroskopem AFM (*ang. Atomic Force Microscopy*) Bruker Dimension Icon, pracującym w trybie PeakForce Tapping z wykorzystaniem algorytmów opcji ScanAsyst (Bruker), monitorujących i optymalizujących wybrane parametry w trakcie skanowania (Rys.4.9) [166] [167]. Zastosowano sondę SCANASYST-AIR (Bruker) z 2nm promieniem końcówki ostrza. Pomiary wykorzystywano do określenia stopnia chropowatości osadzonych warstw tlenkowych ZnO, AZO oraz trawionych powierzchni GaAs.



Rys.4.9 Mikroskop Bruker Dimesion Icon (źródło: http://www.eagle-regpot.eu/EfI Mikroskopia Sił Atomowych AFM).

4.8 Wygrzewanie próbek metodą RTP

W celu modyfikacji/poprawy parametrów np. osadzonych warstw tlenkowych czy też kontaktów elektrycznych wykonanych poprzez osadzenie metalu na półprzewodniku, stosuje się wygrzewanie takich struktur w kontrolowanej atmosferze. Dla celów niniejszej dysertacji wykorzystywano urządzenie Accu Thermo AW 610 od Allwin21 Corp., przedstawione na Rys.4.10.



Rys.4.10 Wygrzewarka RTP Accu Thermo AW 610.

Wygrzewarka AW 610 umożliwia przeprowadzenie szybkiego wygrzewania próbek w zadanej atmosferze gazów obojętnych lub aktywnych. Można w tym celu wykorzystać argon, azot, hel, tlen, amoniak lub inne gazy (możliwość korzystania od 1 do 6 linii). Przed procesem wygrzewania należy ustawić parametry procesowe takie jak m.in.:

- szybkość osiągania temperatury wygrzewania (ang. ramp up rate),
- temperatura docelowa/wygrzewania,
- akceptowalny margines zmian temperatury wygrzewania nie powodujący przerwania procesu,
- tempo opadania temperatury (ang. ramp down rate),
- rodzaj gazu i szybkość jego przepływu.

Urządzenie AW 610 umożliwia przeprowadzanie procesów RTP dzięki lampom halogenowym emitującym stabilne, powtarzalne i jednorodne promieniowanie, których włączanie/wyłączanie oraz natężenie są kontrolowane przez komputer stanowiący integralną część systemu. Detekcja temperatury w komorze wygrzewarki możliwa jest przy pomocy zamontowanej termopary Ni-Cr typu K dla niższych temperatur lub pirometru - zalecanego przy temperaturach powyżej 500°C. Dokładne dane na temat wygrzewarki dostępne są na stronie producenta [168].

4.9 Pomiary wydajności ogniw - symulator światła słonecznego Photo Emission Tech

Pomiary wydajności ogniw fotowoltaicznych przeprowadzane były z wykorzystaniem symulatora światła słonecznego PET Photo Emission Tech #SS100AAA, w Narodowym Laboratorium Technologii Kwantowych na Politechnice Wrocławskiej (Rys.4.11).





Rys.4.11 Symulator światła słonecznego PET Solar Simulator Model #SS100AAA wraz z widokiem na oświetlany obszar pomiarowy ogniw wraz z elektrodami i badanymi ogniwami.

Jest to symulator klasy AAA, tzn. spełnia wymagania klasy A wg norm ASTM E927-2010, IEC60904-9 wyd. 2.0 2007-10 oraz JIS C 8912-1998 ze zmianami 1-2005 i 2-2011 [169]. Jako źródło światła urządzenie wykorzystuje krótko-łukową lampę ksenonową o mocy 500W. Natężenie oświetlenia wynosi 100mW/cm², z możliwością jego regulacji w granicach \pm 15%. Spektrum promieniowania obejmuje przedział 250÷2200nm, a dopasowanie widmowe w każdym zakresie długości fal jest \geq 25%. Widmo odpowiada optycznej gęstości atmosfery AM1.5G. W trakcie pomiarów temperatura próbki stabilizowana jest na poziomie 25°C. Wszystkie parametry symulatora dostępne są na stronie producenta Photo Emission Tech, Inc. (PET) [170].

4.10 Pomiary wydajności kwantowej - Bentham

Pomiary wydajności kwantowej wykonywane były z wykorzystaniem systemu Bentham PVE300 w Narodowym Laboratorium Technologii Kwantowych na Politechnice Wrocławskiej.



Rys.4.12 System fotowoltaiczny Bentham PVE300 (od lewej : zasilacze oraz system sterowania elektroniką, otwarte drzwi komory pomiarowej i na niej (od lewej) monochromator oraz moduł sterowania wiązką). (źródło : https://www.bentham.co.uk [171]).

System fotowoltaiczny Bentham PVE300 (Rys.4.12) jest używany w badaniach fotowoltaicznych i procesach zapewniania odpowiedniej jakości na liniach produkcyjnych dzięki możliwości dokładnego określania odpowiedzi widmowej ogniw słonecznych (SR - spectral response), EQE/IPCE (IPCE, *ang. Incident Photon to Converted Electron*) oraz IQE. Cechuje się pełną kompatybilnością ze wszystkimi typami urządzeń PV, materiałami oraz architekturami określonymi w jego specyfikacji [171]. W układzie Bentham PVE300 jako źródło światła wykorzystuje się lampę ksenonową o mocy 75W dla zakresu widmowego 300÷700nm oraz 100W lampę kwarcowo-halogenową (QTH) w przedziale 700÷1800nm. Za rozszczepienie światła białego odpowiada pojedynczy monochromator TMc300 w układzie Czerny-Turner z ogniskową 300mm.

System wykorzystywany był do analizy zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE), czyli pomiaru liczby generowanych ładunków w funkcji wzbudzającej je fali o długości zmieniającej się z krokiem 5nm w zakresie 300÷950nm.

4.11 Pomiary reflektancji, transmitancji i absorbancji

Pomiary w zakresie reflektancji, transmitancji oraz absorbancji wykonane zostały w IF PAN z wykorzystaniem spektrofotometru Varian Cary 5000 UV-vis-NIR wyposażonego (dla pomiarów reflektancji rozproszonej/DRA) w sferę całkującą DRA 2500.

Varian Cary 5000 (Rys.4.13) jest spektrofotometrem umożliwiającym pomiary w zakresie 175÷3300nm z wysoką rozdzielczością/krokiem od 0.01 (UV-vis) oraz 0.04nm (NIR). Jest to spektrofotometr dwuwiązkowy, wyposażony w podwójny monochromator typu Littrow o ogniskowej 400mm. Jako źródło promieniowania wykorzystuje lampę opartą na łuku deuterowym dla zakresu UV oraz lampę halogenową w zakresie widzialnym. W celu detekcji promieniowania UV-VIS wykorzystywany jest PMT R928 (fotopowielacz), natomiast dla podczerwieni detektor PbSmart NIR detector. Sfera całkująca DRA-2500 posiada dwa detektory PMT oraz chłodzony PbS i cechuje się zakresem spektralnym 200÷2500nm. Konfiguracja urządzenia oraz pomiary realizowane były z wykorzystaniem oprogramowania Cary WinUV Scan Application v3.0 pod kontrolą systemu Windows.



Rys.4.13 Spektrofotometr UV-vis-NIR Varian Cary 5000 (źródło: IFPAN, http://info.ifpan.edu.pl [172]).

4.12 Pomiary z wykorzystaniem spektrometru masowego - SIMS

Spektometria masowa jonów wtórnych SIMS (*ang. Secondary-Ion Mass Spectrometry*) jest uznawana za najbardziej czułą technikę do pierwiastkowej analizy powierzchni i obszarów przypowierzchniowych. Łączy w sobie bardzo wysoką czułość dla wszystkich pierwiastków (od wodoru po uran). Wysoka (do 9 dekad) dynamika pomiaru sygnału umożliwia wykrywalność do poziomu ppb dla wielu pierwiastków. Wysoka próżnia, a tym samym bardzo niskie tło, umożliwia wysoką wykrywalność wszystkich pierwiastków atmosferycznych [173].

Dla potrzeb niniejszej dysertacji pomiary spektroskopii masowej wykonywane były przy użyciu Spektrometru Masowego Jonów Wtórnych (SIMS) Cameca IMS 6F w IF PAN (Rys.4.14). Badano zawartość pierwiastków Zn, As, C, H, O w strukturach AZO/ZnO/p-GaAs oraz AZO/p-GaAs (R.6).



Rys.4.14. SIMS Cameca 6F (źródło : http://www.eagle-regpot.eu/EfI)

Zasada działania spektrometru masowego SIMS polega na trawieniu/rozpylaniu powierzchni próbki pierwotną wiązką jonową o energii od kilku do kilkudziesięciu keV, co skutkuje wybiciem z niej atomów, z których część ulega jonizacji. Tak uzyskane jony wtórne podlegają dalszej analizie, w celu uzyskania informacji o ich składzie pierwiastkowym, izotopowym i molekularnym. Po uwolnieniu z podłoża jony wtórne przechodzą przez filtr elektrostatyczny (EF, *ang. electrostatic filter*) gdzie tor ich lotu zostaje zakrzywiony pod

kątem prostym. Następnie w trakcie przelotu przez filtr masowy (MF, ang. *mass filter*) /(*Magnetic Sector*) w jego polu magnetycznym ponownie ich trajektoria ulega zakrzywieniu pod kątem prostym. Zarówno pole elektryczne jak i magnetyczne musi być odpowiednio dobrane do ładunku i masy analizowanych jonów, tak aby przez aperturę przelatywały jedynie jony będące obiektem naszego zainteresowania. W następnej kolejności wiązka jonów wtórnych dostaje się (w przypadku małych sygnałów) na powielacz elektronowy cechujący się dużą czułością (zakres zliczeń: $1\div10^6$) lub - gdy sygnał jest względnie duży - kierowana jest na tzw. kubek Faradaya FC (*ang. Faraday Cup*) o mniejszej czułości (zakres zliczeń: $10^6\div10^{10}$), który mierzy prąd jonowy. Obrazy jonowe można również obserwować przy użyciu kamery kanalikowej, stanowiącej alternatywę dla w/w detektorów. Pomiarowi podlegają jedynie jony o określonym stosunku masy do ładunku. Wydajność generowania jonów wtórnych może znacząco różnić się w zależności od energii, kąta padania oraz rodzaju jonów wiązki pierwotnej.

W przypadku niniejszej dysertacji trawienie wykonywane było przy wykorzystaniu wiązki jonów jednoatomowych cezu Cs^+ w trybie dynamic SIMS, czyli z jednoczesnym trawieniem i pomiarem ciągłym jonów.

Badanie odbywało się przy zachowaniu poniższych parametrów:

- prąd wiązki cezowej Cs⁺: 100nA,
- energia źródła cezowego :
 - jony wtórne dodatnie (np. Al⁺, OCs⁺, ZnCs⁺, AsCs⁺) : 5,5keV
 - jony wtórne ujemne (np. H, C, N, Zn_2O_2) : 14.5keV
- próżnia komory z próbkami : $\sim 10^{-10}$ Tr.
- rozmiar krateru : 100µm×100µm

4.13 Układ do badania odpowiedzi fotoluminescencyjnej powierzchni GaAs:Zn

Schemat przedstawiony na Rys.4.15 przedstawia układ pomiarowy, służący do przeprowadzenia badań fotoluminescencji próbek p-GaAs:Zn pasywowanych wodnym roztworem siarczku amonu, po wzbudzeniu monochromatycznym promieniowaniem elektromagnetycznym o długości λ =635nm.



Rys.4.15 Schemat układu do badania fotoluminescencji z powierzchni p-GaAs:Zn przy wzbudzeniu światłem monochromatycznym o długości λ =635nm w temperaturze pokojowej.

W układzie zostały wykorzystane następujące urządzenia :

•	Monochromator	: Triax320,	
•	Kamera CCD	: SpectrumOne (chłodzona ciekłym azotem),	
•	Miernik mocy	: Coherent Labmaster E, Model M z przedwzmacniaczem	
		LM2 oraz głowicą Coherent Model LM-2,	
	Filtry	: filtr z O.D.= 3, filtr krawędziowy KC19.	

5. Kontakty omowe

5.1 Wstęp

Kontakt omowy, zgodnie z definicją powinien cechować się liniową charakterystyką prądowo-napięciową, jak najmniejszą rezystancją, zaniedbywalnym efektem fotowoltaicznym oraz brakiem szumów 1/*f* [137]. Wg innego podejścia, oczekuje się aby spadek napięcia na takim kontakcie był niewielki w odniesieniu do spadku napięcia na całym urządzeniu, ale niekoniecznie musi wykazywać liniowość względem prądu. Taką nisko rezystywną, nieliniową strukturę nazywamy wtedy kontaktem "quasi-omowym" [137]. W praktyce zaś przyjmuje się, że kontakt jest omowy jeśli jego rezystancja jest mała w porównaniu do rezystancji danego urządzenia [174].

Jednym z głównych problemów przy konstruowaniu kontaktu omowego jest dobór materiałów oraz warunków jego wytwarzania, gwarantujący uzyskanie odpowiednich parametrów elektrycznych. Najistotniejszym z nich jest rezystancja kontaktowa właściwa (rezystywność kontaktowa) [Ω cm²], która definiowana jest, przy zerowym napięciu polaryzacji, jako odwrotność pochodnej gęstości prądu *J* względem przyłożonego napięcia *V* (5.1) [104] :

$$\rho_c = \left[\left(\frac{\partial J}{\partial v} \right)^{-1} \right] \Big|_{v=0}$$
 5.1

Jak wspomniano wyżej, ρ_c powinna być jak możliwie najmniejsza, jednakże pojęcie niskiej rezystywności w praktyce może mieć rozpiętość kilku rzędów wielkości w zależności od konkretnego zastosowania. W przypadku diod LED, wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, diod Gunna wystarczające jest osiągnięcie ρ_c w zakresie $10^{-3} \div 10^{-5} \ \Omega \text{cm}^2$. Z kolei dla urządzeń o submikrometrowych rozmiarach, takich jak tranzystory HEMT, czy HBT (Heterojunction Bipolar Transistors) konieczne jest zredukowanie rezystywności kontaktowej do poziomów rzedu $10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ [175][12]. W praktyce możliwe jest uzyskiwanie jeszcze wyższych rezystywności kontaktowych do poziomów ~ $10^{-7} \Omega \text{cm}^2$ (przykład dla p-GaAs), lecz wysokich i konieczność temperatur wygrzewania wytwarzania stosowania wysokodomieszkowanych warstw przypowierzchniowych sprawia, że technologie ich wykonania nie są w praktyce możliwe do zastosowania w produkcji urządzeń optoelektronicznych na szerszą skalę [176].

W przypadku ogniw słonecznych kontakty elektryczne, poza niską rezystywnością powinny również wykazywać się stabilnością czasową i temperaturową [45]. Rezystancja kontaktowa stanowi część rezystancji szeregowej ogniwa, której to wielkość przekłada się na rozmiar strat mocy w ogniwie. Ważne jest zatem aby rezystancja kontaktów nie wpływała znacznie na redukcję mocy uzyskiwanej z urządzenia, co jest szczególnie istotne dla ogniw koncentratorowych gdzie niska rezystancja kontaktów nabiera szczególnego znaczenia [177][178]. Stąd przyjmuje się, że dla osiągnięcia zaniedbywalnej straty mocy wyjściowej ogniwa (~1%), rezystywność kontaktowa siatki połączeń kontaktu górnego powinna zwykle wynosić $r_{cg} \leq 0.01 \ \Omega \text{cm}^2$, (dla 7.5% pokrycia emitera siatką połączeń oraz przy AM1), podczas gdy dolny kontakt pokrywający całą powierzchnię powinien charakteryzować się rezystywnością na poziomie $r_{cd} \leq 0.2 \ \Omega \text{cm}^2$ [137].

Na rysunku Rys.5.1.a przedstawiono uproszczony model zastępczy ogniwa słonecznego. Określone w modelu rezystancje R_{sh} (ang. shunt resistance) oraz R_s (ang. series resistance) odzwierciedlają rezystancyjne elementy pasożytnicze występujące w każdym rzeczywistym ogniwie. Rys.5.1.b zawiera typową część charakterystyki pradowonapięciowej ogniwa uzyskanej podczas jego oświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym. Jak widać, niskie wartości R_{sh} oraz wysokie wartości R_s przekładają się na duży stopień odchylenia od normalnej stycznych w punktach Isc oraz Voc do osi odpowiednio - rzędnych i odciętych . Prowadzi to do redukcji współczynnika wypełnienia, a tym samym do ograniczenia maksymalnej mocy ogniwa. W ramach czynności optymalizujących, dąży się więc do maksymalnego ograniczenia ich wpływu, a zatem do maksymalizacji $R_{sh} \rightarrow \infty$ oraz minimalizacji $R_s \rightarrow 0$.

W odniesieniu do R_s, implikuje to tym samym konieczność minimalizacji rezystancji całkowitej kontaktów omowych, w tym - w szczególności - ich rezystancji właściwej, których rezystancja stanowi część składową R_s.



Rys.5.1. Schemat zastępczy ogniwa PV wraz z rezystancją szeregową R_s i równoległą R_{sh} (a) oraz sposób określania R_s oraz R_{sh} [rysunek (b) wykonano na podstawie grafiki w opracowaniu [179]].

5.2 Złącze metal-półprzewodnik

W kontekście kontaktów omowych należy wspomnieć o teorii działania i warunkach uzyskiwania struktur o takich charakterystykach, którymi zwykle są złącza metalpółprzewodnik.

Złącze metal-półprzewodnik jest jednym z najstarszych urządzeń półprzewodnikowych odkrytych w r.1874 przez niemieckiego fizyka Ferdinanda Brauna (w układzie metalowa sonda - kryształ galeny) [180]. Przez wiele lat wykorzystywano takie urządzenia bez znajomości zasady ich działania, aż do lat 30-tych XX wieku, kiedy to w roku 1939 Walter Hans Schottky opublikował teorię wyjaśniającą zjawisko powstawania bariery na złączu metal-półprzewodnik, od tamtego czasu zwaną barierą Schottky'ego [181].

Poniższa grafika Rys.5.2. przedstawia model Schottky'ego złącza metal-półprzewodnik [87]. Określona w nim bariera potencjału wynosi $\phi_B = \phi_M \cdot \chi$, gdzie ϕ_M - jest pracą wyjścia metalu, a χ - to powinowactwo elektronowe, czyli energia od dołu pasma przewodnictwa do poziomu próżni.



Rys.5.2. Rodzaje kontaktów metal-półprzewodnik wg uproszczonego modelu Schottky'ego [schemat opracowany na podstawie [87]].

Model przewiduje, że po złączeniu metalu i półprzewodnika, w zależności od różnic w pracach wyjścia metalu i półprzewodnika oraz w powiązaniu z typem przewodnictwa półprzewodnika, na złączu wystąpi zjawisko akumulacji, zubożenia lub stan neutralny. Kontakt zubożony, cechujący się wysoką barierą $\Phi_{\rm B}$, będzie konieczny w celu uzyskania złącza prostującego, natomiast zjawisko akumulacji prowadzić będzie do uzyskania kontaktu o niskiej barierze - omowego, gdzie nośniki mogą swobodnie przepływać z metalu do półprzewodnika, jak też z półprzewodnika do metalu. W przypadku półprzewodnika typu p, zjawisko akumulacji zostanie osiągnięte poprzez złącze z metalem o wyższej pracy wyjścia niż praca wyjścia cechująca ten półprzewodnik. Po połączeniu takich materiałów, nastąpi przepływ elektronów z półprzewodnika do metalu. Elektrony te pochodzić będa z domieszek akceptorowych, zatem spowoduje to jonizację atomów domieszki i w efekcie zwiększenie (akumulacje) liczby nośników wiekszościowych (dziur) po stronie półprzewodnika w obszarze przyzłączowym. Nośniki większościowe będą mogły więc swobodnie płynąć w każdym kierunku w zależności od zewnętrznej polaryzacji złacza, a powstały kontakt jest omowy i cechuje się liniową zależnością prądu od napięcia [182]. Jak wspomniano poprzednio, pojawienie się omowej lub prostującej charakterystyki kontaktu metalpółprzewodnik zależy od prac wyjścia łączonych materiałów oraz od typu przewodnictwa Tab.5.1. półprzewodnika. Tabela przedstawia zestawienie możliwych kombinacji wspomnianych parametrów [182].

Relacja wielkości prac wyjścia z metalu (Φ _m) i półprzewodnika (Φ _s)	Typ przewodnictwa półprzewodnika	Typ powstałego złącza
$\Phi_{\rm m} > \Phi_{\rm s}$	n	Schottky'ego
$\Phi_{\rm m} < \Phi_{\rm s}$	n	omowe
$\Phi_{\rm m} > \Phi_{\rm s}$	р	omowe
$\Phi_{\rm m} < \Phi_{\rm s}$	р	Schottky'ego

Tab.5.1 Możliwe kombinacje różnic w pracach wyjścia metalu i półprzewodnika oraz wynikowe typy złącz metal-półprzewodnik (tabela opracowana na podstawie [182]).

Należy także dodać, że powyższe rozważania dotyczą uproszczonego modelu złącza bez uwzględnienia wpływu stanów metal-półprzewodnik, tj. powierzchniowych półprzewodnika. W rzeczywistości, co w szczególności dotyczy GaAs, model Schottky'ego w jego najbardziej podstawowej formie się nie sprawdza, z uwagi na to że dla większości powierzchni GaAs (jak też dla innych półprzewodników, takich jak Ge, Si) wysokość bariery potencjału jest niezależna od pracy wyjścia metalu [87]. Dzieje się tak za przyczyną wspomnianych stanów powierzchniowych, które powodują przypięcie poziomu Fermiego (ang. Fermi Level Pinning) na złączu metal-półprzewodnik na poziomie zbliżonym do 1/2 Eg zarówno dla n- jak i p-GaAs, co uniemożliwia zmianę/kontrolę poziomu jego położenia [183]. Wartości przypięcia poziomów Fermiego określane są w przybliżeniu na ~1/3 Eg dla półprzewodników typu p oraz ~2/3 Eg dla półprzewodników typu "n" - tzw. "reguła 2/3" [137]. Przepływ prądu w złączu metal-półprzewodnik zdominowany jest głównie przez nośniki większościowe (przynajmniej dla niezbyt wysokich napięć w kierunku przewodzenia), w odróżnieniu od złącz p-n gdzie tę rolę pełnią nośniki mniejszościowe [109] [115] [184] [185]. W rozważanym przypadku zestawienia metal-półprzewodnik, niezależnie od metody powstawania bariery na złączu, zasadniczo można wyróżnić trzy mechanizmy transportu nośników przez kontakt metal-półprzewodnik, które są silnie uzależnione od stopnia domieszkowania półprzewodnika oraz temperatury [175]:

- a) TE emisja termoelektronowa (*ang. thermionic emission*) nośników nad szczytem bariery (co powoduje efekt prostowania),
- b) TFE- termoelektronowa emisja polowa (*ang. thermionic field emission*), czyli tunelowanie gorących nośników poprzez szczyt bariery,
- c) FE- emisja polowa (*ang. field emission*), czyli tunelowanie nośników przez całą barierę.

Wszystkie trzy przypadki zostały schematycznie zobrazowane na poniższej grafice Rys.5.3.



Rys.5.3 Trzy typowe mechanizmy transportu nośników przez złącze metal-półprzewodnik (typu n), uzależnione od różnego poziomu domieszkowania półprzewodnika [grafika wykonana na podstawie rysunku z pracy [183]].

Posiłkując się przykładem złączy metalu z półprzewodnikami typu n o różnym stopniu domieszkowania, jak na Rys.3., w przypadku a) mamy do czynienia z lekko domieszkowanym półprzewodnikiem $N_d < 10^{17}$ cm⁻³. Szerokość obszaru zubożonego (W1) jest wtedy duża, w związku z czym nośniki nie mogą tunelować przez interfejs. Jedynym sposobem na przemieszczenie się elektronów z półprzewodnika do metalu jest emisja termoelektronowa (TE) ponad barierą potencjału Φ_B . Dla średniego poziomu domieszkowania półprzewodnika $10^{17} < N_d < 10^{18}$ cm⁻³, elektrony częściowo mogą również tunelować przez interfejs półprzewodnikowy i obydwa mechanizmy (TE) oraz proces tunelowania są jednakowo istotne. Przepływ prądu jest kontrolowany przez elektrony, termicznie wzbudzone do energii o poziomie mniejszym niż wysokość bariery, tunelujące przez środkowy odcinek bariery, co określamy poprzez TFE, czyli termoelektronową emisję polową. Dla przypadku c) gdy półprzewodnik jest silnie domieszkowany na poziomie $N_d > 10^{18}$ cm⁻³, elektrony mogą tunelować z poziomu Fermiego w metalu do półprzewodnika przez całą barierę, co nazywamy emisją polową (FE) [183] [186].

Preferowanym modelem transportu w kontaktach omowych jest emisja polowa (FE), gdzie rezystywność kontaktowa ρ_c uzależniona jest głównie od czynnika określonego wzorem (5.2) [175].

$$\rho_{\rm c} \sim \exp\left[\left(2\,\Phi_B/qh\right)\left(m^*\varepsilon/N_{D,A}\right)^{1/2}\right] \tag{5.2}$$

gdzie: m^* - masa efektywna, Φ_B -wysokość bariery potencjału, ε - przenikalność dielektryczna półprzewodnika, $N_{D,A}$ - koncentracja domieszki, q - ładunek elementarny, h - stała Plancka.

Aby więc wytworzyć kontakt o liniowej charakterystyce I-V oraz niskiej wartości ρ_c , należy stosować się do poniższych zaleceń [175]:

- wytworzyć wysokodomieszkowaną (>5x10¹⁹cm⁻³) warstwę przypowierzchniową, co spowoduje zmniejszenie szerokości bariery Schottky'ego, przez co zwiększy się prawdopodobieństwo tunelowania przez nią elektronów,
- zredukować gęstość stanów powierzchniowych, co doprowadzi do odpięcia poziomu Fermiego, a tym samym zmniejszy wysokość bariery potencjału,
- wybrać półprzewodnik z mniejszym rozmiarem przerwy wzbronionej, co skutkować będzie barierą potencjału o mniejszej wysokości.

5.3 Kontakt Au/Zn/Au do p-typu GaAs

Złącze omowe do GaAs zbudowane z wykorzystaniem złota należy do typowych i powszechnie stosowanych kontaktów elektrycznych dla tego półprzewodnika. Złoto stosowane jest w nich jako baza do wytwarzania wielu różnych typów kontaktów, zarówno jeśli chodzi o n-GaAs jak i p-GaAs [175]. Odnośnie kontaktów do p-GaAs w literaturze możemy znaleźć opis wielu kontaktów, złożonych z kolejno osadzanych warstw metalu, gdzie podstawą jest wykorzystanie złota oraz pierwiastka (np.: Zn, Be, Mg) będącego domieszką akceptorową. Znane są w szczególności konstrukcje kontaktów wygrzewanych, np.: Au/Zn [187], Au/Be [188] [189] [177], Au/Mg [190], czy też niewygrzewanych jak np.: Pt/Ti/Pt/Au [191].

W swoich badaniach zdecydowałem się wykorzystać standardowy kontakt omowy na bazie złota, typu Au/Zn/Au do podłoża p-GaAs:Zn (W3) [192] [193] [194]. Przed etapem osadzania warstw metalicznych, z obrabianej powierzchni usunięto warstwę tlenków

rodzimych 20% roztworem HCl:H₂O, a następnie podłoże kilkukrotnie opłukano wodą dejonizowaną i osuszono strumieniem sprężonego azotu (N₂). W procesie wytwarzania kontaktu, wszystkie trzy warstwy metaliczne zostały osadzone na uprzednio przygotowanej dolnej, niepolerowanej powierzchni p-GaAs, metodą PVD-E polegającą na naparowywaniu metalu z wykorzystaniem wiązki elektronowej (*ang. e-beam evaporation*). W tym celu wykorzystano napylarkę Kurt J. Lesker 75, przedstawioną dokładniej w rozdziale R.4. Tak powstała struktura warstwowa Au/Zn/Au o grubościach odpowiednio 50/250/400Å.

Zadaniem pierwszej warstwy złota jest polepszenie przyczepności kontaktu do podłoża i jego morfologii [175], z uwagi na słabą adhezję cynku do arsenku galu w przypadku jego bezpośredniego osadzenia na takim podłożu [190]. Cynk pełni rolę domieszki akceptorowej, która pod wpływem temperatury dyfunduje do podłoża, co ma na celu wytworzenie silnie domieszkowanej warstwy typu p⁺ na tworzonym złączu omowym. Aby jednak w procesie wygrzewania cynk mógł zmigrować do podłoża i spenetrować obszar przypowierzchniowy, pierwsza warstwa złota nie powinna być też zbyt gruba (kilka ÷kilkadziesiąt nm) [187]. Ostatnia, najgrubsza warstwa, osadzona na uprzednio naparowanym cynku, ponownie wykonana jest ze złota, a jej celem jest zmniejszenie rezystancji powierzchniowej (*ang. sheet resistance*) kontaktu, ułatwienie bondingu oraz zmniejszenie stopnia utraty cynku podczas wygrzewania, do czego może prowadzić znacznie wyższa prężność par cynku niż złota [187] [190].

W ten sposób powstały podwójne rezystory Au/Zn/Au o wymiarach 0.375x3x10 mm, zawierające trzy kontakty, w tym jeden wspólny dla obu rezystorów (Rys.5.4):





Rys.5.4. Schemat rezystorów Au/Zn/Au (a) i fotografia jednego z takich urządzeń przed procesem wygrzewania RTP (b).

W przyjętym sposobie optymalizacji tego typu rezystorów zdecydowano, że będzie badana względna redukcja rezystancji każdego rezystora po procesie wygrzewania, w odniesieniu do tego samego rezystora przed procesem RTP. W związku z powyższym najpierw zmierzone zostały charakterystyki prądowo-napięciowe rezystorów uzyskanych tuż po procesie PVD (*ang. as-deposited*) - niewygrzewanych. Następnie rezystory te poddano wygrzewaniu w zakresie czasowo-temperaturowym zgodnie z poniższą tabelą (Tab.5.2) w atmosferze argonowej, po czym ich charakterystyki prądowo-napięciowe zmierzono ponownie.

$T [^{\circ}C] \rightarrow t [min] \downarrow$	370	420	470
3	R1	R2	R3
6	R4	R5	R6
9	R7	R8	R9

Tab.5.2. Czas i temperatura wygrzewania poszczególnych rezystorów typu Au/Zn/Au napodłożu p-GaAs (W3).

Dobór powyższych zakresów czasowo-temperaturowych wygrzewania wynikał z analizy badań podobnych struktur Au/Zn/Au, gdzie wskazywano m.in., że kontakty tego typu wykazują brak omowości po wygrzaniu w temperaturze 375°C (w atm. azotowej), natomiast wyższe temperatury wygrzewania skutkowały redukcją rezystywności kontaktowej, aż do osiągnięcia minimum w temp. 450°C i wzrostu wartości tego parametru w wyższych temperaturach wygrzewania przy grubości warstw 200/500/2000Å [194]. Z kolei w przypadku wygrzewania struktur o grubości warstw 400/400/2740Å, autorka wskazuje że minimum rezystywności kontaktowej należy spodziewać się po wygrzewaniu bez stosowania warstwy zakrywającej (*ang. capping layer*) w temperaturze 420°C (nie podano informacji o czasie i atmosferze wygrzewania) [175].

Przeprowadzone pomiary zależności I-V, wygrzewania RTP oraz wykonane po nich kolejne pomiary charakterystyk prądowo napięciowych rezystorów przyniosły następujące rezultaty, które można podsumować jak poniżej :

 wszystkie rezystory uzyskane tuż po procesie PVD (niewygrzewane), wykazały liniową zależność prądowo napięciową,

- wszystkie rezystory wygrzane w zakresie czasowo-temperaturowym 3-6-9min /370-420-470°C wykazały również liniową zależność prądowo napięciową,
- po wygrzewaniu RTP, rezystancja całkowita wszystkich rezystorów uległa zmniejszeniu, w stopniu/procencie uzależnionym od czasu i temperatury procesu RTP,

Wyniki zaprezentowane są na Rys.5.5.



Rys.5.5 Względna redukcja rezystancji badanych rezystorów po procesie wygrzewania RTP w T=370,420,470°C i czasach 3, 6, 9 min (a).Charakterystyki rezystora R5 przed i po wygrzewaniu RTP [420°C/6min/Ar] (b).

Uzyskane wyniki wskazują, że w zakresie parametrów wykorzystanych podczas RTP, największą redukcję rezystancji tak przygotowanych oporników uzyskamy dla wygrzewania kontaktów Au/Zn/Au (50/250/400Å) w ciągu 6 minut w temperaturze 420°C, w atmosferze argonowej (przepływ: 200 sccm). Uporządkowanie wyników w ciągu dwóch zwiększających się stopniowo parametrów czas-temperatura, wskazuje na istnienie optymalnego zestawienia tych parametrów dających minimalną rezystancję tak skonstruowanych rezystorów. Uzyskany wynik jest częściowo - co do temperatury - zgodny z wynikami uzyskanymi w publikacji A. Piotrowskiej [175] lecz dla dwukrotnie dłuższego czasu wygrzewania. Dla tej bowiem temperatury uzyskano najniższą wartość rezystywności kontaktowej. Liniowość rezystorów niewygrzewanych, można wiązać z faktem obecności na interfejsie fazy AuZn. Faza ta

powstaje w wyniku interakcji pierwszej warstwy Au oraz warstwy Zn, podczas ich osadzania jako pierwszych z kompozycji Au/Zn/Au i jest odpowiedzialna za powstanie niskiej (najniższej) bariery potencjału w kontaktach tego typu [195]. Z kolei efekt redukcji rezystancji badanych oporników po ich wygrzewaniu, jest wynikiem zainicjowanej wysoką temperaturą dyfuzją Zn do warstwy przypowierzchniowej p-GaAs:Zn. Zwiększa się przez to poziom koncentracji domieszki cynkowej w warstwie przypowierzchniowej, co - będąc manifestacją jednej ze strategii opisanych po koniec rozdziału R5.2 - jest czynnikiem wpływającym na zmniejszenie szerokości bariery, a tym samym zmniejszenie rezystywności kontaktowej.

5.5 Kontakt omowy do p-typu GaAs oparty o ZnO osadzane metodą ALD

5.5.1 Wprowadzenie

Poza kontaktami omowymi, zbudowanymi na bazie złota, jak opisany wcześniej typ Au/Zn/Au do p-GaAs, czy też Au/Ge/Ni do n-GaAs, istnieje wiele przykładów złączy omowych nie wykorzystujących złota w swojej budowie. Wśród kontaktów do p-GaAs warto przywołać rozwiązanie opierające się na Ni/Zn [196]. Autorzy tej pracy E. Kamińska i in., podkreślają zalety niklu, przejawiające się zdolnością do penetracji tlenków rodzimych, a tym samym poprawiającego adhezję kontaktu do podłoża i jego lepszą reaktywnością z oboma komponentami GaAs, w odróżnieniu od złota, które preferencyjnie reaguje z galem. Kontakt ten jest omowy przy wygrzewaniu w zakresie $300\div450^{\circ}$ C, a dla warstw o grubościach Ni(25nm)/Zn(25nm) osiągnięto rezystywność kontaktową na poziomie nawet $9x10^{-6} \Omega \text{cm}^2$, przez co wypada on korzystnie na tle wartości osiąganych przez kontakty typu Au/Zn/Au.

Przy konstruowaniu kontaktów omowych do p-GaAs, zamiast niklu stosuje się również glin (Al). Przytoczyć tu można opisu patentu US4320251, gdzie przedstawiona jest metoda uzyskiwania kontaktu omowego do p-GaAs, poprzez nanoszenie metodą łukowego natryskiwania plazmowego proszku metalowego, będącego stopem cynkowym oraz naniesienia tą samą metodą proszku metalowego glinu. Uzyskana w ten sposób warstwa powinna mieć od 5-40µm grubości, a z uwagi na nagrzewanie się podłoża do 200÷500°C podczas procesu natryskiwania, dodatkowe wygrzewanie nie jest konieczne.
Z kolei z patentu US3863334 znany jest kontakt omowy przeznaczony to p-typu związków półprzewodnikowych typu III-V, oparty na stopie glinu i cynku oraz metoda otrzymywania takiego kontaktu. Z opisu wynika, iż w szczególności w przypadku tego typu związków o niskim poziomie domieszkowania, można osiągnąć korzyści w postaci m.in. zmniejszenia rezystancji kontaktowej, poprawy jednorodności kontaktu, a także zmniejszenia temperatury podłoża wymaganej do sformowania kontaktu. Technologia wykonania kontaktu polega na naparowaniu rozgrzanego do minimum 1000°C stopu glinu i cynku na podłoże półprzewodnikowe podgrzane do preferowanej temperatury 200°C, gdzie maksymalna temperatura określona jest na 400°C. Stop glinu i cynku przygotowywany jest w proporcjach wagowych z preferencyjnym składem Al-50% / Zn-50%, a grubość samego kontaktu nie jest wartością krytyczną.

Z innych przykładów kontaktów zdecydowanie warto wspomnieć o konstrukcji objętej patentem PL 213852 B1, gdzie opisany jest przezroczysty kontakt omowy i sposób jego wytwarzania. Kontakt ten został wykonany poprzez osadzenie m.in. tlenku cynku, o rezystywności mniejszej niż 1x10⁻³ Ωcm, metodą magnetronowego rozpylania katodowego w trybie RF. Tlenek osadzany jest na warstwę podkontaktową typu p, którą jest szerokoprzerwowa, wysokodomieszkowana warstwa okienna p-Al_{0.21}Ga_{0.79}As_{0.02}Sb_{0.98}. Kontakt ten nie wymaga dodatkowego wygrzewania po jego utworzeniu. Pomimo iż ta struktura nie stanowi typowego kontaktu do p-GaAs, a jedynie do związku pochodnego III-V, została ona przywołana z uwagi na podobieństwo do kontaktu ZnO/p-GaAs, którego konstrukcja omówiona zostanie w kolejnym rozdziale.

Jak zatem widać z powyższego przeglądu, w bardzo wielu rozwiązaniach kontaktów do p-GaAs, czy to zbudowanych na bazie złota, czy też innych metali, zasadniczą rolę odgrywa cynk jako rezerwuwar domieszki akceptorowej. Istnieją oczywiście też inne struktury kontaktów, nie zawierające ani złota ani cynku w swoim składzie, jak Si/Ni/Mg/Ni [197], Pd/Sb/Mn/Pd [198], NiInW[199] lecz w porównaniu z kontaktami na bazie cynku i/lub złota są to względnie unikalne konstrukcje.

5.5.2 Kontakt omowy ZnO/p-GaAs

Złącza omowe będące przedmiotem rozważań w bieżącym rozdziale to przeźroczyste kontakty tlenkowe oraz nieprzeźroczyste kontakty metalowo-tlenkowe, przeznaczone dla

przyrządów półprzewodnikowych zbudowanych na p-typu podłożu GaAs:Zn. W szczególności zaś do kontaktów tego typu zaliczyć można poniższe struktury z całkowitą (jako nieprzeźroczyste) metalizacją (Al) lub kontakty, które są jej pozbawione w stopniu całkowitym lub częściowym (kontakty przeźroczyste): Al/ZnO/p-GaAs, Al/AZO/ZnO/p-GaAs, Al/AZO/p-GaAs, AZO/p-GaAs, AZO/p-Q-p-GaAs, AZO/p-Q-p-Q-p-

Kontakt ten stanowi warstwa tlenku cynku (ZnO) o grubości od kilkudziesięciu do kilkuset nm i koncentracji nośników n~ $10^{15} \div 10^{20}$ cm⁻³ lub warstwa AZO (ZnO:Al) o grubości od kilkudziesięciu do kilkuset nm i koncentracji nośników n~ $10^{17} \div 10^{21}$ cm⁻³ lub też dwuwarstwa ZnO/AZO o łącznej grubości od kilkuset nm i koncentrację nośników n~ $10^{15} \div 10^{20}$ cm⁻³, a warstwa AZO ma grubość od kilkunastu do kilkuset nm i koncentrację nośników n~ $10^{15} \div 10^{20}$ cm⁻³, a warstwa AZO ma grubość od kilkunastu do kilkuset nm i koncentrację nośników n~ $10^{15} \div 10^{20}$ cm⁻³, znajdująca się na podłożu p-GaAs:Zn o koncentracji nośników rzędu $10^{16} \div 10^{20}$ cm⁻³. Korzystnie jest kiedy na warstwie tlenku cynku ZnO, lub na warstwie AZO (ZnO:Al), znajduje się warstwa metalizacji, w postaci np. warstwy glinu (Al).

Sposób wykonania kontaktu polega na tym, że na oczyszczone podłoże p-GaAs:Zn o koncentracji p ~ 10^{16} ÷ 10^{20} cm⁻³, z którego usunieto warstwe tlenków rodzimych, osadza sie metoda ALD warstwe ZnO lub warstwe AZO (ZnO:Al) lub dwuwarstwe ZnO/AZO o grubościach opisanych powyżej. Osadzanie warstwy ZnO prowadzi się umieszczając podłoże p-GaAs:Zn w komorze reaktora ALD, gdzie podgrzewa się je do temperatury 200÷300°C, a następnie w procesie ALD osadza się warstwę ZnO, stosując jako prekursor cynku organiczny związek cynku, np. dietylocynk (DEZ), jako prekursor tlenu wodę oraz czasy podawania prekursorów na poziomie kilku/kilkudziesięciu ms, a czasy płukania gazem obojętnym na poziomie kilku/kilkudziesięciu sekund. Osadzanie warstwy AZO prowadzi się umieszczając podłoże p-GaAs:Zn w komorze reaktora ALD, gdzie nagrzewa się je do temperatury 200÷300°C, po czym w procesie ALD osadza się warstwę AZO, stosując jako prekursor cynku organiczny związek cynku, np. dietylocynk (DEZ), jako prekursor glinu organiczny związek glinu, np. trimetyloglin (TMA), a jako prekursor tlenu wode, przy czasach podawania prekursorów na poziomie kilku/kilkudziesięciu ms i czasie płukania gazem obojętnym na poziomie kilku/kilkudziesięciu sekund. Osadzanie zaś dwuwarstwy ZnO/AZO prowadzi się zarówno dla ZnO jak i AZO analogicznie jak przedstawiono powyżej, z tym że przy osadzaniu AZO dolny zakres temperatur osadzania można zmniejszyć do ~120°C. Na warstwie ZnO lub na warstwie AZO (ZnO:Al) możliwe jest osadzenie metoda rozpylania magnetronowego warstwy metalizacji kontaktu glinowego (Al). Zamiast glinu można użyć metalizacji innego typu, np. Ti/Au, która podobnie jak Al również stanowi kontakt omowy do ZnO|AZO.

W porównaniu do innych, znanych kontaktów omowych tego typu, kontakt ZnO/p-GaAs charakteryzuje się prostą konstrukcją, niskimi kosztami materiałów oraz względnie niskimi temperaturami procesów produkcyjnych. Technologia wytwarzania proponowanego kontaktu wykorzystuje metodę osadzania warstw atomowych ALD w celu osadzenia warstwy lub warstw tlenkowych oraz rozpylanie magnetronowe (np. dla osadzenia Al) lub naparowywanie z wykorzystaniem wiązki elektronowej lub naparowywanie termiczne (np. dla uzyskania dwuwarstwy Ti/Au) w celu osadzenia warstwy/warstw metalu. Procesy ALD przeprowadzane są we względnie niskich temperaturach w zakresie 200÷300°C. Ponadto opisana technologia opiera się na powszechnie dostępnych, niedrogich i nietoksycznych materiałach takich jak tlenek cynku (ZnO), tlenek cynku domieszkowany glinem (AZO) oraz glin (Al). Jak wspomniano wcześniej, możliwa jest również metalizacja końcowa Ti/Au lecz jest to rozwiązanie bardziej kosztowne od osadzania elektrody glinowej (Al). Tak wykonane struktury wykazują liniowość charakterystyk I-V. Poniżej (Rys.5.6) zaprezentowano charakterystyki trzech reprezentatywnych symetrycznych struktur wykonanych rezystorów.



Rys.5.6 Zależności prądowo-napięciowe symetrycznych struktur rezystorów typu ZnO/p-GaAs, gdzie struktura (a) i (b) zostały wykonane na podłożu p-GaAs o koncentracji p=4÷7x10¹⁸ cm⁻³ (W14), natomiast struktura (c) na podłożu o domieszkowaniu p=8.6x10¹⁶ cm⁻³ (W3).

Przedstawiony powyżej tlenkowy i metalowo tlenkowy kontakt omowy do p-GaAs:Zn jest przedmiotem mojego zgłoszenia patentowego nr P.441623.

5.6 Zastosowanie kontaktu omowego ZnO/p-GaAs w ogniwie słonecznym

W celu zweryfikowania w praktyce użyteczności nowo opracowanej struktury kontaktu omowego typu ZnO/p-GaAs:Zn, wykonano testowe struktury ogniw PV, które następnie porównano pod kątem wydajności PCE, ze strukturą z typowym kontaktem omowym typu Au/Zn/Au.



Rys.5.7 Struktury ogniw PV zrealizowane w celu porównania dolnych kontaktów omowych. Wszystkie posiadają identyczne, prostujące złącza górne osadzane w ramach pojedynczego procesu ALD, przy różnych kontaktach dolnych: A - typu Au/Zn/Au, B - typu Al/AZO/ZnO z ZnO osadzanym w 200°C, C - typu Al/AZO/ZnO z ZnO osadzanym w 250°C, D - Al/AZO/ZnO z ZnO osadzanym w 300°C. Dla wszystkich struktur A, B, C, D warstwy AZO osadzane były w 160°C.

Struktury zostały przygotowane w ten sposób, że najpierw przygotowano dolne strony podłoża W2 (opis w R.14) typu p-GaAs:Zn. Na czas trwania tego etapu, powierzchnie górne zostały zabezpieczone taśmą kaptonową. Następnie przygotowano dolne powierzchnie trawiąc ją 20% roztworem HCl:H₂O w czasie 3 minut w RT. Po tak przeprowadzonym odtrawieniu tlenków rodzimych, spody podłóż płukano w wodzie dejonizowanej przez 1min, po czym osuszono strumieniem sprężonego azotu N₂. Następnie na tak przygotowane powierzchnie naniesiono następujące warstwy celem wytworzenia dolnych kontaktów omowych (Tab.5.3):

Ogniwo PV	Osadzone warstwy w roli dolnego kontaktu omowego do p-GaAs				
А	p-GaAs/Au/Zn/Au →Au/Zn/Au; RTP 420°C/6min/Ar				
В	p-GaAs/ ZnO/AZO/Al →ZnO/200°C/AZO/160°C/Al				
С	p-GaAs/ ZnO/AZO/Al \rightarrow ZnO/250°C/AZO/160°C/Al				
D	p-GaAs/ ZnO/AZO/Al →ZnO/300°C/AZO/160°C/Al				
Tab 5 3 Osadzone warstwy w roli dolnego kontaktu omowego dla ogniw testowych A B C D					

Tab.5.3 Osadzone warstwy w roli dolnego kontaktu omowego dla ogniw testowych A,B,C,D.

Warstwy te naniesiono jednocześnie na drugą stronę innych próbek (próbki podłoża W2) przygotowanych w celu wykonania rezystorów R200, R250, R300. Rezystory te miały już na jednej stronie osadzone i wygrzewane warstwy Au/Zn/Au pełniące rolę typowego kontaktu omowego, identyczne jak próbki ogniwa typu A.

Następnie na górne powierzchnie wszystkich ogniw A, B, C, D, po ich uprzednim przygotowaniu według metody A2, osadzono warstwy ZnO/AZO/A1 w celu utworzenia złączy prostujących ogniw PV. W efekcie powstały 4 ogniwa o tej samej górnej strukturze diodowej, różniące się jedynie typem i sposobem wytworzenia dolnych kontaktów omowych, gdzie jedna z nich posiada często stosowany w praktyce kontakt typu Au/Zn/Au, a pozostałe trzy - z pozoru symetryczne struktury - mają kontakty omowe zbudowane z tlenku cynku, tlenku cynku domieszkowanego glinem (AZO) i glinu.

Zmierzone charakterystyki ogniw PV przedstawione są na Rys.5.8., natomiast wartości liczbowe umieszczone są w tabeli Tab.5.4.



Rys.5.8 Krzywe J-V ciemne a) oraz jasne b) ogniw A, B, C, D.

Pr.	PCE [%]	Voc [mV]	Jsc [mA/cm ²]	Js [A/cm ²] x10 ⁻³	FF [%]	R _{sh} [Ωcm ²] DEM	R _s [Ωcm ²] DEM	R _s [Ωcm ²]	n	WP Jon /Joff
Α	1.16	211	15.4	1.9	36	85.7	4.1	1.2	4.0	177
В	0.22	322	4.8	0.1	14	-	-	125.2	4.1	12
С	1.26	253	14.1	2.4	35	152.6	6.8	2.3	6.5	15
D	1.23	212	14.8	1.5	39	859.7	3.7	1.1	4.6	21

Tab.5.4. Zmierzone parametry charakterystyk ogniw z dolnym kontaktem AuZnAu i ZnO/AZO/Al przy ZnO
osadzanym w 200, 250 i 300°C.

Charakterystyki utworzonych rezystorów R200, R250, R300 przedstawiono na Rys.5.9.



Rys.5.9. Schemat struktur rezystorów R200, R250, R300, gdzie wartość liczbowa w nazwie określa temperaturę osadzania warstwy ZnO (a) oraz charakterystyki I-V badanych rezystorów (b).

W strukturach przedstawionych na Rys.5.9 dolny kontakt wykonany jest w postaci często wykorzystywanej, wygrzewanej wielowarstwy Au/Zn/Au o charakterystyce omowej, natomiast górny kontakt wykonywany był wraz z tworzeniem dolnych kontaktów omowych typu ZnO/p-GaAs w ogniwach B, C, D, w ramach tych samych procesów ALD, po czym na wierzchu takiej struktury został osadzony kontakt metalowy Al. Wykresy zależności prądowo-napięciowych (b) wskazują na istnienie dla podłoża p-GaAs:Zn (W2) górnych złącz omowych typu ZnO/p-GaAs dla temperatur osadzania ZnO wynoszących 250 i 300°C oraz złącza prostującego dla temperatury 200°C.

Z kolei w odniesieniu do wytworzonych ogniw PV, przyjmując jako bazową strukturę A, gdzie odnotowano wydajność na poziomie 1.16%, większą efektywność osiągnięto dla struktury C (PCE=1.26%). Jest to jednocześnie najwyższa wartość efektywności spośród wszystkich testowanych struktur. Struktura B wykazała najniższą efektywność (PCE=0.22%), poza tym cechowała się nietypową charakterystyką wynikającą z uzyskania na dolnej stronie złącza prostującego zamiast omowego (rezystor R200 odpowiadający dolnemu kontaktowi w strukturze B (Rys.5.9)). Zostało to również uwidocznione w parametrach ogniwa B, charakteryzującego się wyjątkowo wysoką (~125 Ω cm²) rezystancją szeregową (Tab.5.4). Z pozostałych struktur, ogniwo D wykazało nieznacznie niższą efektywność niż C, ale także wyższą od referencyjnego A. Dodatkowo struktura D, z uwagi na najniższą rezystancję szeregową i najwyższą rezystancję równoległą cechuje się najwyższym współczynnikiem wypełnienia FF=39%. Struktura C okazała się najbardziej efektywna z nieznacznie tylko mniejszym prądem J_{sc} i znacznie większym V_{oc} niż D i porównywalnym do ogniwa A współczynnikiem wypełnienia na poziomie FF=35%.

Ponieważ celem przedstawionego badania było sprawdzenie w praktyce użyteczności/dowód koncepcji dolnego kontaktu omowego ZnO/p-GaAs (R.5.5.2) w ogniwie fotowoltaicznym, parametry produkcyjne przedstawionych urządzeń zostały wybrane bez uprzedniej optymalizacji. Niemniej jednak, uzyskane wyniki już na początkowym etapie wskazują, że zastosowanie nowego kontaktu omowego ZnO/p-GaAs, prowadzi do uzyskania wyższych efektywności PCE, wyższych napięć V_{oc} oraz porównywalnych lub lepszych współczynników wypełnienia FF.

Przedstawiona konstrukcja kontaktu omowego wydaje się zatem być bardzo obiecującym rozwiązaniem z dużym potencjałem optymalizacyjnym. Dodatkową, niezaprzeczalną korzyścią jest wykorzystanie niższych o około ~100°C temperatur procesów wytwarzania takich ogniw oraz eliminacja złota z konstrukcji kontaktu omowego.

6. Wpływ właściwości podłoża i temperatur osadzania ZnO na parametry ogniw słonecznych

6.1 Wprowadzenie

W ramach poniższego badania, postanowiono sprawdzić wpływ właściwości podłoża z arsenku galu na parametry takich ogniw wytworzonych metodą ALD. Wybrano trzy podłoża GaAs o orientacji krystalicznej (100) i różnym stopniu domieszkowania cynkiem wynoszącym p= 5×10^{16} , 8.6x 10^{16} oraz 3×10^{17} cm⁻³, oznaczone odpowiednio jako W1, W3, W2 (opis w R.14). Wybór względnie nisko- i średniodomieszkowanych podłoży p-GaAs:Zn wynikał z zamiaru wytworzenia w absorberze/bazie jak najszerszego obszaru zubożonego w zestawieniu, w ramach złącza p-n, z n-typu partnerem/emiterem o zwykle większej koncentracji nośników, którym był tlenek cynku. Zgodnie z równaniem zachowania ładunku, w przypadku istnienia złącza p-n, spełniona jest zależność $N_A W_{Dp} = N_D W_{Dn}$, gdzie N_A i N_D to koncentracja, odpowiednio akceptorów/donorów, a WDp oraz WDn to szerokości warstwy zubożonej, odpowiednio po stronie półprzewodnika typu p i n. Aby zatem jak najpełniej wykorzystać cechy arsenku galu polegające w szczególności na wysokim współczynniku absorpcji światła widzialnego, należy dażyć do powstania w GaAs jak najszerszego obszaru zubożonego. Im szerszy jest obszar zubożony w GaAs, w tym większej przestrzeni o wysokiej absorpcji widzialnego promieniowania elektromagnetycznego i najwyższym w ogniwie prawdopodobieństwie udziału wygenerowanych nośników w fotoprądzie ogniwa, może dojść do wytworzenia nośników prądu. Im dalej od złącza następuje generacja pary nośników, tym bardziej rośnie prawdopodobieństwo ich rekombinacji, zaś maleje prawdopodobieństwo ich zebrania (ang. collection probability) co przekłada się na malejący wkład do fotoprądu ogniwa [200]. W szczególności zależeć to będzie od długości dróg dyfuzji nośników oraz szybkości rekombinacji powierzchniowej zarówno w bazie jak i emiterze ogniwa.

Z uwagi na typowe dla ZnO|AZO cechy przejawiające się wysoką transmitancją dla światła widzialnego, a jednocześnie dobrym przewodnictwem elektrycznym przy względnie niskiej ruchliwości nośników, rola tej warstwy powinna przede wszystkim polegać na umożliwieniu dotarcia do absorbera maksymalnej liczby fotonów, co osiągalne jest poprzez maksymalizację przepuszczalności światła przez warstwę oraz minimalizację odbicia.

Dodatkowo warstwa emitera powinna umożliwiać efektywne odprowadzanie wygenerowanych nośników prądu.

Aby sprawdzić, w jaki sposób parametry podłoża oraz temperatura procesu ALD wpływają na efektywność ogniw typu ZnO/GaAs, w dalszej części rozdziału opisany zostanie eksperyment z wykorzystaniem trzech podłoży p-GaAs:Zn o różnym domieszkowaniu i rezystywności będący bazą dla ogniw AZO/p-GaAs:Zn i AZO/ZnO/p-GaAs:Zn, wykonanych w kilku temperaturach w ramach procesów osadzania warstw atomowych ALD (*ang. Atomic Layer Deposition*).

6.2 Proces wytwarzania struktur AZO/ZnO/p-GaAs i AZO/p-GaAs

Wybrane podłoża W1, W2, W3 zostały wstępnie pocięte na części o polu powierzchni 1÷2cm², a następnie umyte w procesie standardowego czyszczenia polegającego na myciu w acetonie przez 3min w 30°C, wodzie dejonizowanej (ang. deionized water/DIW) przez 1min w 30°C, izopropanolu przez 3min w 30°C, końcowym płukaniu w DIW przez 1min w 30°C i wreszcie osuszeniu strumieniem sprężonego azotu (N₂). Tak przygotowane podłoża zostały umieszczone w komorze reaktora ALD Savannah. Przeprowadzono 3 procesy osadzania ZnO, odpowiednio w temperaturze 80, 160 i 250°C. Następnie podłoża z osadzonymi już warstwami ZnO, a także kolejne podłoża p-GaAs po standardowym czyszczeniu, bez żadnej osadzonej warstwy, umieszczono razem w komorze reaktora Beneg TFS200, gdzie na wszystkich osadzona została warstwa AZO w temperaturze 160°C. Przy osadzaniu ZnO wykorzystano prekursor dietylocynk (DEZ) (ang. diethylzinc) oraz H₂O, natomiast przy osadzaniu AZO, zastosowano dodatkowo prekursor trimetylaluminium (TMA) (ang. trimethylaluminum), co wraz z H₂O umożliwiło osadzanie Al₂O₃ pełniącej rolę domieszki glinowej w ZnO. W końcowym etapie, po odtrawieniu wodnym roztworem HCl spodniej warstwy podłoża z ZnO, osadzono w tym miejscu warstwy metalizacji Au/Zn/Au o grubościach 50/200/450Å w celu utworzenia dolnego kontaktu omowego. Górny, punktowy kontakt omowy został wykonany w następnej kolejności poprzez osadzenie warstw Ti/Au (140/500Å) na wierzchniej warstwie AZO wszystkich ogniw. Oba tak wytworzone kontakty zostały wykonane z wykorzystaniem napylarki Kurt J. Lesker PVD 75 (R.4) i nie były wygrzewane w ramach odrębnego procesu RTP. Wspomniane typy struktur przedstawiono na Rys.6.1.



Rys.6.1. Schemat (nieskalowany) wytworzonych ogniw fotowoltaicznych AZO/ZnO/p-GaAs i AZO/p-GaAs wraz z górnymi i dolnymi kontaktami omowymi (rysunek opublikowany w pracy [201]).

6.3 Pomiary i analiza wyników

Struktury wytworzone w ramach procesów ALD i/lub PVD, czyli ogniwa słoneczne oraz warstwy tlenkowe poddano następnie wszechstronnym badaniom.

W pierwszej kolejności sprawdzono omowość wytworzonych kontaktów górnych i dolnych. Kontakt górny wykonany jest z warstw Ti/Au i znajduje się w każdym przypadku na warstwie AZO osadzonej w temperaturze 160°C. Wyniki pomiarów dla struktury potwierdzającej omowość na złączu Au/Ti/AZO/Ti/Au przedstawione są na Rys.6.2



Rys.6.2 Schemat układu do pomiaru omowości górnych kontaktów Au/Ti/AZO/Ti/Au, przy AZO osadzonym na szkle, oraz uzyskana charakterystyka I-V.

Wykres I-V zamieszczony na Rys.6.2., w badanym zakresie napięć ±1.5V, cechuje się wyraźnie liniowym/omowym charakterem. Należy przy tym dodać, że na tym etapie badań omawiany kontakt nie był optymalizowany pod kątem maksymalnej konduktywności.

Struktura z kontaktem górnym nie była również wygrzewana. Z kolei w celu sprawdzenia omowości kontaktów dolnych Au/Zn/Au/p-GaAs:Zn wykonano dodatkowe struktury z wykorzystaniem podłoża p-GaAs:Zn typu W1, W2, W3, na których osadzono warstwy Au/Zn/Au o grubościach (50/250/400Å), co zaznaczono również na poniższym schemacie. Strukturę warstwową tak przygotowanych rezystorów oraz wyniki zaprezentowano na rys. Rys.6.3.



Rys.6.3. Schemat układu do pomiaru dolnych kontaktów omowych na podłożach W1, W2, W3 (a) oraz uzyskane krzywe I-V (b) (rysunek (b) opublikowano w pracy [201]).

Uzyskane przebiegi prądowo-napięciowe w badanym zakresie napięć ±1.5V, wskazują na wytworzenie złącz omowych dla podłoży typu W1 oraz W3, czyli podłoży lekko domieszkowanych cynkiem. Dla podłoża W2 zaobserwowano lekką nieliniowość. Nieliniowość ta może być usunięta poprzez wygrzanie kontaktu, co spowoduje efektywniejszą migrację cynku z osadzonej warstwy w kierunku podłoża i wytworzenie przypowierzchniowej warstwy typu p+, sprzyjającej uomowieniu charakterystyki I-V [202]. Dokładniejsza analiza kontaktów Au/Zn/Au dla p-GaAs:Zn wraz z badaniami w różnych temperaturach wygrzewania znajduje się w R.5.

W ramach kolejnych zadań pomiarowych wykonano obrazowanie SEM przekrojów poprzecznych wykonanych urządzeń z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego Hitachi SU-70 (wykorzystujący detektor elektronów wtórnych oraz napięcie przyśpieszające 15kV) (R.4.4). Uzyskane zdjęcia zamieszczone są na Rys.6.4.



Rys.6.4 Zdjęcia SEM struktur AZO/ZnO/p-GaAs:Zn (A, B, D) oraz AZO/p-GaAs:Zn (C), widok z góry w rzędzie górnym oraz przekroje w rzędzie dolnym (rysunek częściowo opublikowany w pracy [201]).

Na przekrojach SEM uwidoczniona jest wielopoziomowa struktura, złożona z warstw ZnO i AZO (A, B, D) jak też z samej warstwy AZO osadzonej bezpośrednio na podłożu GaAs (C). Oznaczenia A, B, D dotyczą struktur AZO/ZnO/p-GaAs:Zn gdzie ZnO osadzane było w temperaturach, odpowiednio : 80, 160, 250°C, natomiast AZO osadzane było w temp. 160°C. Litera C odnosi się przede wszystkim do osobnej struktury, gdzie AZO jako, jedyna warstwa tlenkowa, osadzane było w temperaturze T=160°C. Niemniej jednak, w ramach tego samego procesu osadzania, warstwą AZO pokryto zarówno strukturę C, jak i struktury A, B, D. We wszystkich wspomnianych urządzeniach zwieńczeniem jest dwuwarstwa górnego kontaktu omowego Ti/Au, który zajmuje jedynie ~1mm² całkowitej górnej powierzchni ogniwa (widok w dolnym rzędzie Rys.6.4). Widok z góry (pomijający obszar kontaktu) przedstawia w każdym przypadku polikrystaliczną postać powierzchni AZO. Mimo, iż było ono osadzane w ramach jednego procesu ALD w 160°C dla wszystkich struktur, widać wyraźne różnice w kształcie i długości wrzecionowatych ziaren polikryształów. Jest to wynikiem zróżnicowanych warunków początkowych wzrostu, gdzie dla struktur A, B, D warstwa AZO osadzana jest na uprzednio wytworzonym - w różnych temperaturach - ZnO, zaś w przypadku C, jej wzrost inicjowany jest bezpośrednio na powierzchni p-GaAs:Zn. Przekroje wytworzonych ogniw uwidaczniają kolumnowy typ wzrostu warstw ZnO, który jest powielany przez następną warstwę AZO do pewnej wysokości poza lekko zarysowaną granicę warstw. Kolumny te wykształcają się w wyraźne twory dopiero po kilkudziesięciu nm wzrostu warstwy na podłożu GaAs. Kolumnowy wzrost w procesie ALD jest cechą typową zarówno w przypadku ZnO (dla temperatur w przedziale 80÷250°C) jak i dla ZnO:Al w przypadku zawartości Al wynoszącej do 3 at.%. Wyższe zawartości domieszki glinowej

prowadzą do zanikania kolumnowego wzrostu i powstawaniem amorficznej warstwy AZO [203]. Warstwy AZO i ZnO, wzrastały jednocześnie również na osobnych podłożach krzemowych oraz szklanych w celu późniejszego zbadania ich grubości metodą reflektometryczną oraz przeprowadzenia pomiarów metodą Halla dla uzyskania informacji o typie przewodnictwa, koncentracji domieszek, rezystywności oraz ruchliwości nośników. Otrzymane wyniki przedstawione są w Tabeli 6.1.

Proces ALD	Α	В	С	D
Temp. osadzania [°C] / Typ warstwy	80/ZnO	160/ZnO	160/AZO	250/ZnO
d [nm]	235	285	298	226
$N_e [cm^{-3}]$	$2.1 \ge 10^{16}$	$1.4 \ge 10^{19}$	$1.3 \ge 10^{20}$	$2.0 \ge 10^{19}$
$\mu_{e} [cm^{2}V^{1}s^{1}]$	5.5	18.4	8.0	23.9
ρ [Ωcm]	66.1	2.4 x 10 ⁻²	6.7 x 10 ⁻³	1.3 x 10 ⁻²

Tab.6.1. Parametry warstw ZnO i AZO osadzanych metodą ALD w temp. T=80, 160, 250°C (tabela
opublikowana w pracy [201]).

Dane otrzymane z pomiarów reflektometrycznych, wskazuja na różnice w grubościach warstw ZnO. Ponieważ w ramach wszystkich procesów osadzania ZnO wykorzystywano tę sama liczbę (c=2000) cykli ALD oraz jednakowe czasy podawania prekursorów i płukania komory, decydującym czynnikiem warunkującym szybkość wzrostu była temperatura procesu ALD/komory reaktora. Najwyższe tempo wzrostu równe 1.425Å/c osiągnięto dla T=160°C. Zarówno dla temperatury o 50% niższej, jak i ponad 50% wyższej, wzrastanie warstwy tlenku cynku jest wolniejsze. Przyczyny redukcji tempa wzrostu są jednak różne dla obu temperatur. Dla 80°C zmniejszone tempo wzrostu wynika z obniżonej reaktywności reagentów [204], natomiast w przypadku osadzania w temperaturze 250°C, powodem spadku tempa wzrostu może być wzrastanie niepełnej monowarstwy w ramach jednego cyklu, wynikające najprawdopodobniej z procesów rekonstrukcji albo desorpcji wytworzonej monowarstwy czy też desorpcji lub dysocjacji ligandów z powierzchni, które są niezbędne do podtrzymania reakcji wymiany [149]. Przedstawione uzasadnienie znajduje swoje potwierdzenie m.in. w przeprowadzonych w IF PAN i opublikowanych badaniach, gdzie dodatkowo zarejestrowany jest fakt umiejscowienia temperatury osadzania T=160°C, dla której zarejestrowano najwyższe tempo wzrostu ZnO, w tzw. oknie wzrostu ALD [205].

Analizując kolejne parametry warstw ZnO/AZO można zauważyć, że wszystkie z nich cechują się jednakowym n-typem przewodnictwa dla każdej z zastosowanych temperatur osadzania. Ten rodzaj przewodnictwa osiągany jest w ZnO niezależnie od metody

wzrostu [74]. Najniższą koncentrację nośników rzędu 10¹⁶ cm⁻³ w warstwie ZnO zmierzono dla temperatury osadzania równej 80°C, natomiast dla temperatur 160 i 250°C, zauważyć można skokowy wzrost koncentracji donorów do poziomu rzędu 10¹⁹ cm⁻³. Wynika to z faktu, że wraz z temperaturą osadzania rośnie koncentracja nośników jak też ich ruchliwość i konduktywność warstw, co zaobserwowano m.in. w pracy Lim'a i in. [206]. Można to uzasadnić proporcjonalnym do rosnącej temperatury spadkiem całkowitej liczby defektów krystalicznych (przekładających się na wzrost ruchliwości - z uwagi na mniejsze rozpraszanie na defektach) oraz powiązanym z tym względnym wzrostem liczby atomów cynku zajmującego pozycje międzywęzłowe, odpowiadającym za rosnącą koncentrację nośników, co sugerują autorzy publikacji [207] [208] na podstawie badań fotoluminescencji przeprowadzonych w temperaturze pokojowej.

Dodatkowe badania SIMS zawartości wodoru w omawianych warstwach tlenkowych osadzanych metodą ALD, wskazują, że w przypadku ZnO największą jego zawartość wykazały warstwy cechujące się najniższą koncentracją n, jak też najniższą wartością ruchliwości, por. Tab.6.1. oraz Rys.6.5.



Rys.6.5 Zawartość wodoru w warstwach AZO (osadzanego w 160°C) i ZnO osadzanych w temperaturach 80, 160 i 250°C wg badań SIMS (Cameca) [R.4.12].

Profile SIMS koncentracji wodoru w warstwach ZnO wskazują też, że największa jego ilość gromadzi się w obszarze bliskim powierzchni podłoża GaAs (Rys.6.5). Zestawiając to zjawisko z przekrojami poprzecznymi SEM (Rys.6.4), gdzie na dolnej części warstw ZnO widać drobniejsze struktury/ziarna, można wywnioskować, że miejscem gromadzenia się wodoru są granice ziaren ZnO. Konsekwentnie wniosek ten wydaje się być także zgodny przy porównaniu zawartości wodoru z przebiegiem wzrostu tlenku cynku dla większych wysokości warstw. Rosnącej grubości warstwy ZnO towarzyszy bowiem wykształcanie się coraz wyraźniejszych struktur kolumnowych, co przekłada się na zmniejszanie się sumarycznej powierzchni granic między ziarnami, skutkującej zmniejszeniem koncentracji wodoru (Rys.5, obszar ZnO). Przedstawione zatem badania ponownie nie potwierdzają teorii, wg której wodór miałby stanowić domieszkę donorową w ZnO (R.2.3.) [75], z uwagi na malejącą jego zawartość w warstwach o zwiększającej się koncentracji elektronowej (por. Rys.6.5 i Tab.6.1), dla temperatur osadzania w zakresie 80÷250°C z wykorzystaniem metody ALD. Uzyskane rezultaty są natomiast jakościowo zgodne z wynikami badań i analizami zawartymi w pracy [73].

Spośród wszystkich wytworzonych warstw, najwyższe przewodnictwo uzyskano w przypadku warstwy AZO, gdzie pomiary wykazały rezystywność na poziomie 6.7×10^{-3} Ω cm, zaś koncentracja nośników sięgnęła rzędu 10^{20} cm⁻³. Jest to wynikiem celowego domieszkowania ZnO atomami glinu, pochodzącymi z wbudowanej w strukturę ZnO warstwy Al₂O₃, stanowiącej w omawianym przypadku 1/25 część, n-krotnie powtarzanej wielowarstwy, składającej się na finalną powłokę AZO. Zwiększona przewodność jak też koncentracja nośników, wynika z pozyskania jednego dodatkowego elektronu z zamiany/wbudowania się atomu/jonu glinu Al³⁺ w miejsce cynku Zn²⁺. Atomy glinu stanowią faktyczną domieszkę, która aż do koncentracji 3.4 at.% lub aż do 5.8 at.% (w zależności od źródła), powoduje spadek rezystywności (wzrost koncentracji), która osiąga swoje minimum (koncentracja - maksimum) dla 3.4 at.% Al w ZnO [203] [209].

Wytworzone struktury poddano także badaniom zewnętrznej wydajności kwantowej EQE, z wykorzystaniem systemu Bentham PVE300. Wyniki zaprezentowano na Rys.6.6.



Rys.6.6 Krzywe zewnętrznej wydajności kwantowej dla wytworzonych struktur ogniw PV uzyskane za pomocą urządzenia Bentham PVE300 (rysunek opublikowany w pracy [201]).

Badania przeprowadzono w zakresie długości fal od 300 do 950nm, przy rozdzielczości/kroku zmiany wynoszącym 5nm. W zakresie 300÷320|360nm ogniwa nie generuja nośników pradu. Jest to wynikiem blokowania względnie wysokoenergetycznego promieniowania (hv \geq 3.44eV dla $\lambda \leq$ 360nm) przez warstwę/warstwy tlenkowe. Następnie, dla długości fal o energii mniejszej niż przerwa energetyczna ZnO, następuje gwałtowny wzrost wydajności kwantowej do poziomów 60÷80%, po czym występuje kilka minimów/maksimów krzywej wydajności, aż do krawędzi absorpcji podłoża GaAs, która występuje przy $\lambda \approx 874$ nm. Dla dłuższych fal elektromagnetycznych, ogniwo również nie generuje już nośników pradu, z uwagi na zbyt niską wartość energii promieniowania, niewystarczającej do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa arsenku galu. Jak wspomniano wyżej, w przebiegach krzywych EQE można wyróżnić maksima i minima, tworzące palczastą strukturę charakterystyk. Zjawisko to jest spowodowane konstruktywną i destruktywną interferencją światła o określonych długościach, które uległo wielokrotnym odbiciom i załamaniom na granicach ośrodków, którymi są: powietrze, warstwy tlenków oraz podłoże z arsenku galu. Większa liczba pików interferencyjnych dla dwuwarstwy AZO/ZnO niż dla pojedvnczej warstwy AZO jest kolejną konsekwencją wspomnianego zjawiska i wynika ze zwiększonej liczby możliwych kombinacji odbić i interferencji od dodatkowych powierzchni w przypadkach struktur typu A (warstwy ZnO + AZO) i B (warstwy ZnO + AZO) niż w przypadku C (warstwa AZO). Miejsca występowania maksimów są ściśle określone i w zależności od tego, które z kolei jest rozważane, odpowiednią długość fali dla jakiej dane maksimum wystąpi określa wzór (6.1) [210], dla układu ośrodków jak na rysunku Rys.6.7:

$$\lambda_{max} = \frac{2n_1 d_1 \cos\left(\phi'\right)}{m} \tag{6.1}$$

gdzie:

- n1 współczynnik załamania warstwy,
- d1 grubość warstwy
- ϕ' kąt odchylenia wiązki padającej/odbitej do normalnej, dla warstwy o wsp. załamania n₁,
- *m* kolejny numer maksimum, tj. m=1, 2, 3, ...



Rys. 6.7. Uproszczony układ osadzonej warstwy na podłożu, wraz z charakterystycznymi parametrami objaśniającymi wzór (1) (schemat układu opracowano na podstawie rysunku z pracy [210])

Odejmując od siebie długości fal kolejnych maksimów i dokonując odpowiedniego przekształcenia wzoru (6.1) możemy uzyskać grubość warstwy, wg wzoru (6.2) [210]:

$$d_1 = \frac{i}{2n_1 \left[\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_i}\right] \cos\left(\phi'\right)}$$
(6.2)

gdzie :

i - liczba kompletnych cykli między λ_0 i λ_1 , czyli długościami fal maksimów obejmujących i- cykli. Np. dla sąsiednich maksimów/minimów i=1, dla maksimum i sąsiedniego minimum i=1/2, itd.

W kolejnym etapie analizy krzywych EQE zaobserwowano, że w ogniwie AZO/GaAs, w miarę zwiększania długości fal poczynając od 300nm, generowanie nośników następuje dla fal nieco krótszych niż dla ZnO, jak przedstawiono to w czerwonej ramce na Rys.6.8.



Rys. 6.8. Krzywe EQE dla wytworzonych struktur ogniw PV na podłożu W1, z widocznym efektem Bursteina-Mossa dla struktury C (rysunek opublikowany w pracy [201]).

Zaobserwowane różnice w wartościach progowych długości fal, począwszy od których rozpoczyna się generacja nośników prawdopodobnie związane są z występowaniem efektu Bursteina-Mossa, które jest jednym z wielu zjawisk towarzyszących absorpcji międzypasmowej (*ang. band-to-band*). Polega ono na przesunięciu progu absorpcji z E_g do $E_g+\xi$, dla silnie domieszkowanych półprzewodników, w których poziom Fermiego przesunięty jest na głębokość ξ w obszar pasma przewodnictwa [211]. Zatem w przypadku AZO, gdzie mamy do czynienia z bardzo wysoką koncentracją donorów sięgającą 1.4x10²⁰ cm⁻³, a krzywa EQE wyraźnie wskazuje na początek efektywnej konwersji fotonów o wyższej energii niż dla pozostałych typów ogniw, istnieje uzasadnione przypuszczenie zachodzenia wspomnianego efektu, określanego także jako optyczne poszerzenie przerwy energetycznej.

W dalszej kolejności przedstawione są charakterystyki jasne (lc), które zostały pozyskane w badaniach z wykorzystaniem symulatora słońca PET AAA1000 (R.4.10), w warunkach standardowych dla 1.5AM (Rys.6.9).



Rys.6.9 Charakterystyki *J-V* jasne (l.c.) ogniw zrealizowanych w procesach A, B, C, na podłożach W1, W2, W3, zmierzone w warunkach standardowych (rysunek opublikowany w pracy [201]).

Charakterystyki jasne, zostały poddane analizie przy wykorzystaniu programu IV Curve Fitter V1.8, z wykorzystaniem modelu DEM. Dodatkowo wykonano dopasowywanie krzywych otrzymanych w warunkach ciemnych z wykorzystaniem programu Origin 2109b, w celu uzyskania parametrów takich jak współczynnik idealności oraz prąd nasycenia. Zebrane wyniki pomiarów parametrów fotowoltaicznych wykonanych struktur, zostały zamieszczone w tabeli Tab.6.2.

Parametry	Α			В			С			D		
struktur PV	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3
PCE [%]	1.4	1.3	1.1	1.0	0.9	1.1	1.3	1.3	0.9	-	-	-
FF [%]	39	40	37	45	42	41	36	37	38	-	-	-
$R_s[\Omega cm^2]$	6.4	4.6	5.9	1.7	2.2	2.7	7.2	7.7	7.3	-	-	-
$R_{sh}[\Omega cm^2]$	164	222	185	353	348	493	165	253	186	-	-	-
$J_{sc}[mA/cm^2]$	14.2	13.4	13.8	14.0	13.7	14.9	14.2	13.6	11.4	-	-	-
V _{oc} [mV]	260	240	230	170	150	190	260	260	230	-	-	-
Js [A/cm ²]x10 ⁻⁴	1.1	4.0	6.5	1.7	14.8	2.7	0.8	6.0	5.9	-	-	-
n	3.2	3.6	3.7	1.9	2.8	2.5	3.4	4.5	3.9	-	-	-

Tab.6.2 Parametry ogniw PV uzyskanych z dopasowania krzywych (zebranych w warunkach jasnych) J-V modelu DEM. Parametry otrzymane w wyniku analizy charakterystyk ciemnych - J_s i n zostały uzyskane poprzez dopasowanie krzywych eksperymentalnych do równania diody w programie Origin2019b. (tabela częściowo opublikowana w pracy [203]).

Parametry Js oraz n zaprezentowano również w formie graficznej w funkcji koncentracji domieszek podłoża (Rys.6.10).



Rys.6.10 Wykresy prezentujące współczynniki idealności n złącz oraz prądów nasycenia J_s dla wytworzonych ogniw w odniesieniu do koncentracji nośników w podłożach GaAs W1, W2, W3.

Analizując uzyskane wyżej wyniki z charakterystyk otrzymanych przy ekspozycji ogniwa na widmo odpowiadające promieniowaniu słonecznemu, stwierdzić można, że najwyższe sprawności niemal dla każdego typu podłoża uzyskano dla technologii wykonania A, gdzie warstwa ZnO osadzana była w temperaturze 80°C, po czym osadzano warstwę AZO w 160°C (Tab.6.2). W szczególności maksymalna efektywność ~1.4% zmierzona została dla ogniw wykonanych w procesie A na podłożu W1. Z kolei względnie najlepsze wartości współczynnika wypełnienia >40 odnotowano dla procesu typu B, co głównie wynika z osiągnięcia najniższych rezystancji szeregowych R_s i najwyższych rezystancji upływu R_{sh} , spośród wszystkich procesów. Jak zauważono wcześniej, w ramach procesu B, uzyskano warstwę ZnO o wyraźnie wyższej koncentracji nośników i ich ruchliwości, a także radykalnie zmniejszonej rezystywności, dodatkowo samo podłoże W2 cechuje się rezystywnością niższą w stosunku do pozostałych podłoży o około rząd wielkości, co również przekłada się na najniższe rezystancje szeregowe w ogniwach zbudowanych na W2.

Z przedstawionych parametrów uzyskanych z charakterystyk ciemnych (dc) diody wynika, że najniższe prądy nasycenia dla wszystkich przypadków zrealizowanych procesów produkcyjnych otrzymano dla podłoża W1 (Tab.6.2, Rys.6.10). Przekłada się to w przypadkach ogniw wykonanych wg procesów A i C na maksymalne V_{oc} spośród wszystkich mierzonych próbek.

Z wykresów zamieszczonych na Rys.6.10 widać, że dla podłoży W1, W3, W2 uszeregowanych wg rosnącej koncentracji N_A, występuje wzrost współczynników idealności

diody oraz wzrost prądu nasycenia. Zjawisko to znajduje swoje uzasadnienie w malejącej, wraz ze wzrostem koncentracji domieszek, grubości bariery, co pociąga za sobą wzrost wartości prądu tunelowego [104].

Przeprowadzone pomiary ogniw uzyskanych w ramach procesu D, nie wykazały istnienia charakterystyk prostujących. Zależności prądowo-napięciowe zbliżone były do liniowych, a wyniki dla każdego typu podłoża przedstawiono na Rys.6.11.



Z uwagi na fakt wystąpienia tego zjawiska w podwyższonej temperaturze, powodem dla którego nie utworzyło się złącze diodowe, mogła być indukowana termicznie dyfuzja cynku z ZnO do podłoża i/lub dyfuzja arsenu w stronę osadzonych warstw tlenku cynku. wymienionych czynników, przyczynia Pierwszy Z się do powstawania wysokodomieszkowanej warstwy przypowierzchniowej typu p⁺ w podłożu. Z kolej dyfundujący arsen, jako typowa domieszka akceptorowa w ZnO, może odpowiadać za przyjmowanie przewodnictwa typu p w osadzonej warstwie tlenku cynku. Chociaż oba wspomniane mechanizmy sprzyjają powstawaniu złącza o charakterystyce liniowej, należy zaznaczyć, że źródła literaturowe opisujące wspomniane zjawiska, wskazują na temperatury co najmniej 100% wyższe niż temperatura procesu D, t.j. od ~500°C dla As w ZnO oraz od ~600°C dla Zn w GaAs, przy których zjawiska dyfuzji tych pierwiastków przebiegają efektywnie [79] [212] [213] [214] [215].

6.4 Wnioski

Podsumowując przeprowadzone badania i wyniki możemy zauważyć, że uzyskane efektywności, najniższe wartości prądów nasycenia oraz najniższe wartości współczynników idealności złączy diodowych wskazują, że najbardziej optymalnym wyborem dla wytwarzania ogniw PV typu AZO/ZnO/p-GaAs:Zn lub AZO/p-GaAs:Zn jest, niezależnie od w/w technologii osadzania, a w szczególności przy technologiach A i C, niskodomieszkowane podłoże W1.

W odniesieniu do temperatury osadzania ZnO/AZO, akceptowalny jest testowany zakres 80÷160°C dla realizacji procesów ALD, który skutkuje wytworzeniem złączy prostujących ZnO/p-GaAs, AZO/p-GaAs.

Osadzanie ZnO na p-GaAs podczas procesu ALD w temperaturze 250°C, nie prowadzi do uzyskania złącza prostującego. Zagadnienie zostało dokładniej zbadane w ramach odrębnych projektów, których wyniki przedstawiono w R.5.

7. Wpływ trawienia i pasywacji powierzchni GaAs na parametry struktury AZO/Al₂O₃/p-GaAs

7.1 Wprowadzenie

Reaktywność powierzchni arsenku galu jest znanym i intensywnie badanym zjawiskiem [216]. Ekspozycja powierzchni GaAs na powietrze atmosferyczne, skutkuje natychmiastowym pojawieniem się tlenków (np. AsO, AsO₂, As₂O₃, GaO, Ga₂O, Ga₂O₃, GaAsO₃, GaAsO₄) o różnym składzie i stechiometrii jak też pierwiastkowego arsenu As⁰ [217] [218] [219]. Obecność takiej amorficznej warstwy tlenkowej powoduje pojawienie się stanów powierzchniowych [220], co z kolei skutkuje przypięciem poziomu Fermiego [221]. Zjawiska te mają silny i negatywny wpływ na wydajność urządzeń opartych na GaAs, zatem powierzchnia tego półprzewodnika na granicy/złączu z dielektrykiem albo innym partnerem półprzewodnikowym musi być starannie przygotowana [45]. Można tego dokonać poprzez usunięcie tlenków rodzimych i natychmiastową pasywację tak przygotowanej powierzchni [222] albo poprzez dobranie odpowiedniego dielektryka (np. Al₂O₃, HfO₂) oraz parametrów i metody jego osadzania, wśród których preferowane jest ALD [223] [224].

Usunięcie warstwy tlenków oraz zabezpieczenie/pasywacja tak otrzymanej powierzchni może być zrealizowane na wiele sposobów. W przypadku "mokrych" technik trawienia, do najbardziej popularnych zaliczyć można te, które wykorzystują wodne roztwory kwasowe lub zasadowe, np. HCl:H₂O, NH₄OH:H₂O [225] . Jeżeli nie tylko warstwa tlenków, ale również podtlenkowa warstwa półprzewodnika powinna być usunięta (z uwagi np. na chęć pozbycia się przypowierzchniowych defektów struktury krystalicznej), można skorzystać z metod, które stanowią połączenie np. utleniania powierzchni półprzewodnika i trawienia tak powstałej warstwy tlenkowej. W takim przypadku również używa się kwasowych i zasadowych roztworów wodnych, które tym razem są wzbogacone o środek utleniający (*ang. oxydizing agent*) - typowo wodę utlenioną (H₂O₂). Taki roztwór jest w stanie utleniać powierzchnię GaAs oraz "równocześnie" trawić utworzone tlenki. Wśród popularnych roztworów trawiących możemy wyróżnić roztwory kwasowe na bazie kwasu siarkowego np. H₂SO₄:H₂O₂:H₂O, cytrynowego - C₆H₈O₇·H₂O:H₂O, czy też roztwory na bazie wody amoniakalnej NH₄OH:H₂O₂:H₂O [226] [227] [228].

Samo usunięcie tlenków stanowi jedynie częściowe rozwiązanie problemu, jako że pozbawione warstwy tlenków rodzimych podłoże GaAs ponownie podatne jest na utlenianie

w zetknięciu z powietrzem lub wodą stojącą [228] (w odróżnieniu od wody bieżącej lub też wody odtlenionej [229] [230] [231]). Dlatego też należy ograniczać czas kontaktu powierzchni GaAs z takim środowiskiem do niezbędnego minimum. Ponieważ jednak zwykle jest to nieuniknione, podjeto próby zabezpieczenia powierzchni GaAs poprzez pokrycie jej substancją trzecią, a tym samym zabezpieczenie jej przed dostępem czynników zewnętrznych. Tak wykonana pasywacja powierzchni arsenku galu pełni rolę dwojakiego zabezpieczenia: fizycznego oraz chemicznego. Fizyczna ochrona powierzchni bezpośrednio uniemożliwia dostęp tlenowi i innym pierwiastkom, cząstkom z atmosfery do reaktywnego podłoża. Z kolei chemiczna ochrona polega na czasowym związaniu wolnych wiązań As- i Ga- na powierzchni GaAs poprzez utworzenie tymczasowych wiązań kowalencyjnych z jonami pierwiastków dedykowanymi do pasywacji, przez co tak chemicznie przytwierdzona warstwa tworzy skuteczna przeszkode zapobiegająca tworzeniu się innych wiązań. Spośród wielu testowanych rozwiązań, do najskuteczniejszych i najpowszechniejszych można zaliczyć pasywację z wykorzystaniem chalkogenków (siarczki, selenki) [219]. W szczególności roztwory zawierające siarkę przygotowane z wykorzystaniem związków takich jak : siarczek fosforu P₂S₅, siarczek amonu (NH₄)₂S, siarczek sodu Na₂S, chlorek siarki S₂Cl₂, umożliwiają wykonanie efektywnej pasywacji skutecznie ograniczającej dalsze utlenianie [232] [233]. Mechanizm pasywacji generalnie polega na wysyceniu nieskompensowanych wiązań Asoraz Ga- poprzez dołączenie do nich atomu siarki S, skutkujące powstaniem wiązań kowalencyjnych dimerów As-S, Ga-S oraz S-S [234] [235] [236]. W rezultacie, energia stanów powierzchniowych zmienia się, tak że przestają już one pełnić rolę pułapek ładunkowych (ang. charge traps) [237]. Takie podejście zostało już sprawdzone i udowodnione jako skuteczna metoda poprawiająca optyczne i elektryczne parametry urządzeń opartych na arsenku galu [232] [238].

W kontekście zastosowań fotowoltaicznych, powszechnie wykorzystuje się zarówno trawienie jak i pasywację powierzchni GaAs. Można w tym celu zastosować wiele związków trawiących i pasywujących. Aby jednak uzyskać maksymalną sprawność ogniwa przy zastosowaniu tego typu obróbki powierzchni, należy przeprowadzić stosowne badania/optymalizację. Wybrana sekwencja mycia, trawienia, pasywacji wraz z doborem odpowiednich odczynników zapewniających maksymalną sprawność ogniwa będzie właściwa dla danego przebiegu procesu technologicznego oraz dla konkretnego związku osadzanego na powierzchni GaAs, tj. dielektryka i/lub półprzewodnika. W omawianym przypadku będzie to Al₂O₃ oraz AZO.

Osadzone AZO powinno spełniać swoją rolę jako n-typu partner dla p-GaAs, a jego grubość nie powinna znacząco wpływać na transmisję światła do złącza p-n urządzenia, tak by późniejsze pomiary w jak największym stopniu odzwierciedlały charakterystykę interfejsu AZO/Al₂O₃/GaAs, a nie samej warstwy AZO. Z uwagi na powyższe, przyjęto grubość warstwy AZO na ~50nm. Warstwa tlenku pasywującego Al₂O₃ została naniesiona po pierwsze, w celu sprawdzenia jej możliwości pasywujących powierzchnię GaAs - jest to dodatkowy rodzaj pasywacji po uprzednio wykonanym mokrym trawieniu i pasywacji chalkogenkowej. Po wtóre, dla zapewnienia zgodności strukturalnej obecnie badanych urządzeń z planowanymi w przyszłości czy to złożonych z dedykowanej warstwy Al₂O₃ i AZO czy też samej AZO osadzanych na podłożu p-GaAs. Stosowana w niniejszej dysertacji metoda osadzania warstwy AZO polega bowiem na przeprowadzeniu procesu ALD, gdzie pierwszym cyklem rozpoczynającym całą proces wzrostu warstwy jest cykl złożony z pulsów trimetyloaluminum (TMA) i wody dejonizowanej (H₂O), skutkujący powstaniem Al₂O₃ na powierzchni. W dalszym ciągu nanoszone są 24 warstw ZnO wzrastającego po pulsach dietylocynku (DEZ) i wody dejonizowanej (H2O), po czym wielocykl się powtarza [239]. Niezależnie więc od liczby cykli osadzania Al₂O₃, układ AZO/Al₂O₃/p-GaAs oraz AZO/p-GaAs jest strukturalnie identyczny.

Przechodząc z kolei do zagadnienia przygotowania powierzchni GaAs, zdecydowano się na badanie ośmiu różnych ścieżek mycia, trawienia i pasywacji, wśród których można było wyróżnić 2 grupy. Do pierwszej grupy próbek (seria B) zaliczały się próbki myte i trawione na 4 różne sposoby, co stanowiło kompletny etap przygotowania powierzchni przed procesem ALD. Do grupy drugiej (seria A) zaliczały się próbki przygotowywane początkowo w identyczny sposób jak w pierwszej grupie (identyczne 4 sposoby mycia i trawienia), z tym że na samym końcu każda z nich poddawana była dodatkowo procesowi pasywacji siarczkowej tuż przed załadowaniem do komory reaktora ALD. Poprzez wprowadzenie ośmiu sekwencji obróbki powierzchni podłoża planowano zbadać jaki wpływ ma każde z zadań przygotowań powierzchni oraz jak istotny jest sam proces pasywacji aplikowany na różnych etapach obróbki powierzchni podłoża arsenku galu na końcową wydajność urządzeń.

Spośród wielu kwasów/zasad typowo używanych do roztworów trawiących tlenki rodzime GaAs oraz - w roztworze z utleniaczem - sam GaAs, zdecydowano się na wybór kwasu cytrynowego CA (*ang. citric acid*) jednowodnego : $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ [240]. Jest to związek

organiczny występujący naturalnie w wielu owocach i warzywach, pełniący również poprzez swoją zjonizowaną formę (cytrynian) - ważną rolę w metabolicznym cyklu Krebsa, zwanym także cyklem kwasu cytrynowego [241]. Poza tym kwas cytrynowy jest powszechnie stosowany w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym, a zatem względnie nieszkodliwy i nietoksyczny. W odniesieniu do arsenku galu, kwas cytrynowy w roztworze wodnym z utleniaczem CA:H₂O₂:H₂O, można wykorzystać do trawienia tlenków i warstwy przypowierzchniowej półprzewodnika. Wykorzystanie takiego roztworu skutkuje dobrą jakością uzyskiwanych powierzchni GaAs po trawieniu [242], wysoką gładkością powierzchni (RMS ~2÷3nm) [243] oraz brakiem erozji masek fotolitograficznych [244]. Cechą szczególną omawianego roztworu kwasu cytrynowego jest bardzo wysoka (zależnie od proporcji składników roztworu) selektywność trawienia GaAs w odniesieniu do AlAs, Al_xGa_{1-x}As, In_xGa_{1-x}As, In_xAl_{1-x}As [245] [246]. Z tego powodu kwas cytrynowy jako składnik roztworów trawiących postrzegany jest jako obiecujący związek w kontekście wytwarzania urządzeń elektronicznych takich jak tranzystory HEMT [246], MESFET [244] [247]. W związku z powyższym, zastosowanie kwasu cytrynowego do roztworu trawiacego uznano za uzasadnione, biorąc pod uwagę czynnik środowiskowy, technologiczny, jakościowy, poznawczy, jak też pożądaną oryginalność rozwiązania.

Jak wspomniano wyżej, dla celów pasywacji można wykorzystać wiele związków siarki. Znajdują one szczególnie korzystne zastosowanie dla podłóż o orientacji (100), gdzie wyraźnie polepszają działanie wytwarzanych w oparciu o nie struktur półprzewodnikowych, podczas gdy pasywacja siarczkowa dla orientacji (110) oraz (111), wprawdzie redukuje/usuwa tlenki rodzime ale nie przynosi zasadniczej poprawy parametrów takich urządzeń [220]. Do najpopularniejszych i najczęściej wykorzystywanych należą m.in. Na₂S oraz (NH₄)₂S [220]. Zestawiając efekty pasywacyjne obu związków, zdecydowano się na wybór siarczku amonu. Decyzję poprzedziła analiza dostępnej literatury, gdzie zwracano uwagę na fakt tworzenia stabilniejszej i odporniejszej na utlenianie pasywującej warstwy siarczkowej przez (NH₄)₂S w porównaniu do Na₂S (podczas gdy Na₂S skuteczniej miał zabezpieczać przed segregacją pierwiastkowego arsenu niż (NH₄)₂S)) [233] [248] [249]. Za wyborem siarczku amonu przemawiał też znacznie trwalszy efekt pasywacyjny w porównaniu do Na₂S [250], jak również możliwość całkowitego usunięcia warstwy tlenkowej i zapewnienia lepszego pokrycia siarczkiem, a także brak pozostałości Na/uwodnionej soli Na₂S (co przekładałoby się na obecność znacznie większej ilości tlenu niż siarczku na powierzchni) [237] [251]. Nie bez znaczenia był też aspekt związany z uniknięciem ryzyka wystąpienia przewodnictwa powierzchniowego, które może zaistnieć po chemicznej obróbce podłoża z wykorzystaniem Na₂S. Zjawisko to w ogniwach słonecznych opartych o GaAs, przejawia się upływnością skrośną (*ang. shunt leakage*) dla niewielkiej polaryzacji w kierunku przewodzenia. Zastosowanie (NH₄)₂S sprawia, że upływność skrośna jest o rząd wielkości mniejsza niż w przypadku Na₂S [250].

7.2 Przygotowanie podłoża oraz proces ALD

Jako podłoże został wykorzystany monokryształ arsenku galu w postaci płytki p-GaAs:Zn oznaczony jako podłoże W3 (R.14). Na niepolerowanej stronie podłoża osadzono, metodą PVD, kontakt omowy złożony z warstw Au/Zn/Au, który następnie poddano wygrzewaniu RTP w atmosferze argonowej w zoptymalizowanych warunkach (R.5.3). Przed zasadniczym eksperymentem, z uwagi na możliwość uszkodzenia kontaktu w agresywnym środowisku odczynników trawiących, kontakt dolny został zabezpieczony taśmą kaptonową. Wykonanych zostało 8 typów próbek w dwóch grupach A i B. Odpowiednie podłoża/próbki z obu grup (np. A1, B1) przygotowane zostały w ten sam sposób aż do ostatniego etapu, gdzie próbki z grupy A dodatkowo pasywowano 10% wodnym roztworem (NH₄)₂S, a w przypadku próbek z grupy B pasywację celowo pominięto (R.7.1, Rys.7.1).

Wstępne mycie (standardowe czyszczenie - R.6.2.) podłoży GaAs przeprowadzono z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych acetonu oraz izopropanolu (Rys.7.1./Etap 1.). Następnie powierzchnia większości próbek została odtrawiona (2min/24°C/myjka ultradźwiękowa) w roztworze kwasu cytrynowego, wody utlenionej i wody dejonizowanej CA:H₂O:H₂O₂ ((1:1) wag. :1) obj. (Rys. 7.1./Etap 2.). Potem część próbek poddana została trawieniu w rozworach HCI:H₂O (1:1) obj. oraz NH₄OH:H₂O (1:1) obj. (Rys. 7.1./Etap 3.). W końcowym etapie przed procesem ALD próbki serii A zostały poddane pasywacji w 10% wodnym roztworze siarczku amonu, w czasie 20 min w temperaturze pokojowej, z kolei odpowiednich próbek serii B celowo nie poddawano pasywacji (Rys. 7.1./Etap 4 i 5.). Wykorzystana w powyższych procesach woda dejonizowana określona była parametrem rezystywności na poziomie 18MΩcm.

Zamieszczony schemat (Rys.7.1) przedstawia osiem różnych sposobów obróbki powierzchni próbek GaAs, skutkujących uzyskaniem próbek A1-A4 oraz B1-B4 gotowych poddaniu procesom ALD.



Rys.7.1. Ścieżki przygotowania powierzchni podłoża GaAs, aż do etapu gotowości do procesu ALD (rysunek opublikowany w pracy [105] (© 2021 Caban i in./CC BY 4.0)).

Następujący zaraz po etapie 5. proces ALD przebiegał w 160°C, gdzie na początku osadzono w ramach pierwszych pięciu cykli tlenek glinu, a następnie kontynuowano proces osadzając warstwę AZO aż do grubości 50nm. Schemat wytworzonych struktur przedstawiony jest na Rys.7.2.



Rys.7.2 Schemat wytworzonych struktur AZO/Al₂O₃/p-GaAs:Zn (*rysunek opublikowany w pracy* [105] (© 2021 Caban i in./CC BY 4.0)).

7.3 Badania AFM oraz SEM

Badania SEM uzyskanych struktur wykonano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU-70, natomiast badania AFM przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych Bruker Dimension Icon pracującego w trybie z przerywanym kontaktem (*ang. peak-force tapping mode*). Szerszy opis wykorzystanej aparatury znajduje się w rozdziale R.4. Uzyskane wyniki przedstawione są poniżej na Rys.7.3A. oraz Rys.7.3B.



Rys.7.3AWyniki badań powierzchni AFM (lewa strona) oraz widok powierzchni AZO z góry i przekroje próbek (wstawki) uzyskane mikroskopem SEM dla próbek A1-A4.Wartość RMS odpowiada obszarowi 4μm² (*rysunek opublikowany w pracy* [105] (© 2021 Caban i in./CC BY 4.0).



Rys.7.3B Wyniki badań powierzchni AFM (lewa strona) oraz widok powierzchni AZO z góry i przekroje próbek (wstawki) uzyskane mikroskopem SEM dla próbek B1-B4. Wartość RMS odpowiada obszarowi 4μm² (rysunek opublikowany w pracy [105] (© 2021 Caban i in./CC BY 4.0).

Analizując uzyskane wyniki AFM, widać że próbki A1, A2, A4, B1 oraz B4 cechują się jednorodną topografią powierzchni, która ma postać polikrystaliczną, o czym świadczą widoczne podłużne ziarna polikrystalitów. Biorąc pod uwagę chropowatość powierzchni (zmierzone wartości RMS są właściwe dla powierzchni 4µm² każdej z próbek) najmniejszą wartość uzyskano dla próbek A4 oraz B4 - odpowiednio 2.1 nm oraz 2.0 nm. Powierzchnia tych próbek poddana była oddziaływaniu roztworowi wody amoniakalnej w etapie nr 3. Z kolei maksymalne wartości chropowatości powierzchni zostały zanotowane dla próbek, gdzie w analogicznym etapie ich powierzchnia trawiona była roztworem kwasu solnego. Uzyskane wartości RMS są ponad dwukrotnie większe niż w poprzednim przypadku i wynoszą dla próbek A3 - 4.5 nm, a dla B3 - 4.6 nm. Również próbki A1 i A2 cechują się względnie niskimi wartościami chropowatości, co może mieć związek z zastosowaniem do ich pasywacji zasadowego roztworu siarczku amonu. Wpływ zasadowego charakteru związku na niskie wartości RMS dodatkowo uprawdopodobniony jest faktem, że wartości RMS dla tych próbek (odpowiednio 2.3 nm oraz 2.1 nm) są mniejsze niż dla odpowiadających im próbek B1 i B2, gdzie pasywacja nie została zastosowana. W przypadku próbek (A3, B3) gdzie w etapie 3 aplikowana była kapiel w roztworze kwasowym (20% wodny roztwór HCl), widać tendencję do formowania polikrystalicznych wysp, co najprawdopodobniej zostało zainicjowane w początkowym etapie osadzania warstw ALD. Dodatkowo z przekrojów poprzecznych wizualizowanych techniką SEM, widać że powierzchnia podłoża z arsenku galu jest dla tych próbek pofałdowana, co potwierdzone jest także względnie wysokimi wartościami RMS. W odróżnieniu od nich, próbki poddane działaniu roztworu wodorotlenku amonu wykazują, wg obrazowania technikami AFM i SEM, wysoką gładkość. Efekt ten był wcześniej obserwowany i związany może być z pozostawionymi na powierzchni podłoża, po kąpieli w roztworze wodorotlenku amonu, grupami -OH, które sprzyjają jednorodnemu wzrostowi warstw ALD [40]. Obrazowanie SEM warstw AZO widzianych od góry, zgodne sa z wynikami AFM odnośnie chropowatości/jednorodności powierzchni. Można wyróżnić dwa typy warstw: z powierzchnią sugerującą wzrost na jednorodnym podłożu (próbki A1, A2, A4 B1 i B4) oraz z powierzchnią warstwy wzrastanej na zniekształconym/zniszczonym lub wyspowym podłożu (B2, A3, B3). Jednorodne warstwy zbudowane są z wydłużonych wrzecionowatych polikrystalitów o przeciętnej długości około ~50nm i przypadkowej orientacji. Pagórkowate formy widoczne dla próbek A3, B2, B3 nie są pojedynczymi krystalitami lecz raczej strukturami jednorodnie pokrytymi dywanem z krystalitów warstwy AZO. Warto też zauważyć, że próbki A4 i B4 traktowane roztworem NH₄OH, na zdjęciach SEM widzianych z góry cechują się wyjątkowo jednorodną i drobnoziarnistą powierzchnią.

7.4 Zewnętrzna wydajność kwantowa EQE

Osadzenie bardzo cienkiej warstwy tlenków AZO/Al₂O₃ na powierzchni GaAs, podyktowane było chęcią ograniczenia jej wpływu na mierzone później charakterystyki, poprzez maksymalizację transmisji światła i eliminację pików interferencyjnych. Pomiary transmitancji potwierdzają powyższe założenia (Rys.7.4) i wskazują, iż promieniowanie słoneczne w zakresie co najmniej 400÷1000nm transmitowane jest przez warstwę w ponad 80%. Gwałtowny spadek transmitancji poniżej 400nm związany jest z krawędzią absorpcji występujacą przy ~384nm, co odpowiada zmierzonej, przedstawionej w dalszej części pracy, szerokości przerwy na poziomie ~3.23eV.



Rys.7.4 Wykres transmitancji warstw AZO/Al₂O₃ o sumarycznej grubości ~50nm, osadzonychna podłożu szklanym, zmierzone w zakresie 300÷1000nm.

Pomiary zrealizowane zostały z wykorzystaniem systemu fotowoltaicznego Bentham PVE300, przy średnicy plamki 0.7mm², pokrywającej badany obszar ogniwa o powierzchni 1mm². Szczegółowe informacje o systemie Bentham PVE300 przedstawione są w rozdziale R.4.10. Charakterystyki EQE przedstawione są na Rys.7.5.



Rys.7.5 Charakterystyki EQE ogniw z powierzchnią p-GaAs pasywowaną roztworem siarczku amonu a) i powierzchnią niepasywowaną b). (rysunek opublikowany w pracy [105] (© 2021 Caban i in. / CC BY 4.0)).

Różnice między charakterystykami ogniw serii A oraz B są wyraźnie widoczne na przedstawionej grafice. Jakościowo krzywe obu serii są do siebie bardzo podobne. Główne różnice są natomiast ilościowe i odnoszą się do powierzchni pola pod krzywymi oraz wartości szczytowych EQE. Można zauważyć, że poddanie próbek etapowi pasywacji, zwiększa wydajność kwantowa wiekszości ogniw, a szczególny przyrost zauważalny jest dla pary próbek B1/A1, gdzie B1 została poddana tylko wstępnemu czyszczeniu, natomiast A1 została dodatkowo pasywowana siarczkiem amonu. Efekt odwrotny występuje jedynie dla pary próbek B4/A4, gdzie pasywacja nieznacznie, ale jednak pogarsza EQE. Największą wartość, zarówno szczytową, EQE=90,39% dla 440nm, jak i całkowitą, obserwujemy dla próbki A2, która przed pasywacją podlegała wstępnemu czyszczeniu rozpuszczalnikami organicznymi i odtrawieniu powierzchni roztworem kwasu cytrynowego z wodą dejonizowaną i wodą utlenioną. Wśród próbek typu B, najlepszy rezultat, niewiele mniejszy niż dla próbki A2, został zaobserwowany dla próbki B4, którą - w końcowym etapie przygotowania powierzchni - poddano trawieniu w zasadowym, wodnym roztworze wodorotlenku amonu NH₄OH:H₂O. Jak już zaznaczono powyżej, w tym jedynym przypadku, wydajność kwantowa próbek po pasywacji jest mniejsza niż dla odpowiednich próbek, które nie były jej poddane - zestaw B4/A4. Najmniejszą wydajność kwantową ze wszystkich próbek, w szczególności z próbek serii B, zarejestrowano dla ogniwa B1, którego powierzchnia została jedynie oczyszczona Z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych. Dla obu serii próbek, EQE wykazuje swoje maksymalne wartości w dość wąskim przedziale 430-450nm. Również w tym zakresie względny przyrost/spadek EQE jest największy dla odpowiednich par próbek A i B. Przebieg wszystkich krzywych jest podobny. Począwszy od około 350nm następuje gwałtowny przyrost wydajności aż do osiągnięcia wartości szczytowej w wyżej wspomnianym zakresie. Pokrywa się to z obszarem raptownego wzrostu transmitancji warstwy, a zatem związane jest przede wszystkim z ilością światła docierającego do złącza. Po osiągnięciu wartości szczytowych obserwujemy praktycznie liniowy (z różnym współczynnikiem nachylenia dla każdej z próbek) spadek wydajności kwantowej, aż do momentu gdzie przy 850-860nm następuje gwałtowny spadek EQE do zera. Wynika to z zaniku zdolności absorpcyjnych podłoża półprzewodnikowego GaAs o szerokości przerwy zabronionej ~1.42eV, odpowiadającej krawędzi absorpcji przypadającej dla 874nm.

Dla każdej z zebranych charakterystyk obliczono wartość gęstości prądu (przy zerowym napięciu polaryzacji), poprzez pomnożenie EQE przez wartości spektrum typu AM1.5G (ASTM G-173-03) [139], które wcześniej skonwertowano na spektralny strumień fotonów dla każdej długości fali. Następnie, tak uzyskaną wartość scałkowano (wzór (7.1)) po d λ , w granicach całkowania od λ_1 do λ_2 , które oznaczają początek i koniec badanego zakresu spektralnego, zaś q - ładunek elementarny (elektronu).

$$Jsc = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda$$
 (7.1)

Uzyskane wyniki zawarto w tabeli Tab.7.1.

Próbka	Jsc [mA/cm ²]
A1	17.3
A2	18.5
A3	15.9
A4	16.8
B1	7.1
B2	15.6
B3	14.6
B4	18.1

Tab.7.1. Uzyskane wartości gęstości prądu zwarcia *Jsc* obliczonego z charakterystyk EQE. Dla próbek A3, B1, B2 maksymalny błąd pomiarowy <15%, dla pozostałych próbek <10%. (*tabela opublikowana w pracy* [105] (© 2021 Caban i in. / CC BY 4.0).

Porównanie pomiędzy odpowiadającymi sobie parami krzywych (Ax/Bx), pozwala uzyskać więcej informacji o wpływie pasywacji związkiem siarki na EQE dla każdej głównej

ścieżki przygotowania powierzchni GaAs. Znacząca różnica, która dotyczy pierwszej pary B1/A1, wskazuje, że obecność tlenków rodzimych w dużym stopniu przyczynia się do redukcji EQE, a istotne jej zwiększenie obserwowane jest zaraz po poddaniu jej pasywacji. W przypadku pozostałych par, różnica między ogniwami z powierzchnią podłoża pasywowaną i niepasywowaną jest znacznie mniejsza. Ścieżka mycia, trawienia i pasywacji dla próbek z przyrostkiem "2", daje lepsze efekty niż dla próbek oznaczonych końcówką "3", nie tylko gdy porównać próbki pasywowane (A2 do A3), ale również w przypadku wzajemnego porównania próbek niepasywowanych (B2 do B3). W tych przypadkach, przed finalną pasywacją aplikowano na powierzchnię podłoża roztwór kwasowy. Zgodnie z danymi literaturowymi, roztwór tego typu pozostawia powierzchnię bogatą w arsen (ang. As-rich), z uwagi na jego słabą rozpuszczalność w kwasach [252]. Zatem końcowa pasywacja związkami siarki powinna skutkować przewaga dimerów As-S i brakiem lub nieznaczna ilością dimerów Ga-S [222] [238] [253]. W odniesieniu do EQE oraz wydajności całego urządzenia korzystniejsza okazuje się obróbka podłoża najpierw roztworem kwasu cytrynowego, a następnie zasadowym roztworem siarczku amonu (A2), niż podobna ścieżka trawienia/pasywacji, ale z dodatkowym oddziaływaniem na powierzchnię GaAs roztworu kwasu solnego (A3). W przypadku pary próbek B4/A4, gdzie próbki B4 poddane zostały trawieniu w roztworze wodnym wodorotlenku amonu, następująca po tym pasywacja okazuje się mieć negatywny wpływ na wydajność kwantowa, choć różnica nie jest to znaczna. Co więcej, B4 cechuje się prawie tak wysoką wartością całkowitego EQE, co rekordowa próbka A2. Ponieważ B4 nie był pasywowany związkiem siarki, wynik ten wydaje się mieć inną przyczynę. Przypisujemy go niskiej gęstości stanów powierzchniowych, co można uzyskać wzrastając Al₂O₃ na powierzchni GaAs wcześniej traktowanej roztworem wodorotlenku amonu [40]. Powierzchnia przygotowana poprzez trawienie roztworem NH₄OH:H₂O (1:1) cechuje się także prawie stechiometrycznym stosunkiem Ga/As mieszczacym się w zakresie 0.84 do 0.94 wg Tiku i Biswas [40] lub nawet bliskim 0.99, zgodnie z Baca i Ashby [252]. Wiadomo również, że aplikacja roztworu NH₄OH na powierzchnię GaAs pozostawia ją bogatą w grupy hydroksylowe, które korzystnie wpływają na następujący po takim zabiegu proces ALD [254] [255]. Zatem wysoka wartość EQE dla próbki B4 może znajdować uzasadnienie w obu powyższych zjawiskach.

7.5 Charakterystyki prądowo napięciowe

Charakterystyki J-V przedstawione są na Rys.7.6 Odpowiednie pomiary zostały wykonane dla ogniw w warunkach standardowych (*ang. Standard Test Conditions*). Podczas zdejmowania charakterystyk, próbki oświetlane były z wykorzystaniem symulatora światła słonecznego PET SS#1000AAA, z wysoką dokładnością odzwierciedlającego widmo światła słonecznego 1.5AM. Szczegółowe informacje o symulatorze PET SS#1000AAA przedstawione są w rozdziale R.4.9.



Rys.7.6 Charakterystyki J-V badanych ogniw z powierzchnią p-GaAs pasywowaną roztworem siarczku amonu a) i powierzchnią niepasywowaną b). (*rysunek opublikowany w pracy* [105](© 2021 Caban i in. / CC BY 4.0)).

Próbka	Voc [mV]	Jsc [mA/cm ²]	PCE [%]	FF [%]	Aktywne pole pow. ogniwa [cm ²]
A1	257	3.45	0.26	29	0.16
A2	283	4.21	0.37	31	0.17
A3	228	2.76	0.21	33	0.18
A4	221	1.61	0.11	32	0.21
B1	254	1.78	0.11	25	0.15
B2	276	1.85	0.14	27	0.24
B3	216	1.86	0.11	29	0.20
B4	264	1.98	0.14	27	0.20

Tab.7.2 Parametry prądowo napięciowe badanych ogniw. Dla próbek A1, A4, B2, B4 błąd pomiarowy <19%, dla pozostałych <10% (*tabela opublikowana w pracy* [105] (© 2021 Caban i in./CC BY 4.0)).

Analizując krzywe prądowo-napięciowe, można dostrzec bardzo wyraźną różnicę w kształcie charakterystyk pomiędzy próbkami pasywowanymi i nie poddanymi pasywacji. Większość próbek serii A, cechuje się znacznie większymi wartościami gęstości prądu
zwarcia niż ich odpowiedniki z serii B. Z kolei porównując wartości napięcia obwodu otwartego dla par próbek z identycznymi przyrostkami liczbowymi w nazwie, widoczne jest iż etap pasywacji nie wnosi istotnej poprawy V_{oc} , z wyjątkiem próbki A2, gdzie zauważalny jest lekki wzrost napięcia obwodu otwartego. Po charakterystykach próbek serii B widać, że przede wszystkim etapy mycia i trawienia podłoża przyczyniają się do zmian w jakości złącza o czym świadczą różnice w V_{oc} . Późniejsza pasywacja, generalnie zachowuje V_{oc} na zbliżonym poziomie osiągniętym do etapu pasywacji. Różnice dotyczą tu wspomnianej próbki A2 - gdzie pasywacja polepsza V_{oc} , ale przede wszystkim próbki B4, gdzie pasywacja znacząco pogarsza napięcie obwodu otwartego jak widać z porównania próbek B4 i A4. Jedynym zbadanym parametrem, który ulega zdecydowanemu polepszeniu w przypadku wszystkich próbek jest współczynnik wypełnienia *FF*, który dla każdej z ośmiu testowanych ścieżek przygotowania powierzchni wzrasta, w porównaniu z próbkami niepasywowanymi, o minimum 15%.

Należy też zwrócić uwagę na inną rozbieżność, która wynika z różnic miedzy pomiarami kwantowymi (EQE), a pomiarami całego urządzenia/ogniwa (I-V) i dotyczy uzyskanych wartości prądu zwarcia. Wartości obliczone z pomiarów EQE są znacznie i nietypowo większe niż wartości obliczone z pomiarów charakterystyk prądowonapięciowych. Za przyczyną tych różnic może stać m.in. zjawisko istnienia bariery dla fotopradu, która jest szczególnie efektywna dla pradu o dużej gestości kiedy próbka oświetlana jest światłem słonecznym (badania I-V), podczas gdy prąd o małej gęstości (podczas badań EQE) jest w stanie tę barierę pokonać [256]. Inną potencjalną przyczyną tego zjawiska, które może także wynikać z oczywistych różnic w pomiarach przeprowadzanych na wycinku powierzchni ogniwa, porównywanego potem z pomiarami dotyczącymi całego ogniwa, może być zjawisko bocznikowania na brzegach struktury fotowoltaicznej, które może stanowić nawet większość całkowitych strat w ogniwie [257]. Wpływ pozostałych parametrów, takich jak ograniczone spektrum badawcze (300÷950nm) oraz różnice w rozdzielczości badanego EQE przy długości fali próbkowanej co 5nm, w porównaniu z 0.5÷1nm dokładnością wykorzystywanych danych dotyczących spektrum globalnego 1.5AM, powinna być zaniedbywalna.

7.6 Pomiary przerwy energetycznej warstw AZO

Różnice w sposobach obróbki powierzchni przeprowadzanych w ramach czterech osobnych etapów (Rys.7.1.) mogły mieć wpływ na kolejny proces osadzania warstw atomowych poprzez indukowanie specyficznych warunków ich wzrostu, co z kolei mogło zaowocować różnicami w szerokości przerwy zabronionej półprzewodnikowych warstw AZO. W celu zbadania wielkości przerwy zabronionej i ewentualnych różnic tego parametru dla warstw osadzanych na podłożach przygotowywanych w różny sposób, przeprowadzono pomiary reflektancji lustrzanej oraz dyfuzyjnej. Uzyskane widma odbiciowe zostały następnie przetworzone, w celu uzyskania zależności $[F(R)*hv]^2$ jako funkcji energii (gdzie h - jest stałą Plancka a v - częstotliwością fotonu. Przekształcenie wykonano zgodnie z teorią Kubelka-Munka, łączącą dane odbiciowe ze współczynnikiem absorpcji, jak w równaniu (7.2) [258] [259]:

$$F(R) = \alpha/s = (1-R)^2/2R$$
(7.2)

gdzie:

F(R) - jest funkcją Kubelka-Munka,

- α współczynnikiem absorpcji,
- *s* czynnikiem rozpraszania,
- R reflektancją.

Po liniowej ekstrapolacji wykresu wartości $[F(R)*hv]^2$ jako funkcji hv, w części jej liniowego wzrostu wyznaczyłem punkt przecięcia z osią odciętych, wprost określający wartość przerwy E_g wyrażonej w eV (Rys.7.7). Aby porównać uzyskane wartości E_g warstw wzrastanych na podłożu GaAs, z warstwami wzrastanymi na podłożu referencyjnym ze szkła laboratoryjnego, gdzie znacznie ograniczona jest interakcja/interdyfuzja warstwy z podłożem w wybranej temperaturze osadzania 160°C, wykonałem również pomiary absorbancji. Przed procesem osadzania warstwy na podłożu referencyjnym, szkło zostało jedynie oczyszczone poprzez umycie w rozpuszczalnikach organicznych - jak inne podłoża w trakcie Etapu 1. czyszczenia. Po zakończonym procesie ALD przeprowadzone zostały pomiary absorbancji uzyskanej warstwy. Zebrane dane zostały następnie przetworzone w celu uzyskania wykresu Tauc'a przedstawiającego zależność $(\alpha hv)^2$ w funkcji energii eV, zgodnie z równaniem (7.3) [260]:

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E_g) \tag{7.3}$$

gdzie:

 α - zależny od energii współczynnik absorpcji,

B - stała,

 E_g - energia przerwy zabronionej.

Uzyskany wykres w zakresie obserwowanego szybkiego liniowego wzrostu absorpcji, został ekstrapolowany, a przecięcie linii ekstrapolującej z osią odciętych wskazało wartość ~3.23 eV jako wartość przerwy energetycznej osadzonych warstw (Rys.7.8).



Rys.7.7 Wyznaczanie wartości przerwy zabronionej dla warstwy AZO/Al₂O₃, osadzanej na podłożach GaAs z powierzchnią przygotowaną wg ośmiu różnych ścieżek obróbki (A1-A4,B1-B4), z wykresu $[F(R)*hv]^2(x10^3)$ w funkcji energii fali, powstałego dzięki zebranym danym odbiciowym.



Rys.7.8 Określenie wartości przerwy zabronionej dla warstwy AZO/Al₂O₃ osadzonej na szkle, z wykresu αhv^2 w funkcji energii fali, z wykresu powstałego dzięki zebranym danym absorbancji.

W tabeli Tab.7.3 zestawione są uzyskane wartości przerwy energetycznej dla AZO/Al₂O₃ osadzanych na podłożach GaAs przygotowywanych na osiem różnych sposobów, oraz dla podłoża szklanego jako próbki referencyjnej. Z porównania wartości przerw E_g dla podłóż GaAs przygotowywanych wg ośmiu różnych ścieżek obróbki wynika, że procesy te w zaniedbywalny sposób wpływają na przerwę energetyczną warstw AZO/Al₂O₃. Co więcej, rozmiar przerwy określony z danych odbiciowych jest z dokładnością 1÷2% spójny z wartością przerwy energetycznej tej samej warstwy ale osadzonej na podłożu szklanym, co do której wartość przerwy energetycznej została określona metodą pomiarów absorbancji warstwy.

Architektura			AZC		AZO/Al ₂ O ₃ /glass				
Próbka	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	AZO/Al ₂ O ₃ /glass
E _g [eV] optyczna przerwa energetyczna (prosta)	3.22	3.24	3.25	3.24	3.23	3.23	3.27	3.23	3.23

Tab.7.3 Wartości przerwy energetycznej E_g dla próbek A1-A4 oraz B1-B4 a także dla warstw Al₂O₃/AZO osadzanych na podłożu szklanym (*tabela opublikowana w pracy* [105] (© 2021 Caban i in. / CC BY 4.0)).

Znając szerokość przerwy energetycznej warstw AZO/Al₂O₃ oraz GaAs, jak też poziomy domieszkowania/koncentracji nośników oraz gestości stanów w odpowiednich pasmach półprzewodników, możemy skonstruować diagram pasmowy powstałych urządzeń (Rys.7.9). Początkowo ogólny model zakładał istnienie warstwy Al₂O₃ jako odrębnej warstwy dielektrycznej. Jednakże wyniki badań przedstawione w publikacji [105] wskazują, że korespondujący z położeniem osadzonych warstw tlenku aluminium poziom Al wynosi w określonym obszarze ok 5÷6%, czyli jest jedynie o 1÷2 punkty procentowe większy niż typowo zarejestrowany w warstwie AZO, gdzie rejestrowany jest na poziomie 3÷4%. W związku z powyższym, przyjąłem dla celów modelowania podejście uproszczone, gdzie pominiete jest istnienie osobnej warstwy dielektrycznej jako takiej, uznając że tlenek glinu skutecznie został rozdyfundowany w warstwie AZO oraz GaAs. Wyznaczając poziomy energetyczne przyjąłem w przypadku AZO efektywną gęstość stanów dla pasma przewodnictwa na poziomie $N_c=2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [261], powinowactwo elektronowe na poziomie χ_{AZO} =4.5eV [262] oraz dla GaAs, odpowiednio efektywną gęstość stanów dla pasma walencyjnego N_v=7x10¹⁸ cm⁻³, powinowactwo elektronowe równe χ_{GaAs} =4.07 eV, jak też przerwa energetyczna o szerokości Eg=1.42eV [210].



Rys.7.9 Diagram pasmowy wytworzonych urządzeń AZO/Al₂O₃/p-GaAs (*diagram opublikowany w pracy* [105] (© 2021 Caban i in. / CC BY 4.0)).

7.7 Wnioski

Spośród testowanych próbek najlepszą zewnętrzną wydajnością kwantową cechowały się próbki A2 oraz B4. Różnica w przygotowaniu podłoża obu próbek polegała na tym, że po etapie trawienia w wodnym roztworze kwasu cytrynowego zmieszanego z wodą utlenioną CA+H₂O₂+H₂O, próbka A2 podlegała pasywacji w wodnym roztworze siarczku amonu, natomiast podłoże próbki B4 było dodatkowo poddane działaniu wodnego roztworu wodorotlenku amonu, po czym celowo zrezygnowano z zabiegu pasywacji dla tej próbki. Jednakże analiza pomiarów charakterystyk I-V gotowych urządzeń wykazała, że najwyższą efektywność uzyskujemy dla próbki A2, natomiast dla próbki B4, pomimo EQE na poziomie niewiele odbiegającym od próbki A2, nie przekłada się to na równie wysoką wydajność końcowego urządzenia w postaci ogniwa PV. Tym samym jedynie ścieżka przygotowania powierzchni GaAs typu A2, jest optymalna, w rozumieniu maksymalnego stopnia konwersji energii słonecznej na elektryczną.

Pomiary E_g dla osadzonej warstwy AZO/Al₂O₃, wykazały że sposób przygotowania powierzchni nie wpływa znacząco na rozmiar przerwy energetycznej, która znajduje sie we wszystkich zmierzonych przypadkach, w tym również dla warstwy AZO osadzonej na podłożu szklanym, w wąskim zakresie ~3.22÷3.27 eV.

8. Wpływ stałej dielektrycznej rozpuszczalnika roztworu pasywującego siarczku amonu na parametry ogniw AZO/ZnO/GaAs

8.1 Wprowadzenie

W poprzednim rozdziale wykazano, że metoda A2 przygotowania powierzchni p-GaAs:Zn, jest najbardziej optymalna z punktu widzenia uzyskiwania maksymalnej wydajności ogniw PV typu ZnO/p-GaAs. Realizując kolejny etap procesu optymalizacji skupiono się na parametrach roztworu pasywującego. W przypadku ścieżki A2, roztwór taki przygotowany został z rozcieńczenia wodnego roztworu siarczku amonu do stężenia 10% (NH₄)₂S w H₂O. Skuteczność procesu pasywacji zależy jednak od wielu czynników, m.in. temperatury, czasu trwania procesu czy też stałej dielektrycznej roztworu pasywującego. W szczególności udowodniono, że efektywność pasywacji powierzchni GaAs(100) rośnie wraz ze zmniejszaniem się stałej dielektrycznej rozpuszczalnika [263]. Efekt ten można osiągnąć poprzez rozpuszczanie związków siarki w różnych alkoholach, cechujących się niższą, niż właściwa wodzie, stałą dielektryczną. Zastosowanie alkoholu jako rozpuszczalnika w roztworze pasywującym, skutkuje zwiększeniem efektywności usuwania tlenków powierzchniowych, znaczącą redukcją gęstości stanów powierzchniowych w przerwie energetycznej GaAs i radykalnym zmniejszeniem szybkości rekombinacji powierzchniowej (t.j. zmniejszeniem aktywności stanów powierzchniowych), przez co uzyskuje się również znacznie wyższą intensywność fotoluminescencji przykrawędziowej [264] [265] [266]. Następuje również zmniejszenie szerokości przypowierzchniowego obszaru zubożonego oraz przesunięcie powierzchniowego poziomu Fermiego w kierunku pasma przewodnictwa (dla n-GaAs) oraz w kierunku pasma walencyjnego dla (p-GaAs), które jest proporcjonalne do 1/ε roztworu pasywującego [264] [267].

Z uwagi na powyższe przesłanki, zdecydowałem się sprawdzić wpływ stałej dielektrycznej rozpuszczalnika na parametry ogniw fotowoltaicznych typu ZnO/p-GaAs, analizowanych w niniejszej dysertacji, oczekując poprawienia jakości heterozłącz p-n wraz ze zmniejszeniem się stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. W tym celu za bazowy rozpuszczalnik przyjęto wodę dejonizowaną (DIW), natomiast co do procesu mycia, trawienia i pasywacji zastosowano dla wszystkich rozpuszczalników sprawdzoną ścieżkę A2, która przyniosła najlepsze rezultaty w kontekście efektywności fotowoltaicznej. Wybrano również

dwa dodatkowe rozpuszczalniki alkoholowe o wartościach stałej dielektrycznej znacznie niższej niż dla wody, t.j.: izopropanol oraz tertbutanol. Zestawienie stałych dielektrycznych odpowiednich rozpuszczalników przedstawia Tab.8.1.

Rozpuszczalnik	Stała dielektryczna ε				
H ₂ O/woda	80.1				
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH/izopropanol	20.2				
t-C ₄ H ₉ OH/tert-butanol	12.5				

Tab.8.1 Zestawienie rozpuszczalników użytych w eksperymencie oraz ich stałe dielektryczne [268].

8.2 Przebieg eksperymentu

W doświadczeniu wykorzystano p-typu podłoże półprzewodnikowe p-GaAs:Zn (W1) z arsenku galu domieszkowanego cynkiem, którego szczegółowy opis przedstawiono w rozdziale R.14. Na niepolerowanej stronie podłoża osadzono, metodą PVD, kontakt omowy złożony z warstw Au/Zn/Au, który następnie poddano wygrzewaniu RTP w atmosferze argonowej w zoptymalizowanych warunkach (R.5.3). Następnie górne, polerowane powierzchnie podłóż przygotowano wykonując czynności czyszczenia, trawienia i pasywacji właściwe dla ścieżki A2. Po procesie trawienia, zestawy próbek zostały poddane pasywacji w dedykowanych roztworach przygotowanych ze zmieszania 20% wodnego roztworu siarczku amonu w stosunku objętościowym 1:1 z wodą dejonizowaną (dalej określanym jako SA-W), izopropanolem (SA-I) oraz tertbutanolem (SA-T). Pasywacja przebiegała w temperaturze pokojowej, w czasie 20 minut, przy słabym, rozproszonym oświetleniu. Etap pasywacji zakończono usunięciem nadmiaru roztworu pasywującego strumieniem sprężonego azotu. Po przeprowadzonej pasywacji, podłoża niezwłocznie załadowano do komory reaktora Beneq TFS200. Następnie, w trakcie procesu ALD, osadzono na podłożach warstwę ZnO o grubości ~240nm w temperaturze 80°C, po czym w ramach osobnego procesu na warstwie ZnO osadzono warstwę AZO o grubości ~340nm, w temperaturze 160°C. W końcowym etapie, w ramach procesu PVD osadzono na warstwach AZO górne kontakty omowe o grubości 70nm i średnicy $\phi \approx 1$ mm wykonane metodą rozpylania magnetronowego z glinu.

Otrzymane ogniwa poddano badaniom w celu pozyskania charakterystyk J-V oraz zmierzeniu ich efektywności. Charakterystyki jasne i ciemne wytworzonych ogniw przedstawione są poniżej na Rys.8.1., a zmierzone parametry zestawione zostały w tabeli Tab.8.2.



Rys.8.1 Charakterystyki J-V ciemne (a) i jasne wraz z wartościami odchylenia standardowego (b) ogniw fotowoltaicznych AZO/ZnO/p-GaAs z powierzchnią GaAs pasywowaną w roztworze SA-W (C), SA-I (D) oraz SA-T (E).

Próbka (roztw. pasyw.)	PCE [%]	n	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	J _S [A/cm ²]	J _{S1} [A/cm ²] DEM	J _{S2} [A/cm ²] DEM	R _{sh} [Ωcm ²] DEM	R _s [Ωcm ²] DEM	WP Jon/Joff [±1.5V]
C (SA-W)	2.5	2.7	323	17.2	45	5.2E-5	2.2E-10	3.0E-5	241.5	4.0	11.4E3
D (SA-I)	2.4	3.9	346	15.7	43	1.9E-4	2.8E-10	1.5E-5	114.4	5.2	0.5E3
E (SA-T)	2.1	4.2	364	13.7	42	1.9E-4	1.8E-10	8.6E-6	92.9	6.4	18.0E3

Tab.8.2 Zmierzone parametry charakterystyk pozyskanych w warunkach jasnych i ciemnych, dla ogniw słonecznych z powierzchnią GaAs pasywowaną w roztworach SA-W, SA-I oraz SA-T.

Najwyższą efektywność 2.5% zmierzono dla próbki C, a następnie dla próbki D - 2.4% oraz dla próbki E - 2.1%. Najlepszy wynik wydajności dla próbki C wynika z szeregu parametrów uzyskanych z analizy charakterystyk pozyskanych w warunkach zarówno ciemnych jak i jasnych, przyjmujących w tym przypadku najbardziej korzystne wartości. Należy do nich współczynnik wypełnienia FF, który swoją wartość (45%) osiąga dzięki najniższej wartości rezystancji szeregowej R_s oraz najwyższej wartości rezystancji równoległej R_{sh} . Dla próbki C odnotowujemy również względnie najlepszy współczynnik idealności diody n=2.71. Ogniwo pasywowane wodnym roztworem siarczku amonu charakteryzuje się także najniższym prądem nasycenia J_s =5.19x10⁻⁵ A/cm² oraz wysokim współczynnikiem prostowania rzędu 10⁴. Fakt ten świadczy o relatywnie najlepszej jakości ogniwa uzyskanego w przypadku C i bardzo dobrym współczynniku *WP* proporcjonalności wartości prądów przewodzenia do zaporowych dla badanych napięć ±1.5V.

Analizując uzyskane parametry ogniw D i E, zastanawiający jest fakt, że próbki te poddane pasywacji odpowiednio w SA-I i SA-T, cechują się niższymi efektywnościami w porównaniu z próbką C i relatywnie gorszymi parametrami (*n*, J_s) wyekstrahowanymi z charakterystyk ciemnych, a także wyższymi rezystancjami szeregowymi i niższymi rezystancjami równoległymi - co uzyskano z charakterystyk zebranych w warunkach oświetlenia. W kolejnym etapie zwrócono więc uwagę na wartości prądów J_{s2} (Tab.8.2) przy odpowiednio założonym dla tego modelu współczynniku idealności $n_2=2$. Analizując prądy J_{s2} , odzwierciedlające zjawiska rekombinacji na złączu (R.3), widzimy że najniższy prąd rzędu 10^{-6} A/cm², cechuje próbkę E, następnie D i C, gdzie prądy te odpowiednio rosną. Wartości J_{s2} są zatem proporcjonalne do stałej dielektrycznej roztworów pasywujących.

8.3 Wnioski

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki można uznać, iż pasywacja w roztworach o coraz to niższych stałych dielektrycznych faktycznie prowadzi do polepszenia jakości samego złącza o czym świadczą parametry J_{S2} oraz V_{oc} . W miarę bowiem zmniejszania stałej dielektrycznej roztworu maleje również prąd rekombinacyjny J_{S2}, co - w związku z redukcją zjawisk rekombinacji w złączu - przekłada się na odpowiednio rosnące napięcie obwodu otwartego V_{oc}. Jednakże w procesie powstawania ogniw fotowoltaicznych danego typu należy mieć również na uwadze cały etap wytwarzania (ALD) górnej elektrody złożonej z warstw ZnO i AZO (wraz z górnym i dolnym kontaktem omowym). W kontekście uzyskanych parametrów z charakterystyk ciemnych, jasnych i najlepszego - całościowo - wyniku efektywności fotowoltaicznej wskazującej wyraźnie na próbkę C, można przypuszczać, że w próbkach D i E pasywacja roztworami SA-I oraz SA-T, spowodowała powstanie na powierzchni p-typu partnera (p-GaAs:Zn) mniej korzystnych warunków wzrostu warstw ZnO w procesie ALD, co przełożyło się na względnie wysoką rezystancję szeregową oraz niską rezystancję równoległą. To powoduje, że w przyjętych procesach produkcyjnych dla prezentowanego wyżej typu ogniw, najbardziej optymalną metodą przygotowania podłoża arsenku galu p-typu jest pasywacja jego powierzchni wodnym roztworem siarczku amonu (SA-W), prowadząca do uzyskania próbek typu C.

9. Wpływ stopnia stężenia wodnego roztworu pasywującego siarczku amonu na parametry ogniw AZO/ZnO/GaAs

9.1 Wprowadzenie

Jak już poprzednio wspomniano, chalkogenkowa/siarczkowa pasywacja powierzchni GaAs to sprawdzona metoda pozwalająca na usunięcie tlenków rodzimych z powierzchni arsenku galu oraz chemiczną i elektryczną pasywację powierzchni, a także stworzenie fizycznej bariery z osadzonej warstwy siarczkowej zabezpieczającej powierzchnię półprzewodnika przed wtórnym utlenieniem. Zastosowanie pasywacji redukuje nawet ~1000krotnie szybkość rekombinacji powierzchniowej, jak też znacząco zmniejsza liczbę stanów powierzchniowych, przez co możliwe staje się wykorzystanie unikalnych cech GaAs wydajniejszych urządzeń półprzewodnikowych. i wytwarzanie znacznie Pasywacia przyczynia się m.in. do zmniejszenia prądu nasycenia, zwiększenia fotoprądu i fotowrażliwości urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych opartych na GaAs [269] [219]. W rozdziale R.7 udowodniono, że pasywacja wodnym roztworem (NH₄)₂S jest zdecydowanie pożądanym zabiegiem pozwalającym na uzyskanie korzystniejszych z punktu widzenia sprawności ogniw parametrów takich jak Voc, Jsc i FF oraz - w konsekwencji wyższych efektywności konwersji fotowoltaicznej [238]. Zostało to dodatkowo potwierdzone w poprzednim rozdziale, gdzie pasywacja wodnym roztworem siarczku amonu o stężeniu 10%, skutkowała osiągnięciem najwyższej wydajności ogniw AZO/ZnO/p-GaAs, nawet spośród rozpuszczalników o niższej stałej dielektrycznej. Z uwagi na powyższe, postanowiłem również sprawdzić, w jakim stężeniu należy zastosować wodny roztwór siarczku amonu, aby uzyskać najlepsze efekty pasywacyjne, w znaczeniu optymalnych parametrów wytworzonego później ogniwa fotowoltaicznego. Znalezienie odpowiedzi na to pytanie, wymagało przeprowadzenia eksperymentu polegającego na zbudowaniu ogniw słonecznych o identycznej architekturze AZO/ZnO/GaAs po przeprowadzeniu pasywacji roztworami o różnych stężeniach oraz wykonaniu pomiarów elektrycznych, a także fotoluminescencyjnych. Powierzchnia podłoża p-GaAs:Zn w tych ogniwach była przygotowana zgodnie ze sprawdzoną i uznaną za najbardziej optymalną recepturą (A2), aż do zastosowania w ostatnim etapie pasywacji wodnych roztworów (NH₄)₂S o różnych stężeniach.

9.2 Przebieg eksperymentu

W doświadczeniu wykorzystano p-typu podłoże półprzewodnikowe p-GaAs:Zn (W3) z arsenku galu domieszkowanego cynkiem, którego szczegółowy opis przedstawiono w rozdziale R.14. Na początek na dolnej, niepolerowanej stronie podłoża, osadzono kontakt omowy typu Au/Zn/Au, o parametrach grubości warstw i wygrzewania RTP określonych jako optymalne w rozdziale R.5.3. Następnie górne, polerowane powierzchnie podłóż przygotowano wykonując czynności czyszczenia, trawienia i pasywacji właściwe dla ścieżki A2, przy czym zestawy próbek zostały poddane pasywacji w dedykowanych roztworach (NH₄)₂S o stężeniach, odpowiednio 5%, 10% i 20%, w czasie 20 minut, w temperaturze pokojowej, przy słabym, rozproszonym oświetleniu. Roztwory pasywujące przygotowywano rozcieńczając wyjściowy 20% roztwór siarczku amonu w wodzie dejonizowanej o rezystywności 18MΩcm. Etap pasywacji kończono za każdym razem usunięciem nadmiaru roztworu pasywującego strumieniem sprężonego azotu. Po obróbce powierzchni, podłoża niezwłocznie załadowano do komory reaktora Beneg TFS200. Następnie, w trakcie procesu ALD, osadzono na podłożach warstwę ZnO o grubości 250nm w temperaturze 80°C, po czym w ramach osobnego procesu na warstwie ZnO osadzono warstwę AZO o grubości 340nm, w temperaturze 160°C. W końcowym etapie, osadzono na górnych warstwach AZO punktowe kontakty omowe o grubości 70nm i średnicy $\phi \approx 1$ mm wykonane z glinu metodą rozpylania magnetronowego.

Tak przygotowane ogniwa poddano badaniom w celu pozyskania charakterystyk J-V oraz zmierzeniu ich efektywności. Charakterystyki jasne i ciemne wytworzonych ogniw przedstawione są poniżej na Rys.9.1., a zmierzone parametry zestawione zostały w tabeli Tab.9.1., gdzie próbki pasywowane w wodnych roztworach siarczku amonu o stężeniu procentowym równym 5, 10, 20% nazwano, odpowiednio: SA5, SA10, SA20.



Rys.9.1 Charakterystyki J-V ciemne (a) i jasne wraz z wartościami odchylenia standardowego (b) ogniw fotowoltaicznych z powierzchnią GaAs pasywowaną w wodnym roztworze siarczku amonu o różnych stężeniach tuż przed rozpoczęciem procesu ALD osadzania warstw tlenkowych.

Pr.	PCE [%]	Voc [mV]	Jsc _{I-V} [mA/cm ²]	FF [%]	Js [A/cm ²] x10 ⁻⁴	J _{S1} [A/cm ²] DEM x10 ⁻¹⁰	J _{S2} [A/cm ²] DEM x10 ⁻⁵	R _{sh} [Ωcm ²] DEM	R _s [Ωcm ²]	R _s [Ωcm ²] DEM	n	WP Jon /Joff
SA5	2.2	316	16.6	43	2.6	4.6	3.2	180.3	3.2	5.0	3.7	3590
SA10	2.5	324	17.2	45	0.5	2.2	3.0	241.5	2.6	4.0	2.7	11440
SA20	2.3	342	15.3	43	2.6	3.5	1.6	102.7	3.4	5.1	4.5	6250

Tab.9.1 Zmierzone parametry charakterystyk pozyskanych w warunkach jasnych i ciemnych, dla ogniw słonecznych SA5, SA10, SA20 pasywowanych 5, 10 i 20% wodnym roztworem siarczku amonu.

Najwyższą efektywność 2.5% zmierzono dla próbki SA10, następnie dla próbki SA20 (2.3%) oraz dla próbki SA5, gdzie uzyskano 2.2%. Najlepszy wynik wydajności dla próbki SA10 wynika z szeregu parametrów przyjmujących w tym przypadku najbardziej korzystne wartości. Należy do nich współczynnik wypełnienia FF, który swoją wartość (45%) osiąga dzięki najniższej wartości rezystancji szeregowej R_s oraz najwyższej wartości rezystancji równoległej R_{sh} . Dla próbki SA10 odnotowujemy również względnie najbliższy jedności współczynnik idealności diody n=2.7. Ogniwo pasywowane 10% roztworem siarczku amonu charakteryzuje się także najniższym prądem nasycenia J_s =0.5x10⁻⁴ A/cm², oraz najwyższym współczynnikiem prostowania *WP* (dla ±1.5V) rzędu 10⁴, który jest odpowiednio ~2x oraz ~3x większy od pozostałych uzyskanych złączy prostujących. Biorąc pod uwagę parametr J_{S2}, można zauważyć, że wartości tych prądów są odwrotnie proporcjonalne do poziomu stężenia obwodu otwartego V_{oc}. Wskazuje to na najniższy poziom rekombinacji w heterozłączu w przypadku najwyższego stężenia siarczku amonu.

9.3 Badania fotoluminescencji p-GaAs:Zn pasywowanych w wodnych roztworach siarczku amonu o różnych stężeniach

Uzyskane powyżej badania świadcza o istnieniu optymalnego stężenia roztworu pasywującego powierzchnię p-GaAs:Zn, przy którym można uzyskać względnie najlepsze parametry ogniw. Jak wiadomo z zamieszczonego wyżej, opisu procesu przygotowania ogniw, próbki po przeprowadzonej pasywacji zostały niezwłocznie umieszczone w reaktorze ALD, jednakże od zakończenia pasywacji do rozpoczęcia procesu ALD upłynęło 20÷30 min., w którym to czasie próbki miały bezpośredni kontakt z powietrzem atmosferycznym. Ponieważ przygotowanie powierzchni było procesem wieloetapowym i składało się z mycia, trawienia i pasywacji, można uznać iż warstwa tlenków rodzimych została w jego trakcie niemal całkowicie usunięta, natomiast efektywność procesu pasywacji i zabezpieczenia powierzchni, faktycznie może być odzwierciedlona przede wszystkim przez stopień wtórnego utlenienia powierzchni GaAs, np. podczas przenoszenia próbek do komory reaktora ALD. W przypadku ogniw wpływ wtórnego utlenienia, czy też wpływającej na nie destrukcji warstwy pasywującej zbadany został poprzez wykonanie pomiarów elektrycznych, gdzie okazało się że 10% roztwór siarczku amonu w wodzie najlepiej pasywuje powierzchnię GaAs, spośród innych badanych opcji. Z analizy literatury wiadomo, że pasywacja siarczkowa skutkuje wzrostem intensywności luminescencji przykrawędziowej GaAs [270]. W szczególności intensywność fotoluminescencji zależy od własności roztworu pasywującego, w tym od jego stałej dielektrycznej, która wpływa na elektrostatykę oddziaływań między jonami siarki i powierzchnią półprzewodnika, a także od użytego siarczku [271]. Usunięcie tlenków rodzimych oraz powstanie nowych wiązań As-S i Ga-S na powierzchni półprzewodnika, skutkuje znaczna redukcja szybkości rekombinacii powierzchniowej, czego wskaźnikiem jest istotny wzrost intensywności luminescencji przykrawędziowej z tak przygotowanej powierzchni arsenku galu [272]. Należy też mieć na uwadze, że metoda badawcza opisywanego efektu polegająca na pomiarze intensywności fotoluminescencji, daje spodziewane efekty w temperaturze pokojowej. W niskich temperaturach (T~1.8K) stany powierzchniowe nie dominują już rekombinacji, na rzecz innych centrów rekombinacyjnych, zatem W takich warunkach wykorzystanie fotoluminescencji będzie słabym wskaźnikiem stanów powierzchniowych [237] [273].

W związku z powyższym, postanowiono dodatkowo sprawdzić jak przekładać się będzie stężenie roztworu pasywującego na intensywność luminescencji po ekspozycji próbek

na powietrze atmosferyczne po zakończeniu procesu pasywacji. W tym celu przygotowano stanowisko pomiarowe, z układem do badania odpowiedzi fotoluminescencyjnej, jak w rozdziale R4.13 (Rys.14.)

Przed badaniem przygotowano powierzchnie próbek p-GaAs:Zn (W3) wg metody A2 lecz z wykonaniem ostatniego etapu pasywacji przy wykorzystaniu roztworów pasywujących o stężeniach 5, 10, 20% (NH₄)₂S w H₂O. Pomiędzy zakończeniem procesu pasywacji, a wykonaniem badań, próbki wystawione były na działanie powietrza atmosferycznego przez ~2÷3h. Badania polegały na oświetleniu/wzbudzeniu powierzchni tych próbek światłem monochromatycznym o długości fali 635nm po przejściu przez filtr z O.D.=0.03 oraz zebraniu danych emisyjnych poprzez układ optyczny z monochromatorem Triax320, rejestrowanych przez kamerę CCD Spectrum One chłodzoną ciekłym azotem. W celu wycięcia wiązki wzbudzenia z widma emisji zastosowany został filtr krawędziowy KC19. Przed zebraniem właściwych pomiarów ustawiono odpowiednia moc wiązki lasera, która wynosiła ~5.5÷6mW, przy oświetlonym obszarze próbki równym ~0.1cm², gdzie powierzchnia całej próbki wynosiła $\sim 0.25 \text{ cm}^2$. Poziom mocy padającej na próbkę określono przy pomocy miernika Coherent Labmaster E, Model M z przedwzmacniaczem LM2 oraz głowica Coherent Model LM-2. Rozdzielczość układu pomiarowego przy szczelinie 1mm wynosiła około 2.6 nm. Badania fotoluminescencji przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Wyniki przedstawiono na Rys.9.2.



Rys.9.2 Widma emisji fotoluminescencji podłoży z p-GaAs:Zn z powierzchnią przygotowaną wg metody A2, przy pasywowaniu roztworem siarczku amonu o stężeniu 5, 10 i 20% przez 20 minut w temp. pokojowej i ekspozycji na powietrze atmosferyczne przez ~2÷3h. Widmem odniesienia jest odpowiedź PL z powierzchni tego samego podłoża, którego nie poddano jakiejkolwiek obróbce (N/A).

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano odpowiedź fotoluminescencyjną dla każdego z trzech podłoży p-GaAs:Zn pasywowanych roztworem siarczku amonu w stężeniach 5, 10, 20%. Dla celów porównawczych dodano odpowiedź PL podłoża W3, które nie poddane było żadnej obróbce, a jedynie oczyszczone strumieniem sprężonego azotu. Odpowiedź z każdego podłoża cechuje maksimum dla długości fali λ =868nm, co odpowiada przerwie energetycznej w badanym krysztale p-GaAs:Zn na poziomie E_g=1.429eV. Największą intensywność uzyskano dla próbek przygotowanych 10% wodnym roztworem siarczku amonu. Nieco mniejszą odpowiedź zanotowano dla 20%, a najmniejszą (poza próbką odniesienia) dla 5% roztworu. Jak widać z rysunku, w każdym z badanych przypadków, pasywacja siarczkiem amonu poprawia luminescencję, co świadczy o znaczącej redukcji tlenków z powierzchni GaAs i redukcji szybkości rekombinacji powierzchniowej. W porównaniu do próbki w ogóle nie pasywowanej poprawa w intensywności wynosi co najmniej 100% (dla 5% roztworu). Maksymalną poprawę intensywności zanotowano dla końcowej obróbki powierzchni GaAs 10% roztworem wodnym (NH₄)₂S.

9.4 Wnioski

Z przeprowadzonych pomiarów wytworzonych ogniw wynika, że spośród trzech różnych stężeń roztworów wodnych siarczku amonu wynoszących 5, 10 i 20%, aplikowanych na powierzchnię GaAs:Zn przez 20min w temperaturze pokojowej, najbardziej optymalnym roztworem pasywującym dla podłoża z GaAs:Zn jest roztwór o stężeniu równym 10%. Przy zbliżonych wartościach Voc i Jsc, zastosowanie roztworu 10% skutkuje uzyskaniem najwyższego współczynnika wypełnienia FF oraz współczynnika prostowania, a także najniższego prądu nasycenia oraz współczynnika idealności spośród wszystkich badanych próbek pasywowanych roztworami siarczku amonu o niższym i wyższym stężeniu. Przekłada się to bezpośrednio na wartość najwyższej efektywności fotowoltaicznej 2.5%. Interesujące jest również porównanie wartości prądów J_{S2}, gdzie najniższą jego wartość zarejestrowano dla ogniwa pasywowanego 20% wodnym roztworem siarczku amonu. Ponieważ wartości tych prądów są odwrotnie proporcjonalne do stężenia roztworów pasywujących, można przypuszczać, że ma na to wpływ podobny mechanizm do opisanego już w poprzednim rozdziale (R.8), czyli zwiększający się stopień redukcji rekombinacji na złączu wraz z malejącą stałą dielektryczną roztworu pasywującego. Przyjmując bowiem, iż wodny roztwór siarczku amonu w wodzie ma mniejszą stałą dielektryczną niż sama woda,

zwiększanie ilości wodnego rozpuszczalnika (zmniejszanie stężenia), skutkować będzie zwiększeniem stałej dielektrycznej całego roztworu.

Uzyskane wartości odpowiedzi PL korelują z odpowiednimi parametrami uzyskanymi z pomiarów elektrycznych takimi jak: *J_s*, *n*, *WP*, których najbardziej korzystne wartości zmierzono dla próbki SA10, cechującej się też maksymalną efektywością równą 2.5%. Najwyższą wartość wzrostu intensywności luminescencji w stosunku do próbki niepasywowanej, można utożsamiać przede wszystkim z najlepszą jakościowo pasywacją i najlepszą odpornością na wtórne utlenienie po kilkugodzinnym wystawieniu na powietrze atmosferyczne. Jak widać, próbka nieoczyszczona, nietrawiona i niepasywowana, generuje znacznie słabszy sygnał odpowiedzi PL od powierzchni, z uwagi na obecność tlenków rodzimych na powierzchni przyczyniających się do zwiększenia szybkości rekombinacji niepromienistej.

Porównując zaś wartości prądów J_{S2} z intensywnościami świecenia powierzchni GaAs w badaniach PL, nie znajdujemy w takim zestawieniu korelacji, mimo iż oba badania teoretycznie służą do sprawdzenia występowania mechanizmów sprowadzających się do zjawisk rekombinacji na powierzchni/heterozłączu arsenku galu. W tym jednak wypadku badania optyczne PL nie odzwierciedlają różnic ilościowych w wynikach badań elektrycznych prądów rekombinacyjnych J_{S2} , a prawdopodobna przyczyna takich wyników może być związana z odmienną specyfiką obu badań, jak też różnym czasem ekspozycji próbek na warunki atmosferyczne. Podłoża dedykowane do badań PL pozostawały bowiem ~5÷7x dłużej w otoczeniu powietrza atmosferycznego niż podłoża pasywowane przed procesem ALD.

Dodatkowo można zauważyć, że określone w powyższym badaniu optymalne parametry pasywacji powierzchni p-GaAs, tj. stężenie wodnego roztworu siarczku amonu na poziomie 10%, stosowanego w temperaturze pokojowej przy czasie pasywacji równym 20 minut, są zbieżne z optymalnymi warunkami pasywacji dla półprzewodnika InGaAs, określonymi w rozprawie [274]. Należy zaznaczyć, że w odróżnieniu od wyżej opisanych pomiarów, w przywołanej pracy optymalne parametry określano dzięki badaniom XPS i AFM, na podstawie których stwierdzono iż zastosowanie optymalnego 10% stężenia roztworu siarczku amonu w określonych warunkach skutkuje minimalną ilością tlenków na powierzchni po ekspozycji na powietrze atmosferyczne podczas przenoszenia do komory próżniowej, a także najmniejszą chropowatością powierzchni.

10. Potwierdzenie zasadności wyboru ścieżki A2 jako optymalnej metody obróbki powierzchni podłoża dla struktury AZO/p-GaAs

10.1 Wprowadzenie

Badania przeprowadzone W poprzednich rozdziałach doprowadziły do wyselekcjonowania ścieżki przygotowania powierzchni podłoża p-GaAs:Zn właściwej dla sposobu/próbek typu A2, jako najbardziej korzystnej z punktu widzenia maksymalnej efektywności konwersji fotowoltaicznej. Okazało się również, że przyjęte parametry roztworu pasywującego - 10% roztwór siarczku amonu w wodzie - są optymalne dla uzyskiwania maksymalnej sprawności ogniw. W celu dodatkowego potwierdzenia poprawności wyboru tej metody przygotowania powierzchni za optymalną, postanowiono wykonać badanie potwierdzające zasadność dokonanej oceny przy korzystniejszych, z punktu widzenia efektywności, parametrach emitera/okna. Aby dodatkowo mieć pewność, że dana metoda zawsze przekłada się na uzyskanie najwyższych efektywności w porównaniu do innych, testowanych uprzednio, sposobów obróbki powierzchni, zdecydowano się dodać w celach porównawczych dwie dodatkowe ścieżki o zbliżonych lecz nieznacznie mniejszych wynikach efektywności PCE i EQE. Dla potrzeb kolejnego badania wybrano zatem, spośród ośmiu testowanych ścieżek obróbki powierzchni GaAs, następujące metody przygotowania powierzchni: A2, A1, B4, co wynikało z niżej przedstawionych przesłanek. Sekwencja A2 została wybrana z uwagi na uzyskanie najwyższych efektywności oraz zewnetrznych wydajności kwantowych wytworzonych ogniw. Wybór metody A1 podyktowany był uzyskaniem drugiej i trzeciej z kolei - odpowiednio - efektywności i zewnętrznej wydajności kwantowej jak też najmniejszą pracochłonnością i zużyciem odczynników w stosunku do uzyskanych efektów. Wreszcie jako trzecia wybrana została ścieżka B4, zapewniająca najlepszą efektywność spośród próbek niepasywowanych wodnym roztworem siarczku amonu, drugą z kolei najlepszą wartość EQE oraz jako opcja reprezentatywna dla sposobów obróbki bez pasywacji siarczkowej.

10.2 Przebieg eksperymentu

W doświadczeniu wykorzystano podłoże półprzewodnikowe W3 z arsenku galu domieszkowanego cynkiem (opis w rozdziale R.14). Na niepolerowanej stronie podłoża osadzono, metodą PVD, kontakt omowy złożony z warstw Au/Zn/Au, który następnie poddano wygrzewaniu RTP w atmosferze argonowej w zoptymalizowanych warunkach (R.5.3). Następnie górne, polerowane powierzchnie podłóż, przygotowano zgodnie z określonymi sekwencjami czynności znanymi z wcześniejszych badań (R.7, Rys.1) jako ścieżki/metody : A2, A1, B4, B1. Dla celów porównawczych zarezerwowano także podłoże o nazwie B0, którego górna powierzchnia poza usunięciem ewentualnych zanieczyszczeń strumieniem spreżonego azotu, nie była poddana żadnym dodatkowym procesom (ang. as-is). Po odpowiedniej obróbce powierzchni, podłoża załadowano do komory reaktora Beneg TFS200, przy zachowaniu możliwie najkrótszego czasu ekspozycji próbek na powietrze atmosferyczne. Następnie, w trakcie procesu ALD, osadzono na podłożach warstwę AZO o grubości ~295nm. Warstwa AZO wykonana została w ramach 53 wielocykli ALD, gdzie każdy z nich rozpoczynał się od osadzenia jednej warstwy Al₂O₃ i kolejnych 24 warstw ZnO. Po zakończeniu procesu ALD, osadzone warstwy AZO zwieńczono czterema punktowymi (\$\phi=0.75mm) kontaktami omowymi Ti/Au o grubościach warstw - odpowiednio 150/450Å, naparowanymi metodą PVD-E.

Warstwy AZO osadzone w trakcie procesu ALD na płytkach krzemowych zostały poddane badaniu grubości reflektometrem NanoCalc MikroPack, w wyniku czego uzyskano grubość d≈295nm. Warstwy AZO, które wzrastały na szkle laboratoryjnym, zostały następnie zbadane metodą Halla pod kątem parametrów takich jak : ruchliwość, rezystywność oraz koncentracja nośników i typ przewodnictwa. Wyniki przedstawiono w tabeli Tab.10.1.

Warstwa tlenkowa	d [nm]	ρ [Ωcm]	n [cm ⁻³]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]							
AZO	295	7.9x10 ⁻³	$1.1 \mathrm{x} 10^{20}$	7.1							
Tab 10 1 Daras											

Tab.10.1 Parametry warstw AZO uzyskane z pomiarów metodą Halla.

Tak przygotowane ogniwa poddano badaniom na symulatorze słońca Solar Simulator MODEL # SS1000 AAA firmy Photo Emission Tech. Inc. (R.4.9) w celu uzyskania charakterystyk jasnych I-V oraz zmierzeniu ich efektywności. Charakterystyki ciemne i jasne zbadanych ogniw przedstawione są poniżej na Rys.10.1.



Rys.10.1. Charakterystyki ciemne (a) i jasne (b) ogniw fotowoltaicznych AZO/p-GaAs.

Wyniki z dopasowywania parametrów jasnych i ciemnych krzywych teoretycznych do realnych charakterystyk uzyskanych w pomiarach przedstawione są w tabeli Tab.10.1.

Pr.	Тур	Eff. [%]	Voc [mV]	Jsc _{I-V} [mA/cm ²]	Jsc _{EQE} [mA/cm ²]	FF [%]	R _{sh} [Ωcm ²] DEM	R _s [Ωcm ²] DEM	n	J _S [mA/cm ²]	$\mathbf{J}_{\mathrm{on}}/\mathbf{J}_{\mathrm{off}}$
Z1	A2	3.2	422	19.8	15.2	37	339.6	9.0	2.4	5.5E-6	8800
Z3	A1	2.7	379	19.3	15.1	36	323.8	9.0	2.1	4.6E-6	7700
Z2	B4	1.5	284	16.8	15.2	31	222.0	9.8	2.9	9.1E-5	5600
Y	B1	0.4	211	7.0	10.3	28	29.3	12.8	6.7	9.1E-4	320
Х	B0	0.1	158	1.4	2.3	24	26.5	34.8	8.0	3.2E-4	220

 Tab.10.1 Parametry ogniw słonecznych AZO/p-GaAs wytworzonych przy różnym sposobie obróbki powierzchni arsenku galu przed procesem ALD, uzyskane dla krzywych jasnych (lc) (model DEM, program IVCF1.8) oraz dla krzywych ciemnych (dc).

Podstawowe parametry zamieszczone w tabeli Tab.10.1. przedstawiono również na wykresie Rys.10.2.



Rys.10.2 Zestawienie podstawowych parametrów *PCE* [%], *FF* [%], *R_s* [Ωcm²], *R_{sh}* [Ωcm²] (model DEM) wytworzonych ogniw słonecznych o architekturze AZO/p-GaAs, dla AZO o grubości 295nm.

Efektywność ogniw zmierzono na symulatorze słońca PET SS##1000AAA w warunkach standardowych. Analizując otrzymane wyniki, zauważyć można potwierdzony, bardzo wyraźny wpływ sposobu przygotowania powierzchni na większość uzyskiwanych parametrów ogniwa, w tym na najistotniejszy z nich - czyli efektywność. Największe wydajności o wartościach 3.2, 2.7 i 1.5 % zanotowano dla próbek Z1, Z3, Z2, których powierzchnie przygotowano wg sposobów, odpowiednio : A2, A1, B4. Rosnące napięcie obwodu otwartego, dla próbek których powierzchnia podłoża jest przygotowywana w coraz bardziej złożony sposób, wskazuje, że mycie podłoża, mycie oraz trawienie jak też mycie, trawienie i pasywacja znacznie poprawiają jakość złącza ogniwa. Świadczą o tym dodatkowo wartości prądu nasycenia J_s - najniższe dla próbek pasywowanych wodnym roztworem siarczku amonu, gdzie zanotowano również odpowiednio najwyższe wartości napięcia obwodu otwartego V_{oc} [115]. Próbki pasywowane Z1 i Z3 cechowały się również najwyższymi współczynnikami wypełnienia FF równymi, odpowiednio 37% i 36%, co koreluje ze względnie najlepszymi (najwyższe wartości) wartościami rezystancji równoległych jak też szeregowych (najniższe wartości). W przypadku niepasywowanej próbki Z2, obserwujemy spadek współczynnika wypełnienia do 31% i niewielki wzrost rezystancji szeregowej oraz znaczny (około 50%) spadek rezystancji równoległej, a także

ponad 50% spadek wydajności w stosunku do najlepszej próbki Z1. Wraz z zaawansowaniem procesu obróbki powierzchni arsenku galu, zauważyć można również stopniowy wzrost prądu zwarcia ogniwa, który również uzyskuje swoje maksymalne wartości dla próbek pasywowanych. Próbki Z1 i Z3 charakteryzują się też najwyższymi współczynnikami prostowania, co przekłada się na uzyskiwanie wysokich efektywności tych ogniw [275]. Ogniwa Z1, Z3, Z2 które podlegały co najmniej myciu standardowemu i trawieniu w roztworze kwasu cytrynowego i wody utlenionej, cechują się również względnie najlepszymi współczynnikami idealności *n*, znacznie korzystniejszymi od współczynników właściwych próbkom B1 i B0.

Wytworzone ogniwa poddano również badaniom zewnętrznej wydajności kwantowej EQE. Uzyskane dane zostały zamieszczone w tabeli Tab.10.1. wraz z pozostałymi podstawowymi parametrami ogniw. Charakterystyki EQE zamieszczono zaś na Rys.10.3.



Rys.10.3 Krzywe zewnętrznej wydajności kwantowej EQE.

Krzywe EQE wskazują na zakres pracy ogniwa w przedziale 350÷870nm. Ze strony krótkich fal elektromagnetycznych ograniczeniem jest rozmiar przerwy energetycznej warstwy AZO, gdzie odcinane jest promieniowanie o energii odpowiadającej co najmniej szerokości przerwy (hv $\geq E_{gAZO}$). Począwszy zaś od energii równej i niższej (hv $\leq E_{gAZO}$), promieniowanie zaczyna być gwałtownie absorbowane przez ogniwo, co przejawia się wyraźnym wzrostem EQE. Dzieje się tak przede wszystkim dla próbek oznaczonych literą Z, gdzie powierzchnia podłoża była trawiona i pasywowana. Po drugiej stronie zakresu istotnego dla EQE, ograniczeniem jest szerokość przerwy energetycznej podłoża GaAs, które przy ~1.42eV odpowiada długości promieniowania świetlnego ~870nm, przez co fala elektromagnetyczna o większej długości nie powoduje już generacji nośników. W środku zakresu zarysowuje się palczasta struktura krzywej, uwidaczniająca lokalne maksima i minima wydajności kwantowej. Na uwagę zasługują wartości prądu J_{sc} otrzymanego z analizy krzywych I-V uzyskanych w warunkach oświetlenia, w zestawieniu z odpowiednimi wartościami prądu nasycenia J_{scEQE} otrzymanymi z iloczynu wartości EQE oraz ziemskiego widma promieniowania słonecznego 1.5AM, przeliczonego na widmowy strumień fotonów i po scałkowaniu otrzymanych krzywych. Przede wszystkim widać, że wartości te są różne, co wynika z charakterystyk metod i układów pomiarowych, t.j. przyczyn opisanych już w rozdziale R.7. Dla trzech najlepszych próbek B4, A2, A1, wartości J_{scEOE} wykazują niewielkie różnice, których odzwierciedlenie ujęto w przedstawionej wyżej kolejności typów ogniw, a dokładne wyniki zawarto w tabeli (Tab.1). Przyjmując za parametr odniesienia prąd zwarcia uzyskany dla całego ogniwa (JscI-v), dla próbek A2, A1, B4 jest on większy od analogicznego prądu J_{scEQE}. Z kolei dla próbek B1, B0, występują odwrotne zależności zarejestrowany prąd J_{scI-V} jest tu znacznie mniejszy niż J_{scEOE}. Najbardziej prawdopodobna przyczyna wspomnianych różnic leży w rezystancji upływu i wielkościach prądu płynących przez całe ogniwo lub "wirtualne" - wytyczone obszarem plamki. Dla ogniw B1 i B0, gdzie rezystancja upływu jest skrajnie niekorzystna dla względnie dużego prądu płynacego przez ogniwo podczas całościowego badania I-V, jego bocznikowanie przez niską wartość rezystancji upływu może dominować w porównaniu z niewielkim prądem w badaniach EQE bocznikowanych na znacznie mniejszej powierzchni i w większym stopniu poprzez otoczenie z AZO niż fizyczne krawędzie całego ogniwa. Z kolei dla ogniw A2, A1, B4 gdzie rezystancja równoległa jest około dziesięciokrotnie większa, upływność poprzez tę rezystancję pasożytniczą z pewnością traci na znaczeniu.

10.3 Wnioski

Z badań wynika, że brak odpowiedniego przygotowania powierzchni podłoża z arsenku galu praktycznie uniemożliwia nam wykorzystanie potencjału tego materiału w zastosowaniach fotowoltaicznych (Tab.1., próbka B0). Jednakże już samo mycie powierzchni w rozpuszczalnikach organicznych, powoduje niemal dziesięciokrotny przyrost efektywności w porównaniu z próbką, gdzie podłoże nie podlegało jakiejkolwiek obróbce.

Dodatkowe trawienie oraz pasywacja wodnym roztworem siarczku amonu, wpływa na znaczną poprawę praktycznie wszystkich parametrów ogniw fotowoltaicznych typu AZO/p-GaAs:Zn.

Parametry ogniw wytworzonych i opisanych w niniejszym rozdziale potwierdzają rezultaty poprzedniego badania, gdzie spośród ośmiu ścieżek przygotowania powierzchni p-GaAs:Zn, najlepsze efektywności uzyskano kolejno dla próbek A2, A1, B4. Można zatem uznać, iż uzyskane wyniki są powtarzalne dla strukturalnie identycznych ogniw AZO/Al₂O₃/p-GaAs, niezależnie od grubości przekładki Al₂O₃ jak też grubości i parametrów warstwy AZO. W aktualnie omawianych ogniwach zastosowano bowiem 6x cieńszą przekładkę z tlenku glinu oraz 6x grubsze warstwy polikrystaliczne AZO, które dzięki mniejszej rezystywności oraz większej ruchliwości nośników przyczyniły się do zwiększenia efektywności tak zbudowanych ogniw.

Podsumowując, można zauważyć, że odpowiednie przygotowanie podłoża, skutkuje, wraz ze wzrostem złożoności procesów przygotowania powierzchni GaAs zgodnie z kolejnością B0, B1, B4, A1, A2, zmianą podstawowych parametrów ogniwa, t.j.: wzrostem V_{oc} , J_{sc} , R_{sh} , FF, współczynika prostowania J_{on}/J_{off} , jak też spadkiem R_s , J_s oraz n. Przyczynia się to bezpośrednio do poprawy efektywności ogniwa AZO/p-GaAs. Z uwagi na największą wydajność ogniwa Z1, potwierdzona została również sekwencja A2, jako optymalna ścieżka przygotowania podłoża p-GaAs:Zn przed procesem ALD.

11. Wykonanie i charakteryzacja struktur AZO/ZnO/p-GaAs z powierzchnią podłoża przygotowaną wg sekwencji A2

11.1 Wprowadzenie

W poprzednim rozdziale R.10 opisano doświadczenie potwierdzające zasadność stosowania metody A2 obróbki powierzchni p-GaAs, skutkujące uzyskaniem najwyższej efektywności ogniwa. Przeprowadzone badania dotyczyły ogniw AZO/p-GaAs, a więc struktur, gdzie stroną n-typu złącza diodowego do p-GaAs jest warstwa AZO. Poza wspomnianą rolą n-typu partnera heterozłącza n-p, pełni ona również funkcje okna, pozwalającego na względnie bezstratną transmisję promieniowania elektromagnetycznego do absorbera ogniwa, a także funkcje wysokoprzewodzącej elektrody. Z uwagi na fakt, że w poprzednich rozdziałach dowiedziona została szczególna rola przygotowania powierzchni absorbera przed planowanym procesem ALD, postanowiono również zbadać wpływ takiego procesu na parametry ogniwa AZO/ZnO/p-GaAs. Mimo że AZO jest związkiem powstałym na bazie ZnO, posiadajacym z nim wiele cech wspólnych, niektóre parametry takie jak koncentracja nośników n, czy przewodność elektryczna σ , typowo mają wyższe wartości w AZO, z kolei ruchliwość nośników zwykle jest większa w warstwach ZnO [276]. Wszystkie zaś wspomniane wyżej parametry mają istotny wpływ na działanie ogniwa słonecznego. Z punktu widzenia procesów ALD i początkowych parametrów wzrostu warstw AZO/ZnO na podłożu GaAs, sposób przygotowania powierzchni i pierwsze pulsy prekursorów będą inicjować różne warunki tworzenia się interfejsu na granicach dwóch odmiennych półprzewodników oraz różne warunki dalszego wzrostu tych warstw. Inicjowanie wzrostu warstwy ZnO rozpoczyna się od pulsu prekursora DEZ, po którym następuje puls H₂O. Z kolei dla warstwy AZO, jako pierwszy zostaje wprowadzony prekursor TMA, poprzedzający puls prekursora H_2O_1 , co skutkuje osadzeniem warstwy Al_2O_3 . W dalszym ciągu - w zależności od konfiguracji wielocyklu (tj. proporcji warstw Al₂O₃ i ZnO - w tej pracy zwykle jest to 1/24) następuje osadzanie warstw ZnO (w naszym przypadku 24 warstwy), po czym następuje n-krotne powtórzenie wielocyklu, aż do uzyskania docelowej grubości warstwy AZO. Różne sposoby przygotowania powierzchni GaAs, mogą zatem stworzyć w każdym z tych przypadków odmienne warunki wzrostu warstw ALD. W dalszej części rozdziału opisane zostało badanie, w ramach którego wykonano ogniwa AZO/ZnO/p-GaAs z heterozłączami ZnO/p-GaAs, gdzie ZnO, w roli n-typu partnera do p-typu GaAs, osadzane było jako pierwsza warstwa na powierzchni kryształów p-GaAs z powierzchnią przygotowaną na cztery różne sposoby. Warstwa AZO również występuje w ogniwie tego typu, jednakże z uwagi na jej osadzenie na uprzednio wytworzonej warstwie ZnO, jej rola została ograniczona do wysokotransmisyjnej elektrody o dużej przewodności elektrycznej.

11.2 Przebieg eksperymentu i analiza wyników

W doświadczeniu wykorzystano podłoże półprzewodnikowe W6 z arsenku galu typu p domieszkowanego cynkiem. Parametry tego podłoża są zbliżone do parametrów kryształów W1 oraz W3 (R.14). Na początek na niepolerowanej stronie podłoża osadzono, metodą PVD-E, kontakt omowy złożony z warstw Au/Zn/Au, który następnie poddano wygrzewaniu RTP w atmosferze argonowej w zoptymalizowanych warunkach (R.5.3). Następnie górne, polerowane powierzchnie podłóż, przygotowano zgodnie z określonymi sekwencjami czynności znanymi z poprzednich badań jako ścieżki : A2, A1, B4, B1. Po odpowiedniej obróbce powierzchni, podłoża niezwłocznie załadowano do komory reaktora Beneq TFS200. Następnie, w trakcie procesów ALD, osadzono na podłożach warstwę ZnO o grubości ~516nm w temperaturze 160°C, po czym, w ramach odrębnego procesu, osadzono warstwę AZO o grubości ~303nm w 160°C. Po zakończeniu procesu ALD, osadzone warstwy AZO zwieńczono punktowymi (ϕ =0.75mm) kontaktami omowymi A1 o grubości 70nm, osadzonymi metodą PVD-S.

Parametry (grubość, rezystywność, koncentrację nośników oraz ich ruchliwość) osadzonych warstw tlenkowych ZnO i AZO zmierzono reflektometrem NanoCalc 2000 UV-Vis oraz urządzeniem do pomiaru metodą Halla RH2035 Hallsystem. Uzyskane dane zamieszczono w tabeli Tab.11.1.

Warstwa tlenkowa	d [nm]	ρ [Ωcm]	n [cm ⁻³]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]		
AZO	303	7.6x10 ⁻³	1.3×10^{20}	6.4		
ZnO	516	3.2×10^{-2}	1.2×10^{19}	16.9		

Tab.11.1 Parametry warstw ZnO i AZO zmierzone metodą Halla i reflektometrem.

Tak przygotowane ogniwa poddano badaniom na symulatorze słońca Solar Simulator MODEL # SS1000 AAA w celu pozyskania charakterystyk I-V w warunkach oświetlenia oraz zmierzeniu ich efektywności. Charakterystyki ogniw otrzymane w warunkach ciemnych

(dc) i jasnych (lc), zostały przedstawione poniżej na Rys.11.1., a zmierzone parametry zestawione zostały w tabeli Tab.11.2.



Rys.11.1 Krzywe J-V dla struktur P1-P4 mierzone w warunkach ciemnych (a) i jasnych (b).

Próbka Px	Тур	PCE [%]	Voc [mV]	Jsc _{I-V} [mA/cm ²]	Jsc _{EQE} [mA/cm ²]	FF [%]	R _{sh} [Ωcm ²] DEM	R _s [Ωcm ²] DEM	J _S [mA/cm ²]	n	WP Jon/Joff ±1.5V
P1	A2	2.8	314	22.6	17.1	38	469.6	5.3	2.2E-5	2.2	10260
P3	A1	2.2	339	18.7	16.8	34	275.5	9.3	8.9E-6	2.2	510
P2	B4	1.5	223	19.8	16.2	32	316.1	5.4	8.6E-5	2.0	4100
P4	B1	0.6	209	12.5	15.8	27	48.4	12.4	2.3E-3	7.5	600

Tab.11.2 Uzyskane parametry ogniw słonecznych P1-P4 w architekturze AZO/ZnO/p-GaAs wytworzonych przy różnym sposobie obróbki powierzchni arsenku galu przed procesem ALD, dla krzywych otrzymanych w warunkach jasnych (model DEM, program IVCF1.8) oraz w warunkach ciemnych.

Najwyższą efektywność Eff.=2.8% zmierzono dla próbki P1 (typu A2), następnie dla próbki P3 (typu A1) - 2.2% oraz dla próbki P2 (typu B4), gdzie odnotowano wydajność na poziomie 1.5%, natomiast najniższy wynik uzyskano dla próbki P4 (typ B1) (Eff.=0.6%) (Tab.11.2.). Otrzymane wyniki wskazują, że została zachowana kolejność uzyskiwania najlepszych efektywności, odpowiednio dla typów: A2, A1, B4, podobnie jak w poprzednich eksperymentach z innym układem, grubością i parametrami warstw. Współczynnik wypełnienia przyjmuje maksymalną wartość 38% dla próbki P1, gdzie zmierzono też najwyższą rezystancję równoległą i najniższą szeregową i stopniowo maleje dla pozostałych mniej wydajnych ogniw, co idzie w parze z pogarszaniem się wspomnianych wartości rezystancji pasożytniczych, czyli zmniejszaniem się R_{sh} i wzrostem R_s . Podobną, malejącą

zależność wykazuje dodatkowo gęstość prądu zwarcia J_{sc} oraz - generalnie - napięcie obwodu otwartego Voc, z małym wyjątkiem dotyczącym typów ogniw A2 i A1, gdzie Voc ogniwa A1 jest nieznacznie większe niż dla typu A2. Za najwyższą wartość Voc odpowiada najniższy prąd nasycenia J_s , który jedynie dla próbek typu A1 osiąga rząd wielkości 10⁻⁶ [A/cm²]. Pomimo zmierzonej maksymalnej wartości napięcia obwodu otwartego i minimalnego prądu nasycenia, ogniwa typu A1 cechują się jednak znacznie mniejszą efektywnością od typu A2, z uwagi na mniejszą wartość współczynnika wypełnienia FF i znacznie mniejszą wartość współczynnika prostowania. Dla wszystkich badanych ogniw typu A2, A1, B4 obserwujemy podobny współczynnik idealności diody zawierający się w zakresie 2÷2.2, gdzie tym razem najniższą wartość n=2 wykazały ogniwa typu B4. Dla próbki B1, której powierzchnia podłoża nie była trawiona ani pasywowana, współczynnik ten wynosi ~7.5, co świadczy o słabej jakości złącza, znacznie odbiegającego od wzoru Shockley'a opisującego złącze idealne (n=1). Generalnie, jak można stwierdzić po analizie uzyskanych parametrów z Tab.11.1., na wysoką efektywność wpływają wprost wysokie wartości parametrów Jsc, Voc, FF, RR, Rsh oraz niskie wartości prądu nasycenia złącza J_s , rezystancji szeregowej R_s , czy też współczynnika idealności diody.

Wytworzone ogniwa poddano również pomiarowi zewnętrznej wydajności kwantowej EQE, które wykonano na spektrometrze Bentham PVE300. Wyniki widnieją na Rys. 11.2.



Rys.11.2 Charakterystyki zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE) i odbicia dla ogniw słonecznych typu A2, A1, B4, B1 o strukturze AZO/ZnO/p-GaAs:Zn.

Począwszy od długości fali λ ~370nm następuje gwałtowny wzrost wydajności generowania nośników, aż do maksimum (~80%) w okolicach ~480nm, po czym następuje spadek, który gwałtownie przyspiesza przy 860nm, redukując wydajność do zera dla λ ~900nm. Jak widać ogniwo pracuje w przedziale 370÷880nm, podobnym do zakresu pracy ogniw przedstawionych w rozdziale R.6. Podobnie jak opisano już w poprzednim rozdziale, zarówno gwałtowny wzrost dla niskich długości fal, jak i spadek dla długich związane są z istnieniem krawędzi absorpcji odpowiednio dla ZnO (Eg~3.34eV co odpowiada ~371nm) oraz GaAs (Eg~1.42eV, co odpowiada ~874nm). Różnice w stosunku do krzywych z wcześniejszych badań widoczne są w palczastej strukturze charakterystyk EQE ogniwa, wynikającej z interferencji fal odbitych od granic/płaszczyzn różnych ośrodków (np. powierzchnia podłoża/interfejs, górna granica warstw, granica między ZnO i AZO), która z uwagi na dwie warstwy tlenkowe, w tym warstwę ZnO niemal dwukrotnie grubszą niż w poprzednim badaniu (R.6.) - posiada więcej ekstremów. Z przebiegu krzywych można zauważyć, że praktycznie dla wszystkich ogniw wydajność kwantowa jest zbliżona, a najwyższą jej wartość zanotowano dla typu A2. Potwierdzają to wartości prądu zwarcia Jsc_{EOE} uzyskanymi z krzywych EQE. Występuje tu zatem znacząca różnica między odpowiednimi wartościami prądów Jsc_{I-V} uzyskanych z pomiarów krzywych I-V. Widać poza tym, że dla ogniw gdzie powierzchnia GaAs poddana była wielu zabiegom czyszczenia, trawienia i/lub pasywacji, Jsc_{EOE} ma zawsze mniejszą wartość w porównaniu z odpowiednimi wartościami prądu Jsc_{I-V}. Dla próbki B1, w której powierzchnia GaAs została jednie umyta w procesie mycia standardowego w acetonie i izopropanolu, wartość Jsc_{EOE} przeważa nad zmierzonym prądem Jsc_{I-V}. Ponieważ wspomniane różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi z pomiarów całego urządzenia (Jsc_{I-V}), a pomiarami wydajności kwantowej (Jsc_{EOE}) istnieją zawsze, z powodów które opisano w R.7, ujemny znak różnicy między w/w pradami dla próbek typu B1, wskazuje że całe ogniwo posiada gorsze parametry (upływność) niż jego część (wyodrębniona monochromatyczną plamką) wykorzystywana w badaniach EQE. Dostępność bazy porównawczej (ogniwa A2, A1, B4 oraz ogniwa z R.10) jak też różnice przejawiające się w wartościach prądu, dają podstawy sądzić, że prawdopodobną przyczyną takiego zachowania urządzeń B1 jest znacznie większa upływność krawędziowa, niż upływność ogniwa wyznaczonego rozmiarami plamki światła w badaniach zewnętrznej wydajności kwantowej.

11.3 Wnioski

Przeprowadzony eksperyment dowiódł, że pomiędzy sekwencjami czynności przygotowawczych podłoża A2, A1, B4, wykonywanymi przed procesem ALD, istnieje ta sama zależność w kontekście uzyskiwanej efektywności ogniwa, co sprawdzona w pierwszym wykonanym eksperymencie R.7 gdzie zaprezentowano powyższe sposoby obróbki powierzchni GaAs. Uzyskane parametry potwierdzają i uzasadniają otrzymane wyniki efektywności ogniw PV. Generalnie, ogniwa o dużych wartościach PCE posiadają złącza względnie wysokiej jakości, czego wskaźnikiem są niskie wartości prądu nasycenia, świadczące o niewielkim wpływie zjawisk rekombinacyjnych, a także względnie niskie współczynniki idealności oraz wysokie współczynniki prostowania. Największa efektywność równa 2.8% uzyskano dla próbki P1 typu A2. Dla ogniw tego typu obserwujemy również najwyższą rezystancję równoległą i najniższą szeregową, wynikający z tego najwyższy współczynnik wypełnienia, a także najwyższy współczynnik prostowania RR. Mimo iż dla ogniwa P3 (typu A1) uzyskano najniższy prąd nasycenia J_{S} =8.90E-6 A/cm² z dopasowania krzywej uzyskanej w warunkach ciemnych (dc) oraz wynikające stąd najwyższe napięcie obwodu otwartego, próbki P3 wykazują drugą z kolei najwyższą efektywność równa 2.17%. Wartości parametrów rezystancji pasożytniczych wskazują, że jest to skutkiem znacznego pogorszenia się rezystywności równoległej (spadku) oraz szeregowej (blisko 75% wzrost), w stosunku do próbek P1. Krzywe zewnętrznej wydajności kwantowej EQE, przedstawiają względnie niewielkie różnice dla prądów Jsc_{EOE} między ogniwami. Różnią się one od odpowiednich wartości prądów Jsc_{IV} zmierzonych dla całych ogniw. Różnice te jednak występują zawsze, z uwagi na przyjętą metodę badania (por. R.7.).

12. Wpływ grubości warstw ZnO na parametry ogniw fotowoltaicznych AZO/ZnO/p-GaAs

12.1 Wprowadzenie

Opisane w poprzednich rozdziałach aplikacje wstępnie wybranych metod obróbki powierzchni arsenku galu potwierdziły uzyskane wcześniej wyniki, gdzie ogniwa zbudowane przy ich zastosowaniu wykazywały maksymalne wydajności, wg kolejności: A2, A1, B4. Przedstawiona sekwencja okazała się być powtarzalna, w kontekście efektywności konwersji fotowoltaicznej, niezależnie od rodzaju warstwy AZO/ZnO tworzącej złącze z GaAs, czy grubości danego tlenku osadzanego na takim podłożu. Kilkukrotnie powtarzane badania w wystarczającym stopniu potwierdziły zasadność użycia metody A2, jako tej która z początkowo testowanych ośmiu, a następnie trzech sposobów obróbki powierzchni arsenku galu, zawsze skutkuje najlepszą wydajnością ogniwa. Parametry warstw AZO/ZnO nie były więc poddawane optymalizacji na tamtym etapie, a ich rola ograniczała się do zadań przeźroczystej elektrody o wysokiej transmitancji i/lub n⁺-typu partnera do p-typu podłoża. Wstępny wybór grubości i innych parametrów tych warstw był podyktowany zamiarem ograniczenia wpływu warstwy na transmisję światła do absorbera, a także wynikami analizy uzyskanych parametrów w pracach publikowanych przez innych autorów. I tak w odniesieniu do AZO, optymalne parametry elektryczne (ruchliwość, rezystywność) osiągano przy osadzaniu tlenku metodą ALD w 160°C, dla grubości ~300nm oraz kompozycji wielowarstwy Al₂O₃:ZnO równej 1:24, natomiast największe efektywności ogniw budowanych na podłożach krzemowych, osiągano przy grubościach AZO i ZnO równych odpowiednio 300nm oraz 500 lub 800nm [61][203][277].

Z uwagi zatem na istniejącą zależność elektrycznych i optycznych parametrów warstw ZnO od ich grubości [278], w kolejnym kroku postanowiono sprawdzić wpływ grubości osadzanych warstw emitera na wydajność ogniw w układzie AZO/ZnO/p-GaAs, przy wykorzystaniu uznanej za optymalną metody obróbki podłoża A2. Przyjęto stałą grubość warstwy AZO (okna) na 300nm, podczas gdy grubość warstwy ZnO była zmieniana w zakresie 50÷800nm (Rys.12.1).



Rys.12.1 Schemat ogniwa AZO/ZnO/p-GaAs ze stałą grubością warstwy AZO oraz warstwami ZnO o grubościach zmienianych w zakresie 50÷800nm.

12.2 Wytwarzanie, pomiary i analiza parametrów ogniw AZO/ZnO/p-GaAs

W doświadczeniu wykorzystano podłoże półprzewodnikowe W6 z arsenku galu p-GaAs:Zn (R.14). Na niepolerowanej stronie podłoża osadzono, metodą PVD, kontakt omowy złożony z warstw Au/Zn/Au, który następnie poddano wygrzewaniu RTP w atmosferze argonowej w zoptymalizowanych warunkach (R.5.3). Za każdym razem przed planowanym procesem ALD osadzania warstwy ZnO o zadanej grubości, wybrana część kryształu GaAs była poddawana obróbce według metody A2. Uzyskane w ten sposób próbki, przenoszono w możliwie najkrótszym czasie do komory reaktora Beneg TFS200. Komorę wraz z próbkami nagrzewano, po jej uprzednim odpompowaniu, do temperatury 160°C, po czym osadzano warstwy ZnO o grubościach: 50, 100, 300, 500 oraz 800nm. Po osadzeniu warstw ZnO, na wszystkich próbkach została osadzona warstwa AZO o grubości 300nm, również w temperaturze 160°C. Domieszkowanie glinem w warstwie AZO zrealizowane było w ten sposób, że osadzano ją w ramach 52 wielocykli, gdzie każdy z nich złożony był z jednego cyklu osadzania warstwy Al₂O₃ oraz 24 cykli osadzania warstwy ZnO. Skutkowało to zawartością domieszki glinu w warstwie ZnO:Al na poziomie ~3%. Po zakończeniu procesów ALD na ogniwach osadzono punktowy kontakt w postaci warstwy glinu o grubości d≈70nm, średnicy ~0.75mm, osadzonego na warstwie AZO metoda PVD-S z targetu glinowego w plaźmie argonowej pod ciśnieniem 4.5x10⁻³Tr. Tym samym uzyskano ogniwa PV, z których dwa przykładowe z warstwami ZnO o różnych grubościach przedstawiono na Rys.12.2.



Rys.12.2 Widok z góry ogniw PV o strukturze Al/AZO/ZnO/p-GaAs/Au/Zn/Au, z warstwą ZnO o grubości 800nm (a) oraz ~500nm (b) oraz identyczną dla obu ogniw warstwą AZO (300nm). (Zdjęcia zostały wykonane cyfrowym mikroskopem Dino-Lite, z oprogramowaniem DinoCapture 2.0, v1.5.15).

Uzyskane próbki poddano obrazowaniu z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Na Rys.12.3. zaprezentowano przekroje z trzech przykładowych ogniw o grubościach ZnO równych 100, 300 i 800 nm, przy identycznej warstwie AZO równej 300nm dla wszystkich zaprezentowanych struktur.



Rys.12.3 Przekroje poprzeczne SEM dla ogniw AZO/ZnO/GaAs, dla ZnO o grubości (od lewej) 100, 500 i 800nm. Przekrój ogniwa po prawej stronie obejmuje również obszar glinowego kontaktu górnego (Al~70nm).

Począwszy od grubości ZnO na poziomie 300nm, obserwujemy coraz wyraźniejszy kolumnowy wzrost ZnO, z krystalitami o pionowym zarysie. Kontynuację ich wzrostu można częściowo zauważyć również w warstwie AZO, ale głównie dotyczy to obszaru z pobliża styku obu warstw. Na zdjęciach (Rys.12.3.) można też dostrzec, że największe i najlepiej wyodrębnione krystality powstały przy okazji osadzania warstwy o grubości 800nm. Granica

złącza warstwy ZnO w każdym z w/w przypadków jest względnie równa, nie widać również zmian/ubytków w podłożu p-GaAs.

W celu poznania parametrów elektrycznych wytworzonych warstw przeprowadzono pomiary w konfiguracji van der Pauw, aby otrzymać wartości ich rezystywności, typ przewodnictwa, koncentrację nośników oraz ich ruchliwość. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem układu pomiarowego RH2035 (R.4.6). Pomiarom poddano warstwy osadzone na szklanym podłożu w postaci kwadratów o długości boku 1cm, gdzie na jego wierzchołkach osadzono kontakty w postaci napylonej warstwy glinu o grubości ~70nm. Zebrane dane zaprezentowane są w tabeli Tab.12.1.

Warstwa	Grubość warstwy [nm]	ρ [Ωcm]	N _e [cm ⁻³]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
	50	5.3E0	6.9E17	3.6
	100	1.3E0	2.5E18	2.4
ZnO	300	2.9E-2	1.4E19	15.5
	500	2.3E-2	1.4E19	19.0
	800	1.6E-2	1.7E19	22.6
AZO	300	7.4E-3	1.3E20	6.5

Tab.12.1 Parametry warstw ZnO o grubościach w przedziale 50÷800nm oraz warstwy AZO o grubości 300nm.

Analizujac dane zawarte w tabeli Tab.12.1. widzimy, że ruchliwość nośników rośnie wraz z grubością warstw ZnO, za czym najprawdopodobniej stoi zwiększający się stopnień uporządkowania struktury tlenku cynku w miarę wzrostu grubości osadzania, widoczny już na etapie badań SEM, gdzie wspomniano o rozpoznawalności struktur większych krystalitów w warstwie poczawszy od grubości 300nm [278]. Powstawanie takich rozbudowanych ziaren, powiększających się nie tylko w kierunku pionowym ale i poziomym, oznacza że wraz ze wzrostem grubości warstwy, następuje stopniowy wzrost średniej wielkości krystalitu, dzięki czemu maleje ilość/gęstość granic między ziarnami, co zmniejsza prawdopodobieństwo rozpraszania elektronów w takich miejscach, stanowiących de facto centra rozpraszania, a tym samym przyczynia się do zwiększenia ich ruchliwości [279]. Dla coraz grubszych warstw ZnO obserwujemy również stopniowy wzrost koncentracji nośników Ne[cm-3], której zmienność podobna jest do zmian wartości ruchliwości nośników. Dla obu w/w parametrów widoczny jest bowiem gwałtowny wzrost ich wartości przy zwiększeniu grubości warstwy od 100nm do 300nm, po czym ulegają one względnemu nasyceniu, co w szczególności dotyczy właśnie koncentracji Ne. Z uwagi na to, że istnieje ścisły związek pomiędzy mechanizmem rozpraszania nośników, co ma wpływ na procesy transportu, a ich koncentracją w danym materiale, niewykluczone iż za przyczyną wspomnianej skokowej zmiany ruchliwości, stoi osiągnięcie wartości krytycznej n_c , po której przekroczeniu mamy do czynienia z przejściem ZnO do zachowania metalicznego, wg kryterium Motta [280]. Zgodnie z przekazem literaturowym, dla ZnO przejście typu izolator-metal następuje, w temperaturze pokojowej, po przekroczeniu koncentracji nośników na poziomie $n_c \sim 9.4 \times 10^{18}$ cm⁻³ [281]. Wiązać się to może z faktem istnienia bariery potencjału na granicach ziaren, które dla wyższych koncentracji nośników (przekraczających w/w wartość krytyczną) stają się na tyle małe (z uwagi na mniejsze szerokości obszarów zubożonych), że aktywuje się mechanizm tunelowania nośników [67]. W opisywanym przypadku wartość krytyczna znajduje się pomiędzy zmierzonymi koncentracjami nośników dla dwóch grubości warstw 100nm i 300nm, gdzie obserwujemy również wzrost ruchliwości o niemal jeden rząd wielkości.

Przedstawione wartości zarówno ruchliwości nośników, jak i ich koncentracja przekładają się na odpowiednie, czyli malejące wraz ze zwiększającą się grubością warstw tlenku cynku, wartości oporności właściwej (Tab.12.1., Rys.12.6). Gotowe struktury ogniw fotowoltaicznych poddano następnie badaniom, w ramach których wykonano pomiary charakterystyk I-V w warunkach ciemnych (dc) i jasnych (lc). Wyniki, w postaci krzywych I-V zaprezentowano na Rys.12.4. Pomiary charakterystyk jasnych przeprowadzone zostały w warunkach standardowych (STC) z wykorzystaniem symulatora słońca PET SS##1000AAA.



Rys.12.4. Wykres charakterystyk I-V zmierzonych w warunkach ciemnych (a) oraz jasnych (b) dla ogniw o różnych grubościach ZnO.

Do obu typów zmierzonych krzywych, dopasowywano następnie krzywe teoretyczne, które w przypadku krzywych zebranych w warunkach ciemnych określane były wg wzoru na

prąd diody z pojedynczą diodą (R.3.), natomiast w przypadku krzywych jasnych, badania wykonano przy pomocy modelu dwudiodowego (DEM). Uzyskane parametry przedstawiono w poniższej tabeli (Tab.12.2).

Próbka Sx/d _{zn0} [nm]	PCE [%]	Voc [mV]	Jsc _{I-V} [mA/cm ²]	Jsc _{EQE} [mA/cm ²]	FF [%]	R _{sh} DEM [Ωcm ²]	R _s DEM [Ωcm ²]	R _s [Ωcm ²]	J _S [mA/cm ²]	n	WP J _{on} /J _{off} [±1.5V]
S1/50	2.1	325	19.8	16.5	32	216.4	9.2	1.6	1.6E-5	2.3	7350
S2/100	2.0	301	20.2	16.8	32	257.1	8.3	1.7	1.7E-5	2.2	1600
S3/300	2.4	301	20.9	16.4	36	367.0	6.0	1.3	3.8E-5	2.4	2970
S4/500	2.9	321	21.8	17.2	40	386.9	5.0	1.2	4.7E-5	2.5	4240
S5/800	3.1	302	22.5	17.2	44	496.0	2.7	1.5	7.5E-6	1.8	8110

 Tab.12.2 Parametry ogniw fotowoltaicznych AZO/ZnO/p-GaAs uzyskane z dopasowania krzywych modelu SEM i DEM.

Z danych w tabeli Tab.12.2 widzimy, że napięcia V_{oc} wszystkich ogniw jest do siebie zbliżone, a różnice nie przekraczają 7.5%. Dodatkowo wskazują na to także zbliżone wartości prądów nasycenia złącz, gdzie również skrajne wartości mieszczą się w 3/4 rzędu wielkości. Świadczy to zbliżonej jakości złącz i powtarzalności procesu ich wytwarzania. Każda bowiem seria próbek o określonej grubości ZnO przygotowywana była w odrębnie wykonywanych, choć metodologicznie identycznych (sekwencja A2) procesach.



Rys.12.5 Zestawienie podstawowych parametrów PCE [%], FF[%], R_s [Ωcm²], R_{sh}[Ωcm²] (model DEM) wytworzonych ogniw słonecznych o architekturze AZO/ZnO/p-GaAs, dla AZO o grubości 300nm oraz ZnO o grubości w zakresie 50÷800nm.
Wykresy zamieszczone na rysunku Rys.12.5. (na podstawie danych z Tab.12.2) obrazują jak zmieniają się rezystancje pasożytnicze (upływu R_{sh} i szeregowa R_s) wraz z rosnącą grubością tlenku cynku osadzanego na powierzchni GaAs. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem grubości warstw ZnO osiągano coraz większe wartości rezystywności równoległej przy odpowiednio malejącej rezystywności szeregowej. Odzwierciedleniem uzyskiwania odpowiednich kombinacji R_{sh} i R_s jest współczynnik wypełnienia FF, przedstawiony na tym samym wykresie, gdzie zamieszczone są również wartości wydajności ogniw PCE.

Z analizy parametrów warstwy ZnO i zestawieniu ich z uzyskiwaną wydajnością ogniw, powstał wykres zaprezentowany na rysunku Rys.12.6.



Rys.12.6. Zależność wydajności w ogniwach typu AZO/ZnO/p-GaAs:Zn od rezystywności i ruchliwości nośników oraz grubości warstw ZnO z zakresu 50÷800nm, przy stałej grubości warstw AZO (300nm).

Obserwujemy na nim wyraźną zależność uzyskiwanej wydajności od ruchliwości µ nośników w warstwach tlenku cynku oraz, powiązaną z tym faktem, odwrotną korelację osiąganej efektywności w odniesieniu do rezystywności warstw. W miarę wzrostu ruchliwości nośników w ZnO i spadku rezystywności warstw, rośnie również efektywność konwersji fotowoltaicznej. Wynika to z faktu, że zwiększona ruchliwość oznacza zarazem dłuższe drogi swobodne, które nośniki będą mogły pokonać. Tym samym zmniejszone zostaje prawdopodobieństwo rekombinacji w warstwie tlenkowej, zwiększa się też prawdopodobieństwo zbierania nośników (*ang. collection probability*) co przekłada się m.in. na zwiększony prąd generowany przez ogniwo (Tab.12.2). Malejąca wartość rezystancji coraz grubszych warstw ZnO wpływa również na coraz mniejsze wartości szeregowej rezystancji pasożytniczej R_s , na co wskazują odpowiednie wartości w w/w tabeli.

Ogniwa poddano również badaniom zewnętrznej wydajności kwantowej EQE, wykonanym przy pomocy spektrometru Bentham PVE300. Zmierzono zarówno zewnętrzną kwantową wydajność wytworzonych ogniw oraz odbicie od górnej powierzchni ogniwa w zakresie 300÷950nm. Uzyskane charakterystyki zamieszczono na Rys.12.7.



Rys.12.7. Charakterystyki zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE) i odbicia dla ogniw słonecznych typu AZO/ZnO/p-GaAs:Zn

Krzywe EQE zaprezentowane na Rys.12.7 wskazują na typowy (tj. zbliżony do przedstawionych w poprzednich rozdziałach) zakres pracy ogniw od około ~350|370 do ~880nm. Ogniwa z najcieńszą warstwą tlenkową AZO+ZnO, zaczynają absorbować fotony o większej energii niż ogniwa z warstwami ZnO 300nm i grubszymi. Może być to wynikiem opisywanego wcześniej efektu Bursteina-Mossa. Efekt optycznego poszerzenia przerwy energetycznej opisany został w rozdziale R.6. dla struktur AZO/p-GaAs, do których ogniwa z aktualnego badania z najcieńszymi warstwami ZnO są strukturalnie podobne, z uwagi na proporcjonalnie mniejszy udział ZnO w całkowitej grubości warstwy tlenkowej w stosunku do pokrywającej ją "warstwy okiennej" AZO. Podobnie jak i w poprzednio analizowanych krzywych EQE obserwujemy tutaj palczastą strukturę z wieloma lokalnymi ekstremami,

odzwierciedlającymi zachodzące zjawiska interferencji fal świetlnych przechodzących i odbijanych na granicach ośrodków, co znajduje dodatkowe potwierdzenie w załączonym po prawej stronie rysunku Rys.12.7 widm odbiciowych tych samych ogniw, gdzie maksima/minima reflektancji pokrywają się z, odpowiednio, minimami/maksimami wydajności kwantowej. Wraz ze wzrostem grubości warstw widać również, że wzrasta liczba wspomnianych ekstremów, przy jednoczesnym zmniejszaniu ich amplitudy. Analogicznie zachowują się krzywe odbiciowe. Obserwacja coraz bardziej wypłaszczonych zarówno charakterystyk wydajności kwantowych jak i odbiciowych, a także analiza wartości prądu zwarcia obliczonego z charakterystyk EQE wskazują na to, że grubsze warstwy ZnO sprzyjają efektywnemu przechwytywaniu (*ang. light trapping*) padającego nań promieniowania elektromagnetycznego w odróżnieniu od warstw cienkich.

12.3 Wnioski

Podsumowując uzyskane wyniki, maksymalną wydajność 3.1% osiągnięto dla ogniw o najgrubszej warstwie ZnO równej 800nm, przy stałej dla wszystkich struktur grubości warstwy AZO (300nm). Ogniwa te cechują się najlepszym współczynnikiem wypełnienia *FF*, najwyższą wartością rezystancji upływu R_{sh} i najniższą rezystancją szeregową R_s , najniższym prądem nasycenia złącza, najlepszym współczynnikiem idealności diody *n* jak też najwyższym współczynnikiem prostowania *WP*.

Zaobserwowano też, że efektywność ogniw silnie zależy od parametrów elektrycznych i optycznych tlenku cynku i rośnie wraz ze zwiększaniem się grubości tej warstwy, począwszy od 100nm. W szczególności istnieje pozytywna korelacja wydajności względem ruchliwości nośników oraz odwrotna w odniesieniu do rezystywności warstw ZnO (Rys.12.6). Na wzrost wydajności przekłada się również sukcesywny wzrost rezystancji upływu oraz zmniejszanie się rezystancji szeregowej. Z uwagi na identyczną metodę (A2) przygotowania powierzchni p-GaAs do procesu osadzania tlenku cynku metodą ALD, ogniwa cechują się zbliżonymi wartościami prądów nasycenia mieszczącymi się w 3/4 rzędu wielkości, podobnie wynikające z tego faktu wartości napięć obwodu otwartego wykazują względnie niewielką rozbieżność, co świadczy o uzyskaniu złączy p-n na zbliżonym i powtarzalnym poziomie jakościowym. Badania zewnętrznej wydajności kwantowej oraz odbicia dowodzą, że ogniwa z grubszymi warstwami efektywniej pułapkują promieniowanie

elektromagnetyczne, które poprzez obecność wielu granic ośrodków, po wniknięciu w strukturę ogniwa ma mniejsze prawdopodobieństwo jego opuszczenia, dzięki czemu rośnie prawdopodobieństwo efektywnej konwersji energii świetlnej w elektryczną. Efekt ten znajduje potwierdzenie w sukcesywnie rosnących wartościach prądu zwarcia ogniwa (Tab.12.2), na co jednak również wpływa rosnąca rezystancja równoległa, bocznikująca coraz mniejszy prąd w miarę wzrostu grubości ZnO.

13. Podsumowanie

W niniejszej pracy postanowiono zbadać fotowoltaiczny potencjał realnych struktur heterozłączowych typu ZnO/p-GaAs, otrzymywanych z wykorzystaniem metody ALD oraz zoptymalizować najważniejsze parametry technologiczne, w celu osiagniecia maksymalnej sprawności tak wytwarzanych ogniw słonecznych. W ramach przeprowadzonych prac wykonano kilka różnych odmian ogniw w/w typu, takich jak: AZO/ZnO/p-GaAs, AZO/p-GaAs, AZO/Al₂O₃/p-GaAs, AZO/ZnO/p-GaAs/ZnO/AZO. Ich powstawanie wiązało się z przeprowadzaną sukcesywnie optymalizacją najważniejszych parametrów fotowoltaicznych, mających wpływ na osiąganie maksymalnej sprawności. I tak w odniesieniu do własności stosowanego podłoża, wykonane badania pozwoliły określić niskodomieszkowany kryształ p-GaAs:Zn (W1) jako najbardziej optymalny, w znaczeniu najniższych wartości prądów nasycenia oraz współczynników idealności osiąganych przez ogniwa na nim zbudowane, niezależnie od wykorzystywanej technologii czy architektury wytworzonego ogniwa. Zarysowano także ramy dopuszczalnych temperatur osadzania warstw tlenkowych, skutkujących uzyskaniem heterozłączy o właściwościach prostujących, jak też określono zakres temperatur prowadzących do uzyskania złącz omowych. Koncentrując się na dolnych kontaktach omowych, po ustaleniu typowej architektury Au/Zn/Au, przeprowadzono jej optymalizację w wybranej dziedzinie temperaturowo-czasowej, uzyskując najlepszy wskaźnik redukcji rezystancji na poziomie powyżej 22%, dla rezystorów wygrzewanych w atmosferze argonowej przez 6 min w temperaturze 420°C, w odniesieniu do tej samej struktury przed procesem wygrzewania. W dalszych pracach skupiono się na problematyce odpowiedniego przygotowania i zabezpieczenia reaktywnej powierzchni GaAs. Badaniom poddano osiem różnych sekwencji mycia, trawienia i pasywacji powierzchni arsenku galu, po czym na tak przygotowanych podłożach zbudowano ogniwa fotowoltaiczne. Spośród testowanych sposobów obróbki powierzchni podłoża z arsenku galu, największą wydajność uzyskano dla ogniwa wytworzonego z użyciem sekwencji A2, której końcowy etap polegał na trawieniu powierzchni wodnym roztworem kwasu cytrynowego i nadtlenku wodoru, po którym następowała pasywacja 10% wodnym roztworem siarczku amonu. W porównaniu ze ścieżka A2, za względnie optymalne uznano również sekwencje A1 i B4, które cechowały się mniejsza pracochłonnością procesów obróbki powierzchni, jak też mniejszym zużyciem odczynników w porównaniu do osiąganej efektywności. Na uwagę zasługuje fakt, że wszystkie z wybranych ścieżek (A2, A1, B4) uznanych za najbardziej efektywne lub względnie optymalne, przewidywały - w ostatnim kroku przygotowań podłoża przed procesem ALD - kontakt powierzchni p-GaAs ze związkiem o silnie zasadowym odczynie (pH \geq 10). W zakresie przeprowadzonych testów, potwierdza to ogólny wniosek sformułowany w pracy [282], gdzie stwierdza się, iż każdy roztwór o wysokim pH może spasywować powierzchnię (GaAs), nawet bez zawartości siarki w swoim składzie.

W odniesieniu do najbardziej skutecznej sekwencji A2 wykonano również kolejne kroki optymalizacyjne, skupiajace sie na sprawdzeniu efektywności pasywacji wodnym roztworem siarczku amonu, w porównaniu do roztworów (NH₄)₂S w izopropanolu oraz tertbutanolu, czyli rozpuszczalników alkoholowych o znacznie niższej, niż właściwa wodzie, stałej dielektrycznej. Przeprowadzono również badania skuteczności pasywacji w ścieżce A2 dla 5, 10 i 20% stężenia siarczku amonu w wodzie dejonizowanej. W wyniku powyższych testów, najlepsze wydajności ogniw osiągnięto za każdym razem przy zastosowaniu 10% stężenia roztworu (NH₄)₂S w H₂O. Zastosowanie A2 przekładało się bowiem na najbardziej korzystną kombinację parametrów elektrycznych, skutkujących zawsze osiąganiem najwyższej efektywności fotowoltaicznej spośród wszystkich testowanych ogniw. Jednak w odniesieniu do samego heterozłącza należy zaznaczyć, że analizy z wykorzystaniem modelu DEM, wyraźnie wykazały (R.8, R.9), iż wartość parametru odnoszącego się wprost do zjawisk rekombinacji w złączu, czyli prądu J_{S2} , jest proporcjonalna do stałej dielektrycznej roztworu pasywującego. Dotyczy to zarówno roztworów siarczku amonu przygotowanych z wykorzystaniem rozpuszczalników alkoholowych, jak też różnych stężeń wodnych roztworów siarczku amonu. Jest to zgodne z obserwacjami z eksperymentów, wskazujacymi że traktowanie powierzchni arsenku galu roztworami siarczku amonu w alkoholach, skutkuje tym efektywniejsza pasywacja im mniejsza stała dielektryczna cechuje się rozpuszczalnik [263].

Fakt uzyskiwania maksymalnych wydajności dla ścieżki A2 został następnie kilkukrotnie potwierdzony zarówno dla ogniw typu AZO/ZnO/p-GaAs oraz AZO/p-GaAs, przy czym dodatkowo wytwarzano i porównywano z A2 również ogniwa z powierzchnią podłoża przygotowywaną wg sekwencji A1 i B4. W rezultacie zawsze otrzymywano maksymalne wydajności ogniw wg początkowo (R.7) określonej kolejności, tj.: A2, A1, B4. W końcowym etapie przeprowadzono optymalizację ogniw pod kątem grubości osadzanej warstwy ZnO, gdzie maksymalną wydajność na poziomie ~3.1% uzyskano dla ogniwa AZO/ZnO/p-GaAs, przy grubościach AZO i ZnO wynoszących odpowiednio ~300 i ~800nm. Z kolei maksymalną wydajność na poziomie ~3.2% osiągnięto dla struktury AZO/p-GaAs

otrzymanej po zastosowaniu zoptymalizowanej ścieżki przygotowania powierzchni A2 oraz warstwy AZO o grubości ~300nm. Należy przy tym zaznaczyć, że przedstawione wydajności uzyskano dla ogniw zwieńczonych różnymi, punktowymi kontaktami omowymi, odpowiednio Al/AZO oraz Au/Ti/AZO. W celu uzyskania podstawowych informacji o parametrach rezystancyjnych opisywanych kontaktów, wzajemnie je porównano, przy wykorzystaniu dedykowanej metody TLM (*ang. Transmission Line Measurement*), uzyskując dla w/w architektur i średnic kontaktów ϕ =0.75mm, rezystancję kontaktu glinowego o ~0.2 Ω wyższą od rezystancji kontaktu Au/Ti.

Podjęte działania optymalizacyjne skupione były zatem wokół wybranych obszarów właściwych dla zestawienia konkretnych półprzewodników (ZnO i GaAs). Z pewnością istnieje więc potencjał do dalszej poprawy efektywności prezentowanych struktur. Dotyczyć to może wspomnianych górnych kontaktów omowych, które w badanych ogniwach zostały wykonane w uproszczonej, punktowej postaci, podczas gdy w zaawansowanych rozwiązaniach stosuje się rozbudowaną i odpowiednio zoptymalizowaną siatkę metalizacji efektywnie zbierającej wytworzony ładunek. Wyniki badań EQE przekonują również o potencjale do wykorzystania w zakresie efektywności pułapkowania światła (*ang. light trapping*), gdzie w miejsce warstw planarnych skuteczniejsze byłyby warstwy strukturyzowane, np. oparte o nanosłupki ZnO (*ang. ZnO-nanorods*) [61]. Również wykorzystanie podłoży GaAs o zbyt dużej grubości wnosi swój niekorzystny wkład w uzyskiwane efektywności. Stąd też optymalizacja wytworzonych struktur z pewnością nie jest zakończona, choć warto zauważyć, że w przeprowadzonych dotąd działaniach dotknięto kluczowych zagadnień dla sprawności ogniw typu ZnO/GaAs, co w szczególności dotyczy odpowiedniego przygotowania powierzchni GaAs.

Na szczególną uwagę zasługuje także nowa konstrukcja kontaktu omowego wytworzonego na złączu typu p-GaAs:Zn/ZnO lub p-GaAs:Zn/AZO, która została wynaleziona, opracowana i zbadana oraz z sukcesem zastosowana jako dolny kontakt omowy w ogniwie bedącym dowodem słuszności przedstawianej koncepcji (R.5). Testy wykazały, że nowy kontakt omowy powstaje na w/w złączach dla temperatur osadzania tlenków na poziomie 200÷300°C, w zależności od stopnia koncentracji domieszki akceptorowej w podłożach p-GaAs domieszkowanych cynkiem. Cechami szczególnymi wspomnianego rozwiązania jest względnie niski zakres temperatur wytwarzania/osadzania tlenków oraz możliwość zastosowania glinu zamiast złota w warstwie metalizacji będącej zwieńczeniem

kontaktu, co daje szansę na znaczące obniżenie kosztów procesów technologicznych jak też kosztów wykorzystanych materiałów. Przeprowadzone badania nowego rozwiązania kontaktu omowego AZO|ZnO/p-GaAs:Zn, zaowocowały zgłoszeniem patentowym nr P.441623.

Podsumowując zrealizowane zadania można stwierdzić, iż postawiony cel został osiągnięty. Zaprojektowano, wytworzono i zbadano co najmniej trzy odmiany ogniw słonecznych na bazie ZnO i p-GaAs. W wybranym zakresie czasowo-temperaturowym zoptymalizowano dolne kontakty omowe typu Au/Zn/Au, jak też dodatkowo zaproponowano alternatywne, nowatorskie, ekonomiczne i nie mniej efektywne rozwiązanie kontaktu omowego p-GaAs:Zn/ZnO|AZO. Przeprowadzono optymalizację sekwencji obróbki powierzchni p-GaAs:Zn przed procesem osadzania warstw tlenkowych oraz optymalizację grubości osadzanej warstwy ZnO. W wyniku powyższych działań uzyskano ~150% i ~120% przyrost efektywności, w odniesieniu odpowiednio do konstrukcji AZO/p-GaAs i AZO/ZnO/p-GaAs, w porównaniu z ich początkową efektywnością zmierzoną w R.6.

14. Informacje dodatkowe

nazwa	typ przew. [p/n]	dom.	konc. nośników [cm ⁻³]	ruchliwość nośników [cm²V ⁻¹ s ⁻¹]	rezystywność [Ωcm]	d [µm]	orientacja	nr wlewka	materiał /producent
W1	р	Zn	5x10 ¹⁶	200	6.25 x10 ⁻¹	375	(100)±0.5°	2315	GaAs /ITME
W2	р	Zn	3x10 ¹⁷	<300	6.9 x10 ⁻²	375	(100)±0.5°	1826	GaAs /ITME
W3	р	Zn	8.6x10 ¹⁶	225	3.2 x10 ⁻¹	375	(100)±0.5°	2255	GaAs /ITME
W6	р	Zn	$2.8 \div 6 x 10^{16}$	232÷214	9.6÷4.9x10 ⁻¹	375	(100)±0.5°	2149	GaAs /ITME

14.1 Wykorzystane podłoża monokrystaliczne p-GaAs (100)

14.2 Licencja Elsevier

Od: "Permissions Helpdesk" <permissionshelpdesk@elsevier.com>

Temat: Re: Permission for use the article in my thesis [230521-000571] [240626-022118]

Data: 27 Czerwca 2024, 12:22 pm, Cz

Do: piotr.caban@ifpan.edu.pl

FROM: Roopa Lingayath DATE: 27/06/2024 10.22 AM

Dear Piotr Caban

We hereby grant you permission to reprint the material below at no charge in your thesis subject to the following conditions:

RE: ZnO/GaAs heterojunction solar cells fabricated by the ALD method, Optik, Volume 157, 2018, Pages 743-749, Caban et al.

1. If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgment to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies.

2. Suitable acknowledgment to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"This article was published in Publication title, Vol number, Author(s), Title of article, Page Nos, Copyright Elsevier (or appropriate Society name) (Year)."

3. Your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form.

4. Reproduction of this material is confined to the purpose for which permission is hereby given.

5. This permission is granted for non-exclusive world English rights only. For other languages please reapply separately for each one required. Permission excludes use in an electronic form other than submission. Should you have a specific electronic project in mind please reapply for permission.

6. As long as the article is embedded in your thesis, you can post/share your thesis in the University repository.

7. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission.

8. Posting of the full article/ chapter online is not permitted. You may post an abstract with a link to the Elsevier website http://www.elsevier.com,/ or to the article on ScienceDirect if it is available on that platform.

Kind regards,

Roopa Lingayath Senior Copyrights Specialist ELSEVIER | HCM - Health Content Management

Visit Elsevier Permissions https://www.elsevier.com/about/policies/copyright/permissions/

14.3 Licencja CC BY 4.0

"editorial-office" <editorial-office@beilstein-institut.de>

Temat: Re: Inq. about permission to use the article

Data: 22 Maja 2023, 1:37 pm, Pn

Do: "Piotr Caban" <Piotr.Caban@ifpan.edu.pl>

Dear Piotr Caban,

Od:

Thank you for your mail. The authors remain the copyright holders of their work published in the Beilstein Journal of Nanotechnology. Therefore, no permission is required from the Beilstein-Institut for any kind of republication of one of the articles from Beilstein Journal of Nanotechnology or parts thereof. So if you wish to add a copy of the article to your thesis, please feel free to do that.

However, attribution is required according to the respective license, in your case the Creative Commons Attribution 4.0 International License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

<<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>>) for any reuse, unless all authors agree that this is not necessary. A good guideline can be found via the link

https://wiki.creativecommons.org/wiki/Best_practices_for_attribution <https://wiki.creativecommons.org/wiki/Best_practices_for_attribution>. Therefore, the authors, the source and the license must be mentioned and possibly whether anything was modified. All of the above is part of the complete article, of course, so no additional attribution is necessary if the complete article is reproduced. If only parts of the article are reproduced, an attribution should be added to the acknowledgements section.

This is a possible example for attribution:

Figure x was reproduced from [xx] (© 2021 Caban et al., distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0

If a figure was published elsewhere before publishing it in the Beilstein Journal of Nanotechnology or if it is not (or only in part) the work of the publishing authors, the recommendations above are not applicable. Then you would generally need permission by the publisher and / or permission by the authors and the kind of attribution would depend on the requirements by the respective rights holders.

With best regards,

Dr. Robert Flogaus-Faust

The Beilstein Journal of Nanotechnology Editorial Office

Email: editorial-office@beilstein-institut.de

Web: <u>https://www.beilstein-journals.org/bjnano</u> <<u>https://www.beilstein-journals.org/bjoc></u>

©creative commons	● English
	© CC BY 4.0 ATTRIBUTION 4.0 INTERNATIONAL Deed
	Canonical URL : https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ See the legal code
	You are free to: Share – copy and redistribute the material in any medium or format for any purpose even commercially.
	Adapt — remix, transform, and build upon the material for any purpose, even commercially.
	The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms. Under the following terms:
	Attribution – You must give <u>appropriate credit</u> , provide a link to the license, and <u>indicate if changes were made</u> . You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.
	No additional restrictions — You may not apply legal terms or <u>technological</u> measures that legally restrict others from doing anything the license permits.
	NOTICES: You do not have to comply with the license for elements of the material in the public domain or where your use is permitted by an applicable exception or limitation .
	No warranties are given. The license may not give you all of the permissions necessary for your intended use. For example, other rights such as publicity, privacy, or moral rights may limit how you use the material.
	Notice

This deed highlights only some of the key features and terms of the actual license. It is not a license and has no legal value. You should carefully review all of the terms and conditions of the actual license before using the licensed material.

Creative Commons is not a law firm and does not provide legal services. Distributing, displaying, or linking to this deed or the license that it summarizes does not create a lawyer-client or any other relationship.

15. Dorobek naukowy

15.1 Publikacje

a) "ZnO/GaAs heterojunction solar cells fabricated by the ALD metod."

P.Caban, R. Pietruszka, K.Kopalko, B.S. Witkowski, K.Gwóźdź, E. Płaczek-Popko,
M. Godlewski, *Optic 157 (2018) 743-749, https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.063*

b) "Impact of GaAs(100) surface preparation on EQE of AZO/Al₂O₃/p-GaAs photovoltaic structures."

Piotr Caban, Rafał Pietruszka, Jarosław Kaszewski, Monika Ożga, Bartłomiej S. Witkowski, Krzysztof Kopalko, Piotr Kuźmiuk, Katarzyna Gwóźdź, Ewa Płaczek-Popko, Krystyna Lawniczak-Jablonska and Marek Godlewski, *Beilstein J. Nanotechnol. 2021, 12, 578–592, https://doi.org/10.3762/bjnano.12.48*

c) "New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods."

R. Pietruszka, B.S. Witkowski, S. Gierałtowska, P. Caban, Ł. Wachnicki, E. Zielony,
P. Bieganski, E. Placzek-Popko, M. Godlewski; SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, Volume: 143, pages: 99-104, 2015, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.042

15.2 Patenty

a) "Kontakt omowy dla przyrządów półprzewodnikowych z podłożem p-GaAs:Zn oraz sposób wykonania takiego kontaktu."

Zgłoszenie patentowe nr P.441623 z dnia 30.06.2022.

Piotr Caban, Marek Godlewski

15.3 Plakaty

a) "ZnO/GaAs heterojunction solar cells fabricated by the ALD method."

45th International School and Conference on the Physics of Semiconductors,

Szczyrk, 18-24.06.2016

Piotr Caban, Rafał Pietruszka, Krzysztof Kopalko, Bartłomiej Witkowski, Katarzyna Gwóźdź, Eunika Zielony, Ewa Płaczek-Popko, Marek Godlewski.

b) "ZnO/GaAs heterojunction solar cells fabricated by the ALD method."

Krajowa Konferencja Elektroniki,

Darłówko Wschodnie, 05-9.06.2017.

Piotr Caban, Rafał Pietruszka, Krzysztof Kopalko, Bartłomiej Witkowski, Katarzyna Gwóźdź, Eunika Zielony, Ewa Płaczek-Popko, Marek Godlewski.

c) "Application of the ALD method in ZnO/GaAs solar cells fabrication."

Inżynieria Powłok w skali Nano – Rozwiązania dla Nowoczesnej Elektroniki,

Warszawa, IFPAN, 4.12.2017

Piotr Caban, Rafał Pietruszka, Krzysztof Kopalko, Bartłomiej Witkowski, Katarzyna Gwóźdź, Ewa Płaczek-Popko, Marek Godlewski

d) "Application Of The ALD Method In ZnO/GaAs Solar Cells Fabrication"

High-k oxides by ALD,

Wrocław,7-10.03.2018

Autorzy: Piotr Caban, Rafał Pietruszka, Krzysztof Kopalko, Bartłomiej Witkowski, Katarzyna Gwóźdź, Ewa Płaczek-Popko, Marek Godlewski

15.4 Wystąpienia konferencyjne

a) "Heterozłączowe ogniwa fotowoltaiczne ZnO/GaAs wytworzone metodą ALD."
 Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 06-10.06.2016
 Referat zaproszony.

b) "*Heterozłączowe ogniwa fotowoltaiczne p-ZnO/n-GaAs wytworzone metodami ALD oraz RTP.*"

Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 05-09.06.2017

Referat zaproszony.

c) "Ogniwa fotowoltaiczne AZO/I/GaAs wytworzone metodą ALD."

Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 03-07.06.2018 Referat zaproszony.

d) "Applications of zinc oxide in photovoltaics."

WVSiP2018, Trzecie Warsztaty Studentów Wietnamskich w Polsce, Warszawa, IFPAN, 6-7.09.2018

Referat zaproszony.

e) "Heterozłączowe struktury fotowoltaiczne AZO/ZnO/GaAs wytworzone metodą ALD."

Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 05-09.09.2021

Referat zaproszony.

15.5 Nagrody

a) Nagroda Platynowa

"Innowacyjne rozwiązania technologiczne dla nieorganicznych i organicznych ogniw fotowoltaicznych"

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk (R. Pietruszka, A. Seweryn, B. Witkowski, M. Ożga, P. Caban, M. Godlewski)

14th International Invention and Innovation Show INTARG POLAND, 2021 (online)

b) Special award of Fédération Françaises des Inventeurs France – Invention Innovation Grand Prix Eifel International

"Innowacyjne rozwiązania technologiczne dla nieorganicznych i organicznych ogniw fotowoltaicznych"

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk (R. Pietruszka, A. Seweryn, B. Witkowski, M. Ożga, P. Caban, M. Godlewski)

14th International Invention and Innovation Show INTARG POLAND, 2021 (online)

c) Silver Medal for the invention "Nanocoatings by Atomic Layer Deposition on thermally sensitive substrates – new applications in medicine and food industry".

WIIPA, 2020 Japan Design, Idea & Invention Expo (26-28.06.2020) dla IFPANi SGGW (Aleksandra Seweryn, Rafał Pietruszka, Piotr Caban, BartłomiejS. Witkowski, Marek Godlewski, Anna Słońska-Zielonka, Joanna Cymerys-Bulenda,Michał M. Godlewski).

Bibliografia

- J. Shewchun, D. Burk i M. B. Spitzer, "MIS and SIS Solar Cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 27, no. 4, pp. 705–716, 1980, doi: 10.1109/T-ED.1980.19926.
- [2] H. Bo *i in.*, "Structural, electrical and optical properties of AZO/SiO2/p-Si SIS heterojunction prepared by magnetron sputtering," *Opt. Appl.*, vol. 40, no. 1, pp. 15–24, 2010.
- [3] O. Malinkiewicz *i in.*, "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 128–132, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.341.
- [4] Z. Fang *i in.*, "Perovskite-based tandem solar cells," *Sci. Bull.*, vol. 66, no. 6, pp. 621–636, 2021, doi: 10.1016/j.scib.2020.11.006.
- [5] C. McDonald *i in.*, "Nanostructured perovskite solar cells," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, 2019, doi: 10.3390/nano9101481.
- [6] T. Takamoto, M. Kaneiwa, M. Imaizumi i M. Yamaguchi, "InGaP/GaAs-based multijunction solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 13, no. 6, pp. 495–511, Sep. 2005, doi: 10.1002/pip.642.
- [7] A. Aho, A. Tukiainen, V. Polojärvi i M. Guina, "Performance assessment of multijunction solar cells incorporating GaInNAsSb," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-61.
- [8] K. Makita *i in.*, "III-V//Si multijunction solar cells with 30% efficiency using smart stack technology with Pd nanoparticle array," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 28, no. 1, pp. 16–24, 2020, doi: 10.1002/pip.3200.
- [9] M. Alves, A. Pérez-Rodríguez, P. J. Dale, C. Domínguez i S. Sadewasser, "Thin-film micro-concentrator solar cells," *JPhys Energy*, vol. 2, no. 1, p. 12001, 2020, doi: 10.1088/2515-7655/ab4289.
- [10] M. Yamaguchi, T. Takamoto, i K. Araki, "Super high-efficiency multi-junction and concentrator solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 18–19, pp. 3068– 3077, 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2006.06.028.

- [11] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka i T. Takamoto, "Development Of InGaP/GaAs/InGaAs inverted triple junction concentrator solar cells," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1556, no. September, pp. 22–25, 2013, doi: 10.1063/1.4822190.
- [12] National Renewable Energy Laboratory; https://www.nrel.gov, "NREL Photovoltaic Research." https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf (dostęp: 03.07.2024).
- [13] W. Shockley i H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," J. Appl. Phys., vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [14] O. D. Miller i E. Yablonovitch, "Photon extraction: the key physics for approaching solar cell efficiency limits," *Act. Photonic Mater. V*, vol. 8808, p. 880807, 2013, doi: 10.1117/12.2024592.
- [15] M. Soylu, A. A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy, F. El-Tantawy i F. Yakuphanoglu, "The electrical characterization of ZnO/GaAs heterojunction diode," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 64, pp. 240–245, 2014, doi: 10.1016/j.physe.2014.08.001.
- [16] S. Tekmen, E. Gür, H. Asil, K. Çinar, C. Coşkun i S. Tüzemen, "Structural, optical, and electrical properties of n-ZnO/p-GaAs heterojunction," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 207, no. 6, pp. 1464–1467, 2010, doi: 10.1002/pssa.200925488.
- [17] G. Turgut, F. S. Kaya i S. Duman, "Fabrication and characterization of n-ZnO/p-GaAs structure," J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 29, no. 9, pp. 7750–7755, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8771-3.
- [18] P. Köç, S. Tekmen, A. Baltakesmez, S. Tüzemen, K. Meral i Y. Onganer, "Stimulated electroluminescence emission from n-ZnO/p-GaAs:Zn heterojunctions fabricated by electro-deposition," *AIP Adv.*, vol. 3, no. 12, 2013, doi: 10.1063/1.4842635.
- [19] T. K. Oanh Vu, M. T. Tran i E. K. Kim, "Optimization of active antireflection ZnO films for p-GaAs-based heterojunction solar cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 924, p. 166531, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166531.

- [20] Y. Zhang, H.-L. Lu, Y. Geng, Q.-Q. Sun, S.-J. Ding i D. W. Zhang, "Impact of rapid thermal annealing on structural and electrical properties of ZnO thin films grown avol.ic layer deposition on GaAs substrates," *Vacuum*, vol. 103, pp. 1–4, May 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2013.11.004.
- [21] S.-F. Chen *i in.*, "Low Specific Contact Resistance of Gallium Zinc Oxide Prepared by Atomic Layer Deposition Contact on p+-GaAs for High-Speed Near-Infrared Light-Emitting Diode Applications," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, no. 8, pp. 972–974, Aug. 2013, doi: 10.1109/LED.2013.2263296.
- [22] J. Faugier-Tovar, F. Lazar, C. Marichy i C. Brylinski, "Influence of the Lattice Mismatch on the Atomic Ordering of ZnO Grown by Atomic Layer Deposition onto Single Crystal Surfaces with Variable Mismatch (InP, GaAs, GaN, SiC)," *Condens. Matter*, vol. 2, no. 1, p. 3, Jan. 2017, doi: 10.3390/condmat2010003.
- [23] W. Zhang and N. Tang, "Comparative study of ZnMgO/GaAs and ZnMgO/Si solar cells," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 10, p. 105903, Oct. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/abbe43.
- [24] X. Jin and N. Tang, "ZnO as an anti-reflective layer for GaAs based heterojunction solar cell," *Mater. Res. Express*, vol. 8, no. 1, 2021, doi: 10.1088/2053-1591/abde58.
- [25] D. P. Pham *i in.*, "Wide-gap ZnO layer as electron-selective front contact for singlejunction GaAs solar cells," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 121, no. June 2020, p. 105344, 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105344.
- [26] M. Manoua, T. Jannane, K. El-Hami i A. Liba, "Investigation of n-ZnO/p-GaAs Heterojunction Solar Cell Using Two-Dimensional Numerical Simulation," *JOM*, vol. 75, doi: 10.1007/s11837-023-05963-8.
- [27] R. Pietruszka i in., "STRUKTURY FOTOWOLTAICZNE OPARTE O HETERO-ZŁĄCZE ZnO/Si," Pr. Inst. Elektron., zeszyt 264, 2014.
- [28] R. Pietruszka, B. S. Witkowski, E. Zielony, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko i M. Godlewski, "ZnO/Si heterojunction solar cell fabricated by atomic layer deposition and hydrothermal methods," *Sol. Energy*, vol. 155, pp. 1282–1288, 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.07.071.

- [29] A. Müller, "Viktor Moritz Goldschmidt (1888-1947) i Vladimir Ivanovich Vernadsky (1863-1945): The father and grandfather of geochemistry?," *J. Geochemical Explor.*, vol. 147, no. PA, pp. 37–45, 2014, doi: 10.1016/j.gexplo.2014.02.006.
- [30] D. Abbott and K. Eshraghian, "SiGe versus GaAs is there a challenge?," na *Gallium Arsenide Application Symposium GAAS*®96, *Paris CNAM* 5-7.06.1996, p. 4A1.
- [31] S. Kasap and P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2nd ed. Springer International Publishing, 2017.
- [32] S. WAGNER, "Photovoltaic Solar Cells," w Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage; Goodenough, J., i in.; Advances in Chemistry; American Chemical Society, WASHINGTON, D. C., 1977, pp. 109–133.
- [33] A. Drygała and L. A. Dobrzański, "Materials for solar cells state of the art and perspectives," 2th Int. Sci. Conf. "Achievements Mech. Mater. Eng. AMME, pp. 311– 316, 2003.
- [34] B.-G. An, H.-R. Kim, Y. W. Chang, J.-G. Park i J.-C. Pyun, "Photosensors-based on cadmium sulfide (CdS) nanostructures: a review," *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 58, no. 6, pp. 631–644, Nov. 2021, doi: 10.1007/s43207-021-00141-5.
- [35] Wiesław Marciniak, Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone. Warszawa: WNT, 1979.
- [36] G. L. Price, "Gallium Arsenide and Related Compounds", *Met. forum*, vol. 7, no. 3, pp. 171–186, 1984, doi: 10.1088/0031-9112/24/8/018.
- [37] J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, 1982, doi: 10.1063/1.331665.
- [38] A. Hruban, W. Orłowski, A. Mirowska i S. Strzelecka, "Zintegrowany proces otrzymywania monokryształów SI GaAs metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową," *Mater. Elektron.*, vol. 40, no. 3, pp. 38–47, 2012.
- [39] Ryszard Jabłoński, "Określenie koncentracji chromu w GaAs metodą EPR," Mater. Elektron., vol. 2, no. 2, pp. 21–30, 1986.

- [40] S. Tiku and D. Biswas, *III-V Integrated Circuit Fabrication Technology*, 1st ed. Jenny Stanford Publishing, 2016.
- [41] D. C. Northrop, "Book Review: Semiconductor Devices Physics and Technology," *Int. J. Electr. Eng. Educ.*, vol. 23, no. 1, pp. 64–64, Jan. 1986, doi: 10.1177/002072098602300117.
- [42] Richardson RFPD, "Home Richardson RFPD; https://www.richardsonrfpd.com." https://www.richardsonrfpd.com/docs/rfpd/CF001-01.pdf (dostęp: 05.07.2024).
- [43] R. Surampudi and T. Hamilton, "Solar Cell and Array Technology for Future Space Missions," 2002. https://science.nasa.gov/resource/solar-cell-and-array-technologiesfor-future-space-missions/ (dostęp: 18.05.2024).
- [44] H. Welker, "Semiconducting intermetallic compounds," *Physica*, vol. 20, no. 7–12, pp. 893–909, Jan. 1954, doi: 10.1016/s0031-8914(54)80201-1.
- [45] B. E. Anspaugh, "GaAs Solar Cell Radiation Handbook," JPL Publication 96-9, 1996. https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19970010878/downloads/19970010878.pdf (dostęp: 08.06.2024).
- [46] A. R. Gobat, M. F. Lamorte i G. W. Mciver, "Characteristics of High-Conversion-Efficiency Gallium-Arsenide Solar Cells," *IRE Trans. Mil. Electron.*, vol. MIL–6, no. 1, pp. 20–27, Jan. 1962, doi: 10.1109/IRET-MIL.1962.5008393.
- [47] B. Ellis and T. S. Moss, "Calculated efficiencies of practical GaAs and Si solar cells including the effect of built-in electric fields," *Solid State Electron.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–24, Jan. 1970, doi: 10.1016/0038-1101(70)90002-X.
- [48] J. M. Woodall and H. J. Hovel, "High-efficiency Ga1-xAlxAsSingle Bond signGaAs solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 21, no. 8, pp. 379–381, 1972, doi: 10.1063/1.1654421.
- [49] R. Sahai, D. D. Edwall i J. S. Harris, "High-efficiency AlGaAs/GaAs concentrator solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 34, no. 2, pp. 147–149, 1979, doi: 10.1063/1.90708.

- [50] NASA, "Mars Pathfinder Mars Missions NASA Jet Propulsion Laboratory." https://www.jpl.nasa.gov/missions/mars-pathfinder-sojourner-rover (dostęp:05.06.2024).
- [51] R. Wang, M. Lu, T. C. Yi, K. Yang i X. X. Ji, "Effects of 1.0-11.5 MeV electron irradiation on GaInP/GaAs/Ge triple-junction solar cells for space applications," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 31, no. 8, 2014, doi: 10.1088/0256-307X/31/8/086103.
- [52] J. F. Geisz *i in.*, "Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration," *Nat. Energy*, vol. 5, no. 4, pp. 326–335, Apr. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0598-5.
- [53] PV-MAGAZINE; https://www.pv-magazine.com, "Efficiency record isn't the biggest change for Alta Devices' GaAS solar technology – pv magazine International." https://www.pv-magazine.com/2018/12/17/efficiency-record-isnt-the-biggest-changefor-alta-devices-gaas-solar-technology/ (dostęp: 05.06.2024).
- [54] A. V. Blinov *i in.*, "Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Stabilized with Biopolymers for Application in Wound-Healing Mixed Gels," *Gels*, vol. 9, no. 1, 2023, doi: 10.3390/gels9010057.
- [55] M. Godlewski *i in.*, "High-k oxides by atomic layer deposition—Applications in biology and medicine," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 35, no. 2, p. 021508, 2017, doi: 10.1116/1.4974314.
- [56] E. Wolska, J. Kaszewski, P. Kiełbik, J. Grzyb, M. M. Godlewski i M. Godlewski,
 "Rare earth activated ZnO nanoparticles as biomarkers," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 36, no. 10, pp. 1655–1659, 2014, doi: 10.1016/j.optmat.2013.12.032.
- [57] M. M. Godlewski *i in.*, "New generation of oxide-based nanoparticles for the applications in early cancer detection and diagnostics," *Nanotechnol. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 274–302, Apr. 2020, doi: 10.1515/ntrev-2020-0022.
- [58] S. L. Schneider and H. W. Lim, "A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide," *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.*, vol. 35, no. 6, pp. 442–446, 2019, doi: 10.1111/phpp.12439.

- [59] Huta Oława, "Tlenek cynku Huta Oława." https://hutaolawa.pl/oferta/tlenek-cynku/ (dostęp: 05.06.2024).
- [60] R. Pietruszka *i in.*, "Improved efficiency of n-ZnO/p-Si based photovoltaic cells by band offset engineering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 147, pp. 164–170, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.018.
- [61] R. Pietruszka *i in.*, "New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 143, pp. 99–104, 2015, doi: 10.1016 /j.solmat.2015.06.042.
- [62] W. E. Vehse, W. A. Sibley, F. J. Keller i Y. Chen, "Radiation Damage in ZnO Single Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 167, no. 3, pp. 828–836, Mar. 1968, doi: 10.1103/PhysRev.167.828.
- [63] J. I. Ramirez *i in.*, "Radiation-hard ZnO thin film transistors," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 62, no. 3, pp. 1399–1404, 2015, doi: 10.1109/TNS.2015.2417831.
- [64] J. I. Ramirez, Y. V. Li, H. Basantani i T. N. Jackson, "Effects of gamma-ray irradiation and electrical stress on ZnO thin film transistors," *Device Res. Conf. - Conf. Dig. DRC*, vol. 57, no. 2010, pp. 171–172, 2013, doi: 10.1109/DRC.2013.6633848.
- [65] P. Capper, S. Kasap i A. Willoughby, *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*. Wiley, 2011.
- [66] D. P. Norton *i in.*, "ZnO: Growth, doping & processing," *Mater. Today*, vol. 7, no. 6, pp. 34–40, 2004, doi: 10.1016/S1369-7021(04)00287-1.
- [67] B. R. Klaus Ellmer i Anderas Klein, *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Berlin, Darmstadt: Springer Berlin Heidelberg New York, 2007.
- [68] B. S. Witkowski, V. Y. Ivanov, Wachnicki, S. Gierałtowska i M. Godlewski, "Optical characterization of ZnO nanorods grown by the ultra-fast and low temperature hydrothermal process," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 130, no. 5, pp. 1199–1201, 2016, doi: 10.12693/APhysPolA.130.1199.

- [69] F. Decremps, J. Zhang i R. C. Liebermann, "New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO," *Europhys. Lett.*, vol. 51, no. 3, pp. 268–274, 2000, doi: 10.1209/epl/i2000-00347-0.
- [70] P. S. Sokolov, A. N. Baranov, Z. V. Dobrokhotova i V. L. Solozhenkoa, "Synthesis and thermal stability of cubic ZnO in the salt nanocomposites," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 59, no. 2, pp. 325–328, 2010, doi: 10.1007/s11172-010-0082-7.
- [71] L. M. Fuller, "A METHOD OF DETERMINING THE AXIAL RATIO OF A CRYSTAL FROM X-RAY DIFFRACTION DATA: THE AXIAL RATIO AND LATTICE CONSTANS OF ZINC OXIDE," *Science*, vol. LXX, no. 1808, The New Jersey Zinc Company, Palmerton, Pennsylvania, pp. 196–198, 1929.
- [72] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo i T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 293–340, 2005, doi: 10.1016/j.pmatsci.2004.04.001.
- [73] E. Guziewicz *i in.*, "ALD grown zinc oxide with controllable electrical properties," Semicond. Sci. Technol., vol. 27, no. 7, 2012, doi: 10.1088/0268-1242/27/7/074011.
- [74] A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Native point defects in ZnO," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 16, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB. 76.165202.
- [75] C. G. Van de Walle, "Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 5, pp. 1012–1015, Jul. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.85.1012.
- [76] T. Minami, "Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 17, pp. 5822– 5828, Jul. 2008, doi: 10.1016/J.TSF.2007.10.063.
- [77] M. G. Wardle, J. P. Goss i P. R. Briddon, "Theory of Li in ZnO: A limitation for Libased p-type doping," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 15, pp. 1–10, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.155205.

- [78] D. Snigurenko, K. Kopalko, T. A. Krajewski, R. Jakiela i E. Guziewicz, "Nitrogen doped p-type ZnO films and p-n homojunction," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, 2015, doi: 10.1088/0268-1242/30/1/015001.
- [79] P. Wang *i in.*, "As-doped p-type ZnO films by sputtering and thermal diffusion process," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 4, 2006, doi: 10.1063/1.2245192.
- [80] P. Biswas, P. Nath, D. Sanyal i P. Banerji, "An alternative approach to investigate the origin of p-type conductivity in arsenic doped ZnO," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 10, pp. 1256–1261, 2015, doi: 10.1016/j.cap.2015.07.015.
- [81] V. Vaithianathan, B. T. Lee, C. H. Chang, K. Asokan i S. S. Kim, "Characterization of As-doped, p-type ZnO by x-ray absorption near-edge structure spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 11, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1063/1.2186383.
- [82] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. H. Wei i C. H. Park, "Doping by large-sizemismatched impurities: The microscopic origin of arsenicor antimony-doped p-type zinc oxide," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 15, pp. 1–4, 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.155504.
- [83] J. F. Chien, C. H. Chen, J. J. Shyue i M. J. Chen, "Local electronic structures and electrical characteristics of well-controlled nitrogen-doped ZnO thin films prepared by remote plasma in situ atomic layer doping," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 4, no. 7, pp. 3471–3475, Jul. 2012, doi: 10.1021/AM300551Y.
- [84] S. J. Lim, S. J. Kwon, H. Kim i J. S. Park, "High performance thin film transistor with low temperature atomic layer deposition nitrogen-doped ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 18, pp. 2012–2015, 2007, doi: 10.1063/1.2803219.
- [85] C. Lee, S. Y. Park, J. Lim i H. W. Kim, "Growth of p-type ZnO thin films by using an atomic layer epitaxy technique and NH3 as a doping source," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 11–12, pp. 2495–2498, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.09.044.
- [86] L. Dunlop, A. Kursumovic i J. L. MacManus-Driscoll, "Reproducible growth of ptype ZnO:N using a modified atomic layer deposition process combined with dark annealing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 17, 2008, doi: 10.1063/1.3000604.

- [87] D. K. Schroder and D. L. Meier, "Solar Cell Contact Resistance—A Review," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 637–647, 1984, doi: 10.1109/T-ED.1984.21583.
- [88] A. G. Aberle, S. R. Wenham i M. A. Green, "New method for accurate measurements of the lumped series resistance of solar cells," *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, no. June, pp. 133–139, 1993, doi: 10.1109/pvsc.1993.347065.
- [89] B. Hussain, A. Ebong i I. Ferguson, "Zinc oxide as an active n-layer and antireflection coating for silicon based heterojunction solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 139, pp. 95–100, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.03.017.
- [90] D. Kumar Shah, K. C. Devendra, M. Shaheer Akhtar, C. Yeal Kim i O. B. Yang, "Vertically arranged zinc oxide nanorods as antireflection layer for crystalline silicon solar cell: A simulation study of photovoltaic properties," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 17, 2020, doi: 10.3390/app10176062.
- [91] Słownik Języka Polskiego; https://sjp.pwn.pl, "fotoogniwo." https://sjp.pwn.pl /sjp/fotoogniwo;2459992.html (dostęp: 09.09.2023).
- [92] C. B. Honsberg and S. G. Bowden, "Solar Cell Structure," 2019. https://www.pveducation.org (dostęp: 03.06.2024).
- [93] M. A. Green, "Photovoltaic principles," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, pp. 11–17, Apr. 2002, doi: 10.1016/S1386-9477(02) 00354-5.
- [94] P. Wurfel, *Physics of Solar Cells From Basic Principles to Advanced Concepts*, Second, Up. Weinheim, Germany: Viley-VCH, 2009.
- [95] U. Wurfel, A. Cuevas i P. Wurfel, "Charge carrier separation in solar cells," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 5, no. 1, pp. 461–469, 2015, doi: 10.1109 /JPHOTOV.2014.2363550.
- [96] W. Jaegermann, A. Klein i T. Mayer, "Interface engineering of inorganic thin-film solar cells - Materials-science challenges for advanced physical concepts," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 42, pp. 4196–4206, 2009, doi: 10.1002/adma.200802457.

- [97] J. Y. T. Huang *i in.*, "Design and characterization of strained InGaAs/GaAsSb type-II
 'W' quantum wells on InP substrates for mid-IR emission," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/2/025108.
- [98] P. F. Zhang *i in.*, "Valence band offset of ZnO/GaAs heterojunction measured by x-ray photoelectron spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, p. 012104, 2008, doi: 10.1063/1.2828860.
- [99] M. Grundmann, R. Karsthof i H. Von Wenckstern, "Interface recombination current in type II heterostructure bipolar diodes," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, no. 17, pp. 14785–14789, 2014, doi: 10.1021/am504454g.
- [100] J. T. Calow, P. J. Deasley, S. J. T. Owen i P. W. Webb, "A review of semiconductor heterojunctions," *J. Mater. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 88–96, 1967, doi: 10.1007/BF00550056.
- [101] G. Margaritondo, "Electronic Structure of Semiconductor Heterojunctions," vol. 1, p. 348, 1988, doi: 10.1007/978-94-009-3073-5.
- [102] K. E. Knutsen, R. Schifano, E. S. Marstein, B. G. Svensson i A. Y. Kuznetsov, "Prediction of high efficiency ZnMgO/Si solar cells suppressing carrier recombination by conduction band engineering," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 210, no. 3, pp. 585–588, 2013, doi: 10.1002/pssa.201228527.
- [103] B. Hussain, A. Aslam, T. M. Khan, M. Creighton i B. Zohuri, "Electron affinity and bandgap optimization of zinc oxide for improved performance of zno/si heterojunction solar cell using PC1D simulations," *Electron.*, vol. 8, no. 2, pp. 1–8, 2019, doi: 10.3390/electronics8020238.
- [104] S. M. Sze and Kwok K. NG, *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edit., vol. 4, no.3. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.
- [105] P. Caban *i in.*, "Impact of GaAs(100) surface preparation on EQE of AZO/Al2O3/p-GaAs photovoltaic structures," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 100, pp. 578–592, 2021, doi: 10.3762/BJNANO.12.48.

- [106] P. Mondal, S. K. Appani, D. S. Sutar i S. S. Major, "High performance GZO/p-Si heterojunction diodes fabricated by reactive co-sputtering of Zn and GaAs through the control of GZO layer thickness," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 32, pp. 19779–19787, 2021, doi: 10.1039/d1ra02531g.
- [107] R. L. Anderson, "Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 4, no. 3, pp. 283–287, 2010, doi: 10.1147/rd.43.0283.
- [108] M. A. Herman, *Heterozłącza Półprzewodnikowe*, Wyd. 1. Warszawa: Państwowe Wydawnictwa Naukowe, 1987.
- [109] M. Grundmann, The Physics of Semiconductors, An Introduction Including Devices and Nanophysics. Springer Berlin Heidelberg New York, 2006.
- [110] C. Sah, R. Noyce i W. Shockley, "Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics," *Proc. IRE*, vol. 45, no. 9, pp. 1228–1243, Sep. 1957, doi: 10.1109/JRPROC.1957.278528.
- [111] K. R. McIntosh, P. P. Altermatt i G. Heiser, "Depletion-Region Recombination in Silicon Solar Cells: When Does m_DR = 2?," na 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2000, pp. 250–253.
- [112] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2003.
- [113] H. J. Queisser, "Forward characteristics and efficiencies of silicon solar cells," Solid State Electron., vol. 5, no. 1, pp. 1–10, 1962, doi: 10.1016/0038-1101(62)90012-6.
- [114] O. Breitenstein and A. Schenk, "The origin of ideality factors n>2 of shunts and surfaces in the dark I-V curves of Si Solar Cells," na European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2006, p. vol.21.
- [115] K. L. Chopra and S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, vol. 3, no. 1. Boston, MA: Springer US, 1983.
- [116] E. Bucher, "Solar cell materials and their basic parameters," *Appl. Phys.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–26, Sep. 1978, doi: 10.1007/BF00885025.

- [117] K. E. Avdijan, "I-V And C-V Characteristics of nGaAs-nlnSb Heterojunctions Obtained by Pulsed Laser Deposition Technique," na Progress in Semiconductor Materials for Optoelectronic Applications Symposium, vol. 692, 2001, pp. 491–494.
- [118] A. M. Humada, M. Hojabri, S. Mekhilef i H. M. Hamada, "Solar cell parameters extraction based on single and double-diode models: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 494–509, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.11.051.
- [119] N. E. Courtier, "Interpreting Ideality Factors for Planar Perovskite Solar Cells: Ectypal Diode Theory for Steady-State Operation," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 14, no. 2, p. 024031, Aug. 2020, doi: 10.1103/PhysRevApplied.14.024031.
- [120] D. L. King, B. R. Hansen, J. A. Kratochvil i M. A. Quintana, "Dark current-voltage measurements on photovoltaic modules as a diagnostic or manufacturing tool," *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 1125–1128, 1997, doi: 10.1109 /pvsc.1997.654286.
- [121] A. J. Zakrzewski, T. A. Krajewski, G. Luka, K. Goscinski, E. Guziewicz i M. Godlewski, "Role of the hafnium dioxide spacer in the ZnO-based planar schottky diodes obtained by the low-temperature atomic layer deposition method: Investigations of current-voltage characteristics," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, no. 2, pp. 630–633, 2015, doi: 10.1109/TED.2014.2376979.
- [122] M. Wolf and H. Rauschenbach, "Resistance effects on measurements," Adv. Energy Convers., vol. 3, pp. 455–479, 1963.
- [123] J. Salinger, "Measurement of Solar Cell Parameters with Dark Forward I-V Characteristics," Acta Polytech., vol. 46, no. 4, pp. 25–27, 2006, doi: 10.14311/850.
- [124] M. Wolf, G. T. Noel i R. J. Stirn, "Investigation of the Double Exponential in the Current-Voltage Characteristics of Silicon Solar Cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-24, no. 4, pp. 419–428, 1977, doi: 10.1109/T-ED.1977.18750.
- [125] A. Ortiz-Conde, F. García-Sánchez, J. Muci i A. Sucre-González, "A review of diode and solar cell equivalent circuit model lumped parameter extraction procedures," *Facta Univ. - Ser. Electron. Energ.*, vol. 27, no. 1, pp. 57–102, 2014, doi: 10.2298/fuee14010570.

- [126] D. S. H. Chan and J. C. H. Phang, "Analytical Methods for the Extraction of Solar-Cell Single-and Double-Diode Model Parameters from I-V Characteristics," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 34, no. 2, pp. 286–293, 1987, doi: 10.1109/T-ED.1987.22920.
- [127] F. Montalvo-Galicia, M. T. Sanz-Pascual, P. Rosales-Quintero i M. Moreno-Moreno, "Solar Cell Parameter Extraction Method from Illumination and Dark I-V Characteristics," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 12, pp. 0–14, 2022, doi: 10.3390/nano12121955.
- [128] T. Zdanowicz, "The Interactive Computer Program to fit I-V Curves of Solar Cells," 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference. pp. 11–15, 1994.
- [129] S. S. Li, Semiconductor Physical Electronics, 2nd ed. New York, NY: Springer New York, NY, 2006.
- [130] V. M. Andreev and A. Luque, Concentrator Photovoltaics, vol. 130. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [131] Fraunhofer ISE; https://www.ise.fraunhofer.de, "STC measurements Fraunhofer ISE." https://www.ise.fraunhofer.de/en/rd-infrastructure/accredited-labs/callab/callabpv-modules/stc-messungen.html (dostęp: 18.11.2023).
- [132] NREL; https://www.nrel.gov, "Solar Spectra." https://www.nrel.gov/grid/solarresource/spectra.html (dostęp: 18.11.2023).
- [133] Silicon Solar; https://www.siliconsolar.com, "What are Standard Test Conditions (STC)| Silicon Solar." https://www.siliconsolar.com/what-are-standard-test-conditionsstc/ (dostęp: 18.11.2023).
- [134] N. Taylor, "Guidelines for PV power measurement in industry," *Publ. Off. EU*, 2010, doi: 10.2788/90247.
- [135] Electropedia; https://www.electropedia.org,"IEC 60050 International Electrotechnical Vocabulary - Details for IEV number 845-29-109: 'relative optical air mass.'" https://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/display?openform&ievref=845-29-109 (dostęp: 18.11.2023).

- [136] G. Karasiński, "SPEKTROFOTOMERIA SŁOŃCA I NIEBA W BADANIACH ATMOSFERY NA PRZYKŁADZIE INSTRUMENTU CE-318," Pr. Inst. ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 237, pp. 181–190, 2008.
- [137] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells (Photovoltaic Solar Energy Conversion), Stanford U. California: Academic Press Inc. (London) Ltd., 1983.
- [138] NREL; https://www.nrel.gov, "Reference Air Mass 1.5 Spectra." https://www.nrel.gov /grid/solar-resource/spectra-am1.5.html (dostęp: 02.11.2023).
- [139] NREL; https://www.nrel.gov, "ASTM G-173-03," https://www.nrel.gov/grid/solarresource/assets/data/astmg173.xls (dostęp: 02.11.2023).
- [140] L. Tsakalakos, "Nanotechnology for Photovoltaics." CRC Press, pp. 1–440, 2010, doi: 10.1201/9781420076752.
- [141] J. Nelson, *The physics of solar cells*. London, UK: Imperial College Press, 2003.
- [142] D. Abou-Ras, T. Kirchartz i U. Rau, Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. Wiley-VCH, 2011.
- [143] K. R. Mcintosh and C. B. Honsberg, "The influence of edge recombination on a solar cells I-V curve," na 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 2000., 2000, pp. 1651–1654.
- [144] A. A. Malygin, V. E. Drozd, A. A. Malkov i V. M. Smirnov, "From V. B. Aleskovskii's 'framework' Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 21, no. 10–12, pp. 216–240, 2015, doi: 10.1002/cvde.201502013.
- [145] M. Simpson, P. Smith i G. A. Dederski, "Atomic Layer Epitaxy," *Surf. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 343–348, Jan. 1987, doi: 10.1179/sur.1987.3.4.343.
- [146] VPHA, "Virtual Project on the History of ALD," VPHA, vph-ald.com: Worldwide collaborative effort, in an atmosphere of openness, respect and trust. https://vphald.com/ (dostęp: 17.06.2024).

- [147] BENEQ; https://beneq.com/en/, "What is ALD and how does it work? | Beneq." https://beneq.com/en/atomic-layer-deposition/ (dostep: 04.09.2023).
- [148] M. Bosund, E. M. Salmi i R. Peltonen, "Atomic layer deposition into ultra-high aspect ratio structures with a stop-flow ALD reactor," *Beneq*, Espoo, pp. 1–2, 2016.
- [149] H. C. M. Knoops, S. E. Potts, A. A. Bol i W. M. M. Kessels, "Atomic Layer Deposition," w *Handbook of Crystal Growth*, T. F. Kuech, Ed. Eindhoven University of Technology: Elsevier, 2015, pp. 1101–1134.
- [150] R. Zazpe *i in.*, "Atomic Layer Deposition for Coating of High Aspect Ratio TiO2 Nanotube Layers," *Langmuir*, vol. 32, no. 41, pp. 10551–10558, 2016, doi: 10.1021 /acs.langmuir.6b03119.
- [151] Encyklopedia PWN; https://encyklopedia.pwn.pl, "reakcja wymiany," *Encyklopedia PWN*. Wydawnictwa Naukowe PWN, Dostęp: 12.06.2024. Dostępne: https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/reakcja-wymiany;3998883.html.
- [152] J. Chodkowski, *Mały słownik chemiczny*, Wyd. V. Warszawa: Wiedza Powszechna, 1976.
- [153] S. Gieraltowska, L. Wachnicki, B. S. Witkowski, E. Guziewicz i M. Godlewski, "Thin films of high-k oxides and ZnO for transparent electronic devices," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 19, no. 4–6, pp. 213–220, 2013, doi: 10.1002/cvde.201207029.
- [154] L. A. Dobrzański and A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, "Technologie kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich przez nanoszenie powłok z fazy gazowej," *Obróbka powierzchni Mater. inżynierskich*, vol. 5, no. 6, pp. 89–136, 2011.
- [155] Z. Gronostajski, M. Kaszuba, M. Hawryluk i B. Nowak, "Trwałość narzędzi w procesach kucia," *Obróbka Plast. Met.*, vol. XXVI, no. 3, pp. 255–270, 2015.
- [156] L. A. Dobrzański, Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych. Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, Gliwice: International OCSCO World Press, 2009.

- [157] Micropack, "NanoCalc; Nano Calc Manual, version 3.0.2, 31.07.2008," 2008. http://www.lao.cz (dostęp: 12.04.2024).
- [158] LaO; https://lao.cz, "NanoCalc Thin Film Reflectometry System," 2001. http://www.lao.cz/data/ke-stazeni/NanoCalc datasheet 1 .pdf (dostęp: 12.04.2024).
- [159] L. J. Van der Pauw, "A METHOD OF MEASURING SPECIFIC RESISTIVITY AND HALL EFFECT OF DISCS OF ARBITRARY SHAPE," *Philips Res. Reports*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 1958.
- [160] L. J. van Der Pauw, "A METHOD OF MEASURING THE RESISTIVITY AND HALL COEFFICIENT ON LAMELLAE OF ARBITRARY SHAPE," *Philips Tech. Rev.*, vol. 20, no. 8, pp. 220–224, 1958.
- [161] PhysTech GmbH; www.phystech.de, "RH 2010 Hall measurement system, application note," 2010. http://www.phystech.de/products/hall/hall.htm (dostęp: 17.04.2024).
- [162] H. Okimura, Y. Koizumi i S. Kaida, "Electrical properties of p-type InSb thin films prepared by coevaporation with excess antimony," *Thin Solid Films*, vol. 254, no. 1–2, pp. 169–174, Jan. 1995, doi: 10.1016/0040-6090(94)06233-B.
- [163] PhysTech GmbH; www.phystech.de, "PhysTech GmbH Hall Measurement System RH 2035 Specifications and part list PhysTech GmbH." http://www.phystech.de /products/hall/hl2035.pdf (dostęp: 17.04.2024).
- [164] EAgLE; http://www.eagle-regpot.eu, "EAgLE for Industry." http://www.eagle-regpot.eu/EfI/index.php?show=19 (dostep: 17.04.2024).
- [165] BRUKER; https://www.bruker.com, "Atomic Force Microscopy for Materials E-Book | Bruker."https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm /resource-library/e-book-atomic-force-microscopy-for-materials.html (dostęp:12.04.2024).
- [166] BRUKER; https://www.bruker.com, "PeakForce Tapping (Mode) | Bruker." https://www.brukerafmprobes.com/c-285-peakforce-tapping.aspx (dostęp: 06.02.2024).
- [167] BRUKER; https://www.bruker.com, "ScanAsyst (Mode) | Bruker." https://www.brukerafmprobes.com/c-288-scanasyst.aspx (dostęp: 06.02.2024).

177

- [168] AllWin; https://allwin21.com, "Rapid Thermal Process Equipment | Allwin21." https://allwin21.com/category/rapid-thermal/ (dostep: 04.02.2024).
- [169] Photo Emission Tech. Inc.; https://photoemission.com/, "Solar Simulation Systems -Photo Emission Tech, Inc." https://photoemission.com/solar-simulation-systems/ (dostęp: 23.06.2024).
- [170] Photo Emission Tech. Inc.; https://photoemission.com, "SS100AAA 500 Watt Solar Simulator - Photo Emission Tech, Inc." https://photoemission.com/500-watt-solarsimulator-ss100aaa-2/ (dostęp: 25.03.2024).
- [171] Bentham Instruments; https://www.bentham.co.uk, "PVE300 Photovoltaic EQE (IPCE) and IQE solution - Bentham." https://www.bentham.co.uk/products/systems/pve300photovoltaic-eqe-ipce-and-iqe-solution-16/ (dostęp: 03.03.2024).
- [172] Instytut Fizyki PAN, "Spektrofotometr Varian Cary 5000." http://info.ifpan.edu.pl/Dodatki/WordPress/on41pl/files/2010/08/Cary5000.jpg (dostęp: 24.03.2024).
- [173] CAMECA; https://www.cameca.com, "Introduction to Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) technique." https://www.cameca.com/products/sims/technique (dostęp: 18.03.2024).
- [174] W.O.Barnard; G.Myburg, "Ohmic contacts for GaAs devices," *Solid State Electron.*, vol. 10, no. 12, pp. 1213–1218, 1967, doi: 10.1016/0038-1101(67)90063-9.
- [175] A. Piotrowska, "Ohmic Contacts to GaAs: Fundamentals and Practice," *Acta Phys. Pol.* A, vol. 84, no. 3, pp. 491–504, 1993, doi: 10.12693/aphyspola.84.491.
- [176] T. Lin, J. nan Xie, S. huan Ning, Q. min Li i B. Li, "Study on the p-type ohmic contact in GaAs-based laser diode," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 124, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.MSSP.2020.105622.
- [177] N. S. Fatemi, "AGING BEHAVIOR OF Au-BASED OHMIC CONTACTS TO GaAs," NASA Contractor Report TM-182146, 1988. https://ntrs.nasa.gov /api/citations/19880016447/downloads/19880016447.pdf (dostęp: 06.06.2024).

- [178] A. V. Malevskaya, V. P. Khvostikov, F. Y. Soldatenkov, O. A. Khvostikova, A. S. Vlasov i V. M. Andreev, "A Study of Ohmic Contacts of Power Photovoltaic Converters," *Tech. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 12, pp. 1198–1200, 2018, doi:10.1134/S1063785019010140.
- [179] Agilent Technologies; https://www.agilent.com/, IV and CV Characterizations of Solar/Photovoltaic Cells Using the B1500A, Application Note B1500A-14. 2009.
- [180] Computer History Museum; https://www.computerhistory.org, "1874: Semiconductor Point-Contact Rectifier Effect is Discovered | The Silicon Engine | Computer History Museum." https://www.computerhistory.org/siliconengine/semiconductor-pointcontact-rectifier-effect-is-discovered/ (dostęp: 14.02.2023).
- [181] W. Schottky, "Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 113, no. 5–6, pp. 367–414, May 1939, doi: 10.1007/BF01340116.
- [182] M. Razeghi, "Fundamentals of Solid State Engineering," *Fundam. Solid State Eng.*, pp. 1–689, 2019, doi: 10.1007/978-3-319-75708-7.
- [183] M. Murakami, "Development of refractory ohmic contact materials for gallium arsenide compound semiconductors," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–27, 2002, doi: 10.1016/S1468-6996(01)00150-4.
- [184] B. L. Sharma, Ed., Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications. Boston, MA: Springer US, 1984.
- [185] E. H. Rhoderick, "The physics of Schottky barriers," J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 3, no. 8, pp. 1153–1167, 1970, doi: 10.1088/0022-3727/3/8/203.
- [186] M. Grundman, The Physics of Semiconductors, An Introduction Including Devices and Nanophysics. Springer Berlin Heidelberg New York, 2006.
- [187] Y. Lu, T. S. Kalkur i C. A. Paz de Araujo, "Rapid Thermal Alloyed Ohmic Contacts to p-Type GaAs," J. Electrochem. Soc., vol. 136, no. 10, pp. 3123–3129, Oct. 1989, doi:10.1149/1.2096412.

- [188] Q. X. Xu and L. W. Yang, "Influence of a barrier layer on the formation of AuBe ohmic contact with the p-GaAs bases of heterojunction bipolar transistors," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 8, pp. 2582–2588, 2011, doi: 10.1109 /TED.2011.2158215.
- [189] S. Moon, K. Kim, Y. Kim, J. Heo i J. Lee, "Highly efficient single-junction GaAs thin-film solar cell on flexible substrate," *Sci. Rep.*, vol. 6, 30107, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep30107.
- [190] N. A. Papanicolaou and A. Christou, "Au-Mg improved ohmic contacts to p-GaAs," *Electron. Lett.*, vol. 19, no. 11, pp. 418–420, 1983, doi: 10.1049/el:19830287.
- [191] T. Sugiyama, "Ultra-Low Resistance Base Ohmic Contact with Pt / Ti / Pt / Au for High-f max AlGaAs / GaAs Heterojunction Bipolar Transistors," Japanese J. Appl. PhysicsApplied Phys., 1994.
- [192] Piotrowska A. i in., "Behaviour of dopants in gold-based metallizations to GaAs," Opto-Electronics Rev., vol. 3, pp. 72–79, 1993.
- [193] A. G. Baca, F. Ren, J. C. Zolper, R. D. Briggs i S. J. Pearton, "A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors," *Thin Solid Films*, vol. 308–309, no. 1–4, pp. 599–606, 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00439-2.
- [194] T. S. Kalkur, Y. C. Lu i C. Araujo, "Microstructure Analysis of Ohmic Contacts to GaAs," *Metall. Trans. A*, vol. 21A, pp. 2459–2463, 1990.
- [195] E. Kamińska, A. Piotrowska, S. Kasjaniuk i S. Gierlotka, "Transport behaviour in lowresistance metal/p-GaAs interfaces," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 90, no. 4, pp. 843–846, 1996, doi: 10.12693/APhysPolA.90.843.
- [196] E. Kamińska *i in.*, "Study of Zn-related structural transformations at p-GaAs/Ni/Zn interfaces relative to the formation of an ohmic contact," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 4, no. 1–3, pp. 289–291, 2001, doi: 10.1016/S1369-8001(00)00117-7.
- [197] C. C. Han, X. Z. Wang, S. S. Lau, R. M. Potemski, M. A. Tischler i T. F. Kuech, "The temperature dependence of the contact resistivity of the Si/Ni(Mg) nonspiking contact scheme on p-GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 5, pp. 3124–3129, 1991, doi: 10.1063/1.348579.
- [198] C. C. Han, X. Z. Wang, S. S. Lau, R. M. Potemski, M. A. Tischler i T. F. Kuech, "Thermally stable and nonspiking Pd/Sb(Mn) ohmic contact to p-GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 15, pp. 1617–1619, 1991, doi: 10.1063/1.105143.
- [199] P. E. Hallali, M. Murakami, W. H. Price i M. H. Norcott, "Thermally stable ohmic contacts to p-type GaAs. IX. NiInW and NiIn(Mn)W contact metals," J. Appl. Phys., vol. 70, no. 12, pp. 7443–7448, 1991, doi: 10.1063/1.349740.
- [200] M. A. Green, *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- [201] P. Caban *i in.*, "ZnO/GaAs heterojunction solar cells fabricated by the ALD method," *Optik (Stuttg).*, vol. 157, pp. 743–749, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.11.063.
- [202] Y. Lu, T. S. Kalkur i C. A. Paz de Araujo, "Rapid Thermal Alloyed Ohmic Contacts to p-Type GaAs," *J.Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 10, 1989.
- [203] G. Luka *i in.*, "Aluminum-doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition for transparent electrode applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 12, pp. 1810–1815, 2011, doi: 10.1007/s10854-011-0367-0.
- [204] S. M. George, "Atomic layer deposition: An overview," Chem. Rev., vol. 110, no. 1, pp. 111–131, 2010, doi: 10.1021/cr900056b.
- [205] E. Guziewicz *i in.*, "Extremely low temperature growth of ZnO by atomic layer deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 3, 2008, doi: 10.1063/1.2836819.
- [206] S. J. Lim, S. Kwon i H. Kim, "ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 7, pp. 1523–1528, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.144.
- [207] T. A. Krajewski *i in.*, "Optical and electrical characterization of defects in zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition," *Opt. Appl.*, vol. XXXIX, no. 4, 2009.

- [208] G. Luka *i in.*, "Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition," *Phys. status solidi*, vol. 207, no. 7, pp. 1568–1571, Jul. 2010, doi: 10.1002/pssa.200983709.
- [209] J. Y. Kim *i in.*, "Improved photovoltaic performance of inverted polymer solar cells through a sol-gel processed Al-doped ZnO electron extraction layer," *Opt. Express*, vol. 23, no. 19, p. A1334, Sep. 2015, doi: 10.1364/OE.23.0A1334.
- [210] D. Schroder, SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION, 3rd ed. Tempe, AZ: Wiley-IEEE Press.
- [211] D. Dragoman and M. Dragoman, Optical Characterization of Solids. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [212] S. P. Wang *i in.*, "A facile route to arsenic-doped p-type ZnO films," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 14, pp. 3577–3580, 2009, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.06.002.
- [213] M. Maruyama, "Diffusion of Zinc into GaAs," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 7, no. 5, p. 476, 1968.
- [214] J. P. Roberts and C. Wheeler, "Diffusion of zinc in zinc oxide," *Philos. Mag.*, vol. 2, no. 17, pp. 708–710, 1957, doi: 10.1080/14786435708242716.
- [215] Z. Guicheng and F. Ziping, "The diffusion of Zn in GaAs at low temperature," *Journal of Electronics (China)*, vol. 1, no. 1. pp. 46–52, 1984, doi: 10.1007/BF02824098.
- [216] M. Rei Vilar *i in.*, "Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces," Surf. Interface Anal., vol. 37, no. 8, pp. 673–682, 2005, doi: 10.1002/sia.2062.
- [217] D. A. Allwood, R. T. Carline, N. J. Mason, C. Pickering, B. K. Tanner i P. J. Walker, "Characterization of oxide layers on GaAs substrates," *Thin Solid Films*, vol. 364, no. 1, pp. 33–39, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00959-1.
- [218] T. Ishikawa and H. Ikoma, "X-ray photoelectron spectroscopic analysis of the oxide of gaas," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, no. 12 R, pp. 3981–3987, 1992, doi: 10.1143/JJAP.31.3981.

- [219] V. N. Bessolov and M. V. Lebedev, "Chalcogenide passivation of III-V semiconductor surfaces," *Semiconductors*, vol. 32, no. 11, pp. 1141–1156, 1998, doi: 10.1134/1.1187580.
- [220] T. H. Yu, L. Yan, W. You, R. B. Laghumavarapu, D. Huffaker i C. Ratsch, "The effect of passivation on different GaAs surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 17, 2013, doi: 10.1063/1.4826480.
- [221] J. Debehets *i in.*, "Detecting Fermi-level shifts by Auger electron spectroscopy in Si and GaAs," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 440, pp. 386–395, 2018, doi: 10.1016 /j.apsusc.2018.01.079.
- [222] M. G. Kang, S. H. Sa, H. H. Park, K. S. Suh i J. L. Lee, "Sulfidation mechanism of pre-cleaned GaAs surface using (NH4)2Sx solution," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 46, no. 1–3, pp. 65–68, 1997, doi: 10.1016/S0921-5107(96)01933-2.
- [223] F. S. Aguirre-Tostado *i in.*, "S passivation of GaAs and band bending reduction upon atomic layer deposition of HfO2/Al2O3 nanolaminates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 6, 2008, doi: 10.1063/1.2961003.
- [224] N. V. Nguyen *i in.*, "Band offsets of atomic-layer-deposited Al2 O3 on GaAs and the effects of surface treatment," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 8, 2008, doi: 10.1063/1.2976676.
- [225] G. C. DeSalvo *i in.*, "Wet chemical digital etching of GaAs at room temperature,"
 J. Electrochem. Soc., vol. 143, no. 11, pp. 3652–3656, 1996, doi: 10.1149/1.1837266.
- [226] I. Barycka and I. Zubel, "Chemical etching of (100) GaAs in a sulphuric acid-hydrogen peroxide-water system," J. Mater. Sci., vol. 22, no. 4, pp. 1299–1304, Apr. 1987, doi: 10.1007/BF01233125.
- [227] H. J. Lee *i in.*, "Selective wet etching of a GaAs AlxGa1-xAs heterostructure with citric acid-hydrogen peroxide solutions for pseudomorphic GaAs/AlxGa1-xAs/InyGa1yAs heterojunction field effect transister fabrication," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 35, no. 1–3, pp. 230–233, 1995, doi: 10.1016/0921-5107(95)01414-4.

- [228] L. Zaijin *i in.*, "GaAs surface wet cleaning by a novel treatment in revolving ultrasonic atomization solution," *J. Semicond.*, vol. 31, no. 3, pp. 1–4, 2010, doi: 10.1088/1674-4926/31/3/036002.
- [229] M. Rebaud, M. C. Roure, V. Loup, P. Rodriguez, E. Martinez i P. Besson, "Chemical treatments for native oxide removal of GaAs wafers," *ECS Trans.*, vol. 69, no. 8, pp. 243–250, 2015, doi: 10.1149/06908.0243ecst.
- [230] Y. HIROTA, Y. HOMMA, K. SUGII i N. MINEGISHI, "Clean and Damage-Free GaAs Surface Prepared by Using the Ultrasonic Running Deionized Water Treatment.," *Hyomen Kagaku*, vol. 12, no. 6, pp. 380–392, 1991, doi: 10.1380/jsssj.12.380.
- [231] Y. Hirota, K. Sugii i Y. Homma, "Cleaning Effects of Running Deionized Water on a GaAs Surface," J. Electrochem. Soc., vol. 138, no. 3, pp. 799–802, Mar. 1991, doi: 10.1149/1.2085678.
- [232] P. Tomkiewicz *i in.*, "Surface electronic properties of sulfur-treated GaAs determined by surface photovoltage measurement and its computer simulation," *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 3, pp. 498–502, 2009, doi: 10.1016/j.susc.2008.12.009.
- [233] M. Sakata and H. Ikoma, "Electrical Characteristics and Surface Chemistry of P2 S5-Passivated GaAs," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 33, no. 7R, p. 3813, Jul. 1994, doi: 10.1143/JJAP.33.3813.
- [234] P. Moriarty *i in.*, "Photoelectron core-level spectroscopy and scanning-tunnelingmicroscopy study of the sulfur-treated GaAs(100) surface," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 19, pp. 14237–14245, Nov. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.14237.
- [235] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa i Y. Nannichi, "Chemistry of S/GaAs and metal/S/GaAs systems," J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., vol. 11, no. 1, pp. 52–57, Jan. 1993, doi: 10.1116/1.578719.
- [236] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa i Y. Nannichi, "Synchrotron radiation photoemission analysis for (NH4)2S x -treated GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 8, pp. 4349–4353, Apr. 1991, doi: 10.1063/1.348380.

- [237] D. J. Carrad *i in.*, "The effect of (NH4)2Sxpassivation on the (311)A GaAs surface and its use in AlGaAs/GaAs heterostructure devices," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 32, pp. 1–19, 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/32/325304.
- [238] M. V. Lebedev, T. Mayer i W. Jaegermann, "Sulfur adsorption at GaAs(1 0 0) from solution: Role of the solvent in surface chemistry," *Surf. Sci.*, vol. 547, no. 1–2, pp. 171–183, 2003, doi: 10.1016/j.susc.2003.09.021.
- [239] R. Pietruszka *i in.*, "Opracowanie efektywnych metod domieszkowania warstw ZnO glinem w procesie ALD i optymalizacja tych warstw," *Prz. Elektrotechniczny*, vol. 90, no. 10, pp. 203–205, 2014, doi: 10.12915/pe.2014.10.49.
- [240] Merck Poland; https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl, "Citric acid monohydrate." https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/sial/c1909 (dostęp: 03.04.2024).
- [241] Encyklopedia PWN; https://encyklopedia.pwn.pl, "Krebsa cykl." Wydawnictwa Naukowe PWN, Dostęp: 12.05.2024. Dostępne: https://encyklopedia.pwn.pl/haslo /Krebsa-cykl;3927255.html.
- [242] A. Trajnerowicz and A. Wawro, "Etching of (100) GaAs Substrates with Citric Acid Hy- drogen Peroxide Solution for Vertical-External-Cavity Surface Emitting Laser," vol. 1063, no. 100, p. 1997, 1997, Dostęp: 02.06.2024. Dostępne: http://www2.ite.waw.pl/smmo2010/abstrakty/TrajnerowiczA.pdf.
- [243] D. C. Hays, "Selective etching of compound semiconductors," *Proc. Electrochem.* Soc., vol. PV 2005-04, pp. 147–159, 1999, doi: 10.1149/ma2005-01/16/738.
- [244] M. Otsubo, "Preferential Etching of GaAs Through Photoresist Masks," J. Electrochem. Soc., vol. 123, no. 5, p. 676, 1976, doi: 10.1149/1.2132908.
- [245] A. Kuźmicz, K. Chmielewski, O. Serebrennikova i J. Muszalski, "Selective etching of GaAs grown over AlAs etch-stop layer in buffered citric acid/H2O2 solution," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 63, pp. 52–57, Jun. 2017, doi: 10.1016 /J.MSSP.2017.01.020.

- [246] G. C. De Salvo, W. F. Tseng i J. Comas, "Etch Rates and Selectivities of Citric Acid/Hydrogen Peroxide on GaAs, Al0.3Ga0.7As, In0.2Ga0.8As, In0.53Ga0.47As, In0.52Al0.48As, and InP," J. Electrochem. Soc, vol. 139, no. 3, pp. 831–835, 1992.
- [247] E. Y. Chang, Y.-L. Lai, Y. S. Lee i S. H. Chen, "A GaAs/AlAs Wet Selective Etch Process for the Gate Recess of GaAs Power Metal-Semiconductor Field-Effect Transistors," J. Electrochem. Soc., vol. 148, no. 1, pp. 4–9, 2001.
- [248] J. Yota and V. A. Burrows, "Chemical and electrochemical treatments of GaAs with Na 2 S and (NH 4) 2 S solutions: A surface chemical study," J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., vol. 11, no. 4, pp. 1083–1088, 1993, doi: 10.1116/1.578445.
- [249] R. V Ghita, C. C. Negrila, F. Ungureanu i C. Logofatu, "XPS study of chemically sulphur-passivated n-GaAs," *Optoelectron. Adv. Mater. Commun.*, vol. 4, no. 11, pp. 1736–1739, 2010.
- [250] M. S. Carpenter, M. R. Melloch, M. S. Lundstrom i S. P. Tobin, "Effects of Na2S and (NH4)2S edge passivation treatments on the dark current-voltage characteristics of GaAs pn diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 25, pp. 2157–2159, 1988, doi: 10.1063/1.99563.
- [251] C. J. Spindt *i in.*, "Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of (NH4) 2S-treated GaAs (100) surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 9, pp. 861–863, 1989, doi: 10.1063/1.101780.
- [252] A. Baca and C. Ashby, "Fabrication of GaAs Devices," *Fabrication of GaAs Devices*, 2005. https://doi.org/10.1049/PBEP006E (dostep: 02.06.2024).
- [253] M. G. Kang and H. H. Park, "Surface preparation and effective contact formation for GaAs surface," *Vacuum*, vol. 67, no. 1, pp. 91–100, 2002, doi: 10.1016/S0042-207X(02)00202-6.
- [254] D. Shahrjerdi, E. Tutuc i S. K. Banerjee, "Impact of surface chemical treatment on capacitance-voltage characteristics of GaAs metal-oxide-semiconductor capacitors with Al2 O3 gate dielectric," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, pp. 2–5, 2007, doi: 10.1063/1.2764438.

- [255] Y. Xuan, H. C. Lin i P. D. Ye, "Simplified surface preparation for GaAs passivation using atomic layer-deposited high-K dielectrics," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, no. 8, pp. 1811–1817, 2007, doi: 10.1109/TED.2007.900678.
- [256] R. Scheer and H. W. Schock, Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Weinheim, Germany: Viley-VCH, 2011.
- [257] J. H. Lee *i in.*, "Efficiency characteristics of a silicon oxide passivation layer on p-type crystalline silicon solar cell at low illumination," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 6, pp. 683–689, 2019, doi: 10.1016/j.cap.2019.03.006.
- [258] R. Köferstein, L. Jäger i S. G. Ebbinghaus, "Magnetic and optical investigations on LaFeO3 powders with different particle sizes and corresponding ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 249–250, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2013.07.001.
- [259] P. Kubelka and F. Munk, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche," Zeitschr. f. techn. Physik, vol. 11. pp. 593–601, 1931.
- [260] P. Makuła, M. Pacia i W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018, doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02892.
- [261] H. Ramli, S. K. Abdul Rahim, T. Abd Rahim i M. Muhaimin Aminuddin, "Optimization of zinc sulfide (ZnS) electron affinity in copper indium sulfide (Cis) based photovoltaic cell," *Chalcogenide Lett.*, vol. 10, no. 6, pp. 189–195, 2013.
- [262] J. J. Robbins and C. A. Wolden, "High mobility oxides: Engineered structures to overcome intrinsic performance limitations of transparent conducting oxides," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 19, pp. 3933–3935, 2003, doi: 10.1063/1.1625435.
- [263] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova i M. V. Lebedev, "Solvent effect on the properties of sulfur passivated GaAs," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom., vol. 14, no. 4, pp. 2761–2766, 1996, doi: 10.1116/1.588827.
- [264] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, M. V. Lebedev i D. R. T. Zahn, "Passivation of GaAs in alcohol solutions of ammonium sulfide," *Semiconductors*, vol. 31, no. 11, pp. 1164–1169, 1997, doi: 10.1134/1.1187289.

- [265] M. Lebedev, T. Mayer i W. Jaegermann, "Solvent-affected chemistry at the GaAs/Sulfide Solution Interface," na International Symposia on Compound Semiconductors XXXVIII and Wide Bandgap Semiconductors for Photonic and Electronic Devices and Sensors III, 2003, no. ESPV 2003-04, pp. 38–47.
- [266] V. N. Bessolov, A. F. Ivankov, E. V. Konenkova i M. V. Lebedev, "Sulfidization in alcoholic solutions a new surface passivation method for GaAs," *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 378, pp. 1019–1023, 1995, doi: 10.1557/proc-378-1019.
- [267] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, M. V. Lebedev i D. R. T. Zahn, "Chemical effects during formation of the electronic surface structure of III-V semiconductors in a sulfide solution," *Phys. Solid State*, vol. 41, no. 5, pp. 793–795, 1999, doi: 10.1134/1.1130875.
- [268] P. Tyagi, D. F. Li, S. M. Holmes i B. J. Hinds, "Review of Sulphur Interaction based GaAs Surface Passivation and Its Potential Application in Magnetic Tunnel Junction based Molecular Spintronics Devices (MTJMSD)," J. Am. Chem. Soc, vol. 129, no. 51, pp. 4929–4938, 2007.
- [269] C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff i R. Bhat, "Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 1, pp. 33–35, 1987, doi: 10.1063/1.98877.
- [270] X. Fang *i in.*, "Enhanced Band Edge Luminescence in GaAs with Sulfur Passivation," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 219, no. 1, pp. 47–54, Sep. 2021, doi: 10.1080/10584587 .2021.1911352.
- [271] V. N. Bessolov, M. V. Lebedev, A. F. Ivankov, W. Bauhofer i D. R. T. Zahn, "Electronic properties of GaAs(100) surface passivated in alcoholic sulfide solutions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 133, no. 1–2, pp. 17–22, 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00189-5.
- [272] V. N. Bessolov, M. V. Lebedev, N. M. Binh, M. Friedrich i D. R. T. Zahn, "Sulphide passivation of GaAs: The role of the sulphur chemical activity," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 6, pp. 611–614, 1998, doi: 10.1088/0268-1242/13/6/012.

- [273] B. J. Skromme, C. J. Sandroff, E. Yablonovitch i T. Gmitter, "Effects of passivating ionic films on the photoluminescence properties of GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 24, pp. 2022–2024, 1987, doi: 10.1063/1.98280.
- [274] B. Brennan, "Surface and interface characterisation of high-κ dielectric materials on silicon and III-V semiconductor substrates," Praca doktorska, Dublin City University School of Physical Sciences, 2009.
- [275] J. D. Hwang and K. S. Lee, "A High Rectification Ratio Nanocrystalline p-n Junction Diode Prepared by Metal-Induced Lateral Crystallization for Solar Cell Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 4, p. H259, 2008, doi: 10.1149/1.2840618.
- [276] B. Swatowska *i in.*, "Application Properties of ZnO and AZO Thin Films Obtained by the ALD Method," 2021, doi: 10.3390/en14196271.
- [277] R. Pietruszka *i in.*, "STRUKTURY FOTOWOLTAICZNE OPARTE O HETERO-ZŁĄCZE ZnO/Si," *Pr. Inst. ELEKTROTECHNIKI*, zeszyt 264, 2014.
- [278] S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanaka i T. Kawai, "Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 2, pp. 787–791, 1996, doi: 10.1063/1.362887.
- [279] K. T. Roro *i in.*, "Temperature-dependent Hall effect studies of ZnO thin films grown by metalorganic chemical vapour deposition," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, 2008, doi: 10.1088/0268-1242/23/5/055021.
- [280] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, (8th ed.). John Wiley & Sons, 2005.
- [281] A. P. Roth, J. B. Webb i D. F. Williams, "Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 25, no. 12, pp. 7836–7839, Jun. 1982, doi: 10.1103/PhysRevB.25.7836.
- [282] C. J. Spindt and W. E. Spicer, "Sulfur passivation of GaAs surfaces: A model for reduced surface recombination without band flattening," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 16, pp. 1653–1655, Oct. 1989, doi: 10.1063/1.102228.