

Myron Rudysh

Streszczenie pracy doktorskiej

Badania teoretyczne kryształów chalkopiryty grup I-III-VI₂ dla zastosowań fotowoltaicznych

Półprzewodnikowe materiały chalkogenkowe są szeroko stosowane w różnych urządzeniach elektronicznych i mają właściwości, które czynią je atrakcyjnymi do stosowania w różnych dziedzinach. W szczególności ważnym zastosowaniem materiałów chalkogenkowych jest ich wykorzystanie w fotowoltaice do przekształcania energii słonecznej w energię elektryczną. Obiecującymi materiałami dla energetyki słonecznej są półprzewodniki chalkogenkowe o strukturze chalkopirytovej o wzorze I-III-VI₂. Materiały te mają wiele zalet w porównaniu z innymi i przyciągnęły uwagę naukowców ze względu na optymalną przerwę energetyczną i wysoki współczynnik absorpcji, co czyni je obiecującymi jako cienkowarstwowe materiały pochłaniające w wysokowydajnych heterozłączowych ogniwach słonecznych. Jednym z przedstawicieli takich materiałów jest selenek miedziowo-indowo-galowy CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS). Wykazuje on efektywność konwersji energii słonecznej do 23.4%, a w ogniwach słonecznych tandemowych perowskit/CIGS – 24.2%. Dlatego badanie materiałów półprzewodnikowych jest ważnym i aktualnym zadaniem.

Pomimo dużej liczby skomplikowanych i kosztownych badań eksperymentalnych, modelowanie teoretyczne w ramach różnych podejść zajmuje ważne miejsce w badaniach i poszukiwaniu nowych materiałów funkcjonalnych. W związku z tym proces tworzenia nowych materiałów i optymalizacji ich właściwości dla różnych zastosowań może być kosztowny i nieefektywny bez predycyjnych wskazówek teoretycznych. Dlatego preferowanym początkowym etapem projektowania nowych materiałów jest modelowanie komputerowe i symulacje ich właściwości fizycznych.

Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości strukturalnych, elektronowych, optycznych, sprężystych i wibracyjnych kryształów I-III-VI₂ (I = Cu, Ag, III = Al, Ga, In, VI = S, Se i Te) metodami teoretycznymi. Do tej pory nie przeprowadzono kompleksowego teoretycznego badania właściwości kryształów badanej grupy. Istnieje kilka badań materiałów z tej grupy, których analizę komplikuje stosowanie różnych metod i przybliżeń,

które dają różne ograniczenia i w konsekwencji różne odchylenia od eksperymentu. W prezentowanej pracy przeprowadzono szereg badań teoretycznych właściwości fizycznych kryształów rodziny I-III-VI₂ (I = Cu, Ag, III = Al, Ga, In, VI = S, Se, Te) w ramach podejścia zunifikowanego.

Zbadano strukturę pasmowo-energetyczną osiemnastu kryształów wskazanej grupy i wyjaśniono pochodzenie ich pasm energetycznych wykorzystując teorię funkcjonału gęstości wraz z funkcjonałami wymiennie-korelacyjnymi LDA i GGA. Wyjaśniono wpływ zmian składu kationowo-anionowego na strukturę tych poziomów elektronowych w kryształach. Oceniane są ilościowe i jakościowe charakterystyki struktur pasmowych tych kryształów.

Pokazano wady stosowania standardowej metody obliczania poziomów energetycznych odpowiadających *d*-elektronom dla kryształów z jonami In i Ga. Proponuje się wykorzystanie obliczeń z poprawkami Hubbarda (DFT+U), aby uwzględnić wady standardowych metod obliczeniowych.

Obliczono widma optyczne kryształów z grupy I-III-VI₂, w tym funkcje dielektryczne, widma absorpcyjne, współczynniki załamania itp. Pokazano możliwość wykorzystania tych materiałów jako warstwy absorbującej w ogniwach słonecznych.

W ramach modelu DES obliczono liniową elektrooptykę, współczynniki elektrowirowania i nieliniową podatność drugiego rzędu kryształów AgGaS₂. Wykorzystując dyspersję elektronowych objętości polaryzowalności obliczonych ze wzoru Lorentza–Lorenza otrzymano wartość nieliniowej podatności dla $\lambda = 1064$ nm.

Obliczono właściwości sprężyste dla osiemnastu kryształów z badanej grupy, w tym zachowanie współczynników sprężystości C_{ij} , modułu sprężystości B , modułu Younga E , modułu ścinania G oraz współczynnika Poissona ν . Pokazano tendencję do zmian właściwości i ich anizotropii przy izomorficznych podstawieniach składu kationowo-anionowego. Skonstruowano trójwymiarowe powierzchnie rozkładu modułu sprężystości i ich rzuty planarne, co pozwoliło na wizualne ukazanie zmiany anizotropii przy zmianie składu materiału.

Przeprowadzono analizę korelacyjną zależności struktura-właściwości i właściwości-właściwości dla wybranych wielkości. Znalezione szereg korelacji, które wykazują funkcjonalną zależność pomiędzy parametrami fizycznymi dla badanej grupy kryształów.

Wyjaśniono osobliwości widma fononowego w ramach przybliżenia harmonicznego w kryształach AgGaX₂ (gdzie X = S, Se, Te). Przeprowadzono symetryczną klasyfikację modów oscylacyjnych i pokazano zgodność wyników teoretycznych z eksperymentalnymi,

co weryfikuje zastosowaną technikę. Pokazano strukturę i transformację widma fononowego przy izomorficznym podstawieniu anionu $S \rightarrow Se \rightarrow Te$.

Zbadano możliwość kontrolowania właściwości optycznych, elektronowych i sprężystych kryształów poprzez tworzenie stałych roztworów podstawieniowych na przykładzie układu $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ dla $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ i 1 .

Podsumowując, możemy stwierdzić, że przeprowadzone są kompleksowe teoretyczne badania kryształów grupy I-III-VI₂, a mianowicie struktury elektronowej, właściwości optycznych, sprężystych i wibracyjnych w ramach teorii funkcjonału gęstości. Pokazano możliwości zastosowania i modyfikacji właściwości materiałów w celu efektywnego wykorzystania jako materiałów do energii słonecznej.

