

**Recenzja rozprawy doktorskiej p. mgr inż. Piotra Cabana
p. t. „Wytwarzanie i optymalizacja ogniw fotowoltaicznych ZnO/GaAs otrzymywanych
przy wykorzystaniu metody ALD”**

W swojej pracy mgr inż. Piotr Caban zmierzył się z problemem wytworzenia ogniw słonecznych, w których rolę absorbera pełni krystaliczne komercyjnie wytworzone podłoże GaAs a emiter stanowi warstwa ZnO lub ZnO:Al (AZO) nanoszone metodą ALD.

Od początku badań nad wykorzystaniem GaAs w fotowoltaice było oczywiste, że jest to materiał spełniający podstawowe kryterium zapewniające wysoką wydajność konwersji: optymalną wartość i prosty typ przerwy energetycznej, zapewniający silną absorpcję promieniowania słonecznego na niewielkiej drodze. Z tym większym zdziwieniem badaczy w latach 60-tych spotkał się fakt, że wydajność homozłączowych ogniw opartych na Ga As była bardzo niska w porównaniu z krzemem. Okazało się, że odpowiednie przygotowanie powierzchni absorbera i redukcja rekombinacji powierzchniowej ma w tym przypadku kluczowe znaczenie. W pracy mgr inż. Cabana jedno z centralnych miejsc zajmuje właśnie ta tematyka.

Praca składa się z 11 rozdziałów, bibliografii i spisu osiągnięć kandydata (publikacji, patentów, wystąpień konferencyjnych). We wstępie Autor zarysował historyczny rozwój i wyzwania obecnie stojące przed fotowoltaiką i podkreślił, że nie tylko bicie rekordów wydajności, ale także optymalizacja i redukcja kosztów ma znaczenie. W tym rozdziale zarysowano także motywację dla podjęcia się badań będących przedmiotem pracy. Zdaniem Autora wpisuje się ona w trend poszukiwania rozwiązań, które dają nadzieję na opracowanie technologii względnie prostej i niedrogiej. Swoją pracę nad optymalizacją procesów wytwarzania ogniwa heterozłączowego ZnO-GaAs p. Caban uzasadnił m.in. malejącymi kosztami wytwarzania podłoża GaAs, a zatem wzrastającą potrzebą eksploracji nowych możliwości, jakie stwarza ten typ absorbera w fotowoltaice. Argumentem za taką konstrukcją było również względna prostota osadzania tlenku cynku metodą ALD w niezbyt wysokiej temperaturze i nietoksyczność tego procesu. Symulacje przeprowadzone w pracach [24-26] pokazują, że teoretycznie nawet przy nieciągłości pasm przewodnictwa typu „cliff”, która występuje w heterozłączach ZnO/GaAs można osiągnąć wysoką sprawność konwersji fotowoltaicznej. Kluczowe znaczenie jednak ma wtedy rekombinacja na interfejsie. Trochę brakuje mi w tym rozdziale bardziej precyzyjnego zarysowania szczegółowych celów pracy i określenia metod, jakimi Doktorant ma zamiar osiągnąć te cele. Dobrze byłoby już tu wspomnieć też o ograniczeniach, które stwarzał wybór podłoża.

Rozdział 2. zawiera wyczerpujący zestaw informacji o materiałach składających się na ogniwo. W przypadku GaAs podkreślono m.in. także znaczenie GaAs dla zastosowań w

przestrzeni kosmicznej. ZnO natomiast ma szereg zalet, do których zalicza się szeroką prostą przerwę energetyczną w połączeniu z łatwością domieszkowania zarówno na typ p jak n, łatwość otrzymywania różnymi metodami i nietoksyczność. Dlatego materiał ten zyskał liczne zastosowania, m.in. jako „okno” w słonecznych ogniwach heterozłączowych. Problemem z punktu widzenia heterozłączowych ogniw słonecznych jednak jest często brak optymalnego dopasowania krawędzi pasm przewodnictwa między ZnO i absorberem, z którym mamy też do czynienia w przypadku heterozłączy ZnO/GaAs. W literaturze są doniesienia, że zastosowanie roztworu półprzewodnikowego ZnMgO pozwala na regulację wielkości tej nieciągłości.

W rozdziale 3. mamy szczegółowy opis zasady działania homozłącza półprzewodnikowego oraz heterozłącza uwzględniający wpływ różnych mechanizmów rekombinacji na przebieg charakterystyk prądowo napięciowych złączy. Następnie Autor omawia charakterystyki I-V oświetlonego złącza i parametry definiujące wydajność konwersji fotowoltaicznej. Tu brakuje mi szeregu informacji na temat relacji między współczynnikiem absorpcji, długością drogi dyfuzji a grubością absorbera, na podstawie których można byłoby przedstawić bardziej pogłębioną dyskusję wyników zawartych w dysertacji. Z tego samego powodu można byłoby zamieścić informację nt. wpływu różnych typów rekombinacji, włączając w to rekombinację na przednim i tylnym kontakcie, na przebieg wydajności kwantowej w zależności od własności absorbera.

Kolejny rozdział poświęcony jest szczegółowemu opisowi technologii i technik badawczych stosowanych w pracy. W szczególności opisano proces osadzania warstw ZnO i ZnO:Al (AZO) metodą Atomic Layer Deposition ALD, kluczowy dla tej pracy. Metodą rozpylania magnetronowego wytwarzano elektryczne kontakty aluminiowe na powierzchni ogniwa zaopatrzonego w przednią elektrodą ZnO lub AZO. Tyłne kontakty na bazie złota, typu Au/Zn/Au lub Ti/Au wytwarzano za pomocą odparowywania termicznego wiązką elektronową. Stosowano też proces RTP (rapid thermal annealing) w kontrolowanej atmosferze do optymalizacji oporności tych kontaktów.

Dalej opisano metody pomiarowe stosowane w charakteryzacji otrzymywanych warstw i struktur: pomiary topografii powierzchni próbek wykonywane były mikroskopem AFM (*ang. Atomic Force Microscopy*) oraz Mikroskopia SEM (*ang. Scanning Electron Microscopy*) do obrazowania morfologii powierzchni i przekrojów, spektroskopia jonów wtórnych SIMS do analizy składu, pomiary elektryczne przewodnictwa i ruchliwości metodą Halla w konfiguracji van der Pauwa, pomiary parametrów optycznych (odbicia, transmitancji, absorbancji i fotoluminescencji) a także podstawowe charakterystyki ogniw słonecznych: charakterystyki prądowo napięciowe oraz spektralnej wydajności kwantowej. Stwierdzić należy, że P. Caban opanował w stopniu wysokim zarówno procedury otrzymywania wszystkich elementów badanych struktur jak i szeroki wachlarz metod ich charakteryzacji.

W rozdz. 5. przedstawiono m.in. teoretyczne modele opisujące omowe i nieomowe kontakty metal-półprzewodnik. Autor wskazuje, że kontakt MS o niskiej oporności można uzyskać nie tylko stosując metal o odpowiednio dobranej pracy wyjścia, ale także w przypadku złącza Schottky'ego. Można uzyskać niskoomową rezystancję kontaktu jeśli dominującym mechanizmem transportu jest tunelowanie w wypadku silnego domieszkowania obszaru półprzewodnika przy kontakcie. Szczegółowo opisano technologię otrzymywania i optymalizacji standartowego w przypadku p-GaAs kontaktu opartego na złocie Au-Zn-Au. Ten typ kontaktu wykorzystywano później jako tylny kontakt do większości struktur fotowoltaicznych w tym doktoracie. W dalszej części mgr. inż. Caban przedstawia oryginalny swój pomysł kontaktu omowego opartego na takiej samej warstwie jak ta tworząca podstawowe heterozłącze w ogniwie słonecznym. Pomysł ten, opatentowany zresztą przez

Autora, wydaje się zaskakujący – ten sam tlenek z jednej i drugiej strony absorbera o zupełnie innej funkcji. Autor w rozdziale 5.5.2. i na rys. 5.6 demonstruje liniowość takich kontaktów zastosowanych jako przednia i tylna elektroda dla podłoża o różnym stopniu domieszkowania, jeśli proces ALD prowadzony jest w temperaturach 200-300°C. Brakuje tu dyskusji, dlaczego tak się dzieje, pojawia się ona w kolejnym rozdziale, ale wydaje mi się, że tu byłoby bardziej odpowiednie dla niej miejsce. Zaskakujące jest, że różnica w domieszkowaniu podłoża o 2 rzędy wielkości skutkuje zmianą rezystywności struktury tylko 4x – Autor nie komentuje tej tendencji.

W kolejnym rozdziale struktury ze standartową tylną elektrodą zaopatrzone w przednią elektrodę AZO/ZnO lub AZO są testowane w zależności od parametrów podłoża i przedniej elektrody. Wydajności oscylują tu wokół jedności (0.9-1,4%), z wyjątkiem struktury zrealizowanej przy zbyt wysokiej temperaturze osadzania ZnO, w której, zgodnie z wynikami z poprzedniego rozdziału, złącze przestaje być prostujące. Z trendów wynikających z porównania tych struktur Autor wyciąga dosyć oczywisty wniosek, że podłoże powinno być słabo domieszkowane. Nie widać istotnych różnic między emiternem ZnO i AZO.

Rozdział 7. jest poświęcony problemowi bardzo ważnemu, jeśli nie najważniejszemu w przypadku GaAs, tzn. przygotowaniu powierzchni. W ciągu wielu lat wytwarzania i doskonalenia różnych aplikacji optoelektronicznych na bazie tego związku opracowano wiele sposobów trawienia i pasywacji powierzchni tego materiału. W tej pracy, na podstawie analizy dostępnej literatury, Autor wybrał jego zdaniem najbardziej obiecujące ścieżki procesów i poddał nim powierzchnię GaAs. Zbadał następnie obraz powierzchni metodą AFM i SEM, wydajność kwantową struktur i ich charakterystyki I-V. Z tego wyciągnął wniosek nt. optymalnego sposobu przygotowania powierzchni z wykorzystaniem cytrynianu sodu jako trawiciela i wodnego roztworu siarczku amonu do pasywacji powierzchni. Zmierzył też szerokość przerwy wzbronionej AZO i pokazał, że nie zależy ona od sposobu przygotowania powierzchni (czego zresztą można się było spodziewać). Szkoda, że wynikiom tych pomiarów nie towarzyszy dyskusja, dlaczego wyniki EQE mają taką postać - czy można je wyjaśnić tylko wpływem rekombinacji w obszarze neutralnym absorbera.

Rozdział 8. i 9. poświęcono badaniu jak struktura reaguje na zmiany stałej dielektrycznej oraz stężenia roztworów siarczku amonu. Uzyskano niewielkie zmiany wydajności, które moim zdaniem najbardziej są skorelowane z wielkością upływności. Badanie widm fotoluminescencji wykazuje jednak istnienie korelacji między stężeniem roztworu siarczku amonu a wydajnością fotoluminescencji, co potwierdzać ma redukcję rekombinacji powierzchniowej.

Rozdział 10. zawiera badania, które jak rozumiem, miały na celu wykluczenie przypadku mogącego wpłynąć na poprzednio uzyskane wyniki i potwierdzenie, że dotychczasowe eksperymenty trafnie określiły optymalny zestaw parametrów dla obróbki powierzchni struktur. Pokazano, że wytworzone struktury zachowują się w sposób powtarzalny, przy czym znów optymalizacja prowadząca do najlepszych parametrów fotowoltaicznych prowadzi jednocześnie do wzrostu oporu bocznikującego. Ciekawe, jak Autor interpretuje tę relację, która jest widoczna zresztą w przypadku wielu próbek analizowanych w tej pracy.

Ostatni rozdział opisujący wyniki eksperymentów Doktoranta zawiera badanie wpływu grubości emitera ZnO na wydajność ogniwa. Okazało się że wydajność rośnie w funkcji grubości ZnO, a także rośnie opór równoległy (shunt). Maleje natomiast, co nieco zaskakujące, opór szeregowy. Autor przypisuje to ostatnie wzrostem ruchliwości w grubszych warstwach.

Podsumowując, mgr inż. Piotr Caban przedstawił w swojej pracy bardzo szczegółowo i ze

znajomością przedmiotu ciąg działań mający na celu optymalizację procesów otrzymywania przedniej i tylnej elektrody w ogniwie opartym na heterozłączu ALD-ZnO/GaAs. Doceniam logiczną konstrukcję pracy, wiele starań także dołożono, aby wnioski dotyczące optymalizacji procesów były przekonujące i dobrze udokumentowane. Doktorant włożył wiele wysiłku aby zgromadzić tak dużą ilość danych, a także wykazał się umiejętnościami w zakresie posługiwania się różnymi technikami optycznymi, elektrycznymi i metodami obrazowania stosowanymi w charakteryzacji struktur. Zauważył też, że w zależności od temperatury procesu ALD można otrzymać omowy lub prostujący kontakt, co może być informacją interesującą z punktu widzenia konstrukcji różnych przyrządów elektronicznych.

Praca jest starannie zredagowana, nie zauważyłam wielu błędów korektorskich. Zaopatrzona jest w obszerną i dobrze dobraną bibliografię. Część wyników tej pracy zostało opublikowana w dwóch artykułach w renomowanych czasopismach (*Beilstein J. Nanotechnol*, $IF=3,1$ i *Optik*, $IF=2,1$). P. Caban prezentował także swoje badania na konferencjach krajowych. Zespół, którego był członkiem otrzymał nagrodę na 14th International Invention and Innovation Show INTA RG POLAND, 2021 i 2020 Japan Design, Idea & Invention Expo. Trzeba też wspomnieć, że p. Caban jest współautorem zgłoszenia patentowego "*Kontakt omowy dla przyrządów półprzewodnikowych z podłożem p-GaAs:Zn oraz sposób wykonania takiego kontaktu.*"

Praca doktorska mgr inż. Piotra Cabana, przy wszystkich swoich zaletach, pozostawia jednak pewien niedosyt. Autor rzadko podejmował próby pogłębionej interpretacji rezultatów badań albo podejmował je w niewystarczającym stopniu – ograniczał się przeważnie do opisu procedur oraz ich wyniku. Brakuje oceny, jaki wpływ na sprawność ma tu wykorzystywanie bardzo grubego, jak na ogniwo GaAs, podłoża. Nie wiadomo, jaka jest droga dyfuzji w stosowanym podłożu, więc trudno ocenić, jaki jest udział absorbera w stratach rekombinacyjnych. Nie dowiadujemy się więc, dlaczego wydajność otrzymanych struktur tak dalece odbiega od typowych wartości dla homozłączu GaAs. Jeśli nie wiadomo, skąd się biorą tak duże straty „na wejściu” (nawet uwzględniając niekorzystny przebieg krawędzi pasm przewodnictwa na złączu, Voc ma szansę osiągnąć 0.8 V) trudno wytyczyć racjonalną ścieżkę optymalizacji tej struktury. Wydaje się, że opory omowe struktury, a przede wszystkim upływność (po krawędziach? pinholes?) mają znaczący wpływ na sprawność, ale w pracy nie ma żadnej dyskusji na ten temat. Gdyby skorzystać z jakiegokolwiek programu modelującego, można by sprawdzić, jakie parametry najbardziej ograniczają wydajność badanych struktur. Wtedy decyzja, którą drogą podążyć, miałaby bardziej racjonalne podstawy. Z tej pracy wynika, że różnice w przygotowaniu powierzchni absorbera i parametrów emitera dają zmiany wydajności o 0.5-1% na poziomie 2-3%. Jeśli nie wiemy dlaczego badana struktura ma tylko 3 % wydajności, a nie np. 12% (czego można by się spodziewać nawet po nieoptymalizowanej strukturze opartej o GaAs) to widać, że jest jakiś fundamentalny powód wpływający na wydajność, którego Autor nie próbował dociec, albo przynajmniej zasugerować. Ciekawa jestem komentarza Doktoranta na ten temat.

W konkluzji uważam, że mimo pewnych mankamentów, które wymieniłam wyżej w recenzji, praca doktorska mgr inż. Piotra Cabana spełnia wszystkie wymagania zwyczajowe i formalne (Art. 187 Ustawy *Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce* z dn. 20 lipca 2018 r. z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora. Działania na polu technologii są często żmudne i niekoniecznie przynoszą widowiskowe rezultaty, ale w pełni doceniam konsekwencję i upór Doktoranta w dążeniu do realizacji założonych celów.

Matgorzata Tselon