



Wrocław, 19 września 2024r.

Prof. Robert Kudrawiec
Katedra Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska
ul. Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
Tel.: +48 723 645 481, Fax: +48 71 328 36 96
e-mail: robert.kudrawiec@pwr.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra Piotra Cabana zatytułowanej
„Wytwarzanie i optymalizacja ogniw fotowoltaicznych ZnO/GaAs
otrzymywanych przy wykorzystaniu metody ALD”, wykonanej pod opieką
prof. Marka Godlewskiego oraz dr Rafała Pietruszka**

Praca doktorska Pana mgra Piotra Cabana jest pracą eksperymentalną z fizyki ciała stałego i jej przedmiotem są ogniwa fotowoltaiczne ZnO/GaAs tj. ich wytwarzanie i optymalizacja. Kluczowym elementem w tych badaniach jest wykorzystanie metody ALD (ang. atomic layer deposition), od lat z dużym sukcesem rozwijanej w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk, do osadzania warstwy ZnO w tego typu ogniwach.

Przez ostatnie lata obserwuje się stały wzrost zainteresowania badaniami nowych materiałów do zastosowań w fotowoltaice, rozwojem nowych technologii wytwarzania znanych materiałów fotowoltaicznych, a także wzrost zainteresowania nowymi hybrydowymi heterostrukturami fotowoltaicznymi. Badania przedstawione w niniejszej dysertacji bardzo dobrze wpisują się w ten trend i nowym aspektem w tych badaniach jest połączenie ZnO z GaAs oraz wykorzystanie metody ALD do osadzania warstwy ZnO w tego typu heterostrukturach.

Rozprawa składa się z dwunastu rozdziałów i podsumowania, z czego rozdziały 5-12 przedstawiają oryginalne wyniki uzyskane przez doktoranta lub przy udziale doktoranta, a rozdziały 1-4 wprowadzają czytelnika do tematyki dysertacji i obejmują: rozdział 1 – wstęp w którym doktorant przedstawił znaczenie ogniw fotowoltaicznych i umotywował podjętą tematykę badawczą; rozdział 2 – opis podstawowych cech GaAs i ZnO oraz znaczenia tych półprzewodników w fotowoltaice; rozdział 3 – elementarny opis ogniw słonecznych, a w tym zasady ich działania; rozdział 4 – opis zastosowanych metod badawczych. Podsumowując te cztery rozdziały wprowadzające czytelnika w tematykę dysertacji uważam, że czyta się je bardzo dobrze, w odpowiednich miejscach doktorant odsyła czytelnika do odpowiedniej literatury, a jej dobór jest właściwy i świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury przedmiotu. Balans pomiędzy długością opisu oraz zawartością



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



informacji potrzebnych do zrozumienia wyników przedstawionych w głównej części rozprawy jest dobrze wyważony. Nie mam uwag merytorycznych do tej części.

Odnosząc się do zawartości rozprawy opisaną w rozdziałach 5-12 uważam, że doktorant uzyskał dużo interesujących wyników, które stanowią istotny wkład do literatury przedmiotu. Każdy z tych rozdziałów poprzedzony jest odpowiednim wprowadzeniem, które zaznajamia czytelnika z poruszonym problemem, oraz zakończony jest krótkim podsumowaniem. Część z tych wyników została opublikowana, a lista publikacji związanych z niniejszą rozprawą (trzy pozycje z czego w dwóch doktorant jest pierwszym autorem oraz zgłoszenie patentowe) przedstawiona jest na końcu dysertacji. Warto jeszcze w tym miejscu nadmienić, że taki podział na rozdziały jest tutaj naturalny i wynika z procesów, które należy zoptymalizować przy wytworzeniu ogniwa ZnO/GaAs.

W rozdziale 5 doktorant optymalizuje i opisuje wytwarzanie kontaktów omowych do *p*-typu GaAs, który jest absorberem w badanych ogniwach. Wytworzone, przebadane i opisane są tutaj standardowe kontakty do tego typu GaAs, tj. Au/Zn/Au, oraz kontakty na bazie ZnO co można potraktować jako coś nowego/autorskiego i właśnie z tego jest zgłoszenie patentowe. W kolejnym rozdziale zbadano wpływ właściwości podłoża oraz temperatur osadzania warstwy ZnO na parametry ogniw słonecznych. Na podstawie tych badań ustalono jakiego typu GaAs jest najbardziej optymalny do tego typu ogniw oraz zakres temperatur dla osadzania ZnO. W związku z tym mam pytanie czym był podyktowany dobór podłoża GaAs, a w zasadzie absorbera, do tej części badań i czy jest to optymalny absorber z GaAs? Wydaje mi się, że grubość warstwy zubożonej (warstwy w której odłoży się pole elektryczne) we wszystkich tych podłożach GaAs jest dużo mniejsza niż w epitaksjalnym GaAs z tym poziomem domieszkowania, a tym bardziej niedomieszkowanym GaAs, i związane jest to z nieintencjonalnymi domieszkami tj. zanieczyszczeniami. To również powoduje, że rekombinacja niepromienista w takich warstwach jest znacząca. W związku z tym czy jako referencje do niniejszych badań doktorant nie rozważał podłoży *p*-typu GaAs z 1-2 mikrometrami niedomieszkowanego epitaksjalnego GaAs.

W rozdziale 7 doktorant przebadał wpływ przygotowania powierzchni GaAs do osadzenia warstw AZO/Al₂O₃ na właściwości tych warstw oraz właściwości ogniw fotowoltaicznych z tymi warstwami, a następnie wpływ stałej dielektrycznej roztworu pasywującego powierzchnie GaAs na parametry złącza warstwy-ALD/GaAs (rozdział 8) oraz stopnia stężenia wodnego roztworu siarczku amonu na pasywację powierzchni GaAs przed nałożeniem warstw metodą ALD (rozdział 9). Badania te wydają się być kluczowe w uzyskaniu złącza ALD/GaAs o możliwie najmniejszej liczbie defektów za złącza warstwy-ALD/GaAs, gdzie ALD oznacza warstwy AZO, ZnO lub Al₂O₃ uzyskane metodą ALD. Na podstawie tych badań wybrano optymalne warunki do wytwarzania



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



hybrydowych ogniw ZnO/GaAs i w rozdziale 10 dodatkowo wykazano jak ważną rolę w tym wypadku odgrywa przygotowanie powierzchni podłoża tj. GaAs. Ogniwa uzyskane w optymalnych warunkach zostały szczegółowo scharakteryzowane w rozdziale 11, gdzie zbadano i przedyskutowano zewnętrzną sprawność kwantową oraz charakterystyki I-V bez oświetlenia i z oświetleniem z których wyciągnięto kluczowe parametry takie jak współczynnik wypełnienia oraz wartość napięcia obwodu otwartego. W tej części zabrakło mi dyskusji niskiej wartości napięcia obwodu otwartego dla badanego układu ZnO/GaAs (V_{OC} dla wszystkich z badanych ogniw nie przekracza 0.35 V). Chciałbym aby podczas obrony doktorant ustosunkował się do tego czemu ta wartość jest tak niska i czy jest to wrodzona cecha tego złącza i czy można ją jeszcze zwiększyć. Chciałbym zwrócić uwagę, że o ile zewnętrzne wydajności kwantowe w szerokim zakresie spektralnym nie są złe oraz współczynnik wypełnienia też nie jest taki zły i osiąga wartość 30-44% to właśnie niska wartość V_{OC} jest przyczyną niskich sprawności ogniw ZnO/GaAs. Dla jedno-złączowych ogniw GaAs można uzyskać V_{OC} na poziomie ~ 1 V. W przypadku prezentowanych ogniw ZnO/GaAs ta wartość jest trzy razy mniejsza czego według mnie należy się spodziewać ponieważ ZnO pracuje tutaj jako przeźroczysta elektroda, a położenie pasma przewodnictwa w ZnO jest w połowie przerwy energetycznej GaAs. Dużo większego V_{OC} spodziewał bym się dla układu ZnO/InP stąd, że pasmo przewodnictwa w InP leży około 0.5 eV niżej niż w GaAs. Czy w związku z tym doktorant zastanawiał się nad złączami ZnO/InP. Tutaj dodatkowo chciałbym zwrócić uwagę, że przerwa energetyczna w InP jest nawet bardziej optymalna niż w GaAs dla ogniw jedno-złączowych zgodnie z tzw. „Shockley–Queisser limit”.

Ostatni rozdział dysertacji poświęcony jest wpływie grubości warstwy ZnO na parametry ogniw i przedstawione tam wyniki wykazują niewielką zależność od tej grubości co wydaje się być zrozumiałe jeżeli przyjmie się, że ZnO pracuje tutaj jako przeźroczysta elektroda. W związku z tymi wynikami, a także wcześniejszymi, mam pytanie do doktoranta jak wyglądała powtarzalność wyników (sprawności ogniw słonecznych i innych parametrów) w tym wypadku. Czy powtórzone wytworzenie nominalnie takiego samego ogniwa kilka razy i zbadano jego charakterystyki, ich powtarzalność itd. Ponadto główną zaletą ogniw fotowoltaicznych na bazie materiałów III-V jest ich stabilność w czasie. Jak to wyglądało w tym wypadku, czy takie badania zostały wykonane.

Podsumowując rozdziały 5-12, nie mam do tej części uwag merytorycznych, a jedynie dodatkowe pytania, które sformułowałem powyżej. Uważam, że doktorant w niniejszej rozprawie jednoznacznie dowiódł, że posiada ogólną wiedzę teoretyczną w tej tematyce oraz dyscyplinie nauki fizyczne, która jest wymagana do uzyskania stopnia doktora. Dodatkowo dowiódł, że potrafi tą wiedzę przełożyć na praktykę czego dowodem są



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Wrocław University of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

działające ogniwa fotowoltaiczne. Wyniki, które uzyskał lub powstały przy jego współudziale zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach (*Optic, Journal of Nanotechnology, Solar Energy Materials and Solar Cells*) i są już cytowane a ostatnia z nich jest cytowana ponad 130 razy. Chciałbym również podkreślić, że niniejsza dysertacja jest bardzo dobrze zredagowana (znalezione przeze mnie literówki i uwagi co do sformułowań są bardzo nieliczne i podane są na końcu niniejszej recenzji).

Podsumowując, uważam że rozprawa doktorska Pana Piotra Cabana spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych dla rozpraw na stopień doktora oraz zwyczajowo przyjęte kryteria w środowisku fizyki ciała stałego. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgra Piotra Cabana do publicznej obrony.

R. Kudrawiec

Robert Kudrawiec

Uwagi redakcyjne:

Strona 15: 'parametru sieci' powinno być zamiast 'stałej sieciowej' bo w ogólności ta wartość zmienia się z temperaturą i ciśnieniem/naprężeniami

Strona 23: Przy dyskusji ZnO stwierdzenie „możliwość celowego domieszkowania na typ p” jest zbyt odważne. O ile uda się ZnO domieszkować na typ p to takie próbki nie są stabilne w czasie ze względu na amfoteryczną naturę domieszek typu p w ZnO.

Strona 62 linia 3 od dołu: Powinno być: '...niższych rezystywności...'

Strona 114: Sformułowanie „rozmiar przerwy energetycznej” trochę niefortunne lepiej by było „szerokość przerwy energetycznej”.

...



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434