

**UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

**Consortiu:** Universitatea Stat din Moldova, Institutul de Dezvoltare a Societății Informaționale, Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hașdeu” din Cahul

**ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE ALE NATURII**





Cu titlu de manuscris  
C.Z.U: 537.222.22:621.315.592:620.97(043.3)

**LUNGU ION**

**FIZICA HETEROSTRUCTURILOR CdS/ZnTe ÎN APLICAȚII FOTOVOLTAICE**

**134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

**Teză de doctor în științe fizice**

Autor:	 _____	<b>Ion LUNGU</b>
Conducător științific:	 _____	<b>Tamara POTLOG</b> , dr. în științe fizico-matematice, conferențiar universitar
Membrii comisiei de îndrumare:	 _____	<b>Ștefan ROBU</b> , dr. în științe chimice, conferențiar universitar
	 _____	<b>Valentina NICORICI</b> , dr. în științe fizico-matematice, conferențiar universitar
	 _____	<b>Dumitru UNTILA</b> , dr. în șt. fizice

**CHIȘINĂU, 2024**

**© Lungu, Ion, 2024**

## CUPRINS

CUPRINS .....	3
ADNOTARE .....	6
ANNOTATION.....	7
АННОТАЦИЯ.....	8
LISTA ABREVIERILOR .....	9
INTRODUCERE.....	11
1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL VIZAT .....	20
1.1. Studiul literaturii asupra modelării numerice ale structurilor pe baza straturilor subțiri ZnO, CdS și ZnTe.....	20
1.2. Studiul literaturii asupra structurilor realizate pe baza straturilor subțiri de ZnO, CdS și ZnTe .....	24
1.3. Proprietățile fizice ale straturilor subțiri de ZnTe.....	26
1.3.1 Structura cristalină ale straturilor subțiri de ZnTe .....	26
1.1.2 Proprietățile optice ale straturilor subțiri de ZnTe .....	28
1.1.3 Proprietățile electrice ale straturilor subțiri de ZnTe .....	29
1.4. Proprietățile fizice ale straturilor de CdS.....	30
1.4.1. Structura cristalină ale straturilor de CdS .....	30
1.4.2. Proprietățile optice ale straturilor de CdS .....	32
1.4.3. Proprietățile electrice ale straturilor de CdS .....	32
1.3. Structura și proprietățile optice ale straturilor de ZnO .....	33
1.3.1. Structura cristalină ale straturilor de ZnO .....	33
1.3.2. Proprietățile optice ale straturilor de ZnO.....	34
1.3.3. Proprietățile electrice ale straturilor de ZnO .....	34
1.5. Mecanisme de transport a purtătorilor de sarcină electrică prin heterojoncțiuni.....	35
1.5.1. Modelul de difuzie Anderson.....	35
1.5.2. Modelul Dolega.....	37
1.5.3. Modelul de tunelare-recombinare a curentului în heterojoncțiuni .....	39

1.6. Heterojonțiuni cu bandă intermediară.....	41
CONCLUZII ȘI SCOPUL STUDIULUI.....	44
2. TEHNOLOGIA DE OBTINERE A STRATURILOR SUBȚIRI ȘI METODE DE CARACTERIZARE A LOR .....	46
2.1. Metoda de obținere a straturilor subțiri de ZnTe .....	46
2.2. Metoda de obținere a straturilor subțiri de CdS .....	48
2.3. Metoda de obținere a straturilor subțiri de ZnO.....	49
2.4. Tehnologia de obținere a heterojonțiunilor CdS/ZnTe .....	51
2.5. Despre SCAPS-1D.....	53
CONCLUZIILE CAPITOLULUI 2 .....	59
3. STUDIUL MORFOLOGIEI, STRUCTURII ȘI PROPRIETAȚILOR OPTICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnO, CdS ȘI ZnTe .....	60
3.1. Studiul proprietăților fizice a straturilor subțiri de ZnTe.....	60
3.2. Studiul straturilor subțiri de ZnTe:O .....	62
3.2.1. Morfologia și compoziția straturilor subțiri de ZnTe:O .....	62
3.2.2. Analiza EDX a straturilor subțiri de ZnTe:O .....	66
3.2.3. Analiza structurală a straturilor subțiri de ZnTe:O.....	68
3.2.4. Proprietățile optice ale straturilor subțiri de ZnTe:O.....	70
3.2.5. Studiul fotoluminescenței straturilor subțiri de ZnTe:O.....	73
3.3. Studiul straturilor subțiri de CdS .....	75
3.4. Studiul straturilor subțiri de ZnO .....	78
CONCLUZIILE CAPITOLULUI 3 .....	86
4. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE <i>HJ</i> CdS/ZnTe.....	88
4.1. Studiul caracteristicilor curent-tensiune .....	88
4.2. Studiul caracteristicilor capacitate-tensiune și capacitate-frecvență.....	92
4.3. Studiul conductivității electrice ale <i>HJ</i> CdS/ZnTe .....	97
4.4. Analiza impedanței electrice a <i>HJ</i> CdS/ZnTe.....	102
CONCLUZIILE CAPITOLULUI 4 .....	106

5. PROPRIETĂȚILE FOTOELECTRICE ALE <i>HJ</i> CdS/ZnTe .....	108
5.1. Influența regimului tehnologic asupra parametrilor fotovoltaici .....	108
5.2. Influența iluminării asupra parametrilor fotovoltaici.....	115
5.3. Eficiența cuantică.....	120
5.4. Simularea <i>HJ</i> CdS/ZnTe cu ajutorul softului SCAPS-1D .....	121
5.4.1. Parametrii de bază .....	121
5.4.2. Modelarea numerică a structurii CdS/ZnTe .....	122
CONCLUZIILE CAPITOLULUI 5 .....	130
CONCLUZII GENERALE.....	131
RECOMANDĂRI .....	133
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE .....	134
Declarația privind asumarea răspunderii .....	143

## ADNOTARE

la teza cu titlul „**FIZICA HETEROSTRUCTURILOR CdS/ZnTe ÎN APLICAȚII FOTOVOLTAICE**”, înaintată de candidatul **Ion LUNGU**, pentru conferirea titlului științific de doctor în științe fizice, la specialitatea **134.01-Fizica și Tehnologia Materialelor**.

**Structura tezei:** Teza înaintată spre susținere a fost realizată în Laboratorul „Materiale Organice/Anorganice în Optoelectronică” al Universității de Stat din Moldova, Chișinău, 2024. Este scrisă în limba română și constă din introducere, 5 capitole, concluzii generale, recomandări și bibliografie (104 titluri), fiind expusă pe 145 pagini text de bază, 87 figuri și 34 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 26 lucrări științifice, dintre care un articol în revistă cu impact factor 4,6; 5 articole în reviste din Registrul Național al revistelor de profil; 14 articole în culegeri științifice naționale și internaționale; 5 teze în culegeri științifice naționale și internaționale.

**Cuvinte cheie:** straturi subțiri, metoda CSS, compuși  $A^2B^6$ , simulare numerică SCAPS-1D, caracteristici J-U, caracteristici C-U, XRD, SEM, AFM, UV-Vis, FL, bandă intermediară, spectroscopia de impedanță.

**Domeniul de studiu:** Fizica și tehnologia dispozitivelor fotovoltaice pe baza compușilor binari, modelarea numerică a caracteristicilor curent-tensiune și eficienței cuantice externe.

**Scopul lucrării** constă în analiza potențialului utilizării HJ CdS/ZnTe în aplicații fotovoltaice, cu accent pe elaborarea tehnologiei de obținere a benzii intermediare în stratul absorbant prin încorporarea oxigenului în rețeaua de ZnTe.

**Obiectivele cercetării:** Conceperea designului optimal al dispozitivului fotovoltaic în baza heterojoncțiunii CdS/ZnTe din punct de vedere al eficienței de conversie a energiei solare în energie electrică prin simularea numerică cu softul SCAPS-1D. Elaborarea tehnologiei de obținere a straturilor subțiri ZnO, CdS, ZnTe prin: dirijarea condițiilor tehnologice, dopare, modificarea controlată a morfologiei, proprietăților cristaline, electrice și optice. Realizarea dispozitivelor fotovoltaice în baza compușilor studiați, cercetarea proprietăților fotoelectrice și stabilirea mecanismului de transport al purtătorilor de sarcină electrică.

**Noutatea și originalitatea științifică:** Optimizarea parametrilor tehnologici de obținere a straturilor subțiri de ZnTe, utilizând metoda CSS și tratamentul termic în mediu de oxigen la 400 °C, prin studiul structurii, compoziției chimice, absorbției, fotoluminescenței indică formarea benzii intermediare la 1,82 eV, în rezultatul substituției oxigenului cu telur. Realizarea dispozitivelor fotovoltaice cu valoarea tensiunii de circuit deschis de 0,84 V, cu randament de conversie a energiei solare în energie electrică 0,13%, destul de modest, în comparație cu cel obținut prin simulare numerică cu softul SCAPS-1D care indică în funcție de parametrii de intrare:  $E_{g(\text{ZnTe})}=2,2$  eV,  $E_{g(\text{CdS})}=2,4$  eV,  $E_{g(\text{ZnO})}=3,3$  eV,  $\chi_{(\text{Ag})}=4,7$  eV următorii parametri fotovoltaici:  $U_{CD}=0,89$  V,  $J_{SC}=25,9$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=72,6$ ,  $\eta=16,78\%$ . Eficiență cuantică internă atinge valoare de aproximativ 0,5 în intervalul lungimilor de undă 490-590 nm. Originalitatea constă în crearea de noi materiale pentru dezvoltarea dispozitivelor fotovoltaice alternative.

**Rezultatul/rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante:** în această teză de doctor a fost propus conceptul de dispozitiv fotovoltaic cu bandă intermediară și elaborate mostre experimentale a dispozitivelor fotovoltaice pe baza HJ CdS/ZnTe.

**Semnificația teoretică** a lucrării constă în elucidarea proceselor fizico-chimice de formare a benzii intermediare în straturile subțiri de ZnTe obținute, precum și a proceselor de la interfața HJ CdS/ZnTe:O prin analiza caracteristicilor J-U, C-U și a spectroscopiei de impedanță în funcție de temperatura și de frecvență de măsurare.

**Valoarea aplicativă:** constă în implementarea softului de simulare numerică SCAPS-1D în optimizarea parametrilor fotovoltaici a dispozitivelor fotovoltaice pe baza HJ CdS/ZnTe:O și realizarea experimentală a acestora pentru aplicații în energia verde.

**Implementarea rezultatelor științifice:** rezultatele științifice obținute pot fi implementate în procesul instructiv-educativ, atât la Facultatea de Fizică și Inginerie a Universității de Stat din Moldova, cât și în alte instituții de învățământ și cercetare din țară și de peste hotare.

## ANNOTATION

of the thesis entitled "**PHYSICS OF CdS/ZnTe HETEROSTRUCTURES IN PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS**", presented by the candidate **Ion LUNGU**, for obtaining the scientific degree of Doctor in Physical Sciences with specialty **134.01-Physics and Materials Technology**.

**Thesis structure:** The thesis was performed at the "Organic/Inorganic Materials in Optoelectronics" Laboratory of the State University of Moldova, Chisinau, 2024. It is written in Romanian and consists of an introduction, 5 chapters, general conclusions, recommendations, and bibliography (104 titles). The thesis is presented in 145 pages of basic text, containing 87 figures and 34 tables. The research results have been published in 26 scientific papers, including one journal article with an impact factor of 4.6; 5 articles in magazines from the National Register of professional magazines; 14 articles in national and international scientific collections; 5 theses in national and international scientific collections.

**Keywords:** thin films, CSS method,  $A^2B^6$  compounds, SCAPS-1D numerical simulation, J-U characteristics, C-U characteristics, XRD, SEM, AFM, UV-Vis, FL, intermediate band, impedance spectroscopy.

**Field of study:** Physics and technology of photovoltaic devices based on binary compounds, numerical modeling of current-voltage characteristics and external quantum efficiency.

**The aim of the work** consists of analyzing the potential of using HJ CdS/ZnTe in photovoltaic applications, with an emphasis on the development of the technology to obtain the intermediate band in the absorber layer by incorporating oxygen into the ZnTe network.

**Research objectives:** Designing the optimal scheme of the photovoltaic device based on the CdS/ZnTe heterojunction in terms of solar energy conversion efficiency through numerical simulation with SCAPS-1D software. The development of the technology for obtaining ZnO, CdS, ZnTe thin films by optimizing the technological conditions, doping for controlled modification of the morphology, crystalline, electrical, and optical properties. Fabrication of photovoltaic devices based on the optimized compounds, studying their photoelectric properties, and establishing the transport mechanism of electric charge carriers.

**Scientific novelty and originality of the results:** The optimization of the technological parameters for obtaining ZnTe thin films using the CSS method and thermal treatment in an oxygen environment at 400 °C, by studying the structure, chemical composition, absorption, photoluminescence indicates the formation of the intermediate band at 1.82 eV, because of the substitution of oxygen with tellurium. The realization of photovoltaic devices with the open circuit voltage value of 0.84 V, with solar energy conversion efficiency of 0.13%, quite modest, compared to that obtained by numerical simulation with SCAPS-1D software indicating in depending on input parameters:  $E_{g(\text{ZnTe})}=2.2$  eV,  $E_{g(\text{CdS})}=2.4$  eV,  $E_{g(\text{ZnO})}=3.3$  eV,  $\chi_{(\text{Ag})}=4.7$  eV following photovoltaic parameters:  $V_{OC}=0.89$  V,  $J_{SC}=25.9$  mA/cm<sup>2</sup>, FF=72.6,  $\eta=16.78\%$ . Internal quantum efficiency reaches a value of about 0.5 in the wavelength range 490-590 nm. The originality consists in creating new materials for the development of alternative photovoltaic devices.

**The main scientific problem solved:** in this PhD thesis, the concept of photovoltaic device with intermediate band was proposed and experimental samples of photovoltaic devices based on HJ CdS/ZnTe were elaborated.

**The theoretical significance** of the work consists in the elucidation of the physic-chemical processes of the formation of the intermediate band in the ZnTe thin layers obtained, as well as of the processes at the HJ CdS/ZnTe:O interface by analyzing the J-U, C-U characteristics, and impedance spectroscopy as a function of temperature and of measurement frequency.

**Applicative value:** it consists in the implementation of the numerical simulation software SCAPS-1D in the optimization of the photovoltaic parameters of the photovoltaic devices based on HJ CdS/ZnTe:O and their experimental realization for applications in green energy.

**Implementation of scientific results:** the obtained scientific results can be implemented in the instructional-educational process, both at the Faculty of Physics and Engineering of the Moldova State University, and in other educational and research institutions from the country and abroad.

## АННОТАЦИЯ

Диссертация «**ФИЗИКА ГЕТЕРОСТРУКТУР CdS/ZnTe В ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ**», представленной **Лунгу Ион**, на соискание степени доктора физических наук по специальности **134.01-Физика и технология материалов**.

**Структура диссертации:** Представленная на защиту диссертация выполнена в лаборатории «Органические/Неорганические Материалы в Оптоэлектронике» Государственного университета Молдовы, Кишинев, 2024. Она написана на румынском языке и состоит из введения, 5 глав, общих выводов, рекомендаций и библиографии (104 наименований), содержит 145 страниц основного текста, 87 рисунка и 34 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 26 научных работах, в том числе одна журнальная статья с импакт-фактором 4,6; 5 статей в журналах Национального реестра профессиональных журналов; 14 статей в национальных и международных научных сборниках; 5 диссертаций в национальных и международных научных сборниках.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, метод квазизамкнутого объема, соединения  $A^2B^6$ , I-U характеристики, C-U характеристики, РФА, СЭМ, АСМ, УФ-Вид, ФЛ, промежуточная зона, импедансная спектроскопия, численное моделирование.

**Область научных интересов:** Физика и технология фотоэлектрических устройств на основе бинарных соединений, численное моделирование вольтамперных характеристик и внешнего квантового выхода.

**Цель работы** состоит в анализе потенциала использования HJ CdS/ZnTe в фотоэлектрических устройствах с упором на разработку технологии получения промежуточной полосы в абсорбирующем слое путем внедрения кислорода в решетку ZnTe.

**Задачи работы:** Разработка оптимально дизайна фотоэлектрического устройства на основе гетероперехода CdS/ZnTe с точки зрения эффективности преобразования солнечной энергии путем численного моделирования в программе SCAPS-1D. Разработка технологии получения тонких слоев ZnO, CdS, ZnTe путем: управление технологических условий, легирования, контролируемого изменения морфологии, кристаллических, электрических и оптических свойств. Создание фотоэлектрических устройств на основе изученных соединений, исследование фотоэлектрических свойств и установление механизма переноса носителей электрического заряда.

**Научная новизна и оригинальность:** Оптимизация технологических параметров при различных условиях получения тонких слоев ZnTe методом CSS и термической обработкой в кислородной среде при температуре 400 °C, путем изучения структуры, химического состава, поглощения, фотолюминесценции указывает на образование промежуточной полосы при 1,82 эВ в результате замещения теллура кислородом. Реализация фотоэлектрических устройств со значением напряжения холостого хода 0,84 В, с КПД преобразования солнечной энергии 0,13%, достаточно скромным по сравнению с полученным при численном моделировании в программе SCAPS-1D с указанием в зависимости от входных параметров:  $E_{g(ZnTe)}=2,2$  эВ,  $E_{g(CdS)}=2,4$  эВ,  $E_{g(ZnO)}=3,3$  эВ,  $\chi_{(Ag)}=4,7$  эВ следующие фотоэлектрические параметры:  $V_{XX}=0,89$  В,  $J_{SC}=25,9$  мА/см<sup>2</sup>, FF=72,6,  $\eta=16,78$  %. Внутренний квантовый выход достигает значения около 0,5 в диапазоне длин волн 490-590 нм. Оригинальность состоит в создании новых материалов для развития альтернативных фотовольтаических приборов.

**Решенная основная научная задача:** в данной докторской диссертации была предложена концепция фотоэлектрического устройства с промежуточной зоной и разработаны экспериментальные образцы фотоэлектрических устройств на основе HJ CdS/ZnTe.

**Теоретическая значимость работы** состоит в выяснении физико-химических процессов формирования промежуточной зоны в полученных тонких слоях ZnTe, а также процессов на границе раздела HJ CdS/ZnTe:O путем анализа J-U, C-U характеристик и импеданса спектроскопии в зависимости от температуры и частоты измерения.

**Прикладное значение:** заключается во внедрении программы численного моделирования SCAPS-1D при оптимизации фотоэлектрических параметров фотоэлектрических устройств на основе HJ CdS/ZnTe:O и их экспериментальной реализации для приложений в зеленой энергетике.

**Внедрение научных результатов:** полученные научные результаты могут быть внедрены в учебно-образовательный процесс, как на физико-техническом факультете Государственного университета Молдовы, так и в других образовательных и научно-исследовательских учреждениях в стране и за рубежом.



## LISTA ABREVIERILOR

<i>AFM</i>	Microscopie de forță atomică
<i>C-F</i>	Caracteristici capacitate-frecvență
<i>CSS</i>	Metoda volumului cuazi-închis
<i>C-U</i>	Caracteristici capacitate-tensiune
$E_g$	Lărgimea benzii interzise
<i>EQ</i>	Eficiența cuantică
<i>EQE</i>	Eficiența cuantică externă
<i>EQI</i>	Eficiența cuantică internă
<i>FF</i>	Factor de umplere
<i>HJ</i>	Heterojoncțiune
$h\nu$	Energia fotonului
$J_0$	Densitatea curentului de saturație
<i>IB</i>	Bandă intermediară
<i>IBSC</i>	Celulă solară cu bandă intermediară
<i>J-U</i>	Caracteristici a densității de curent-tensiune
$J_{SC}$	Densitatea curentului de scurtcircuit
$n$	Factor de idealitate/diodic
$N_A$	Densitatea acceptorilor
$N_C$	Densitatea efectivă a stărilor în banda de conducție
$N_D$	Densitatea donurilor
$N_V$	Densitatea efectivă a stărilor în banda de valență
<i>PEDOT:PSS</i>	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
<i>R</i>	Reflectivitate
$R_S$	Rezistența serie
$R_{sh}$	Rezistența șunt
$R_a$	Rugozitate
$R_{MS}$	Rugozitate pătratică medie
$S_e$	Viteza de recombinare a electronilor la suprafață
<i>SEM</i>	Microscop electronic de baleiaj
$S_h$	Viteza de recombinare a golurilor la suprafață
<i>SIS</i>	Semiconductor izolator semiconductor
$S_{sk}$	Skewness (asimetrie)

$T$	Transmitanța
$t$	grosimea
$\tau$	constanta de timp de relaxare
$\tan\delta$	Pierderi dielectrice
$T_S$	Temperatura sursei
$T_{sub}$	Temperatura substratului
$T_{tr}$	Temperatura de tratare
$V_{CD}$	Tensiunea de circuit deschis
$XRD$	Difracția razelor X
$\alpha$	Coeficient de absorbție
$\epsilon_{st}$	Deformarea rețelei cristaline
$\epsilon_0$	Permitivitatea dielectrică absolută a vidului
$\epsilon_r$	Permitivitatea dielectrică relativă a mediului
$\eta$	Randamentul de conversie al energiei solare în energie electrică
$\lambda$	Lungimea de undă
$\mu_n$	Mobilitatea electronilor
$\mu_p$	Mobilitatea golurilor
$\sigma$	Conductivitatea electrică
$\sigma_n$	Secțiunea transversală de captare pentru electroni
$\sigma_p$	Secțiunea transversală de captare pentru goluri
$\Phi$	Lucrul de extracție al electronilor
$\chi$	Afinitatea electronică
$k_B$	Constanta Boltzmann

## INTRODUCERE

### Actualitatea și importanța temei abordate

În decursul ultimilor ani, compușii semiconductori  $A^2B^6$  au devenit unele dintre cele mai promițătoare și fascinante materiale semiconductoare utilizate în diverse aplicații practice. Aceste materiale se remarcă printr-un randament cuantic înalt al luminescenței, fotostabilității și sunt utilizate intens în domeniul optoelectronic. Straturile subțiri  $A^2B^6$  au captat interesul cercetătorilor în ultimele patru decenii datorită potențialului lor de a crea dispozitive semiconductoare de înaltă performanță. Cu toate acestea, obținerea straturilor subțiri este o provocare din cauza structurii specifice, a proprietăților electrice, optice și fotoelectrice.

Cerințele fundamentale pentru straturile subțiri includ menținerea stoechiometriei compoziției chimice, existența unei singure faze, și a unei structuri în coloane, cu o densitate redusă a defectelor de rețea. Cu toate acestea, cercetările privind compușii  $A^2B^6$  au subliniat necesitatea rezolvării problemelor tehnologice complexe, cum ar fi abaterile de la stoechiometrie, coexistența a două faze distincte zinc-blendă și wurtzit, tendința spre texturare anormală axială și prezența relativ ridicată a defectelor structurale, cum ar fi centrele de recombinare. Înlăturarea acestor defecte este esențială pentru a determina proprietățile straturilor subțiri. Se știe că materialele semiconductoare binare sunt eficiente în conversia energiei solare în energie electrică datorită benzilor de energie cu tranziții electronice directe. Coeficienții de absorbție în semiconductorii cu bandă interzisă directă sunt mai mari, ceea ce permite o absorbție optică satisfăcătoare în straturi cu o grosime de până la câțiva micrometri, necesitând astfel o cantitate minimă de material pentru fabricarea celulelor fotovoltaice.

Telurura de zinc ( $ZnTe$ ) este un material cu bandă interzisă directă largă (2,24 eV, la temperatura camerei) și este utilizat eficient în diverse aplicații, precum diode emițătoare de lumină verde [1], dispozitive fotovoltaice fotovoltaice, laseri, tranzistori cu straturi subțiri și celule fotovoltaice. Integrarea stratului de  $ZnTe$  între stratul de absorbție ( $CdTe$ ) și contactul cu metalul, în structura celulei solare  $CdS/CdTe/ZnTe$ /metal ohmic, s-a dovedit a fi o abordare promițătoare pentru îmbunătățirea eficienței celulei solare [2]. Această strategie abordează problema barierei Schottky formată la interfața  $CdTe$ /metal, în special pentru contactele metalice disponibile [3]. Recorduri de eficiență de până la 22,1% au fost raportate pentru celulele solare cu telurură de cadmiu ( $CdTe$ ), făcând din aceasta una dintre tehnologiile cu cea mai rapidă dezvoltare și promisiuni pentru aplicațiile cu straturi subțiri [4]. În structurile  $CdS/CdTe/ZnTe$ /metal ohmic, utilizarea unui strat subțire de  $p$ - $ZnTe$  este considerată o soluție eficientă. Având o structură de tip zinc-blendă (cubică) și o bandă interzisă de aproximativ 2,24 eV,  $ZnTe$  prezintă o discontinuitate redusă a benzii de valență în comparație cu  $CdTe$ , ceea ce favorizează transportul golurilor, și o

discontinuitate semnificativă a benzii de conducție, care poate contribui la reflexia inversă a electronilor [2]. Astfel, introducerea stratului de ZnTe contribuie la minimizarea pierderilor cauzate de recombinarea purtătorilor minoritari la interfața stratului de CdTe cu contactul din spate al metalului. În plus, concentrații înalte ale dopantului de tip  $p$  pot fi atinse în ZnTe, asigurând astfel un contact ohmic cu rezistență redusă la electrodul metalic.

Un alt domeniu de aplicare pentru straturile de ZnTe este în cadrul conceptului de celulă solară cu benzi multiple sau cu o bandă intermediară („intermediate-band solar cells”, IBSC). Această abordare a câștigat recent atenție ca o metodă viabilă pentru obținerea unei conversii eficiente a energiei solare [5]. Au fost investigate mai multe strategii pentru a demonstra conceptul IBSC, inclusiv utilizarea de puncte cuantice [6] și aliaje cu proprietăți chimice diferite („highly mismatched alloys”, HMA) [7]. Aliajele HMA reprezintă o categorie de materiale ale căror proprietăți fundamentale sunt semnificativ modificate prin înlocuirea unei mici fracțiuni a atomilor gazdă cu un element ce are electronegativitate foarte diferită, cum ar fi introducerea azotului în GaAs [8] sau oxigenului în ZnTe [9]. În cazul ZnTe, adăugarea unei cantități mici de oxigen izoelectronic duce la formarea unei benzi înguste, derivată din stările localizate ale oxigenului, situată sub nivelul benzii de conductivitate a compusului ZnTe [9]. Această nouă bandă intermediară se formează ca urmare a interacțiunii dintre stările localizate ale oxigenului și banda de conducție a compusului ZnTe. Energia fotonilor corespunzătorii celor trei zone de absorbție posibile între banda de valență, banda intermediară și banda de conducție a stratului ZnTe:O se potrivește bine cu spectrul solar. Această caracteristică recomandă acest material ca pe un candidat promițător pentru utilizare în dispozitive fotovoltaice cu benzi multiple sau cu benzi intermediare, ceea ce poate conduce la obținerea unei eficiențe înalte în conversia energiei solare. Pentru a dezvolta cu succes celule fotovoltaice IBSC bazate pe straturile subțiri de ZnTe:O, este esențială dezvoltarea unei metode de creștere epitaxială a straturilor de ZnTe:O de înaltă calitate. Diferite grupuri de cercetare au obținut deja astfel de straturi (ZnTeO) folosind metode precum epitaxia cu fascicul molecular [10] sau depunerea cu ablația laser pulsant [11], și au raportat poziția energetică a benzii intermediare în aceste straturi epitaxiale de ZnTe. Proprietățile straturilor policristaline ale compuşilor semiconductori binari sunt în prezent insuficient studiate, ceea ce încetinește progresul utilizării practice a acestora în dispozitivele reale. Astfel, rămân încă provocări în ceea ce privește dezvoltarea structurii și a proprietăților fotosensibile ale dispozitivelor electronice ce utilizează straturi de CdS și ZnTe. Optimizarea caracteristicilor electrice și optice ale acestora, precum și cercetarea aspectelor cheie legate de dispozitivele fotovoltaice bazate pe acești compuși, reprezintă obiectivele actuale. Creșterea eficienței dispozitivelor poate fi realizată prin optimizarea proprietăților fiecărui strat individual și a designului întregii celule fotovoltaice. Acest lucru poate fi realizat prin intermediul unor softuri specializate. În prezent, există diverse programe (cum ar fi

AMPS-1D, SCAPS-1D, PC-1D, ASA, etc.) [12, 13] care permit modelarea caracteristicilor electrice (atât în curenți continui, cât și în curenți alternativi) ale celulelor fotovoltaice cu heterojoncțiuni cu straturi subțiri. Cu toate acestea, SCAPS-1D [14] este considerat cel mai avansat și mai ușor de utilizat. Acest program oferă posibilitatea de a calcula parametrii cheie ai celulelor fotovoltaice, cum ar fi eficiența de conversie a energiei solare în energie electrică ( $\eta$ ), factorul de umplere a caracteristicii curent-tensiune ( $FF$ ), curentul de scurtcircuit ( $J_{SC}$ ) și tensiunea de circuit deschis ( $U_{CD}$ ), ținând cont atât de proprietățile individuale ale straturilor semiconductoare, cât și de calitatea interfeței heterojoncțiunii [14].

**Scopul lucrării** constă în analiza potențialului utilizării HJ CdS/ZnTe în aplicații fotovoltaice, cu accent pe elaborarea tehnologiei de obținere a benzii intermediare în stratul absorbant prin încorporarea oxigenului în rețeaua de ZnTe utilizând simularea numerică cu SCAPS-1D, precum și investigarea proprietăților electrice și fotoelectrice ale acestora.

**Principalele obiective de cercetare** propuse în lucrarea de față sunt:

1. Simularea numerică cu programul SCAPS-1D pentru a prezice performanța dispozitivului fotovoltaic CdS/ZnTe și a identifica principiile generale de optimizare a parametrilor fotovoltaici ai acestuia.
2. Optimizarea tehnologiilor de obținere a straturilor subțiri de ZnO, CdS cu compoziție și morfologie dirijată prin utilizarea metodelor de depunere prin metoda pirolizei de pulverizare și depunerii în volum cuazi-închis.
3. Caracterizarea proprietăților optice și structurale ale straturilor subțiri de ZnO și CdS, utilizate ca electrod transparent și, respectiv, fereastră optică în dispozitivul fotovoltaic realizat ulterior.
4. Elaborarea tehnologiei de obținere a straturilor de ZnTe:O cu identificarea regimului optimal de tratare termică în mediu de oxigen pentru formarea benzii intermediare.
5. Stabilirea corelației dintre regimul tehnologic ( $T_s$ ,  $T_{sub}$ ,  $t$ ) și concentrația de oxigen în straturile de ZnTe:O prin studiul compoziției, caracteristicilor optice și fotoluminescenței.
6. Estimarea principalilor parametri funcționali și analiza caracteristicilor HJ CdS/ZnTe:O în funcție de unii parametri fizico-chimici ai tehnologiei de obținere a stratului absorbant și designului contactului din spate.
7. Stabilirea mecanismului de transport al purtătorilor de sarcină electrică prin heterojoncțiunea CdS/ZnTe:O.

**Ipoteza de cercetare**

- Randamentul de conversie simulat numeric cu softul SCAPS-1D a HJ CdS/ZnTe este dependent de parametrii straturilor componente, cu următorii parametri fotovoltaici:

$U_{CD}=0,89$  V,  $J_{SC}=25,9$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=72,6$ ,  $\eta=16,78\%$  pentru  $d_{ZnTe}=1,0$   $\mu$ m,  $d_{CdS}=5$  nm,  $d_{ZnO}=20$  nm.

- Condițiile tehnologice optime pentru obținerea straturilor subțiri de ZnTe obținute prin metoda CSS sunt: temperatura substratului 320 °C - 360 °C; temperatura sursei 360 °C - 600 °C; timpul de depunere 6 minute. Tratarea termică în mediu de oxigen la temperatura de tratare 400 °C, timp de 1 oră, pune în evidență formarea benzii intermediare.
- Formarea benzii intermediare în straturile subțiri de ZnTe este confirmată prin: analiza EDX ce indică prezența oxigenului, și micșorarea acestuia cu temperatura sursei de la 5,88% (pentru  $T_s=560$  °C) până la 0,68% (pentru  $T_s=600$  °C); micșorarea parametrului rețelei cristaline a stratului absorbant cu conținut mare de oxigen; și prezența unei benzi largi situate la 1,8 eV în spectrele de fotoluminescență;
- Mecanismul conductibilității în HJ CdS/ZnTe:O la frecvențe joase ( $10^2$  Hz -  $10^4$  Hz) este predominant de conductibilitate ionică, iar la frecvențe înalte ( $10^5$  Hz -  $10^6$  Hz) prezintă conductibilitate de polarizare la interfață.
- HJ CdS/ZnTe realizate au valoarea  $U_{CD}=0,84$  V,  $J_{SC}=0,25$  mA/cm<sup>2</sup>, randamentul de conversie a energiei solare în energie electrică 0,13% la iluminare cu lumină integrală de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Eficiența cuantică internă indică o valoare a eficienței cuantice interne puțin mai mare de 0,5 în intervalul lungimilor de undă 490-590 nm.

### **Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese**

Problema științifică elucidată în această teză constă în modelări numerice pentru identificarea structurii cu realizarea ulterioară a unui dispozitiv fotovoltaic cu eficiență de conversie satisfăcătoare, urmată de validare experimentală, cum ar fi elaborarea și optimizarea tehnologiilor de obținere a straturilor subțiri cu compuși binari prin metode eficiente economic, cu compoziție, morfologie, proprietăți optice și electrice dirijate, și studiul proprietăților electrice și fotoelectrice ale dispozitivelor realizate.

Pentru obținerea straturilor subțiri și heterostructurilor pe baza acestora, au fost utilizate metoda volumului cuazi-închis și metoda pirolizei prin pulverizare. Proprietățile structurale (determinarea fazelor cristalografice, deformarea rețelei cristaline, dimensiunea cristalitelor) au fost studiate prin difracția razelor X (XRD).

Morfologia și compoziția au fost investigate cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM), iar compoziția chimică cantitativă a acestora a fost determinată prin spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX). Analiza topografică, precum rugozitatea medie pătratică, rugozitatea medie a suprafeței straturilor subțiri, a fost investigată cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM).

Transmitanța, reflectanța și absorbanța au fost înregistrate cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis pentru estimarea coeficientului de absorbție, lărgimii benzii interzise a componentelor dispozitivului fotovoltaic.

Spectrele de fotoluminescență au fost înregistrate pentru a pune în evidență banda intermediară în stratul subțire de ZnTe ce asigură substituirea telurului cu oxigenul și formarea centrului  $O_{Te}$ .

Parametrii fotovoltaici (cum ar fi: tensiunea de circuit deschis, densitatea curentului de scurtcircuit, rezistența serie, rezistența șunt, factorul de umplere, eficiența de conversie a energiei solare în energie electrică) au fost determinați prin măsurarea și analiza caracteristicilor curent-tensiune la iluminare cu lumină integrală în condiții AM1.5.

Mecanismul de transport de sarcină electrică în structurile realizate a fost investigat prin măsurarea caracteristicilor curent-tensiune la întuneric în intervalul de temperaturi 220-350 K, caracteristicilor capacitate-tensiune la diferite frecvențe și temperaturi.

Conductivitatea electrică, proprietățile dielectrice ale regiunii de interfață, permitivitatea dielectrică au fost obținute folosind metoda spectroscopiei de impedanță în funcție de temperatura de măsurare (220-350 K) și de frecvență ( $10^3$ - $10^6$  Hz).

### **Sumarul capitolelor tezei**

În **Introducere** este justificată actualitatea temei de cercetare, sunt expuse scopul și obiectivele tezei, metodologia cercetării științifice, noutatea științifică a rezultatelor obținute, problema științifică soluționată, semnificația teoretică și aplicativă a lucrării, rezultatele științifice principale înaintate spre susținere, aprobarea rezultatelor științifice, cât și volumul și structura lucrării.

**Capitolul I** este dedicat analizei bibliografice a cercetărilor în domeniul unor materiale din clasa compușilor binari (ZnO, CdS, ZnTe) și designului dispozitivelor fotovoltaice pe baza acestora. În Capitolul I sunt prezentate aspectele generale și o sinteză a celor mai recente publicații științifice în literatura de specialitate privind structura și proprietățile structurale, morfologice, topologice, electrice, optice. De asemenea, este analizată literatura de specialitate dedicată proiectării dispozitivelor fotovoltaice pe baza acestor materiale. Sunt descrise mecanismele de transport a sarcinii electrice prin heterojuncțiunile formate pe baza straturilor subțiri sus-numite. În cazul designului dispozitivelor fotovoltaice, tehnicile de simulare numerică permit includerea unor efecte fizice importante care experimental nu ar putea fi luate în considerare. De obicei, pentru a spori eficiența dispozitivului către limita Shockley-Queisser, mai multe programe de simulare, cum ar fi *PC-1D*, *AMPS-1D*, *ADEPT-F*, și *SCAPS-1D*, au fost dezvoltate pentru optimizarea proiectării acestora și pentru compararea cu propunerile de proiectare concurente. În cadrul tezei a fost folosit programul *SCAPS-1D*.

**În capitolul 2** este prezentată tehnologia de obținere a straturilor subțiri ZnTe, CdS, ZnO și heterojoncțiunilor pe baza lor. În capitol se discută influența parametrilor tehnologici de depunere, cum ar fi temperatura suportului și evaporatorului, asupra morfologiei, compoziției chimice, topologiei suprafeței, structurii cristaline a straturilor subțiri de ZnTe și CdS, obținute prin metoda volumului cuazi-închis. Straturile subțiri de ZnTe și CdS au fost depuse pe substraturi din sticlă borosilicată fără a fi necesar un agent de transport gazos suplimentar. Pentru a determina condițiile tehnologice optime pentru creșterea straturilor subțiri de ZnTe, au fost obținute două seturi de probe. În primul set, s-a variat temperatura substratului ( $T_{sub}$ ), menținând temperatura sursei ( $T_S$ ) constantă. În al doilea set, s-a variat  $T_S$  în timp ce  $T_{sub}$  a fost menținută constantă. Durata de depunere a fost aceeași pentru ambele seturi. De asemenea, este descrisă metoda de sinteză a straturilor de ZnO folosind metoda pirolizei prin pulverizare, luând în considerare concentrația molară a soluției precursorare, viteza fluxului de gaz purtător și temperatura substratului. Natura gazelor purtătoare, în acest caz, argon purificat și oxigen, influențează procesul de depunere și proprietățile straturilor subțiri rezultante. Aceste gaze pot avea rolul de a asigura o atmosferă controlată în timpul sintezei și pot interacționa chimic cu soluția precursorare pentru a modifica compoziția și proprietățile straturilor obținute. Doparea cu Al este un proces utilizat pentru a introduce impurități controlate în rețeaua de ZnO, cu scopul de a modifica proprietățile optoelectronice ale materialului. Pentru a investiga efectul dopării cu Al asupra proprietăților straturilor subțiri de ZnO, au fost obținute două seturi de probe în diferite atmosfere gazoase. Primul set a fost obținut în atmosferă de  $O_2$ , în timp ce al doilea set a fost obținut în atmosferă de Ar. Ambele seturi de probe au fost dopate cu diferite concentrații de Al, în intervalul 0-5%, în soluția precursorare inițială. Tehnologia de obținere a HJ de CdS/ZnTe implică o serie de etape critice, care contribuie în mod esențial la eficiența acestora. Aceste etape sunt: depunere a contactului frontal (cum ar fi ZnO,  $SnO_2$ , ITO, ITO/ZnO), prin pulverizare cu piroliză; depunere a stratului „fereastră” (CdS), prin evaporare în volum cuazi-închis; depunere a stratului absorbant (ZnTe) prin evaporare în volum cuazi-închis și tratarea termică în atmosferă de oxigen, depunere a stratului bufer Sb/Te la contactul din spate, prin metoda evaporării termice în vid, sau PEDOT:PSS, prin metoda centrifugării; depunerea contactului ohmic din spate, prin evaporare termică.

**Capitolul 3** este dedicat studiului influenței parametrilor tehnologici de depunere asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților optice ale straturilor subțiri de ZnO, CdS și ZnTe. În cazul studiului morfologiei straturilor de ZnTe, imaginile SEM indică faptul că acestea sunt compacte și uniforme și nu prezintă fisuri. Dimensiunea cristalitelor și particulelor este corelată direct cu temperatura substratului/sursei. Rezultatele obținute cu ajutorul AFM, indică faptul că morfologia suprafeței straturilor subțiri de ZnTe este influențată atât de



temperatura substratului ( $T_{sub}$ ), cât și de temperatura sursei ( $T_S$ ). Rugozitatea pătratică medie ( $R_a$ ) prezintă diferite valori în funcție de temperatura sursei. O valoare pozitivă a  $S_{sk}$  sugerează că suprafața straturilor subțiri de ZnTe, depuse la temperatura sursei de 580 °C, prezintă mai multe vârfuri decât văi. În schimb, o valoare negativă a  $S_{sk}$  pentru straturile de ZnTe obținute la celelalte  $T_S$ , indică existența unui număr mai mare de văi decât de vârfuri pe suprafața acestora. Tablourile de difracție XRD a straturilor subțiri de ZnTe prezintă structură policristalină cu orientare preferențială de-a lungul direcției [1 1 1]. De asemenea, analiza SEM indică faptul că dimensiunea particulelor crește de la 500 nm la 900 nm odată cu creșterea  $T_S$  de la 560 °C până la 600 °C, iar în cazul creșterii  $T_{sub}$  de la 320 °C până la 360 °C, dimensiunea particulelor se mărește de la 500 nm la 650 nm. Această observație sugerează că există o interacțiune complexă între  $T_{sub}$ ,  $T_S$ , morfologia și topologia straturilor subțiri. Analiza EDX indică prezența elementelor Zn, Te și O în toate probele, obținute la diferite  $T_{sub}$  și  $T_S$ . Spectrele de transmitanță în regiunea de transparență prezintă o împrăștiere puternică, însă se distinge și pragul de absorbție în straturile obținute. În spectrele de reflexie, se observă o scădere a reflectivității odată cu creșterea  $T_{sub}$ . Utilizând spectrele de  $R$  și  $T$  măsurate, împreună cu grosimile determinate ale straturilor subțiri de ZnTe, s-a calculat coeficientul de absorbție ( $\alpha$ ). Valoarea lărgimii benzii interzise ( $E_g$ ) este de aproximativ (2,20 eV $\pm$ 0,04 eV). Spectrele de fotoluminescență ale straturilor de ZnTe obținute la diferite  $T_{sub}$  și  $T_S$  indică faptul că impuritățile de substituție O<sub>Te</sub> din ZnTe oferă o cale pentru absorbția optică sub-bandă, care este eficientă în dezvoltarea unei noi generații de dispozitive fotovoltaice cu bandă intermediară (IBSC).

Rezultatele studiului XRD a straturilor de CdS arată că, indiferent de mediul de tratare termic, acestea sunt policristaline și aparțin sistemului cristalografic hexagonal. Dimensiunea medie a cristalitelor atinge valoare maximă în cazul tratamentului termic în vid. Calculul valorii lui  $E_g$  din spectrele de reflectanță ( $R$ ) și transmitanță ( $T$ ) indică o valoare de 2,40 $\pm$ 0,02 eV.

Analiza AFM arată că parametrii de rugozitate a suprafeței straturilor de ZnO, obținute în atmosferă de O<sub>2</sub>, indică valori mai mari ( $R_{MS}$ =60,96 nm și  $R_a$ =1,45 nm) în comparație cu parametrii de rugozitate a suprafeței straturilor de ZnO nedopate, obținută în atmosferă de Ar ( $R_{MS}$ =29,48 nm și  $R_a$ =0,45 nm). Analiza XRD arată că toate straturile subțiri de ZnO au structură policristalină cu evidențierea planelor (0 0 0 2), (1 0 0 0) și (1 0 0 1) de o intensitate mai pronunțată, care corespund structurii wurtzit hexagonale a ZnO, cu axa  $c$  perpendiculară pe suprafața substratului. Toate straturile subțiri nanostructurate de ZnO au atins valori ridicate ale transmitanței (80-85)% în ambele atmosfere. Pentru straturile subțiri de ZnO obținute în atmosferă de O<sub>2</sub>, valoarea benzii interzise ( $E_g$ ) este aproximativ de (3,24 eV $\pm$ 0,02 eV). Pentru straturile de ZnO obținute în atmosferă de Ar,  $E_g$  se modifică de la 3,22 eV până la 3,27 eV.

**Capitolul 4** este dedicat studiului mecanismului de transport al purtătorilor de sarcină electrică în HJ de CdS/ZnTe. Aceste studii includ: caracteristicile curent-tensiune (J-U), capacitate-tensiune (C-U), capacitate-frecvență (C-F), la diferite temperaturi de măsurare, pentru determinarea mecanismului de transport al purtătorilor de sarcină electrică prin bariera de potențial, înălțimea acestei bariere, lărgimea regiunii de sarcină spațială și a altor parametri. Cunoașterea acestor parametri facilitează atât optimizarea, cât și obținerea ulterioară a dispozitivului fotovoltaic. Analiza caracteristicilor J-U, la polarizare directă, permite calcularea factorului de idealitate. S-a constatat că la tensiuni din domeniul 0-0,2 V, factorul de idealitate ia valori cuprinse între 2,5-3,6, iar pentru tensiuni mai mari de 0,2 V, acesta ia valori mai mari de 3,6 și nu se modifică cu temperatura. Caracteristicile C-U măsurate pentru HJ de CdS/ZnTe la diferite frecvențe 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz indică faptul că forma curbei C-U prezintă histerezis datorită captării (încărcării) și decaptării (descărcării) capcanelor (stărilor) de la interfața HJ de CdS/ZnTe. Formarea și distribuția stărilor (capcanelor) de interfață au fost investigate prin studiul permitivității dielectrice complexe și impedanța complexă. S-au realizat măsurări ale proprietăților C (capacitate) și  $G/\omega$  (partea reală a conductanței normalizate în funcție de frecvență) la diferite frecvențe și temperaturi. Măsurătorile C-F indică prezența mai multor procese de relaxare dielectrică în material, contribuind la comportamentul complex observat al pierderilor dielectrice ( $\tan\delta$ ). Valorile experimentale ale permitivității dielectrice absolute ( $\epsilon$ ), pierderilor dielectrice ( $\tan\delta$ ), părțile reale și imaginare ale modulului electric ( $M'$  și  $M''$ ) variază în funcție de frecvență și temperatură. Conductivitatea în funcție de frecvență evidențiază două regiuni distincte în proximitatea frecvenței de 100 kHz, cu o notabilă relaxare dielectrică. Pe măsură ce frecvența crește la valori mai mari, conductivitatea scade semnificativ, indicând o apropiere de conductivitatea în curent continuu în jurul frecvenței de 100 kHz. Energia de activare determinată în intervalul de temperatura (280-350) K, este  $E_a=0,83$  eV

Așadar, rezultatele obținute din studiul proprietăților electrice indică faptul că la interfața HJ de CdS/ZnTe se formează un strat intermediar, care face ca această HJ să se comporte ca o structură de tip SIS. Mecanismul de transport al purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial identificat în HJ se demonstrează a fi emisia termionică la toate temperaturile, iar recombinarea prin intermediul stărilor și capcanelor de la interfață prevalează componenta de emisie termionică la temperaturi ridicate, în intervalul tensiunilor aplicate (0,2-0,7 V). Dominarea mecanismului de recombinare prin intermediul stărilor și capcanelor de la interfață se datorează prezenței stratului intermediar în HJ, cum ar fi probabil  $(\text{CdS})_{1-x}(\text{ZnTe})_x$  conform analizelor XRD și UV-Vis.

**În capitolul 5** este descris principiul de operare al HJ CdS/ZnTe. Sunt prezentați parametrii în regim de fotoelement: tensiunea circuitului deschis ( $U_{CD}$ ), densitatea curentului de scurtcircuit ( $J_{SC}$ ), factorul de umplere ( $FF$ ), eficiența cuantică externă ( $EQE$ ) și eficiența de conversie ( $\eta$ ) în

funcție de condițiile tehnologice. Caracteristicile fotoelectrice integrale exprimă dependența densității curentului de scurtcircuit și tensiunii de circuit deschis de iluminare. De asemenea, este prezentată eficiența cuantică internă a dispozitivelor fotovoltaice bazate pe straturi subțiri de ZnTe și este concretizată diagrama benzilor energetice ale *HJ* CdS/ZnTe în regim de fotoelement.

# 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL VIZAT

## 1.1. Studiul literaturii asupra modelării numerice ale structurilor pe baza straturilor subțiri ZnO, CdS și ZnTe

Instrumentul principal pentru modelarea celulelor fotovoltaice trebuie să fie capabil să rezolve ecuațiile fundamentale ale semiconductorului, cum ar fi ecuația Poisson (1.1.) și relațiile de continuitate (1.2.).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = -\frac{q}{\varepsilon_0} \left[ -n + p - N_A^- + N_D^+ + \frac{1}{q} \rho_{defect}(n, p) \right] \quad (1.1.)$$

$$\begin{cases} -\frac{\partial j_n}{\partial x} + G - U_n(n, p) = \frac{\partial n}{\partial t} \\ -\frac{\partial j_p}{\partial x} + G - U_p(n, p) = \frac{\partial p}{\partial t} \end{cases} \quad (1.2.)$$

Pentru a simula dispozitivele fotovoltaice reale, softul de modelare a dispozitivului trebuie să îndeplinească o serie de cerințe suplimentare. Acestea includ capacitatea de a simula mai multe straturi, de a răspunde și de a trata corect problema recombinării la interfață și diferite defecte ale straturilor. Programul de modelare ar trebui, de asemenea, să poată calcula și simula măsurătorile electro-optice în condiții de iluminare și întuneric, nu doar caracteristicile J-V, dar și răspunsul spectral.

Există numeroase instrumente disponibile pentru măsurarea și analiza diferiților parametri ai celulelor fotovoltaice, care sunt utilizate eficient pentru modelarea dispozitivului. Inginerii și cercetătorii folosesc diferite tipuri de software-uri de simulare fotovoltaică în centrele lor de cercetare și în universități. Cele mai utilizate software-uri sunt:

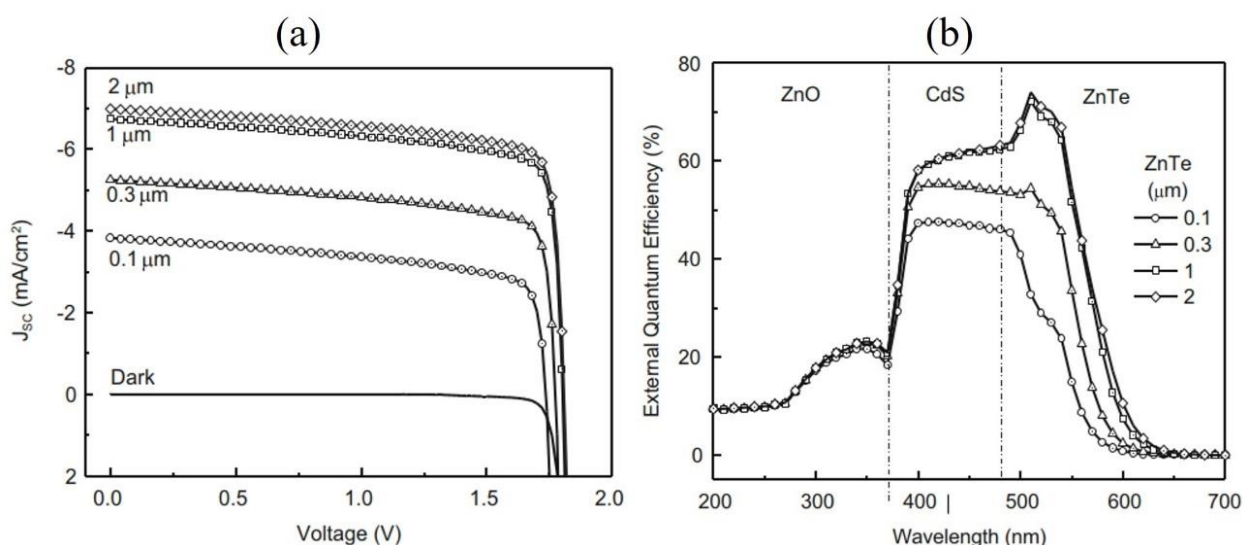
1. *SCAPS-1D* (Solar Cell Capacitance Simulator)
2. *AMPS-1D* (Analysis of Microelectronics and Photonics Structures)
3. *TCAD* (Technology Computer Aided Design)
4. *AFORS-HET* (Automat FOR Simulation of HETerostructures)
5. *PC1D* (Personal Computer One Dimensional)
6. *ASA* (Amorphous Semiconductor Analysis).

Skhouni și colaboratorii [15] au realizat o simulare numerică cu ajutorul software-ului Solar Cell Capacitance Simulator a performanței unui dispozitiv fotovoltaic bazat pe CdS/ZnTe, prin optimizarea grosimii stratului (de la 0,8  $\mu\text{m}$  până la 8,0  $\mu\text{m}$ ) pentru a atinge eficiența maximă de conversie. Pentru a simula caracteristicile fotovoltaice ale structurilor date autorii au utilizat parametrii de bază prezentați în Tabelul 1.1. ai straturilor. În calculele de simulare a parametrilor de intrare relaționați cu stările de defecte următorii factori s-a inclus: secțiunea transversală de captare pentru electroni și goluri, notate  $\sigma_e$  și  $\sigma_p$ , distribuția defectelor  $N_{def}$  și densitatea totală a nivelurilor de adâncime  $N_t$ . Studiul a relevat că o creștere a grosimii stratului absorbant de ZnTe

conduce la o eficiență mai mare până la atingerea unei valori maxime (Fig. 1.1.a), după care eficiența scade ușor.

**Tabelul 1.1. Parametrii de bază utilizați în simularea caracteristicilor dispozitivelor fotovoltaice [15]**

Parametrii de contact	Contactul frontal (Al)	Contactul din spate (Pt)	
$\Phi$ (eV)	4,45	5,40	
$S_e$ (cm/s)	$10^7$	$10^7$	
$S_h$ (cm/s)	$10^7$	$10^7$	
$R_f$	0,05	0,8	
Proprietățile stratului	ZnTe	CdS	ZnO
Grosiea ( $\mu\text{m}$ )	0,1-8	0,08	0,05
$E_g$ (eV)	2,19	2,43	3,37
$\chi$ (eV)	3,73	4,0	4,45
$\epsilon$	10,3	9,35	9,00
$N_C$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1,17 \cdot 10^{18}$	$1,75 \cdot 10^{18}$	$2,95 \cdot 10^{18}$
$N_V$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1,16 \cdot 10^{18}$	$1,47 \cdot 10^{18}$	$1,13 \cdot 10^{18}$
Electron thermal velocity (cm/s)	$3,24 \cdot 10^7$	$2,83 \cdot 10^7$	$2,38 \cdot 10^7$
Hole thermal velocity (cm/s)	$1,51 \cdot 10^7$	$1,39 \cdot 10^7$	$1,52 \cdot 10^7$
$\mu_n$ ( $\text{cm}^2/\text{v s}$ ) la 300 K	330	100	100
$\mu_h$ ( $\text{cm}^2/\text{v s}$ ) la 300 K	80	25	25
$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	0	$1,0 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{18}$
$N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2,16 \cdot 10^{18}$	0	0



**Fig. 1.1. Caracteristicile I-U ale dispozitivului fotovoltaic CdS/ZnTe pentru diferite grosimi a stratului ZnTe, la întuneric și iluminare AM1.5 (a) și eficiența cuantică externă (b) [15].**

Eficiența maximă de conversie ( $\eta$ ) de aproximativ 10% s-a obținut la o grosime optimă a ZnTe de aproape 2  $\mu\text{m}$ . La această grosime optimă, tensiunea de circuit deschis ( $V_{CD}$ ), densitatea curentului la circuit scurt ( $J_{SC}$ ) și factorul de umplere ( $FF$ ) au fost, respectiv de 1,81 V, 7  $\text{mA}/\text{cm}^2$  și 78,84%. Din analiza Figurii 1.1. b, se poate observa că atât eficiența cuantică externă (EQE), cât și răspunsul spectral cu lungime de undă mare scad pe măsură ce grosimea stratului de ZnTe scade. Spectrul EQE poate fi împărțit în trei regiuni distincte: prima regiune, situată între 480 și

620 nm, corespunde absorbției în stratul de ZnTe, a doua regiune, cuprinsă între 370-480 nm, corespunde absorbției în stratul de CdS, iar a treia regiune, pentru valorile lungimii de undă sub 370 nm, este atribuită absorbției în stratul de ZnO. De asemenea, trebuie menționat că valoarea maximă a curbei superioare corespunde unei eficiențe cuantice externe de 74%.

Optimizarea contactului din spate al structurii CdS/ZnTe poate fi realizată prin implementarea straturilor bufer, care pot contribui la îmbunătățirea eficienței dispozitivelor. Astfel, autorii lucrării [16] au utilizat stratul de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> între stratul absorbant de ZnTe și contactul metallic din spate (Cu). Studiul analizei numerice indică o eficiență de 7,14% în absența unui strat bufer, în timp ce eficiența celulei fotovoltaice propuse crește semnificativ până la 18,33% cu adăugarea acestui strat. În lipsa unui strat bufer, structura se confruntă cu două probleme majore. În primul rând, recombinarea purtătorilor minoritari la contactul din spate este semnificativă, ceea ce duce la o scădere a eficienței și a curentului de scurtcircuit. În al doilea rând, într-o celulă fotovoltaică tradițională pe bază de ZnTe, stratul absorbant subțire (ZnTe) nu oferă o absorbție optimă, ceea ce necesită un strat absorbant mai gros, generând costuri ridicate de material. Simularea structurii modificate a celulei fotovoltaice a evidențiat o eficiență de 18,33% ( $U_{CD}=0,47$  V,  $J_{SC}=57,74$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=67,52\%$ ), vezi Tabelul 1.2.

**Tabelul 1.2. Comparația performanței celulei fotovoltaice cu și fără stratul de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [16]**

Stratul de Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	U <sub>CD</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
prezent	0,47	57,75	67,65	18,24
lipsește	1,90	10,13	36,21	7,14

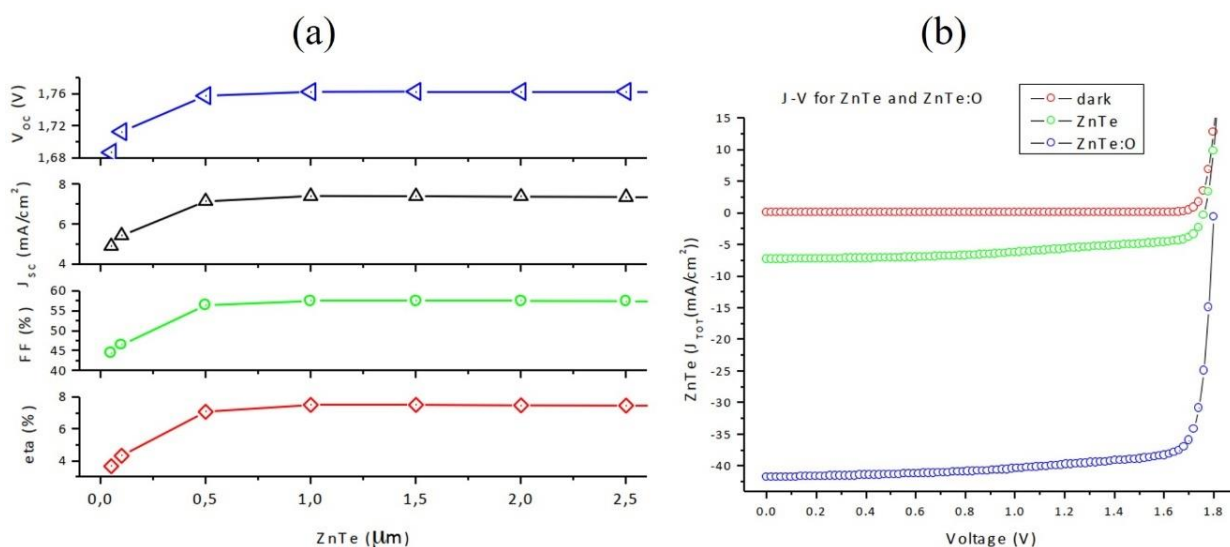
Ullah și colaboratorii [17] au efectuat un studiu similar a structurii ZnO/n-CdS/p-ZnTe/metal. Parametrii de bază utilizați pentru simularea numerică cu ajutorul software-ului SCAPS sunt prezentați în Tabelul 1.3.

**Tabelul 1.3. Parametri de bază pentru straturile absorbante de ZnTe [17]**

Parametri	ZnTe	CdS	ZnO
Grosimea (μm)	0,1- 2,7	0,060	0,050
E <sub>g</sub> (eV)	2,23 - 2,29	2,4	3,30
χ (eV)	3,73	4,2	4,45
α (cm <sup>-1</sup> )	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>
n (cm <sup>-3</sup> )	<i>p</i> -tip 10 <sup>17</sup>	<i>n</i> -tip	<i>n</i> -tip
N <sub>A</sub> /N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )	N <sub>A</sub> , 10 <sup>14-17</sup>	N <sub>D</sub> , 10 <sup>17-18</sup>	N <sub>D</sub> , 10 <sup>16-20</sup>
N <sub>C</sub> (cm <sup>-3</sup> )	2,2 · 10 <sup>18</sup>	2,2 · 10 <sup>18</sup>	2,2 · 10 <sup>18</sup>
N <sub>V</sub> (cm <sup>-3</sup> )	1,8 · 10 <sup>19</sup>	1,8 · 10 <sup>19</sup>	1,8 · 10 <sup>19</sup>

Autorii au variat grosimea stratului de ZnTe în domeniul 0,1 și 2,7 μm, rezultatele simulării caracteristicilor I-V sunt prezentate în Figura 1.2. S-a observat că eficiența de conversie a structurilor a crescut odată cu grosimea stratului absorbant de ZnTe, dar peste 1,5 μm scade ușor. Grosimea optimă pentru stratul absorbant de ZnTe ar fi de aproximativ 1,5 ± 0,5 μm. Din Fig. 1.2.,

la grosimea de 0,5  $\mu\text{m}$  și 1,5  $\mu\text{m}$ , eficiența calculată este de 7,07 % și, respectiv, 7,5 %. După ce au depistat parametri de bază ai straturilor utilizate pentru o eficiență maximă, au efectuat simularea structurilor cu ZnTe cu bandă intermediară realizată prin dopare cu oxigen (ZnTe:O). Dopajul cu oxigen, la concentrații adecvate, produce o bandă parțial plină situată la aproximativ 1,2 eV de banda de valență a ZnTe [18]. În acest caz, parametrii fotovoltaici pentru dispozitivele bazate pe ZnTe:O sunt următorii: tensiunea de circuit deschis ( $U_{CD}$ ) este de 1,8 V, densitatea curentului de scurtcircuit ( $J_{SC}$ ) este de 41,8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , iar factorul de umplere ( $FF$ ) este de 82,9%. Eficiența de conversie pentru un astfel de dispozitiv se situează în apropierea valorii de 60% (Fig. 1.2. b).



**Fig. 1.2. Parametri fotovoltaici pentru o celulă fotovoltaică pe bază de ZnTe în funcție de grosimea absorbantului de ZnTe (a) și comparația curbelor J-U pentru celulele fotovoltaice bazate pe ZnTe și ZnTe:O (b) [17].**

Pe baza parametrilor de intrare prezentați în Tabelul 1.3., cercetătorii din lucrarea [19] au efectuat o analiză numerică în funcție de grosimea stratului de ZnTe (între 0,5 și 3,0  $\mu\text{m}$ ). S-a observat aceeași tendință a caracteristicilor J-U ca în lucrările anterioare, respectiv, o creștere a parametrilor fotovoltaici odată cu creșterea grosimii stratului de ZnTe. Spectrul EQE prezintă, de asemenea, cele trei regiuni distincte identificate în Fig. 1.1., iar valoarea eficienței cuantice externe crește odată cu creșterea grosimii stratului de ZnTe, atingând aproximativ 95% pentru o grosime de 3,0  $\mu\text{m}$ , în concordanță cu valoarea așteptată (Fig. 1.3.).

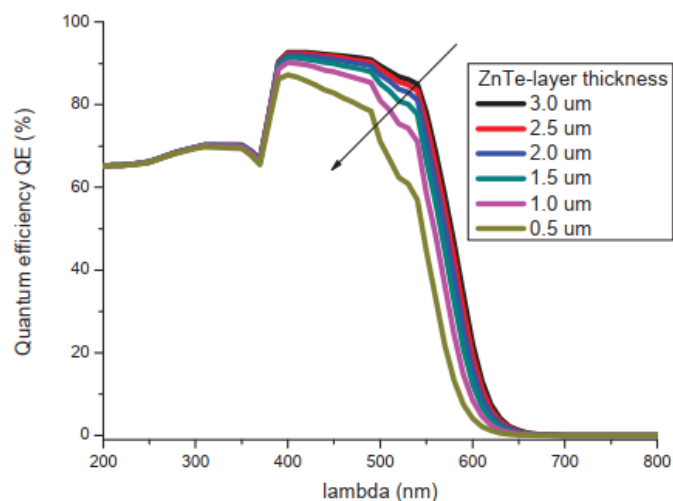


Fig. 1.3. Optimizarea grosimii stratului absorbant de ZnTe [19]

## 1.2. Studiul literaturii asupra structurilor realizate pe baza straturilor subțiri de ZnO, CdS și ZnTe

În publicația lui Pfisterer și Schock [20] se discută despre fabricarea și proprietățile *HJ* CdS/ZnTe, dezvoltate pentru utilizarea în sisteme fotovoltaice tandem. Straturile de ZnTe sunt evaporate pe straturi policristaline de CdS depuse pe substraturi de sticlă cu contact de argint. Depunerea de ZnTe include evaporarea cu dopanți (Cu, Ag, Te) din două evaporatoare controlate individual. Conform rezultatelor obținute, se constată că majoritatea curentului fotoindus este generată în stratul de CdS. Tensiunea de circuit deschis a celulelor solare variază între 0,5 și 0,93 V, iar densitatea curentului de scurt circuit a atins aproximativ 3 mA/cm<sup>2</sup>. Este propus un model teoretic, care presupune procese de tunelare și recombinare în mai multe etape pentru transportul purtătorilor de sarcină. În plus, în unele regiuni ale celulelor, s-ar putea forma Cu<sub>2</sub>S (barieră mică, tensiune de circuit deschis mică) și ZnCdTe (barieră înaltă, tensiune de circuit deschis înaltă). Aceste realizări oferă perspective asupra performanței și provocărilor potențiale ale *HJ* CdS/ZnTe pentru aplicații fotovoltaice.

Straturile subțiri *p*-ZnTe au fost utilizate cu succes ca material absorbant pentru stratul de fereastră *n*-CdS [21], optimizând eficient grosimea lui. Pentru a crea o *HJ* cu doi semiconductori din materiale de tip *n* și *p*, sunt necesare două contacte ohmice. Acest lucru a fost realizat prin depunerea stratului de *n*-CdS pe substratul conductiv din sticlă/FTO și prin evaporarea stratului de Au pe stratul de *p*-ZnTe. Stratul de ZnTe a fost electroplacat cu succes pe straturile subțiri de CdS depus pe substraturi conductive din sticlă/FTO. Structurile dispozitivelor au fost supuse unui tratament termic în aer, cu și fără tratament de suprafață cu CdCl<sub>2</sub>, la o temperatură de 400 °C și o durată de 10 min. Tratamentul chimic cu CdCl<sub>2</sub> a dus la îmbunătățirea eficienței celulelor fotovoltaice. Celulele fotovoltaice dezvoltate din structura dispozitivului sticlă/FTO/*n*-CdS/*p*-ZnTe/Au au furnizat o tensiune la circuit deschis ( $U_{CD}$ ) de 450 mV, densitate a curentului de



scurtcircuit ( $J_{SC}$ ) de  $7,26 \text{ mA/cm}^2$  și un factor de umplere ( $FF$ ) de  $0,31$ , rezultând o eficiență ( $\eta$ ) de aproximativ  $1,0\%$  pentru  $HJ \text{ } n\text{-CdS}/p\text{-ZnTe}$  tratată obișnuit în aer. După tratamentul suprafeței superioare a  $HJ \text{ } n\text{-CdS}/p\text{-ZnTe}$  cu soluție de  $\text{CdCl}_2$ , toți parametrii celulelor fotovoltaice s-au îmbunătățit: tensiune circuitului deschis ( $U_{CD}$ ) de  $0,48 \text{ V}$ , densitatea curentului de scurtcircuit ( $J_{SC}$ ) de  $24,0 \text{ mA/cm}^2$  și un factor de umplere ( $FF$ ) de  $0,46$ , obținându-se o eficiență totală de aproximativ  $5,3\%$ . Pentru  $HJ \text{ } n\text{-CdS}/p\text{-ZnTe}$  tratate cu soluție de  $\text{CdCl}_2$  și fără prezintă coeficienții de rectificare estimați din caracteristicile I-U în condiții de întuneric de  $10^1$ , respectiv  $10^2$ . Ambele dispozitive prezintă factori de idealitate ( $n$ ) mai mari de  $2,0$ , iar curenții de saturație, pentru structurile cu  $HJ$  fără și cu tratament  $\text{CdCl}_2$  sunt, respectiv, de  $79,4$  și  $0,16 \text{ nA}$ . Îmbunătățirea eficienței celulei fotovoltaice cu joncțiune  $p\text{-}n$  poate fi atribuită aplicării tratamentului cu  $\text{CdCl}_2$ .

Fabricarea joncțiunilor  $p\text{-}n$  sensibilizate a fost realizată cu succes utilizând straturile subțiri  $p\text{-ZnTe}$  și  $n\text{-CdS}$  [22]. Tehnicile de depunere din baie chimică (CBD) și electrodepunere (ED) au fost, respectiv, utilizate în depunerea acestor straturi. Înainte de fabricarea structurilor cu joncțiune  $p\text{-}n$  sensibilizate, proprietățile electrice ale structurilor  $\text{FTO}/p\text{-ZnTe}/\text{Al}$  și  $\text{FTO}/n\text{-CdS}/\text{Au}$  au fost studiate separat utilizând metoda capacitate-tensiune (C-U) pentru a determina densitatea de dopaj a fiecărui dintre straturi subțiri. Rezultatele analizelor C-U au arătat că  $p\text{-ZnTe}$  este moderat dopat cu o densitate a acceptorilor de  $3,55 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , în timp ce  $n\text{-CdS}$  este puternic dopat cu o densitate a donatorilor de  $9,00 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Doparea puternică a  $n\text{-CdS}$  și doparea moderată a  $p\text{-ZnTe}$  vor face ca interfața dintre aceste straturi să fie o structură sensibilizată  $n^+p$ . Prin urmare, pentru a fabrica  $HJ \text{ } n\text{-CdS}/p\text{-ZnTe}$ , s-a asigurat că aproximativ aceeași grosime a straturilor subțiri de  $\text{CdS}$  și  $\text{ZnTe}$  utilizată în experimentul inițial pentru a studia proprietățile electrice ale structurilor  $\text{FTO}/n\text{-CdS}/\text{Au}$  și  $\text{FTO}/p\text{-ZnTe}/\text{Al}$  a fost utilizată și în dezvoltarea diodelor cu joncțiune  $n^+p$  sensibilizate pentru a obține rezultate mai precise. Proprietățile electronice ale structurii dispozitivului au fost studiate utilizând atât caracteristicile I-U cât și caracteristicile C-U. Rezultatele J-U arată că joncțiunile  $n^+p$  sensibilizate au o calitate bună de rectificare, cu o rezistență serie ( $R_S$ ) de aproximativ  $35 \Omega$  și coeficient de redresare care depășesc  $10^{2,7}$  în condiții de întuneric. Rezultatele caracteristicilor C-U au arătat că densitatea acceptorilor din joncțiunea  $n^+p$  sensibilizată este de ordinul  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , în timp ce densitatea donatorilor este de ordinul  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Lee și colaboratorii [23] prezintă un raport despre celulă fotovoltaică cu bandă intermediară (IBSC) bazată pe  $\text{ZnTe}$  dopat cu  $\text{Cr}$  ( $\text{ZnTe}:\text{Cr}$ ) și obținută utilizând metoda de depunere cu laser pulsativ (PLD). Cromul a fost distribuit uniform în pelicula subțire de  $\text{ZnTe}:\text{Cr}$ , cu o concentrație atomică de aproximativ  $3,5\%$ , iar straturile subțiri de  $\text{ZnTe}:\text{Cr}$  au prezentat conductivitate electrică de tip  $p$ . Straturile subțiri de  $\text{ZnTe}:\text{Cr}$  aveau coeficienți de absorbție mai mari decât cei ai  $\text{ZnTe}$  nedopat în intervalul de energie a fotonilor sub pragul de bandă a  $\text{ZnTe}$  ( $2,2 \text{ eV}$ ). Iluminarea în condiții AM 1,5 pe IBSC  $\text{ZnTe}:\text{Cr}$  a generat un curent de scurtcircuit de  $21,18 \text{ mA/cm}^2$ , tensiune

de circuit deschis de 0,48 V și un factor de umplere de 58%, rezultând o eficiență de conversie a energiei ( $\eta$ ) de 5,9%, cea mai mare raportată într-o IBSC bazată pe ZnTe:Cr.

### 1.3. Proprietățile fizice ale straturilor subțiri de ZnTe

#### 1.3.1. Structura cristalină ale straturilor subțiri de ZnTe

ZnTe poate cristaliza în diferite structuri cristaline, inclusiv cubică, hexagonală și trigonală (Fig. 1.4.). În structura cubică,  $Zn^{2+}$  este legat de patru atomi echivalenți de  $Te^{2-}$  pentru a forma tetraedre  $ZnTe_4$ , iar distanțele de legătură Zn-Te sunt de 2,65 Å. În structura trigonală,  $Zn^{2+}$  și  $Te^{2-}$  sunt aranjați în tetraedre  $ZnTe_4$  cu colțuri comune, iar distanțele de legătură Zn-Te variază între 2,67 Å și 2,69 Å. În structura hexagonală,  $Zn^{2+}$  și  $Te^{2-}$  formează tetraedre  $ZnTe_4$ , iar lungimile de legătură Zn-Te sunt de 2,65 Å. În Tabelul 1.4. sunt prezentați parametri rețelelor cristaline ale acestora.

Aceste diferite structuri cristaline ale ZnTe pot influența proprietățile și comportamentul materialului. De exemplu, structura cubică este frecvent întâlnită în semiconductori și are o bandă interzisă directă, ceea ce o face adecvată pentru aplicații optoelectronice. Structura trigonală are distanțe de legătură Zn-Te ușor diferite, ceea ce poate avea un impact asupra proprietăților electronice. Structura hexagonală este întâlnită în compuși semiconductori și prezintă anizotropie, ceea ce înseamnă că proprietățile pot varia în funcție de direcția cristalului.

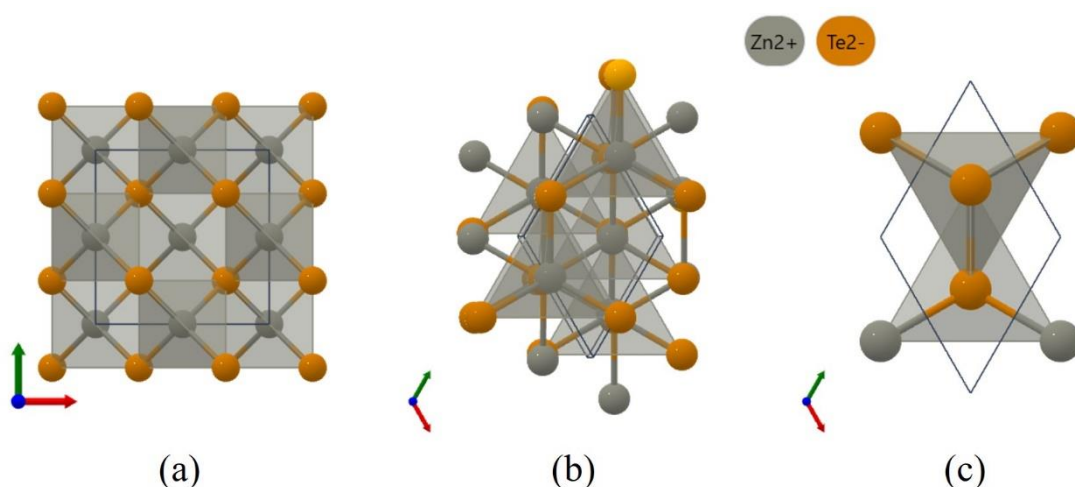


Fig. 1.4. Structurile cristaline a ZnTe: cubică (a), trigonală (b) și hexagonală (c). [24-26]

Tabelul 1.4. Parametrii rețelei cristaline a structurii de ZnTe [24-26]

Tipul rețelei	Grupul spațial	V, Å <sup>3</sup>	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	Ref.
Cubic	F43m	171,18	6,11	6,11	6,11	90,00	90,00	90,00	[24]
Trigonal	P3 <sub>1</sub>	177,26	4,37	4,37	10,70	90,00	90,00	120,00	[25]
Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	114,26	4,31	4,31	7,11	90,00	90,00	120,00	[26]

Studiile realizate de diferiți cercetători au arătat că straturile subțiri de ZnTe pot fi depuse prin diverse metode, inclusiv evaporare termică în vid, sistem de evaporare cu tun cu fascicul de electroni (EBE), depunere în volum cvasi-închis (CSS), depunerea prin ablație cu laser pulsant

(PLD), pulverizare magnetron și tehnici chimice de depunere [27-32]. Toate aceste straturi prezintă o structură cubică cu o orientare preferată în direcția (1 1 1). Constanta rețelei  $a$  pentru planele de difracție (1 1 1) variază ușor între studii, de la aproximativ 6,090 Å la 6,108 Å. În unele cazuri, s-au observat și alte orientări, cum ar fi (2 2 0) și (3 1 1) și reflexii a planului (1 0 1) caracteristică structurii hexagonale [30]. Dimensiunile cristalitelor ale straturilor subțiri sunt de aproximativ 552 Å. În cazul depunerii prin ablație cu laser pulsant (PLD), s-a observat o cristalinitate semnificativă. În studiul realizat de Murali și colaboratorii, s-a constatat că pe măsură ce temperatura substratului crește, vârful de orientare (1 1 1) crește în intensitate, iar lățimea vârfurilor scade odată cu creșterea temperaturii substratului.

Pattar și colaboratorii [33] au dopat straturile subțiri de ZnTe cu indiu prin imersarea acestora într-o soluție conținând 1 g de  $\text{In}(\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  în 1 litru de apă. Timpul de imersie a variat între 5 și 15 minute. Rezultatele au arătat că straturile dopate au o natură cristalină, cu două plane de difracție (1 1 1) și (2 2 0), dintre care intensitatea planului (1 1 1) este predominantă. Dimensiunea cristalitelor este de 130 Å. Lastra și colaboratorii [34] au dopat straturile subțiri de ZnTe cu cupru, prin imersarea acestora în soluții care conțin 6-60 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  în 150 ml apă deionizată timp de 1 minut. După dopare, straturile au fost tratate la 200 și 300 °C timp de 10 minute. Rezultatele au arătat că straturile subțiri (imersate în soluția conținând 15 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  și tratate termic la 200 °C) prezintă faza hexagonală în tabloul de difracție XRD cu un maximum de difracție situat la  $2\theta = 44,55^\circ$ . Pentru același strat, faza hexagonală a dispărut odată cu tratamentul termic la 300 °C, dar s-a observat apariția fazei ortorombice la  $2\theta = 27,45^\circ$ . Faza cubică a fost, de asemenea, observată în stratul tratat termic (la 200 și 300) °C cu orientare preferențială de-a lungul planului (1 1 1). Acest lucru ar putea fi rezultatul încorporării atomilor de cupru la granițe între cristalite ale ZnTe/ZnTe:Cu. Lee și colaboratorii [35] au dopat straturile subțiri de ZnTe cu azot, obținute prin metoda de depunere cu laser pulsant. Pe măsură ce presiunea parțială a gazului a crescut de la 0,1 la 70 mTorr, cristalinitatea straturilor de ZnTe a fost afectată negativ, deși toate straturile de ZnTe au păstrat structura cubică de tip zinc-blendă. Tablourile de difracție XRD au relevat maximele de difracție caracteristice planelor (1 1 1), (2 2 0) și (3 1 1) ale ZnTe, sugerând că straturile dopate cu N prezintă o natură policristalină. Calitatea epitaxială a straturilor de ZnTe:N a suferit degradare odată cu creșterea nivelului de dopare cu N, iar constanta de rețea a variat între 6,08 și 6,13 Å, deoarece majoritatea ionilor de azot dopați ocupau situri interstițiale. Mahmood și colaboratorii [36] au fabricat straturi subțiri de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ , obținute prin metoda de evaporare cu fascicul de electroni. Tablourile de difracție XRD arată că toate straturile din sistemul  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$  au natură policristalină de tip cubică pe întregul interval de compoziție. Rezultatele indică, de asemenea, transformarea completă a compușilor binari într-un compus ternar, cu formarea monocristalină a straturilor subțiri  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ . Sharma și colaboratorii [37] au

depus straturile subțiri de  $Zn_{1-x}Cr_xTe$  dopate folosind metoda de evaporare termică. Analiza XRD arată că straturile de ZnTe dopate cu Cr au o fază mixtă de structură cubică și hexagonală. Structura  $Zn_{1-x}Cr_xTe$  cristalizează în structura hexagonală cu constantele rețelei cristaline  $a=4,34(4)$  Å și  $c=6,79(5)$  Å. Planul de difracție  $(2\ 1\ 1)$  a fazei cubice este suprimat în stratul ZnTe dopat cu Cr. Aqili și colaboratorii [38] au dopat straturi subțiri de ZnTe prin imersarea acestora într-o soluție conținând 1 g de  $AgNO_3$  într-un litru de apă, pentru intervale de timp diferite (1,5 și 30 de minute). Toate maximele din tabloul de difracție XRD ale straturilor nedopate au fost atribuite structurii cubice a ZnTe. Cu toate acestea, în cazul straturilor dopate cu Ag, maximele de difracție cele mai predominante corespund direcțiilor  $[1\ 1\ 1]$ ,  $[2\ 2\ 0]$  și  $[3\ 1\ 1]$ .

### 1.1.2 Proprietățile optice ale straturilor subțiri de ZnTe

Studiile efectuate de diferiți cercetători au arătat că lărgimea benzii interzise a straturilor subțiri de ZnTe depuse prin diferite metode variază în jurul valorii de 2,26 eV [27], care este valoarea așteptată pentru ZnTe în stare solidă. Rao și colaboratorii [27], au obținut straturi subțiri de ZnTe prin evaporare termică în vid. Autorii au observat că lărgimea benzii interzise scade odată cu creșterea temperaturii substratului și se apropie de valoarea așteptată pentru ZnTe. De asemenea, în cadrul acestui studiu s-a observat că tranzițiile optice în cazul ZnTe sunt tranziții directe. În cadrul studiului efectuat de Salem și colaboratorii [28], s-au depus straturi subțiri de ZnTe utilizând un sistem de evaporare cu tun cu fascicul de electroni (EBE). Autorii au observat că lărgimea benzii interzise scade odată cu creșterea temperaturii substratului și se apropie de valoarea așteptată pentru ZnTe în stare solidă, iar indicele de refracție are valoarea de 2,5. În cadrul studiului Farooq și colaboratorii [29] au observat că indicele de refracție a straturilor subțiri de ZnTe depuse în volum cvasi-închis (CSS se încadrează în intervalul de 2,27-2,33). De asemenea, s-a determinat că valoarea benzii interzise ( $E_g$ ) a ZnTe se situează în intervalul de la 2,18 până la 2,23 eV. În cadrul studiului realizat de Erlacher și colaboratorii [30], straturile subțiri de ZnTe depuse utilizând metoda de ablație cu laser pulsant (PLD) au valoarea benzii interzise de aproximativ 2,26 eV. În cadrul studiului realizat de Bellakhder și colaboratorii [31], straturile subțiri de ZnTe depuse prin pulverizare magnetron au valoarea benzii interzise de 2,26 eV. În plus, valoarea indicelui de refracție ( $n$ ) variază în intervalul 2,50-2,65. Murali și colaboratorii [32], au constatat că straturile subțiri de ZnTe depuse prin metode chimice prezintă bandă interzisă de aproximativ 2,30 eV.

Studiile efectuate de alte grupe de cercetători au arătat că lărgimea benzii interzise a straturilor subțiri de ZnTe variază în funcție de metoda de dopare și condițiile experimentale. Pattar și colaboratorii [33] au observat că valoarea benzii optice interzise a straturilor subțiri de ZnTe dopat cu indiu prin imersarea acestora într-o soluție ce conține 1 g de  $In(NO_3)\cdot 5H_2O$  într-un litru

de apă cu timpul de imersie cuprins între 5 și 10 minute este de 2,37 eV, în timp ce pentru straturile subțiri imersate timp de 15 minute a fost de 2,14 eV. Gul și colaboratorii [39] dopând straturile subțiri de ZnTe cu cupru (0-10%) utilizând metoda de evaporare termică au observat o scădere a valorii benzii optice interzise de la 2,24 la 1,64 eV odată cu creșterea concentrației de dopant (0-10%). Mahmood și colaboratorii [36] au observat că valorile lărgimii benzii interzise s-au modificat de la 2,24 eV până la 1,72 eV pe măsură ce conținutul de Ni variază de la 5 până la 20 %. Sharma și colaboratorii [37] au observat că straturile subțiri de ZnTe au valorile lărgimii benzii interzise în jurul valorii de 2,57 eV pentru ZnTe nedopat și s-au redus la 1,47 eV pentru straturile subțiri dopate cu Cr. Aqili și colaboratorii [38] au observat că straturile subțiri de ZnTe obținute prin imersarea acestora într-o soluție ce conține 1 g de  $\text{AgNO}_3$  într-un litru de apă, pentru intervale de timp diferite (1-30 de minute) indică indice de refracție  $n$  cu valoarea de 2,7. A fost observată o scădere a lărgimii benzii interzise de la 2,24 pentru ZnTe nedopat până la 2,16 pentru ZnTe dopat cu Ag timp de 30 de minute.

### 1.1.3 Proprietățile electrice ale straturilor subțiri de ZnTe

Studiile efectuate de diferiți cercetători au arătat că rezistivitatea electrică și alte proprietăți ale straturilor subțiri de ZnTe depuse prin diferite metode variază în funcție de metoda de depunere, condițiile experimentale și metoda de dopare.

Rao și colaboratorii [27] au observat că rezistivitatea electrică a straturilor subțiri de ZnTe obținute prin evaporare termică în vid scade odată cu creșterea temperaturii substratului. Concentrații a purtătorilor de sarcină de  $5,79 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mobilitate a purtătorilor de sarcină de  $3,76 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  și rezistivitate de  $2,87 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  au raportat. În cadrul studiului realizat de Farooq și colaboratorii [28], straturile subțiri de ZnTe depuse în volum cvasi-închis au rezistivitate electrică de aproximativ  $2,29 \cdot 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  și concentrația purtătorilor de sarcină  $7,82 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . De asemenea, valori a mobilității purtătorilor de sarcină  $7,12 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  a fost raportată. În cadrul studiului realizat de Lastra și colaboratorii lor [34], straturile subțiri de ZnTe au fost depuse utilizând tehnica de ablație cu laser pulsant (PLD). S-a constatat că rezistența specifică a acestor straturi subțiri este de aproximativ  $2,52 \cdot 10^{10} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . De asemenea, s-a măsurat o rezistivitate de aproximativ  $3,90 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  pentru aceste straturi subțiri de ZnTe. În cadrul studiului realizat de Bellakhder și colaboratorii [31], straturile subțiri de ZnTe depuse prin pulverizare magnetron prezintă rezistența electrică specifică de aproximativ  $3,44 \cdot 10^{10} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . În cadrul studiului realizat de Murali și colaboratorii [32], straturile subțiri de ZnTe depuse prin metode chimice indică faptul că concentrația purtătorilor de sarcină variază între  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  și  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  odată cu creșterea temperaturii substratului. Mobilitatea purtătorilor de sarcină variază între 5 și  $60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

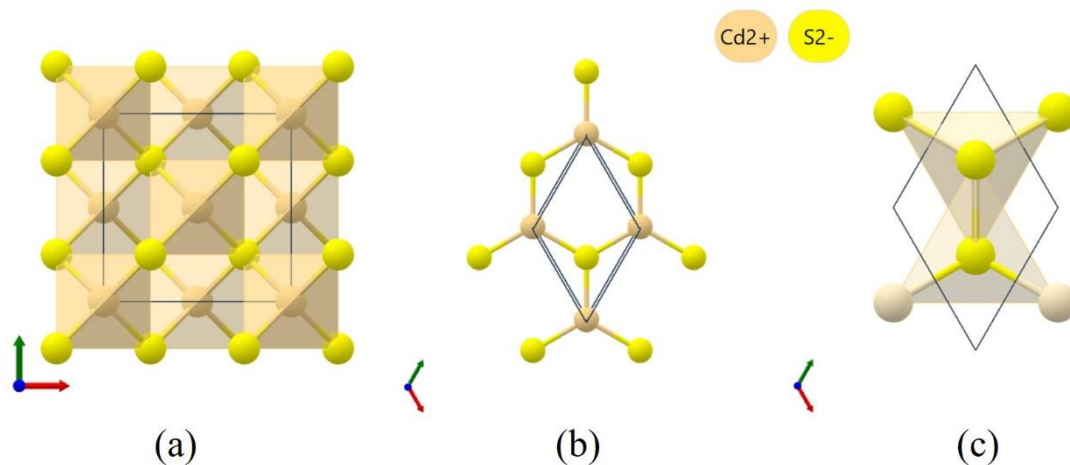
Pal [40] a raportat în straturile subțiri de ZnTe dopate cu indiu (6%), utilizând metoda de evaporare în vid, conductivitate ridicată la 298 K cu un ordin de mărime ( $\sigma=3,3 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) în

raport cu cele nedopate (de exemplu,  $\sigma = 2,36 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}m^{-1}$ ,  $4,52 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}m^{-1}$  și  $8,55 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}m^{-1}$  pentru straturile cu grosimi, respectiv, de 420 nm, 1020 nm și 1200 nm). Lastra și colaboratorii [34] au dopat straturile subțiri de ZnTe prin imersarea acestora în soluții care conțin 6-60 mg  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  în 150 ml apă deionizată, timp de 1 min. După dopare, straturile au fost tratate la temperatura de 200 și 300 °C, timp de 10 min. Rezistența superficială și rezistivitatea straturilor nedopate au scăzut linear, respectiv, de la  $2,52 \cdot 10^{10}$  până la  $3,90 \cdot 10^4 \Omega \cdot cm$ , și de la  $2,26 \cdot 10^5$  până la  $3,50 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot cm$ , atunci când straturile au fost tratate termic la 300 °C, timp de 10 minute. Concentrațiile golurilor au fost aproape constante,  $10^{17} cm^{-3}$  în intervalul de 7-15 mg de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , și între  $10^{18}$ - $10^{19} cm^{-3}$  pentru straturile imersate în 60 mg de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . Mobilitatea a fost de  $5 cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  pentru intervalul de 6-60 mg de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . În studiul realizat de Lee și colaboratorii [35], straturile subțiri de ZnTe realizate prin utilizarea metodei de depunere cu laser pulsant la presiune parțială a gazului  $N_2$  de 50 mTorr au prezentat concentrație a golurilor de  $9,61 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ , mobilitate de  $0,12 cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  și o rezistivitate de  $54,9 \Omega \cdot cm$ , în timp ce straturile obținute cu presiunea gazului de  $N_2$  de 70 mTorr, au avut concentrația golurilor de  $6,65 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ , mobilitatea de  $0,01 cm^2/V \cdot s$  și rezistivitatea  $9,32 \Omega \cdot cm$ . În studiul realizat de Aqili și colaboratorii [38], straturile subțiri de ZnTe obținute prin imersarea acestora într-o soluție conținând 1 g de  $AgNO_3$  într-un litru de apă deionizată, pentru intervale de timp diferite (1, 5 și 30 de minute) prezentau rezistivitate mică în comparație cu ZnTe nedopat, de la  $4,5 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$  la  $3,5 \cdot 10^2 \Omega \cdot cm$  pentru ZnTe dopat cu Ag imersat timp de 30 de minute.

## 1.4. Proprietățile fizice ale straturilor de CdS

### 1.4.1. Structura cristalină ale straturilor de CdS

CdS prezintă trei structuri cristaline diferite: cubică, hexagonală și trigonală (Fig. 1.5.). În structura cubică, CdS cristalizează în grupul spațial  $\bar{F}43m$ . Ionii de  $Cd^{2+}$  sunt legați de patru atomi echivalenți de  $S^{2-}$  pentru a forma tetraedre  $CdS_4$  cu colțurile comune. Lungimea tuturor legăturilor Cd-S este de 2,55 Å. De asemenea,  $S^{2-}$  este legat de patru atomi echivalenți de  $Cd^{2+}$  pentru a forma tetraedre  $SCd_4$ . În structura hexagonală, CdS cristalizează în grupul spațial  $P6_3mc$ . Ionii de  $Cd^{2+}$  sunt, de asemenea, legați de patru atomi echivalenți de  $S^{2-}$  pentru a forma tetraedre  $CdS_4$  cu colțurile comune, iar lungimea legăturilor Cd-S este de 2,55 Å. În această structură,  $S^{2-}$  este legat de patru atomi echivalenți de  $Cd^{2+}$  pentru a forma tetraedre  $SCd_4$ . În privința structurii trigonale, CdS cristalizează în grupul spațial  $P3m1$  și prezintă o structură bidimensională, constând dintr-un singur strat de CdS orientat în direcția [0 0 1]. Ionii de  $Cd^{2+}$  sunt legați într-o geometrie planară trigonală de trei atomi echivalenți de  $S^{2-}$ . Lungimea tuturor legăturilor Cd-S este de 2,46 Å. În această structură,  $S^{2-}$  este legat într-o geometrie planară trigonală de trei atomi echivalenți de  $Cd^{2+}$ . În Tabelul 1.5. sunt prezentați parametrii rețelelor cristaline ale acestora.



**Fig. 1.5. Structurile cristaline ale straturilor de CdS: cubică (a), trigonală (b) și hexagonală (c). [41-43]**

Metodele de obținere pot influența constanta rețelei cristaline a CdS (sulfură de cadmiu) prin modificarea condițiilor de creștere și a parametrilor de proces.

**Tabelul 1.5. Parametrii rețelei cristaline a structurii cristaline a CdS [41-43]**

Tipul rețelei	Grupul spațial	Volumul, Å <sup>3</sup>	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	Ref.
Cubic	F43m	203,91	5,89	5,89	5,89	90,00	90,00	90,00	[41]
Trigonal	P3m1	92,89	4,26	4,26	5,92	90,00	90,00	120,00	[42]
Hexagonal	P63mc	102,04	4,17	4,17	6,78	90,00	90,00	120,00	[43]

Moualkia și colaboratorii [44] au obținut straturi subțiri de sulfură de cadmiu (CdS) cubic, cu orientare preferențială de-a lungul planului (111), prin metoda de depunere în baie chimică (CBD), folosind reacția dintre  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CdSO}_4$  și  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Proprietățile straturilor au fost investigate în funcție de temperatura și timpul de depunere. Dimensiunea cristalitului variază de la 43 nm până la 26,4 nm odată cu creșterea temperaturii soluției precursorare. Memarian și colaboratorii [45] au obținut straturi subțiri de CdS prin evaporare termică în vid. Structura fiind policristalină de tip hexagonală, cu orientare puternică pe direcția [0 0 2], indiferent de temperatura substratului, și nu s-au observat faze mixte. Cristalinitatea straturilor a crescut inițial odată cu temperatura substratului, dar ulterior a continuat să scadă. Dimensiunea cristalitelor a fost cuprinsă între 17 și 26 nm. Islam și colaboratorii [46] au realizat un studiu complex, în care straturile subțiri de CdS au fost depuse prin trei metode diferite: transportul de vapori în spațiu apropiat (CSVT), depunerea chimică din soluție (CBD) și pulverizare. Tablourile de difracție XRD indică faptul că toate straturile au structură policristalină cu maximum relativ puternic de-a lungul planului (0 0 2). S-a observat că numărul maximelor CdS găsite pentru procesul CBD depășește în mod clar maximele din straturile crescute prin CSVT și pulverizate. Cu toate acestea, înălțimea maximelor de difracție de-a lungul planului (2 0 0) este observată mult mai mare pentru straturile de CdS pulverizate, indicând o calitate cristalină mai bună. Densitățile de dislocare calculate și micro

deformațiile straturilor subțiri sunt prezentate în Tabelul 1.6. S-a observat că densitățile de dislocare sunt reduse pentru straturile de CdS obținute prin CBD și pulverizare când sunt supuse tratamentului termic, indicând că micro deformațiile se micșorează datorită tratamentului termic, iar dimensiunile cristalitelor sunt mărite.

**Tabelul 1.6. Dimensiunea cristalitelor, micro deformația celulei elementare și densitatea de dislocare a defectelor straturilor subțiri de CdS [46]**

Metoda	$T_{tr}$ , °C	$d_{[002]}$ , nm	$a_{[002]}$ , Å	$D$ , nm	$\mathcal{E}_{st}$	$\mathcal{D}$ , cm <sup>-2</sup>
CSVT	-	0,334	4,72	20,12	$7,39 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-11}$
	400			17,78	$7,91 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-11}$
	500			17,09	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-11}$
CBD	-	0,334	4,72	14,10	$10,5 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-11}$
	400			15,82	$9,39 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-11}$
	500			17,78	$7,91 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-11}$
Pulverizare	-	0,333	4,70	23,46	$6,33 \cdot 10^{-3}$	$0,86 \cdot 10^{-11}$
	400			31,29	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$0,48 \cdot 10^{-11}$
	500			24,70	$6,01 \cdot 10^{-3}$	$0,53 \cdot 10^{-11}$

#### 1.4.2. Proprietățile optice ale straturilor de CdS

Moualkia și colaboratorii [44] au obținut straturi subțiri de CdS prin metoda de depunere în baie chimică (CBD), folosind reacția dintre NH<sub>4</sub>OH, CdSO<sub>4</sub> și CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Spectrele de transmisie, înregistrate în domeniul UV-Vis, au arătat un coeficient de transmisie relativ ridicat (70%) în straturile obținute. Analiza datelor de transmisie indică faptul că lărgimea benzii interzise este strâns legată de condițiile de depunere, obținându-se valori cuprinse între 2,0 eV și 2,34 eV. Memarian și colaboratorii [45] au obținut straturi subțiri de CdS prin evaporare termică în vid. La temperaturi mai mari ale substratului (200 °C și 250 °C), spectrele de transmitanță și, implicit, grosimea stratului s-au schimbat, rezultând o transparență crescută în regiunea de lungime de undă scurtă. Islam și colaboratorii [46] au realizat un studiu complex, în care straturile subțiri de CdS au fost depuse prin trei metode diferite: transportul de vapori în spațiu apropiat (CSVT), depunerea chimică din soluție (CBD) și pulverizare. Valorile benzii interzise determinate în acest studiu sunt de 2,44 eV pentru CdS obținut prin CSVT, 2,38 eV pentru CdS obținut prin CBD și 2,42 eV pentru straturile depuse prin pulverizare (Tabelul 1.7.).

**Tabelul 1.7. Valorile  $E_g$ ,  $E_U$  a straturilor subțiri de CdS [46]**

Metoda	$E_g$ , eV	$E_U$ , eV
CSVT	2,44	0,785
CBD	2,38	1,069
Pulverizare	2,42	0,943

Se observă o dezordine mai mare a stărilor fononice în cazul straturilor de CdS obținute prin metoda CBD, iar cea mai mare valoare a lărgimii benzii interzise este observată în cazul straturilor de CdS obținute prin CSVT.

#### 1.4.3. Proprietățile electrice ale straturilor de CdS



Moualkia și colaboratorii [44] au obținut straturi subțiri de CdS prin depunere în baie chimică (CBD), folosind reacția dintre  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CdSO}_4$  și  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Caracterizarea electrică arată că conductivitatea la întuneric a straturilor de CdS poate fi controlată fie prin timpul de depunere, fie prin temperatura băii chimice. Aceste rezultate indică faptul că proprietățile straturilor de CdS pot fi ajustate și controlate prin modul de preparare și condițiile de depunere, ceea ce le face promițătoare pentru aplicațiile în dispozitive optoelectronice și celule fotovoltaice cu straturi subțiri. Memarian și colaboratorii [45] au obținut straturi subțiri de CdS prin evaporarea termică în vid, a căror rezistivitate electrică crește semnificativ odată cu creșterea temperaturii substratului peste 50 °C. La temperatura substratului de 50 °C, rezistivitatea probei obținute a fost de 3,11  $\Omega \cdot \text{cm}$ , iar odată cu creșterea temperaturii substratului la 104 °C, rezistivitatea a devenit de  $2,24 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ . Jassim și colaboratorii [46] au depus straturi subțiri de CdS folosind metoda de evaporare termică în vid a căror conductivitate crește, de la 3,2  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  până la 22  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , odată cu scăderea temperaturii substratului. Această creștere ar putea fi atribuită micșorării defectelor reziduale și creșterii dimensiunii cristalitelor în straturi. În general, conductivitatea straturilor crește odată cu creșterea dimensiunii cristalitelor și/sau grosimii acestora până la o anumită limită.

### **1.3. Structura și proprietățile optice ale straturilor de ZnO**

#### **1.3.1. Structura cristalină ale straturilor de ZnO**

ZnO are trei structuri cristaline distincte, fiecare cristalizând în grupuri spațiale diferite (vezi Fig. 1.6.). În structura tetragonală  $P4_2/mnm$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  formează tetraedre  $\text{ZnO}_4$  prin legarea la patru atomi echivalenți de  $\text{O}^{2-}$ , având două lungimi de legătură mai scurte (1,94 Å) și două mai lungi (2,01 Å).  $\text{O}^{2-}$  este legat la patru atomi echivalenți de  $\text{Zn}^{2+}$ , formând tetraedre  $\text{OZn}_4$ , cu mixturi de legături de colț și marginale. În structura cubică  $\bar{F}43m$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  formează tetraedre  $\text{ZnO}_4$  legându-se la patru atomi echivalenți de  $\text{O}^{2-}$ , cu o singură lungime de legătură Zn-O de 1,97 Å.  $\text{O}^{2-}$  este legat la patru atomi echivalenți de  $\text{Zn}^{2+}$ , formând tetraedre  $\text{OZn}_4$  cu legături de colț. În structura hexagonală  $P6_3mc$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  formează tetraedre  $\text{ZnO}_4$  legându-se la patru atomi echivalenți de  $\text{O}^{2-}$ , cu trei lungimi de legătură Zn-O mai scurte (1,97 Å) și una mai lungă (1,98 Å).  $\text{O}^{2-}$  este legat la patru atomi echivalenți de  $\text{Zn}^{2+}$ , formând tetraedre  $\text{OZn}_4$  cu legături de colț. Aceste diferențe în structura cristalină și lungimile de legătură conferă proprietăți unice și comportamente specifice în funcție de grupul său spațial. În Tabelul 1.8. sunt prezentați parametrii rețelelor cristaline ale acestora.

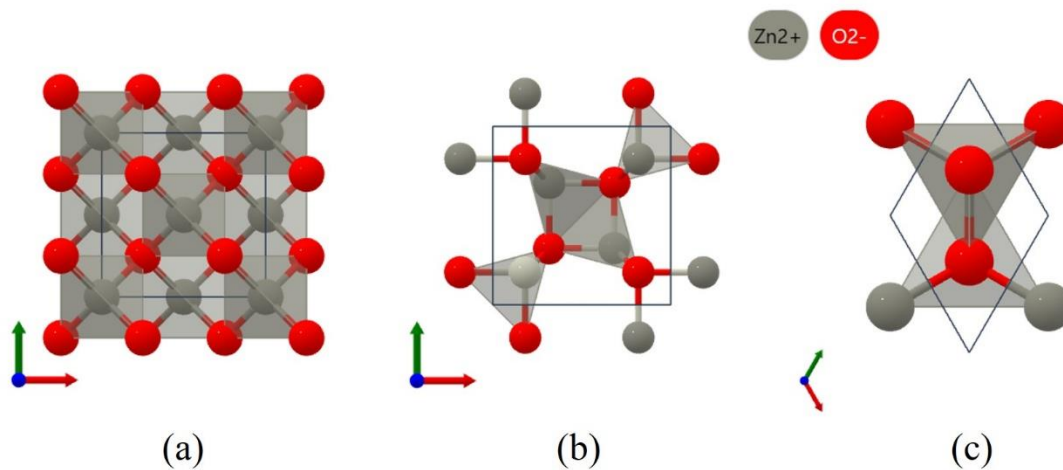


Fig. 1.6. Structurile cristaline ale ZnO: cubică (a), tetragonală (b) și hexagonală (c). [47-49]

Tabelul 1.8. Parametrii rețelei cristaline a structurii cristaline a ZnO [47-49]

Tipul rețelei	Grupul spațial	V, Å <sup>3</sup>	a, Å	b, Å	c, Å	α, °	β, °	γ, °	Ref.
Cubic	F43m	94,73	4,56	4,56	4,56	90,00	90,00	90,00	[47]
Tetragonal	P4 <sub>2</sub> /mnm	99,21	5,52	5,52	3,26	90,00	90,00	120,00	[48]
Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	47,40	3,24	3,24	5,22	90,00	90,00	120,00	[49]

### 1.3.2. Proprietățile optice ale straturilor de ZnO

Energia structurii de bandă și rețeaua cristalină influențează în mod semnificativ proprietățile optice ale ZnO. Pentru a înțelege mai bine aceste proprietăți, este esențial să se studieze comportamentul excitonilor al materialului. Studiul lui Meyer et al. [50] oferă o analiză completă a spectrelor excitonice obținute din ZnO de tip n, evidențiind recombinațiile excitonice și emisiile asociate cu defectele și perechile donor-acceptor (DAP). Un aspect optic comun al ZnO este lărgimea benzii interzise largă, cu luminescență în domeniul 1,9 și 2,8 eV, fiind asociată cu diferite impurități și defecte. În spectrele optice, putem observa clar atât emisia excitonică, emisia DAP, cât și replicile fononice generate de fononii LO. Straturile subțiri de ZnO prezintă o transparență ridicată (>90%) în regiunea vizibilă. Analiza datelor de transmisie indică faptul că banda optică de energie este strâns legată de condițiile de depunere, obținându-se o lărgime a benzii interzise directe de 3,3 eV [51].

### 1.3.3. Proprietățile electrice ale straturilor de ZnO

ZnO este un semiconductor de tip n, iar proprietățile electrice ale acestuia variază semnificativ în funcție de concentrația de purtători de sarcină. Concentrația purtătorilor de sarcină depinde în mare măsură de structura stratului, fiind în general de aproximativ 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>. Cel mai mare nivel raportat de dopare de tip n este de aproximativ 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, iar cel mai mare nivel raportat de dopare de tip p este de aproximativ 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>. ZnO are o valoare a energiei de legare a excitonilor de 60 meV la temperatura camerei (300 K). Această valoare mare a energiei de legare

a excitonilor face ca ZnO să fie foarte potrivit pentru fabricarea dispozitivelor optoelectronice. Masa efectivă a electronilor în ZnO este de 0,24  $m_0$ , iar masa efectivă a golurilor este de 0,59  $m_0$ . Mobilitatea electronilor corespunzătoare la 300 K pentru conductivitatea de tip  $n$  redusă este de  $\mu=200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , iar pentru conductivitatea de tip  $p$  redusă este între 5 și 50  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [52].

## 1.5. Mecanisme de transport a purtătorilor de sarcină electrică prin heterojuncțiuni

### 1.5.1. Modelul de difuzie Anderson

Deoarece există discontinuități în marginile benzii la interfața unei heterojuncțiuni, barierele pentru ambele tipuri de purtători au valori diferite, ceea ce înseamnă că curentul în heterojuncțiune poate fi predominant fie de goluri fie de electroni. Presupunem că efectul de redresare ale heterojuncțiunilor este influențat în principal de procesele care reprezintă principala rezistență la fluxurile de purtători de sarcină care se deplasează de la un semiconductor la celălalt. Astfel, presupunem că există două astfel de procese:

- 1) procesul de limitare a curentului asociat cu depășirea barierei potențiale a heterojuncțiunii de către purtătorii de sarcină;
- 2) procesul de limitare a curentului datorat difuziei și recombinării în afara regiunii de sarcină spațială.

În cazul în care curenții de generare-recombinare sunt neglijați, variația curentului total în funcție de tensiunea aplicată pentru acest tip de heterojuncțiuni are următoarea formă [53]:

$$I = A \cdot \exp\left(\frac{-qU_{B1}}{k_B T}\right) - B \cdot \left(\frac{-qU_{B2}}{k_B T}\right), \quad (1.2)$$

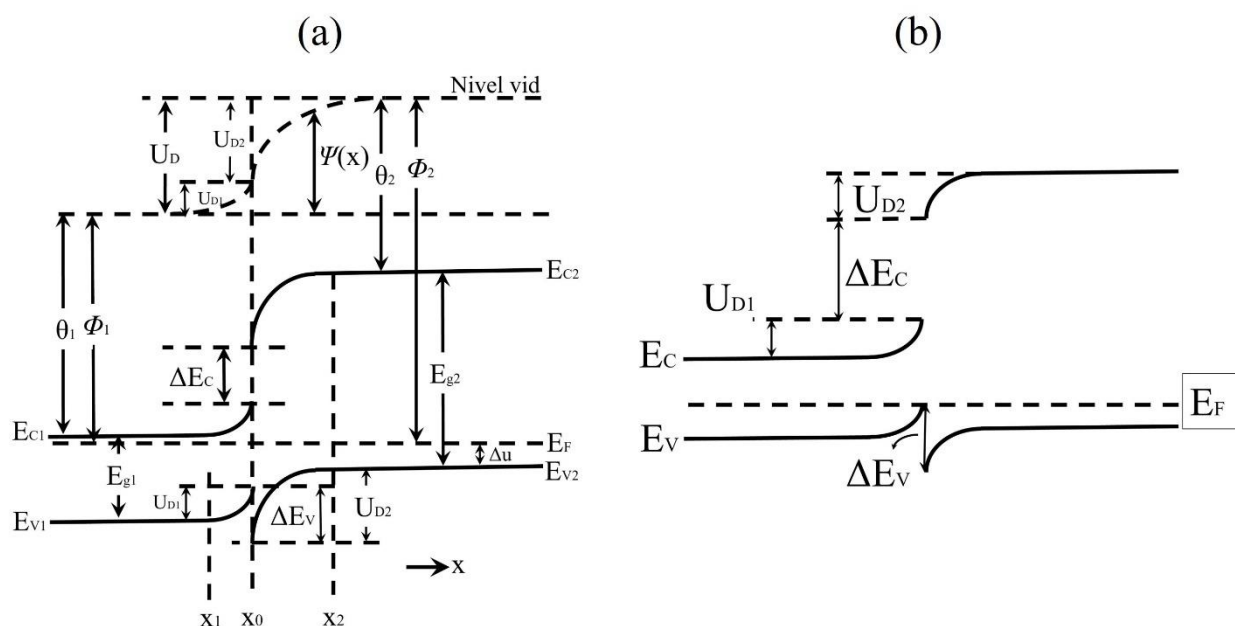
unde, termenul  $U_{B1}$  reprezintă bariera pe care purtătorii de sarcină din semiconductorul 1 trebuie să o depășească pentru a ajunge la semiconductorul 2, în timp ce termenul  $U_{B2}$  reprezintă bariera pentru purtătorii de sarcină care se deplasează în sens opus. Coeficienții  $A$  și  $B$  depind de gradul de dopaj al semiconductorilor, de masa efectivă a purtătorilor de sarcină și de mecanismul de transport al curentului.

În joncțiunile prezentate în Fig. 1.7., se formează o barieră pentru purtătorii de curent, conform [53]:

$$I = A \cdot \exp\left(\frac{-qU_{D2}}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{qU_2}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-qU_1}{k_B T}\right) \right], \quad (1.3)$$

unde  $U_2$  și  $U_1$  reprezintă căderile de tensiune externe pe semiconductorul 1 și, respectiv, pe semiconductorul 2. Primul termen din expresia (1.2) determină polarizarea directă, în timp ce al doilea termen determină polarizarea inversă. Dacă definim  $U_2=U/\eta$ , atunci  $U_1=(1-1/\eta)U$ , intensitatea curentului electric se modifică exponențial în ambele direcții. Este important de menționat că, odată cu creșterea tensiunii inverse, bariera  $U_{B2}$  tinde să se apropie de zero (1,5), iar caracteristica curent-tensiune se scrie sub următoarea formă:

$$I = A \cdot \exp \left[ -\frac{q(U_D - \Delta E_C)}{k_B T} \right] \left[ \exp \left( \frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right]. \quad (1.4)$$



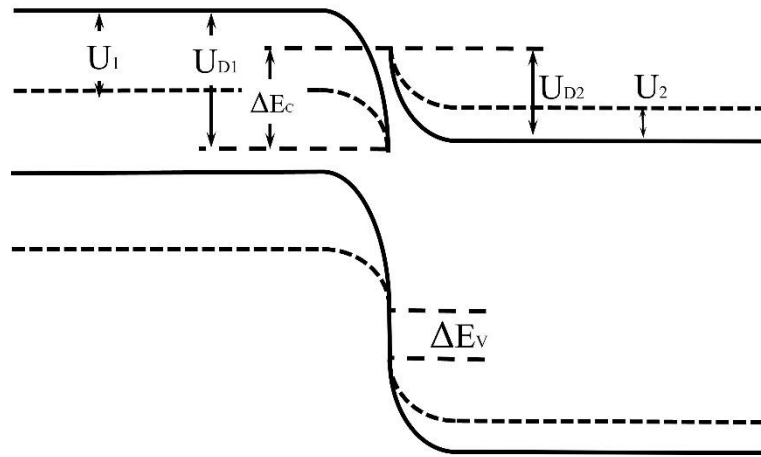
**Fig. 1.7. Diagrama benzilor energetice a heterojuncțiunii *p-n* la echilibru (a) și în regiunea interfeței (b) [53]**

După depășirea unei tensiuni directe critice într-o structură de acest fel,  $U_{BI}$  devine finit  $[(U_{D1} - U_1) < \Delta E_C]$ , iar curentul se va modifica exponențial în funcție de  $U_2 = U/\eta$ .

Într-o heterojuncțiune *p-n*, curentul este limitat de viteza la care golurile pot difuza în materialul cu lărgimea benzii interzise înguste, unde coeficientul de transmisie reprezintă raportul purtătorilor de sarcină care au energia suficientă pentru a depăși bariera, iar  $A$  primește următoarea valoare:

$$A = X \cdot S \cdot q \cdot N \left( \frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2}. \quad (1.5)$$

unde  $N$  și  $m^*$  reprezintă concentrația de impurități și masa efectivă a purtătorilor majoritari din cel de-al doilea semiconductor (cu bandă largă). Coeficientul  $X$ , introdus în formula caracteristicii curent-tensiune pentru a se potrivi cu rezultatele teoretice și experimentale, este conceput pentru a lua în considerare doar acei purtători care au suficientă energie pentru a depăși bariera potențialului în timpul trecerii de la un semiconductor la altul. Purtătorii de curent care au mai puțină energie decât este necesar pentru a depăși bariera sunt reflectați de barieră.



**Fig. 1.8.** Diagrama benzilor energetice a heterojuncțiunii *p-n* prezintă o situație în care nu există nici o barieră pentru electronii care trec de la un semiconductor la celălalt (reprezentată prin linie continuă), iar în cazul aplicării polarizării directe, apare o barieră (reprezentată prin linie întreruptă) [53]

În termeni generali, toate caracteristicile curent-tensiune ale HJ pot fi exprimate în următorul mod:

$$I = I_0 \left( \exp \frac{qU}{\eta k_B T} - 1 \right), \quad (1.6)$$

unde mărimea  $I_0$  caracterizează distribuția polarizării externe asupra semiconductorilor 1 și 2, iar valoarea lui  $\eta$  determină rata de creștere a curentului odată cu creșterea tensiunii la polarizare directă și poate fi determinată din relația:

$$\eta = \frac{q}{k_B T} \cdot \frac{dU}{d \left( \ln \frac{I}{I_0} \right)}. \quad (1.7)$$

### 1.5.2. Modelul Dolega

Modelul propus de Dolega [56] se bazează pe ipoteza că în regiunea de tranziție a heterojuncțiunii există un strat subțire cu o durată de viață a purtătorilor extrem de scurtă, numit strat de recombinare cu capacitate mare. Deoarece durata de viață a purtătorului de sarcină este foarte scurtă în acest strat, curentul prin semiconductorul de tip *n* va fi transportat de electroni, în timp ce în semiconductorul de tip *p* va fi transportat de goluri, și curentul de recombinare care apare în interiorul stratului limită trebuie să fie egal cu curentul total ce trece prin întregul sistem:

$$I = I_{rec}. \quad (1.8)$$

Mărimea acestui curent a fost determinată de Dolega folosind statistica Shockley–Read prin intermediul expresiei:

$$I_{rec} = qd \frac{(n_R p_R - n_{R0} p_{R0})}{(n_R + n_1) \tau_{p0} + (p_R + p_1) \tau_{n0}}. \quad (1.9)$$

Cerința  $I_{rec}=I$  pune astfel condiția pentru concentrația de la margine  $n_R$  și  $p_R$  în funcție de curentul care curge. Această condiție devine simplificată dacă acceptăm o durată de viață extrem

de mică a purtătorilor la contact:  $\tau_{ro} \rightarrow 0$  și  $\tau_{no} \rightarrow 0$ . Apoi, din relațiile (1.8) și (1.9), rezultă că pentru fiecare valoare a curentului, abaterea produsului  $n_R \cdot p_R$  de la  $n_{R0} \cdot p_{R0}$  va fi foarte mică, adică condiția (1.9) se poate scrie ca:

$$n_R \cdot p_R = n_{R0} \cdot p_{R0}. \quad (1.10)$$

Astfel, produsul concentrațiilor de la marginea purtătorilor majoritari ai ambilor semiconductori nu depinde de curent. Tensiunile de difuzie care apar în regiunile  $p$  și  $n$  vor fi determinate după cum urmează:

$$U_{D1} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{N_{D1}}{n_R} \right), \quad (1.11)$$

și

$$U_{D2} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{N_{A2}}{p_R} \right), \quad (1.12)$$

unde  $N_{D1}$  și  $N_{A2}$  sunt concentrațiile de echilibru ale electronilor și golurilor din interiorul semiconductoarelor, respectiv,  $p$  și  $n$ :

$$U_{D1} + U_{D2} = U_D. \quad (1.13)$$

Luând în considerare cele menționate anterior, Dolega examinează un sistem planar metal 1 / semiconductor 1 / semiconductor 2 / metal 2 sub următoarele ipoteze:

- 1) ambele contacte metal-semiconductor sunt ohmice;
- 2) ambii semiconductori sunt semiconductori de impurități, cu concentrații ale purtătorilor minoritari mult mai mici decât cele ale purtătorilor majoritari;
- 3) nu există conductivitate ionică și mișcarea ionilor joacă un rol neglijabil în procesele de formare;
- 4) există straturi epuizate la limita ambilor semiconductori;
- 5) nu există degenerare în niciunul dintre materiale;
- 6) grosimea semiconductorului este mai mare decât regiunea de sarcină spațială;
- 7) impuritățile sunt complet ionizate și constante în volum.

Din diferența totală de potențial incidentă pe întregul sistem  $U_D + U_{DS} + U$ , o parte din aceasta,  $U_{D1} + U_1$ , cade pe semiconductorul de tip  $n$ , iar o altă parte,  $U_{D2} + U_2$ , cade pe semiconductorul de tip  $p$ . Diferența de potențial datorată stratului atomic dublu de la interfață,  $U_{DS}$ , nu depinde de  $U$ , care este egal cu  $U = U_1 + U_2$ . Rezultă o analogie cu redresorul Schottky format prin contactul unui metal cu un semiconductor, care, conform teoriei lui Schottky, este descris prin următoarea expresie:

$$I = \frac{k_B T}{q R_0} \sqrt{1 + \frac{U}{U_D}} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{qU}{k_B T} \right) \right], \quad (1.14)$$

unde  $R_0$  este rezistența de contact zero.

Deoarece sistemul considerat de Dolega constă din două contacte metal-semiconductor în serie, putem obține expresia generală pentru caracteristica curent-tensiune înlocuind următorii termeni  $U$  cu  $1/2U$ ,  $U_D$  cu  $1/2U_D$ , și  $R_0$  cu  $1/2R_0$ :

$$I = \frac{2k_B T}{qR_0} \sqrt{1 + \frac{V}{U_D}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{qU}{2k_B T}\right) \right]. \quad (1.15)$$

Pentru a determina patru dependențe în funcție de coordonată și tensiune externă,  $n(x, U)$ ;  $p(x, U)$ ;  $U_n(x, U)$ ;  $U_p(x, U)$  - există ecuații de continuitate și ecuații Poisson pentru fiecare semiconductor.

Astfel, cu deformări puternice ale rețelei în regiunea de trecere, întregul curent al regiunii de intrare poate fi considerat curent de recombinare, dar nici acesta nu coincide cu datele experimentale, adică există un curent de recombinare, dar nu este cel principal nici măcar într-o joncțiune „rea”.

### 1.5.3. Modelul de tunelare-recombinare a curentului în heterojoncțiuni

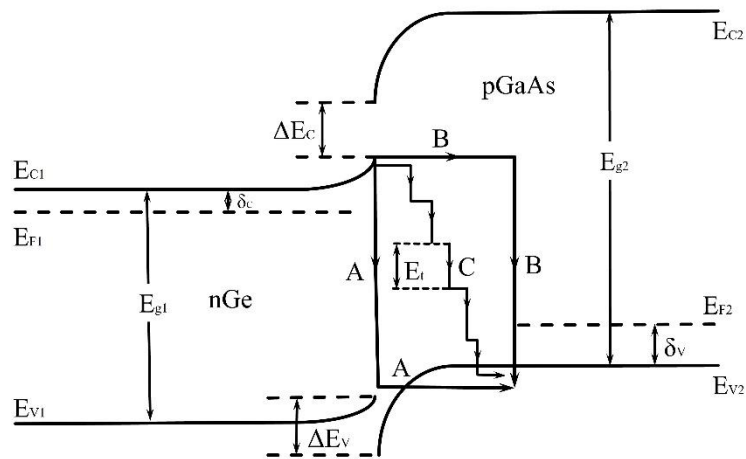
Riben [55] comparând modele teoretice ale lui Anderson și Perlman-Voit cu rezultatele experimentale obținute pentru heterojoncțiuni, în care barierele inverse „negative” există pentru toate tensiunile directe, el a identificat următoarele discrepante semnificative:

- 1) Deși caracteristicile experimentale curent-tensiune erau exponențiale, înclinarea varia cu temperatură încet, astfel că pentru  $T=\text{const}$ ,  $I \sim \exp(AU)$ ;
- 2) Dependenta de temperatură a curentului nu varia exponențial cu  $(-1/T)$ , ci era mult mai mică decât se aștepta. Rezultate similare au fost raportate [56] pentru structuri de tip MOM, în care mecanismul predominant al curentului era tunelare. Riben [55], prin calcul, a arătat că în heterojoncțiunile  $p\text{Ge}-n\text{GaAs}$  mecanismul curentului prin tunelare este evident prezent.

Pornind de la astfel de considerații ale modelelor de curent, Riben a dezvoltat un model de recombinare-tunel multi-treaptă, bazat pe modelul de recombinare-tunel propus de Chunovet [56], care a fost propus în scopul explicării curentului excesiv în diodele tunel. Modelul lui Riben este reprezentat în Fig. 1.9., unde sunt prezentate două căi simple cu o etapă, A și B, și calea multi-treaptă C, pentru care curentul direct este exprimat ca:

$$I = BN_{t0} \exp(-\beta_i k_2 U) \exp\left\{-\alpha S^{1/2}(U_D - k_2 U)\right\}, \quad (1.16)$$

unde  $B$  este o constantă,  $\kappa_B$  reprezintă constanta Boltzmann,  $S$  - reprezintă raportul dintre înălțimea barierei trecute pe treapta de tunelare,  $N_{t0}$  este densitatea de stare de captură pe nivelurile energetice situate cu o energie mai mică ( $\delta_C - \delta_V$ ) decât banda de conducție a germaniului și  $\exp(-B_1 K_2 U)$  corespunde schimbării  $N_t$  în energie în interiorul benzii interzise.



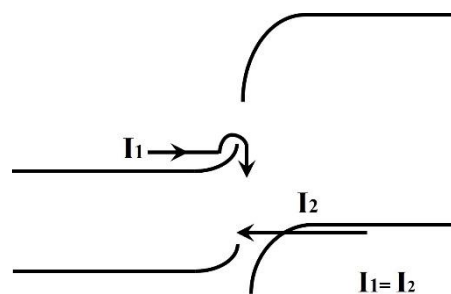
**Fig. 1.9. Modelul de recombinare al lui Riben**

Toate caracteristicile curent-tensiune experimentale pentru toate heterojoncțiunile *nGe/pGaAs* au urmat dependența (1.14), deoarece în aceste heterojoncțiuni un decalaj semnificativ în discontinuitatea benzii de valență a germaniului ( $\sim 0,55$  eV) creează o barieră înaltă, care restricționează curentul termic într-o măsură atât de mare încât curentul predominant peste joncțiune este în principal cel de tunel.

Rezultatele cercetărilor privind caracteristicile curent-tensiune, efectuate de autorii lucrării [57], au arătat că modelul de curent tunelare-recombinare, prezentat în Fig. 1.10., se potrivește cel mai bine cu experimentul. În cadrul modelului de curent tunelare-recombinare, pot fi identificate trei curenți care sunt direct legați de parametrii stării intermediare, și anume:

- a) curentul de tunelare al purtătorilor de sarcină majoritari din materialul cu bandă îngustă prin bariera în stratul intermediar;
- b) curentul de recombinare al purtătorilor de sarcină majoritari din materialul cu bandă largă în stratul intermediar;
- c) curentul purtătorilor de sarcină majoritari deasupra barierei în materialul cu bandă largă.

Vom analiza fiecare dintre acești curenți în mod separat, îi vom corela cu parametrii stratului, iar apoi vom găsi curentul efectiv prin heterojoncțiune.



**Fig. 1.10. Modelul de transport al curentului tunelare-recombinare**



Curentul de tunelare al purtătorilor de sarcină majoritari din materialul cu bandă îngustă prin bariera stratului intermediar se exprimă prin formula:

$$I_t = \int_0^{U_{D1}-k_1U} q \cdot A(y) \cdot N_{IS}(y) \cdot P_t(f^+ - bf^-) dy, \quad (1.17)$$

unde  $A(y)$  este funcția numărului total de electroni per unitate de energie care pot tunela din zona de conducție în stările intermediare  $Q_{IS}$ , luând în considerare densitatea și ocuparea stărilor în zona de conducție;  $N_{IS}(y)$  este densitatea stărilor în stratul intermediar per unitate de energie;  $b$  este un coeficient care ține cont de posibilitatea ca electronii din stările ocupate din stratul intermediar să tuneleze în zona de conducție;  $f^+$  este funcția stărilor statistice ocupate în stratul intermediar,  $f^- = 1 - f^+$ .

Din moment ce funcția  $A(y)$  va avea o valoare semnificativă doar în apropierea marginii zonei de conducție, se poate arăta că întregul curent de tunelare în această secțiune [56] se simplifică la expresia:

$$I_t = BN_{IS} \exp\{-\alpha(U_{D1} - k_1U)\}(f^+ - bf^-), \quad (1.18)$$

unde  $B$  este o constantă ce ține cont de forma integrală efectivă a curentului. Când curentul total prin joncțiune este limitat numai de curentul de tunel  $f^+ \approx I$ , iar ecuația (1.18) se potrivește bine cu experimentul, cu excepția unor discrepante înclinabile în unele cazuri. Pentru a corecta aceste discrepante, se poate introduce un proces de tunelare multi-treaptă, propus de Riben [54], presupunând că în acest proces electronii tunelează între capcanele distribuite spațial în material. Astfel, se poate discuta probabilitatea de tunelare prin bariere. Plecând de la presupunerea că capcanele sunt distribuite uniform în energie și spațiu, și că probabilitatea de tunelare, dată de ecuația (1.14), este păstrată în procesul de tunelare între nivelurile capcanelor, se poate arăta că curentul limitat de tunelare, va fi egal cu:

$$I_t = BN_t^{2/3} \exp\left\{-\alpha E_t^{1/2} (U_{D1} - k_1U)^{2/3}\right\}. \quad (1.19)$$

Pentru ca ecuația (1.17) să fie în acord funcțional cu datele experimentale, este necesar ca

$$E_t = S(U_{D1} - k_1U), \quad (1.20)$$

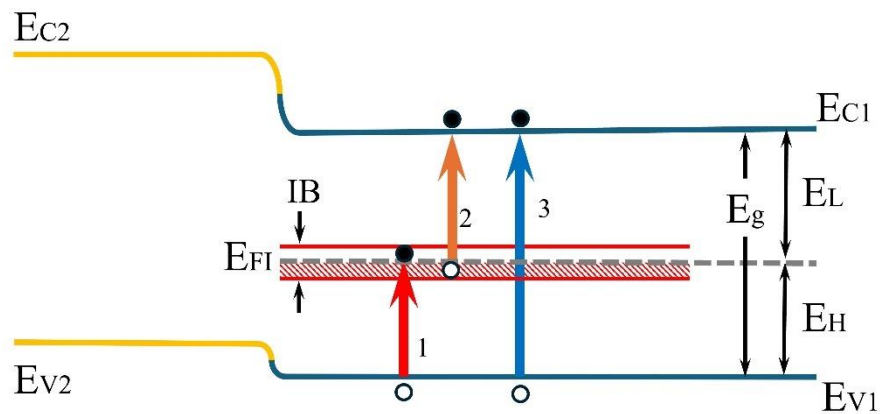
atunci,

$$I_t = BN^{2/3} \exp\left\{-\alpha S^{1/2} (U_{D1} - k_1U)\right\}. \quad (1.21)$$

Din ecuația (1.19) se poate observa că contribuția principală la dependența de temperatură a curentului trebuie să provină de la  $U_{D1}$ ,  $k_1$ , și  $S$ , care sunt presupuse să fie puțin dependente de temperatură. Prin urmare, panta liniilor  $\ln I = f(U)$  va fi constantă și relativ independentă de temperatură, adică  $I \sim \exp(AU)$ .

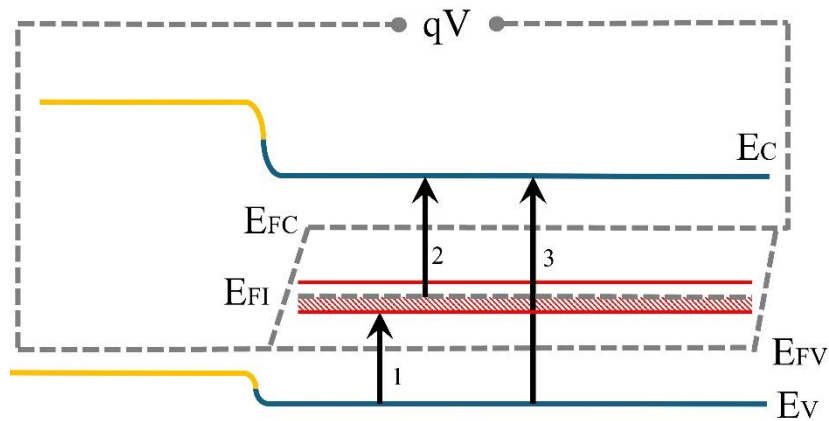
## 1.6. Heterojoncțiuni cu bandă intermediară

Celula solară cu bandă intermediară este un dispozitiv de a treia generație cu o limită de eficiență teoretică de 63,2%. Potențialul său se bazează pe capacitatea de a crește curentul fotogenerat fără a reduce  $U_{CD}$ . Pentru a realiza acest concept în practică, este necesar să se obțină un material de bandă intermediară, adică un semiconductor cu o bandă electronică în banda interzisă. În acest material, electronii din toate cele trei benzi ar trebui să fie împărțiți la temperatura camerei (adică, niveluri cvasi-Fermi împărțite) și ratele de recombinare neradiativă nu ar trebui să fie ridicate. În prezent, sunt investigate două abordări: matrice de puncte cuantice auto-asamblate și semiconductori dopați cu impurități. Prototipurile care conțin puncte cuantice se comportă ca celule solare cu bandă intermediară la temperatură scăzută, dar până în prezent proprietățile lor eșuează la temperatura camerei. Materialele dopate cu impurități prezintă proprietăți optice promițătoare, iar cercetătorii lucrează în prezent la reducerea ratelor lor de recombinare neradiativă.



**Fig.1.11. Structura diagramei energice a unui material cu bandă intermediară la echilibru [57]**

O pereche electron-gol poate fi generată în acest material prin două mecanisme: absorbția unui foton într-o tranziție convențională  $BV \rightarrow BC$  (săgeata 3 din Fig. 1.11.) sau absorbția a doi: din  $BV \rightarrow IB$  (săgeata 1 din Fig. 1.11.);  $IB \rightarrow BC$  (săgeata 2 din Fig. 1.11.). Pentru a depăși limita eficienței unui dispozitiv cu o singură bandă, este necesar ca creșterea fotocurentului să nu reducă  $U_{CD}$ . Acest lucru poate fi realizat dacă electronii asociați cu IB, BC, și VB sunt descrise fiecare de nivelurile cvasi-Fermi  $\varepsilon_{FIB}$ ,  $\varepsilon_{Fe}$  și  $\varepsilon_{Fh}$ . Când semiconductorul este iluminat (Figura 2) cu fotoni de energie adecvată, electronii sunt excitați de la BV la BC, de la BV la IB și de la IB la BC, la o rată, respectiv,  $g_{VC}$ ,  $g_{VI}$  și  $g_{IC}$ . Sistemul va tinde să recupereze echilibrul și purtătorii excitați se vor recombină la ratele respective  $r_{CV}$ ,  $r_{IV}$  și  $r_{CI}$ , care va depinde de ratele de generare, precum și de constrângerile de limită ale sistemului. Electronii în BC și IB, golurile în BV în materiale sunt descrise acum de nivelurile cvasi-Fermi respective  $\varepsilon_{FIB}$ ,  $\varepsilon_{Fe}$  și  $\varepsilon_{Fh}$  (Fig. 1.12).



**Fig.1.12. Diagrama benzii energetice a unei celule solare cu absorbant cu bandă intermediară la iluminare [57]**

În modelul IBSC, conceptul de nivel cvasi-Fermi menține sensul fizic dublu, termodinamic și statistic, ce are în comun știința semiconductorilor. Din punct de vedere statistic cuantic, este energia la care probabilitatea de ocupare de către purtătorii unui gaz electronic este de  $\frac{1}{2}$ . Stările cu energie mai mare (inferioară) vor avea o probabilitate de ocupare mai mică (mai mare) de  $\frac{1}{2}$ , urmând distribuția Fermi–Dirac. În acest context, este important să reamintim că în modelul IBSC, formarea unei perechi electron-gol din absorbția fotonilor sub  $E_g$  nu implică absorbția simultană a doi fotoni de un singur electron în BV, un mecanism de coliziune a trei particule destul de puțin probabil. Generația purtătorilor de sarcină electrică este produsă de confluența lui a  $BV \rightarrow IB$  și o tranziție  $IB \rightarrow BC$ . Prin urmare, este de preferat ca  $\epsilon_{FIB}$  să traverseze IB pentru a maximiza absorbția sub  $E_g$ : dacă IB-ul este semiplin, are suficienți electroni pentru a promova la BC și suficiente stări neocupate pentru a primi electroni de la BV. În principiu, poziția  $\epsilon_{FIB}$  poate fi ajustată de ratele de generare și recombinare. Dar pentru a-l face independent de condiții de funcționare, modelul ideal presupune că  $\epsilon_{FIB}$  este fixat pe IB în echilibru și că IB are o densitate suficientă de stări, astfel încât  $\epsilon_{FIB}$  să rămână fixat de el sub iluminare. Din punct de vedere al termodinamicii, nivelul cvasi-Fermi este potențialul electrochimic al ansamblului purtător, care reprezintă cantitatea de energie liberă care este câștigată sau pierdută de sistem atunci când un purtător este adăugat sau îndepărtat din acesta. Pentru a defini potențialul electrochimic, se presupune că ansamblul purtătorilor este în echilibru termic cu rețeaua semiconductorului sau, cu alte cuvinte, că purtătorii cu exces de energie cinetică degaja căldură instantaneu.

Așadar pentru ca să avem o ISBC operabilă este necesar:

- 1) păstrarea  $U_{CD}$  este posibilă numai dacă, atât  $\mu_{CI}$ , cât și  $\mu_{IV}$ , sunt pozitive la iluminare, adică dacă IBSC absoarbe fotoni în tranzițiile  $BV \rightarrow IB$  și în tranzițiile  $IB \rightarrow BC$ . Dacă există absorbție numai în, de exemplu, tranzițiile  $BV \rightarrow IB$ , atunci  $\mu_{CI} \leq 0$  și  $U_{CD}$  este limitat de  $E_H$ .
- 2) pentru a maximiza absorbția sub banda  $E_g$ ,  $\epsilon_{FIB}$  trebuie să fie fixat în IB. Densitatea stărilor minimă necesară în IB depinde de condițiile de iluminare pentru care este proiectat prototipul IBSC.
- 3) pentru a face coerentă argumentarea noastră cu privire la păstrarea tensiunii, faptul că  $\epsilon_{FIB}$  traversează IB nu trebuie să determine emisie stimulată de fotoni. Dacă nivelurile de energie superioară și inferioară ale IB sunt desemnate de  $E_{IBH}$  și  $E_{IBL}$ , atunci avem  $\mu_{CI} < E_C - E_{IBH}$  și  $\mu_{IV} < E_{IBL} - E_V$ , unde  $E_C$  și  $E_V$  sunt nivelurile de energie minime CB și maxime VB. Prin urmare, există o limitare a divizărilor de nivel cvasi-Fermi care poate fi tolerată în raport cu lățimea de bandă IB.
- 4) conform termodinamicii, lucrul mecanic furnizat într-un proces de conversie a energiei este maximal atunci când procesul este reversibil. În acest caz, cel mai înalt grad de reversibilitate în conversia energiei opto-electrochimice corespunde cazului în care purtătorii din orice bandă se pot recombina doar prin emiterea unui foton (exact același caz ca într-o celulă solară cu o singură bandă).

## CONCLUZII ȘI SCOPUL STUDIULUI

În concluzie, cercetarea și dezvoltarea în domeniul fizicii HJ CdS/ZnTe în aplicații fotovoltaice prezintă un interes sporit datorită potențialului acestor materiale în conversia eficientă a energiei solare în energie electrică. Cu toate că există încă aspecte tehnologice complexe ce necesită abordare, precum abaterile de la stoechiometrie și prezența defectelor structurale, eforturile în direcția optimizării și îmbunătățirii performanței acestor heterostructuri sunt promițătoare.

Simulările numerice și experimentele au demonstrat că utilizarea ZnTe ca strat absorbant poate contribui semnificativ la creșterea eficienței celulelor solare, atingându-se valori impresionante pentru parametrii cheie ai acestor dispozitive. Cu toate acestea, pentru a realiza structuri fotovoltaice competitive, este esențială abordarea unor probleme specifice, cum ar fi gestionarea recombinării electron-gol și optimizarea transparenței optice a straturilor conductoare transparente și a stratului CdS.

De asemenea, cercetarea experimentală și simularea numerică a celulelor fotovoltaice cu bandă intermediară bazate pe ZnTe:O reprezintă o direcție promițătoare, deschizând noi oportunități în dezvoltarea unei tehnologii mai eficiente și mai performante. Aceste dispozitive

prezintă o tensiune de circuit deschis ( $U_{CD}$ ) de 1,8 V, o densitate a curentului de scurtcircuit ( $J_{SC}$ ) de 41,8 mA/cm<sup>2</sup>, și un factor de umplere ( $FF$ ) de 82,9%. Eficiența de conversie pentru un astfel de dispozitiv se apropie de 60%. În acest sens, este esențială explorarea intensivă a proceselor fizice ale acestor structuri și dezvoltarea metodelor de creștere epitaxială a straturilor de înaltă calitate. În final, prin abordarea și soluționarea acestor provocări tehnologice, este posibilă realizarea unor progrese semnificative în utilizarea HJ CdS/ZnTe în aplicațiile fotovoltaice, contribuind astfel la avansarea tehnologiei fotovoltaice și la promovarea energiei solare ca sursă durabilă și eficientă de energie. În baza acestor constatări a fost formulat **scopul prezentei lucrări**, care constă în analiza potențialul utilizării HJ CdS/ZnTe cu bandă intermediară în aplicațiile fotovoltaice, cu accent pe optimizarea tehnologiei de obținere a dispozitivelor fotovoltaice și explorarea posibilităților oferite de aceste materiale în conversia eficientă a energiei solare în energie electrică.

*Pentru atingerea scopului lucrării au fost formulate următoarele obiective:*

1. Optimizarea procesului de obținere a straturilor subțiri de ZnO și CdS în funcție de caracteristicile și cerințele specifice în vederea asigurării unei performanțe optime a heterostructurii.
2. Elaborarea metodei de obținere a benzii intermediare în straturile subțiri de ZnTe;
3. Designul unui dispozitiv fotovoltaic cu bandă intermediară, în vederea determinării parametrilor optimi și elucidării principiilor de funcționare a acestuia, utilizând modelarea numerică cu ajutorul softului SCAPS-1D a structurilor CdS/ZnTe;
4. Optimizarea tehnologiei de sinteză a contactului din spate;
5. Studiul proprietăților electrice ale structurilor elaborate CdS/ZnTe:O pentru stabilirea mecanismului de transport al curentului prin dispozitivele fotovoltaice.

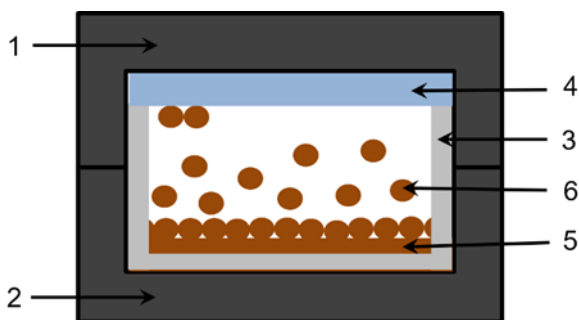
## 2. TEHNOLOGIA DE OBȚINERE A STRATURILOR SUBȚIRI ȘI METODE DE CARACTERIZARE A LOR

### 2.1. Metoda de obținere a straturilor subțiri de ZnTe

Există diverse metode pentru a obține straturi subțiri pe bază de compuși  $A^2B^6$  în dispozitivele fotovoltaice, dar cea mai eficientă dintre ele este evaporarea termică în vid. De obicei, procesul de evaporare termic are loc în sisteme deschise, în care sursa și substratul sunt plasate în același volum, limitat de o cameră de vid. Totuși, experimentele au arătat că evaporarea termică în vid deschis duce la contaminarea straturilor  $A^2B^6$ , cauzată de impuritățile prezente în sistemul de evaporare. În plus, metoda evaporării termice în vid deschis prezintă unele dezavantaje semnificative, printre care se numără:

- prezintă unele dintre cele mai ridicate niveluri de impurități în straturile subțiri depuse
- controlul asupra stoichiometriei și compoziției stratului subțire poate deveni dificilă.

Pentru a depăși aceste inconveniente, se utilizează metoda evaporării termice în vid într-un volum cuazi-închis (CSS) pentru obținerea straturilor subțiri  $A^2B^6$  [58, 59]. Metoda CSS este recunoscută ca una dintre cele mai promițătoare metode de depunere a straturilor subțiri pe bază de compuși  $A^2B^6$ . Sistemul este reprezentat schematic în Fig. 2.1.



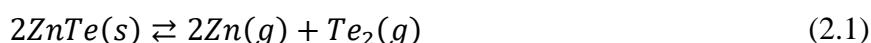
**Fig. 2.1. Reprezentarea schematică a sistemului CSS: 1) bloc de grafit al substratului; 2) bloc de grafit al sursei; 3) creuzet din cuarț; 4) substrat de sticlă; 5) pulbere de ZnTe; 6) atomul elementului**

Sistemul CSS implică două blocuri de grafit încălzite (indicate de săgețile 1 și 2 în Fig. 2.1.), fiecare dintre ele conținând substratul (1) și sursa (2). Principala condiție prealabilă de proiectare pentru sistemul CSS este de a minimiza influența impurităților extrinseci care ar putea fi încorporate din mediul ambiant în straturile depuse. Sublimarea reprezintă tranziția directă de fază din starea solidă în starea gazoasă prin încălzire și constă în următoarele etape:

- a) *Procesul de sublimare de la suprafața sursei:* Materialul solid se încălzește, iar moleculele sale trec direct în fază gazoasă, formând un flux de vapori la suprafața sursei.

- b) *Transportul gazului de la sursă la suprafața substratului*: Vaporii rezultați în urma sublimării se deplasează de la sursă către substrat, fiind transportați prin mediul gazos prezent în sistem. Acest transport are loc datorită diferenței de presiune și procesului de difuzie a gazului.
- c) *Procesul de condensare la suprafața substratului*: Gazul transportat ajunge la suprafața substratului, unde se produce condensarea acestuia. Acest proces implică trecerea gazului înapoi în starea solidă, iar moleculele se atașează la suprafața substratului, formând un strat subțire de material solid.

Pulberea de ZnTe utilizată în acest studiu a fost achiziționată de la compania Merck, cu o puritate de 99,99%. Metoda CSS folosită pentru depunerea straturilor subțiri se bazează pe fenomenul de disociere reversibilă a ZnTe la temperaturi ridicate.



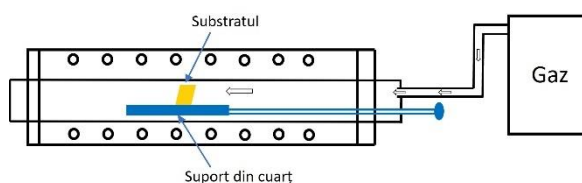
În cadrul studiului nostru, am utilizat o configurație în care sursa de ZnTe și substratul sunt amplasate la o distanță de 2 cm unul față de celălalt, într-o atmosferă de vid controlată de  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr. Sursa este menținută la o temperatură mai mare decât substratul. Prin reducerea distanței dintre sursă și substrat, se minimizează probabilitatea de pierdere a transportului de masă în timpul sublimării. Acest proces asigură transportul direct al fiecărei componente a sursei prin spațiu până la substrat, iar în majoritatea cazurilor viteza de transport este limitată de difuzie. Deoarece presiunea de disociere a ZnTe crește exponențial odată cu creșterea temperaturii, viteza de depunere a straturilor subțiri de ZnTe arată o dependență similară de temperatura materialului sursă. La o temperatură dată a materialului sursă, viteza de depunere a straturilor crește rapid odată cu creșterea presiunii în camera de reacție.

Straturile subțiri de ZnTe au fost depuse pe substraturi din sticlă borosilică cu dimensiunile de 2 cm x 2 cm. Înaintea procesului de depunere, substraturile au fost curățate într-o soluție compusă din 7g  $K_2Cr_2O_7$ , 10 ml  $H_2O$  și 100 ml  $H_2SO_4$  (concentrat) la temperatura camerei timp de 2-3 ore. Apoi, acestea au fost spălate cu apă distilată și uscate într-un cuptor cu atmosferă de hidrogen la temperatura de 400 °C. Pentru a determina condițiile tehnologice optime pentru creșterea straturilor subțiri de ZnTe, am pregătit două seturi de probe. În primul set, am variat temperatura substratului ( $T_{sub}$ ) între 320 °C și 360 °C, menținând temperatura sursei ( $T_S$ ) constantă la 580 °C. În al doilea set, am variat temperatura sursei ( $T_S$ ) între 560 °C și 600 °C, în timp ce temperatura substratului ( $T_{sub}$ ) a fost menținută constantă la 340 °C (detalii prezentate în Tabelul 2.1.). Durata de depunere a fost aceeași pentru ambele seturi, respectiv 6 minute.

**Tabelul 2.1. Parametrii tehnologici utilizați în obținerea straturilor subțiri de ZnTe, precum și rezistivitatea specifică a acestora.**

$T_S, ^\circ\text{C}$	$T_{sub}, ^\circ\text{C}$	$t_{dep}, \text{min}$	$R, 10^9 \Omega$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$
580	320	6	27,06	13,5
	330		2,83	1,4
	340		2,41	1,2
	350		2,90	1,5
	360		0,88	0,4
560	340		1,62	0,8
570			4,50	2,3
580			2,41	1,2
590			30,44	15,2
600			4,87	2,4

Apoi, aceste straturi obținute în diferite condiții de obținere a  $T_{sub}$  și  $T_S$  au fost transportate într-un cuptor (Fig. 2.2) pentru a fi tratate în mediu de  $\text{O}_2$ . Tot procesul de tratare a durat 1 oră la temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , debitul de oxigen fiind fixat  $5 \text{ ml/min}$ .



**Fig. 2.2. Tratarea termică în diferite medii gazoase**

Pentru a evalua proprietățile electrice, s-au aplicat contacte metalice din argint pe suprafața probei prin procesul de evaporare termică în vid. Aceste contacte metalice au avut o arie de  $2 \text{ mm}^2$  și au fost plasate la o distanță de  $1 \text{ cm}$  una față de cealaltă.

## 2.2. Metoda de obținere a straturilor subțiri de CdS

Straturile subțiri de CdS au fost obținute, de asemenea, prin metoda CSS pe substraturi din sticlă borosilicată cu dimensiunile de  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ . Am achiziționat pulberea de CdS de la Sigma Aldrich, asigurându-ne astfel de puritatea înaltă a materialului sursă de  $99,99\%$  și de omogenitatea materialului sursă. În timpul experimentului, am fixat distanța constantă între sursa de CdS și substratul de sticlă la o valoare de  $1 \text{ cm}$ . Procesul de depunere s-a desfășurat într-o atmosferă controlată cu o presiune de aproximativ  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ . Pulberea de CdS a fost încălzită în blocul de grafit, ceea ce a generat atomi de Cd și molecule de  $\text{S}_2$  prin intermediul procesului de disociere reversibilă:



Acest proces asigură transportul direct al fiecărei componente a sursei prin spațiu până la substrat, iar viteza de transport este în mare parte limitată de difuzie. Viteza de depunere a straturilor subțiri de CdS prezintă o dependență similară cu temperatura sursei, deoarece presiunea de disociere a CdS crește exponențial odată cu creșterea temperaturii. Pentru a optimiza procesul



de depunere, temperatura sursei de CdS a fost menținută la o valoare mai mare decât temperatura substratului. Acest lucru a asigurat disocierea eficientă a pulberii de CdS pe suprafața substratului. În cadrul experimentului, temperatura sursei a fost menținută în jurul valorii de 590 °C, în timp ce temperatura substratului a fost variată în intervalul de la 240 °C până la 380 °C. Ca suport, s-a optat pentru sticlă acoperită cu OCT (Oxizi Conductivi Transparenți). Această configurație termică a permis obținerea grosimii necesare a stratului de CdS prin condensare a materialului pe suprafața substratului. În Tabelul 2.2. este prezentată influența  $T_{sub}$  asupra dimensiunii cristalitelor ( $D$ ) și deformarea rețelei cristaline ( $\epsilon_{st}$ ). Creșterea  $T_{sub} = 380$  °C,  $D$  se micșorează de la 43,6 nm până la 30,7 nm, însă  $\epsilon_{st}$  se micșorează obținând valoarea de  $3,77 \cdot 10^{-3}$ .

**Tabelul 2.2. Parametrii tehnologici utilizați în obținerea straturilor subțiri de CdS**

$T_{sub}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$t_{dep}, \text{min}$	$D, \text{nm}$	$\epsilon_{st}, 10^{-3}$
240	590	3	43,6	4,13
320	590	3	32,9	3,57
375	590	3	34,9	3,62
380	590	3	30,7	3,77

$D$  – dimensiunea cristalitelor (estimat din XRD),  $\epsilon_{st}$  – deformarea rețelei cristaline (estimat din XRD).

Straturile subțiri de CdS au fost supuse tratamentului termic în trei medii diferite: aer, hidrogen și vid (Fig. 2.2). Tratamentul a fost efectuat într-o încălț la temperatura de 400 °C, unde timpul a fost variat de la 10 până la 120 min. Fiecare mediu are impactul său specific asupra stratului subțire. Tratamentele termice în aer sunt obișnuite și se aplică pe o varietate extinsă de materiale, în special pe cele rezistente la oxidare. Tratamentele termice într-un mediu de hidrogen contribuie la prevenirea oxidării și la îmbunătățirea purității materialului, diminuând oxizii de la suprafață și împiedicând formarea de noi straturi de oxid. Tratamentele termice în vid implică desfășurarea procesului termic într-un mediu complet lipsit de gaze, având rolul de a preveni oxidarea și contaminarea, esențial pentru obținerea unor proprietăți pure ale materialului subțire. Conform Tabelului 2.3, dependența dintre rezistivitatea electrică  $\rho$ , timpul și mediul de tratare prezintă proprietăți stabile după 60 de minute pentru fiecare mediu. Pentru straturile de CdS tratate în aer, rezistența va fi crescută diferit față de celelalte medii datorită oxigenului încorporat pe locul sulfului și reacției sale cu Cd, formând CdO.

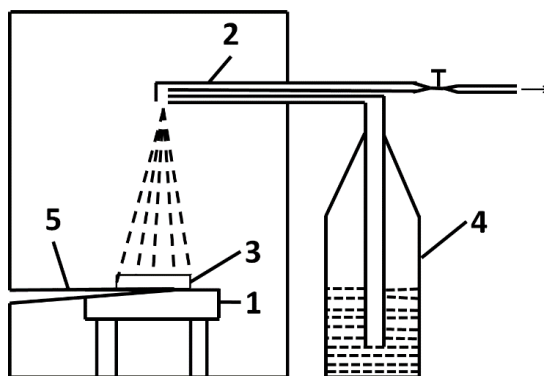
**Tabelul 2.3. Influența mediului asupra  $\rho$  ale straturilor subțiri de CdS**

$t_{tr}, \text{min}$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$		
	$\text{H}_2$	aer	vid
10	$6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^1$	$5,5 \cdot 10^{-1}$
30	$4 \cdot 10^0$	$8 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$
60	$5 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
120	$1 \cdot 10^2$	$4,3 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^3$

$t_{tr}$  – timpul de tratare,  $\rho$  – rezistivitatea electrică

### 2.3. Metoda de obținere a straturilor subțiri de ZnO

Au fost depuse straturi subțiri de ZnO, atât nedopate, cât și dopate cu Al, pe substraturi de sticlă folosind metoda pirolizei pulverizate. În Figura 2.3 este prezentată schema instalației utilizată în acest proces. Înainte de depunerea straturilor, substraturile de sticlă au fost pregătite prin degresare cu toluen și alcool izopropilic, apoi au fost corodate în metanol amestecat cu 5% Br timp de 10 minute. După aceasta, au fost uscate folosind vapori de alcool izopropilic și, în final, au fost introduse în camera de depunere.



**Fig. 2.3. Schema de configurare a pirolizei de pulverizare: 1- suport; 2 - tub de sticlă; 3 - substrat; 4 - soluție; 5 - termocuplu**

Pentru a pregăti soluția precursoră, acetatul de zinc  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)]$  a fost dizolvat într-o soluție de metanol-apă într-un raport de 25:65, cu o concentrație de 0,2 M. Acetatul de zinc este mai solubil în metanol, datorită constantei dielectrice mari a acestuia. Pentru a îmbunătăți solubilitatea acetatului de zinc, s-a adăugat apă distilată. În timpul dizolvării acetatului de zinc în soluția de metanol, fiecare ion de zinc este înconjurat de șase molecule de metanol. De asemenea, în soluția inițială s-au adăugat câteva picături de acid acetic concentrat. Pentru a realiza doparea straturilor subțiri de ZnO, s-a utilizat clorura de aluminiu ( $AlCl_3$ ). Soluția a fost agitată timp de 40 de minute la o temperatură de 50 °C. Debitul de pulverizare a fost fixat la o valoare constantă de 2 ml/min. Distanța între duză și substrat a fost de 30 cm. Temperatura substratului a fost menținută constant la 400 °C. Acești parametri au fost aleși pentru a obține o depunere uniformă și controlată a straturilor subțiri de ZnO și ZnO:Al pe substratul de sticlă.

Pentru a investiga efectul dopării cu Al asupra proprietăților straturilor subțiri ZnO, au fost obținute două seturi de probe în diferite medii gazoase. Primul set a fost obținut în mediu de  $O_2$ , în timp ce al doilea set a fost obținut în mediu de Ar. Ambele seturi de probe au fost dopate cu concentrații variate de Al, în intervalul 0, 1, 2, 3 și 5% de masă. Doparea cu Al este un proces utilizat pentru a introduce impurități controlate în rețeaua de ZnO, cu scopul de a modifica proprietățile optoelectronice ale materialului. Prin introducerea atomilor de Al în rețeaua de ZnO, se modifică distribuția de electroni și goluri în material, ceea ce afectează rezistivitatea electrică. De obicei, doparea cu Al duce la creșterea conductivității electrice a stratului subțire, prin crearea purtătorilor de sarcină disponibile pentru transportul curentului electric. În Tabelul 2.4. sunt

prezentați parametrii utilizați în obținerea straturilor subțiri de ZnO și rezistivitatea electrică al acestora, de unde putem observa că aceasta se micșorează cu creșterea concentrației de Al. Cea mai mică valoare a  $\rho$  prezintă straturile subțiri cu 1% de Al, iar odată cu creșterea concentrației de Al rezistivitatea electrică crește.

**Tabelul 2.4. Parametrii utilizați în obținerea straturilor subțiri de ZnO:Al și rezistivitatea electrică al acestora**

Al, % de masă	$T_{sub}$ , °C	$V_s$ , ml	$t_{dep}$ , min	Mediu	$T_{tr}$ , °C	$t_{tr}$ , h	$\rho$ , $\Omega \cdot \text{cm}$
0	400	50	5	Ar	430	1	0,181
1	400	50	5	Ar	430	1	0,0007
2	400	50	5	Ar	430	1	0,001
3	400	50	5	Ar	430	1	0,025
5	400	50	5	Ar	430	1	0,020

$T_{sub}$  – temperatura substratului,  $V_s$  – volumul soluției,  $t$  – timpul de pulverizare,  $T_{tr}$  – temperatura de tratare,  $t_{tr}$  – timpul de tratare,  $\rho$  – rezistivitatea.

Pentru a îmbunătăți proprietățile fizice și chimice ale straturilor subțiri ZnO, ambele seturi de probe au fost supuse unei tratări termice în vid. Tratamentul termic s-a realizat la o temperatură de 430 °C și a durat o oră. Acest proces de tratament termic în vid ajută la eliminarea impurităților și defectelor din rețeaua cristalină a straturilor subțiri ZnO, conducând la o mai bună cristalinitate și rezistivitate electrică mai mică. În timpul experimentului, s-a observat că conductivitatea straturilor de ZnO depuse în atmosferă de O<sub>2</sub> este mai scăzută. Din acest motiv, ulterior s-a optat pentru utilizarea atmosferei de Ar pentru straturile utilizate în realizarea dispozitivelor.

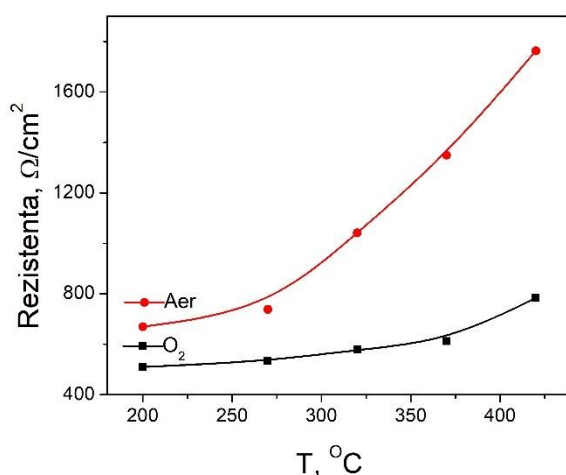
#### 2.4. Tehnologia de obținere a heterojoncțiunilor CdS/ZnTe

Procesul tehnologic descris în contextul obținerii heterojoncțiunilor CdS/ZnTe implică o serie de etape critice, care contribuie în mod esențial la performanța și eficiența acestora. Aceste etape pot fi clarificate prin punerea în evidență a fiecărei componente cheie implicate în procesul de obținere.

- *Contact frontal:* Acesta constă într-o combinație de straturi subțiri funcționale care facilitează colectarea și fluxul de electroni generați în cadrul celulei fotovoltaice. Utilizarea de materiale conductoare și antireflexive, cum ar fi ZnO, SnO<sub>2</sub>, ITO, ITO/ZnO, contribuie la optimizarea acestui contact.
- *Stratul de CdS:* Depunerea stratului subțire de CdS prin metoda CSS la temperaturi specifice și timpuri de evaporare stabilite contribuie la crearea unei ferestre optice superioare, asigurând transparență optimă și generarea de perechi electron-gol esențiale pentru procesul fotovoltaic. Temperatura suportului a fost de 320 °C și o temperatură a evaporatorului de 590 °C, iar timpul de evaporare a fost fixat de 3 minute
- *Stratul de ZnTe:* Depunerea stratului de ZnTe prin metoda CSS la temperaturi variabile (320-360 °C pentru substrat și 560-600 °C pentru sursă) și pentru diferite intervale de timp

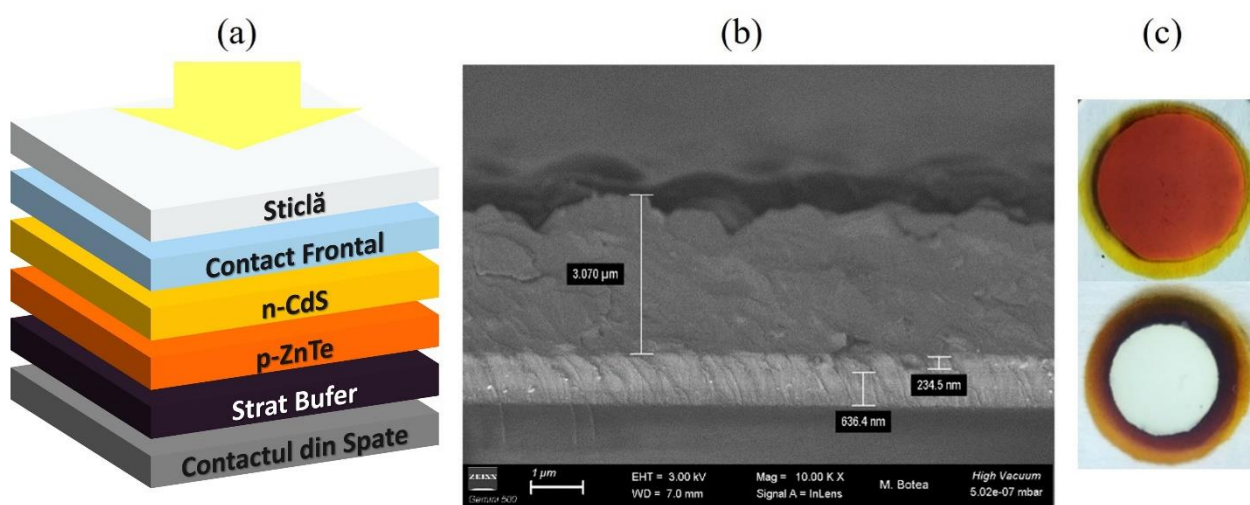
(6 min., 12 min. și 18 min.) pentru a absorbi fotoni și a crea perechi electron-gol esențiale pentru generarea curentului electric.

- *Formarea benzii intermediare în ZnTe*: După depunerea straturilor de ZnTe obținute la diferite temperaturi a suportului și sursei acesteia sau tratat termic într-un cuptor cu fiola de cuarț în mediu de oxigen, pentru perioade de timp de 30 min. sau 60 min., la temperaturi cuprinse între 200 și 420 °C.



**Fig. 2.4. Dependența rezistenței de temperatura tratării termice**

- *Stratul bufer*: Au fost utilizate diferite materiale specifice, cum ar fi stibiu (Sb), telur (Te) prin metoda evaporării termice în vid, și PEDOT:PSS prin metoda centrifugării, pentru a îmbunătăți mobilitatea electronilor și a optimiza conversia energiei fotovoltaice în energie electrică.
- *Contactul din spate*: A fost efectuată depunerea diferitelor metale (Cu, Pd/Ag, Ni, Ag) prin evaporare termică în vid pentru a asigura colectarea eficientă a electronilor generați și direcționarea acestora către circuitul electric extern.



**Fig. 2.5. Schema structurii (a), secțiunea transversală (b) și fotografia (c) a unei HJ CdS/ZnTe**

## 2.5. Despre SCAPS-1D

Programul SCAPS-1D inițial a fost dezvoltat pentru structurile din  $\text{CuInSe}_2$  și  $\text{CdTe}$ . Cu toate acestea, mai multe extensii și-au îmbunătățit capacitățile, astfel încât se aplică și celulelor fotovoltaice cristaline (Si și GaAs) și celulelor amorfe (a-Si și Si micromorf). O prezentare generală a principalelor sale caracteristici este prezentată mai jos:

- până la 7 straturi semiconductoare;
- aproape toți parametrii pot fi clasificați (adică în funcție de compoziția locală sau de adâncimea din celulă): De exemplu  $E_g$ ,  $\chi$ ,  $\epsilon$ ,  $N_C$ ,  $N_V$ ,  $v_{thn}$ ,  $v_{thp}$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$ ,  $N_A$ ,  $N_D$ , toate capcanele (defectele)  $N_i$ ;
- *mecanisme de recombinare*: bandă-bandă (direct), Auger, tip SRH;
- niveluri de defecte: în volum sau la interfață; se contabilizează starea de încărcare și recombinarea lor;
- *niveluri de defect, tip de încărcare*: fără taxă (idealizare), monovalent (donor, acceptor), divalent (dublu donor, dublu acceptor, amfoteric), multivalent (definit de utilizator);
- niveluri de defecte, distribuții energetice: nivel unic, uniform, Gauss, coadă sau combinații;
- *niveluri de defect, proprietate optică*: excitație directă cu lumină posibilă (efect fotovoltaic de impuritate, IPV);
- niveluri de defecte, tranziții metastabile între defecte;
- *contacte*: funcție de lucru sau bandă plană;
- proprietate optică (reflectarea filtrului de transmisie);
- *tunelare*: tunelare intra-bandă (în cadrul unei benzi de conducere sau în cadrul unei benzi de valență); tunel către și din stările interfeței;
- *generare*: fie din calcul intern, fie din fișierul  $g(x)$  furnizat de utilizator;
- *iluminare*: o varietate de spectre standard și alte spectre incluse (AM0, AM1.5D, AM1.5G, AM1.5Gedition2, monocromatic, alb, etc.);
- *iluminare*: din partea  $p$  sau din partea  $n$ ; reducerea spectrului și atenuarea;
- *punct de lucru pentru calcule*: tensiune, frecvență, temperatură;
- programul calculează benzile de energie, concentrațiile și curenții la un punct de lucru dat, caracteristicile J-V, caracteristicile AC (C și G în funcție de U și/sau F), răspuns spectral (de asemenea, cu lumină sau tensiune pârținoare);
- este posibilă calcularea setului;
- prezentarea rezultatelor și setărilor în funcție de parametrii setului;

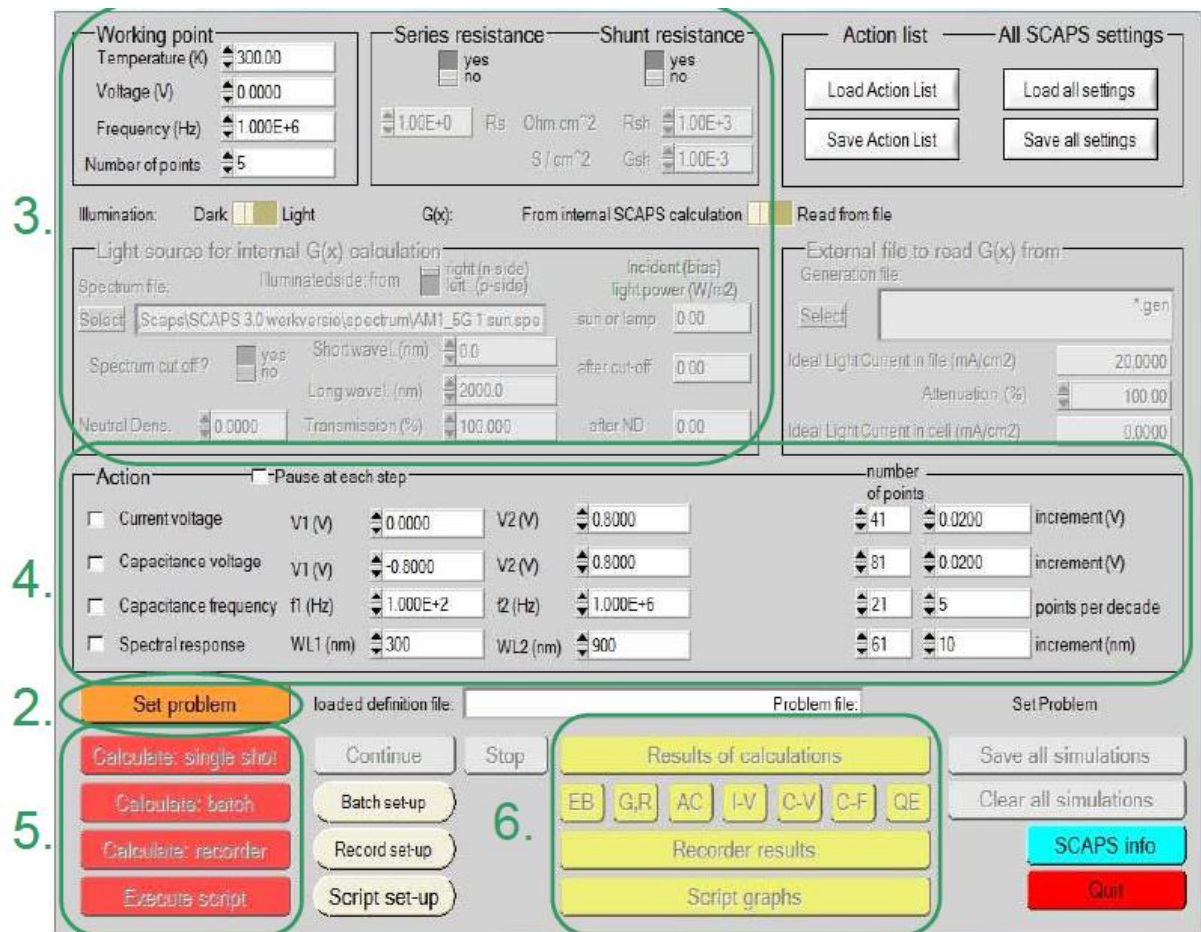
- încărcarea și salvarea tuturor setărilor;
- pornirea SCAPS într-o configurație personalizată;
- un limbaj de script care include o funcție de utilizator gratuit
- interfață de utilizator foarte intuitivă;
- facilitate de limbaj de script pentru a rula SCAPS dintr-un „fișier script”;
- instalație de montare curbă încorporată;
- un panou pentru interpretarea măsurătorilor de admitere.

SCAPS se deschide cu „Panoul de acțiune” (Fig. 2.6.). Există panouri dedicate pentru acțiunile de bază:

- 1) Rulare SCAPS;
- 2) Definirea problemei (astfel geometria, materialele, toate proprietățile celulei fotovoltaice);
- 3) Specificarea punctului de lucru;
- 4) Indicarea caracteristicilor de simulare;
- 5) Executarea calculelor;
- 6) Afișarea curbelor de simulare.

Punctul de lucru specifică parametrii care nu sunt variați într-o simulare de măsurare și care sunt relevanți pentru măsurarea respectivă. Prin urmare:

- temperatura  $T$ : relevantă pentru toate măsurătorile. Notă: în SCAPS, numai  $N_C(T)$ ,  $N_V(T)$ , vitezele termice, tensiunea termică  $kT$  și toate derivatele lor sunt singurele variabile care au o dependență explicită a temperaturii; trebuie să introduceți singur pentru fiecare  $T$  parametrii corespunzători de materiale.
- tensiunea  $U$ : este tensiunea DC-bias în simularea C-F și în simularea EQE ( $\lambda$ ). SCAPS începe întotdeauna de la 0 V și se trece la tensiunea punctului de lucru într-un număr de pași pe care, de asemenea, trebuie de specificat.
- frecvența  $F$ : este frecvența la care este simulată măsurarea C-U.
- iluminarea: este utilizată pentru toate măsurătorile. Pentru măsurarea EQE ( $\lambda$ ), determină condițiile de lumină de prejudecată. Setările de bază sunt: întuneric sau iluminare. O iluminare unică ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) cu spectrul „AM 1.5G” este implicită, dar este prezentă o gamă largă de lumină și spectre monocromatice pentru simulări specializate.

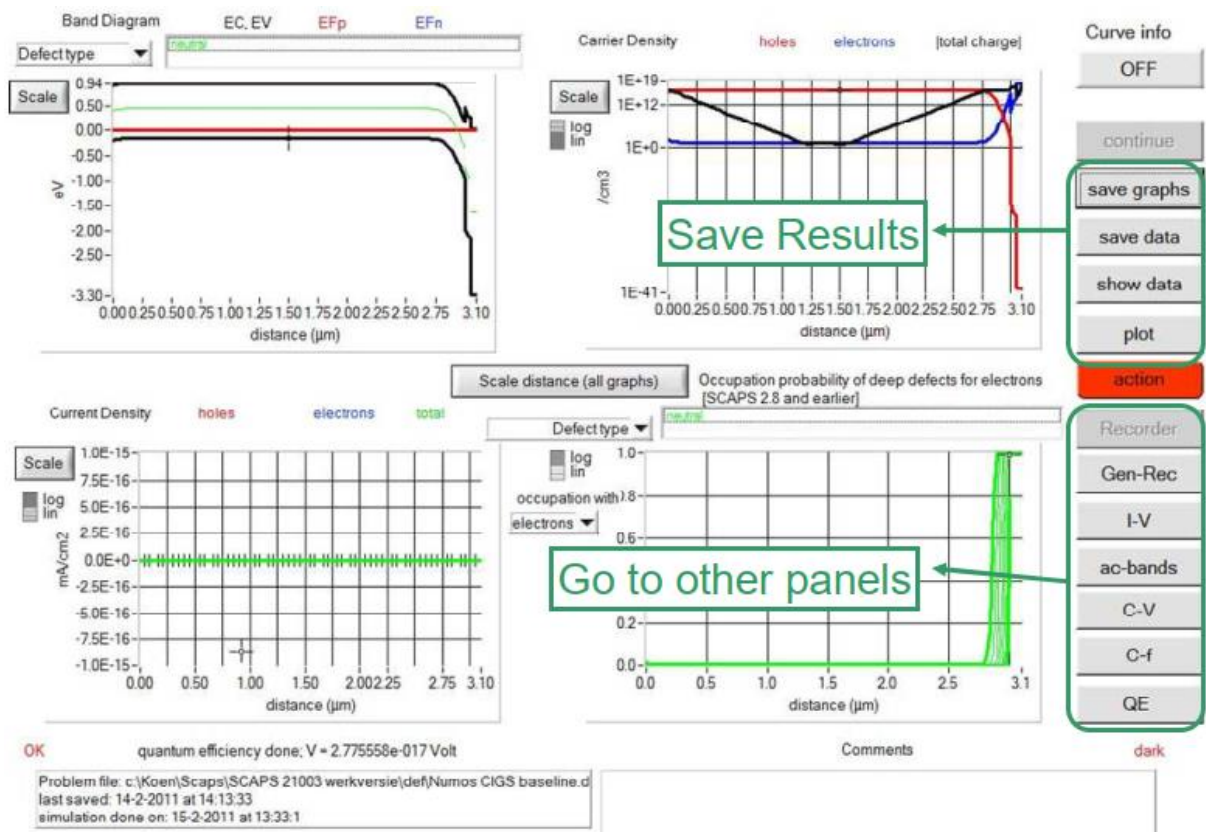


**Fig. 2.6. Panoul de pornire SCAPS**

În partea 4 indicată în Fig. 2.6. se poate selecta una sau mai multe dintre următoarele măsurători pentru a simula: I-U, C-U, C-F și EQE ( $\lambda$ ). Se ajustează dacă este necesar valorile de început și de final ale argumentului și numărul de pași. Un indiciu: într-o simulare C-U, curba I-U este, de asemenea, calculată fără a fi nevoie să o specificăm separat.

După efectuarea calculului, SCAPS afișează panoul cu bandă de energie (Fig. 2.7.). Utilizatorul poate observa cu ușurință diagramele de bandă, densitățile de purtător, densitățile de curent. Rezultatele pot fi generate (prin butoanele de imprimare, salvare a graficelor, afișare - apoi numerele sunt afișate pe ecran) sau pot fi salvate (apoi numerele sunt salvate într-un fișier). Utilizatorul poate trece la unul dintre panourile de ieșire specializate (dacă a simulat deja cel puțin o măsurătoare corespunzătoare).

Atunci când se dorește explorarea influenței unuia sau a câtorva parametri asupra caracteristicilor celulelor fotovoltaice, utilizatorul poate profita de opțiunea lot. Prin selectarea opțiunii de configurare a lotului, se deschide un panou în care utilizatorul poate alege parametrul sau parametrii ce vor varia, intervalul acestora și modul de variație (Linier, Jurnal sau Personalizat). Este posibil să fie definiți mai mult de un parametru și să îi modificați pe toți într-un mod sau simultan. Un calcul pentru lot este inițiat atunci când se face clic pe "Batch".



**Fig. 2.7. Exemplu de curbe simulate**

### *Interfața de definire a problemei*

Interfața de definire a problemei conține în principal detalii despre proprietățile fizice ale diferitelor straturi ale dispozitivului. Prin clic pe butonul "Setează problemă", se deschide o altă interfață, în care definim diferitele proprietăți fizice ale straturilor. Această interfață este numită și "Interfața de Definiere a Dispozitivului" și este prezentată în Fig. 2.8. Această interfață joacă un rol semnificativ în simularea dispozitivului prin definirea sau setarea diferitelor straturi de parametri fizici și vizualizarea structurii dispozitivului.

Există trei părți ale interfeței de definire a dispozitivului și detaliile acestor secțiuni sunt următoarele:

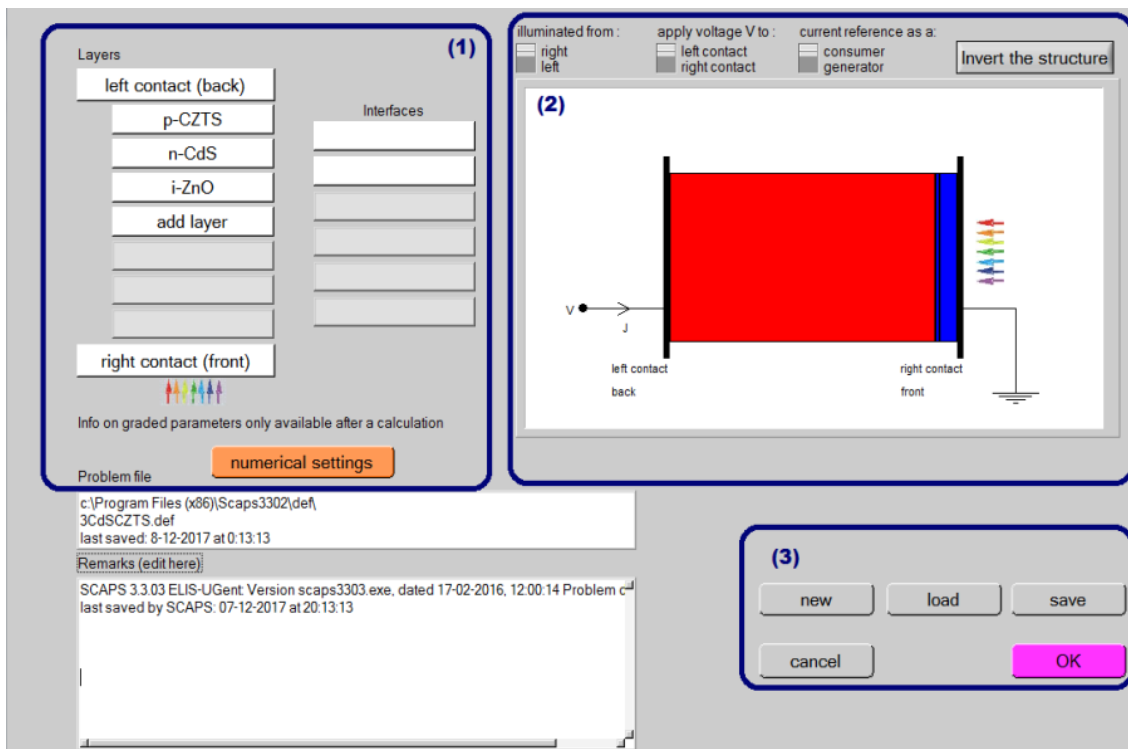
Secțiunea 1 este destinată definirii diferitelor straturi ale structurii dispozitivului, cu contact frontal și din spate. Se poate simula un dispozitiv structurat pe maxim 7 straturi în softul SCAPS-1D.

Secțiunea 2 este destinată afișării sau vizualizării structurii fotovoltaice definite a dispozitivului, cu contactul din spate și frontal. Butoanele suplimentare sunt pentru selectarea iluminării dispozitivului fie de la partea de contact din spate, fie de la cea frontală, tensiunea aplicată dispozitivului și referința curentului.

Secțiunea 3 conține butoane pentru salvarea fișierului de definire a dispozitivului în biblioteca SCAPS-1D și încărcarea fișierelor de definire a structurii dispozitivului. Butoanele



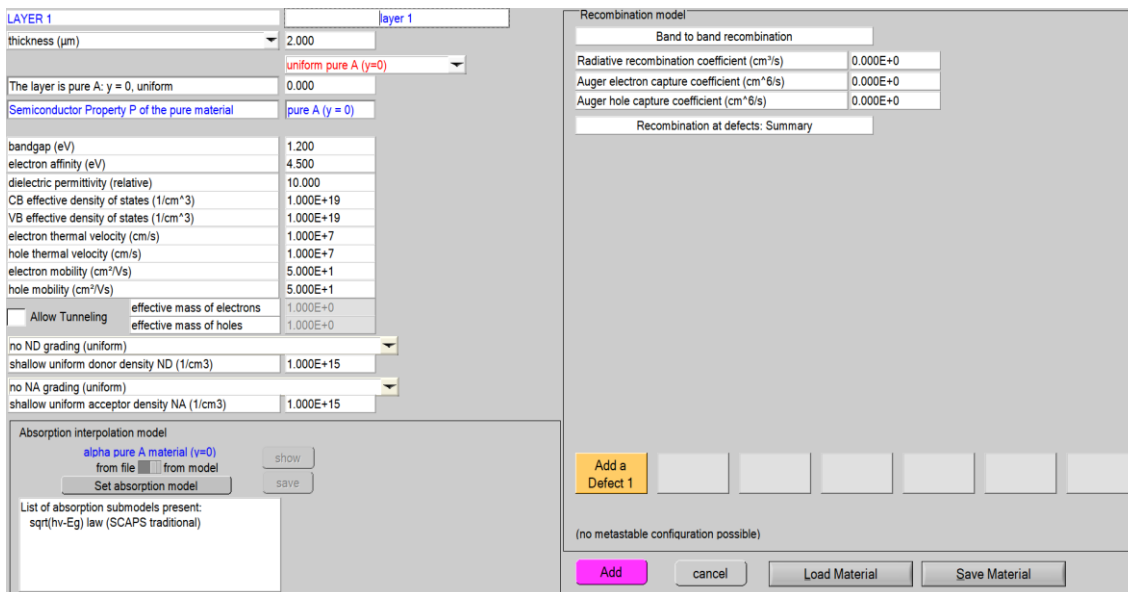
Anulare și OK sunt pentru părăsirea sau intrarea în interfața de definire a dispozitivului și pentru a returna utilizatorul în interfața de pornire.



**Fig. 2.8. Interfața de definire a dispozitivului**

### *Adăugarea straturilor structurii dispozitivului*

Adăugarea sau definirea straturilor în softul SCAPS-1D pentru modelarea dispozitivului fotovoltaic se realizează prin clic pe butonul "Adaugă strat" din secțiunea 1 a Fig. 2.9. Prin apăsarea acestui buton, interfața proprietăților stratului va fi deschisă. Setăm sau adăugăm valorile parametrilor fizici ai stratului în interfața proprietăților stratului. Interfața este prezentată în Figura 2.9.



**Fig. 2.9. Panoul de proprietăți al stratului**

Modelarea sau analiza numerică a structurii de dispozitiv definită se efectuează în softul SCAPS-1D după ce sunt definiți parametri fizici ai tuturor straturilor, cum ar fi stratul absorbant, stratul buffer și stratul de fereastră. Efectul diferitelor parametri fizici ai straturilor asupra performanței dispozitivului fotovoltaic este analizat. Acești parametri fizici includ grosimea stratului absorbant și a stratului buffer, concentrațiile lor de dopare și temperatura de operare.

Pentru a analiza o celulă solară cu ajutorul unui software de analiză numerică, acesta trebuie să fie capabil să rezolve ecuațiile de bază ale semiconductorilor. Aceste ecuații joacă un rol cheie în analiza performanței celulei solare și a posibilelor sale ieșiri. Printre aceste ecuații, ecuația fundamentală este ecuația lui Poisson pentru potențialul electrostatic:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = -\frac{q}{\epsilon_0} \left[ -n + p - N_A^- + N_D^+ + \frac{1}{q} \right] \rho_{defect}(n, p) \quad (2.11)$$

Din ecuația de neutralitate a sarcinii,  $\rho$  poate fi exprimată după cum este dat în ecuația (2.12), cu presupunerea că dopantul este complet ionizat.

$$\rho = q(-n + p - N_A^- + N_D^+) \quad (2.12)$$

A doua ecuație, numită ecuația continuității, este numită ecuația principală deoarece analizează simultan derivația, difuzia, generarea și recombinarea. Ecuațiile (2.13) reprezintă ecuația continuității pentru schimbarea concentrației electronilor și a golurilor.

$$\begin{cases} -\frac{\partial J_n}{\partial x} + G - U_n(n, p) = \frac{\partial n}{\partial t} \\ -\frac{\partial J_p}{\partial x} + G - U_p(n, p) = \frac{\partial p}{\partial t} \end{cases} \quad (2.13)$$

Soluțiile ecuațiilor (2.11) și (2.13) prezintă dependențe neliniare de concentrația purtătorilor de sarcină ( $p$ ,  $n$ ). Prin urmare, aceste ecuații vor fi rezolvate prin metode numerice, folosind abordări standard precum discretizarea ecuației, discretizarea dispozitivului și setarea condițiilor de frontieră. Pentru a măsura caracteristicile curentului ale unei celule fotovoltaice, simulatorul trebuie să fie capabil să rezolve ecuația de derivare-difuzie pentru curentul din celula fotovoltaică. Ecuația pentru derivare-difuzia purtătorilor de sarcină este dată în ecuațiile (2.14).

$$\begin{cases} J_n = q\mu_n n \epsilon + qD_n \partial n \\ J_p = q\mu_p p \epsilon + qD_p \partial p \end{cases} \quad (2.14)$$

$(J_n, J_p)$  reprezintă densitatea curentului pentru electroni și goluri,  $(\mu_n, \mu_p)$  reprezintă mobilitatea purtătorilor de sarcină, iar  $(D_n, D_p)$  reprezintă coeficientul de difuzie pentru electroni și goluri. Din relația lui Einstein, coeficientul de difuzie depinde de mobilitatea purtătorului de sarcină împreună cu produsul timpului de viață al purtătorului de sarcină. Relația dintre  $D_n$  și mobilitatea purtătorului de sarcină este dată în ecuația (2.15).

$$D_{(n,p)} = \mu_{(n,p)} \frac{k_B T}{q} \quad (2.15)$$

## CONCLUZIILE CAPITOLULUI 2

1. Simularea parametrilor și caracteristicilor fotoelectrice ale dispozitivelor fotovoltaice s-a realizat utilizând softul SCAPS-1D, oferind o modalitate eficientă de evaluare și optimizare a performanțelor acestora în diverse condiții de funcționare.
2. Pentru obținerea straturilor subțiri de ZnTe și CdS a fost folosită metoda CSS, având ca parametri de control temperatura substratului, temperatura sursei și timpul de depunere. Din studiile efectuate au fost stabilite temperaturile optime  $T_{sub}=340\text{ }^{\circ}\text{C}$  și  $T_S=580\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Tabelul 2.1.) de obținere a stratului de ZnTe cu o durată de depunere de 6 min.
3. Pentru îmbunătățirea calității cristaline a straturilor de CdS, acestea au fost supuse tratamentului termic în medii diferite, inclusiv: aer, hidrogen și vid (Tabelul 2.3.).
4. Straturile subțiri de ZnO atât nedopate, cât și dopate cu Al au fost obținut prin metoda de depunere prin pulverizare cu piroliză pe substraturi de sticlă la o temperatură de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , debitul de pulverizare fiind de  $2\text{ ml/min}$ , din soluție de acetat de zinc  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$  cu concentrația de  $0,2\text{ M}$  (Tabelul 2.4.). Cea mai mică valoare a  $\rho$  prezintă straturile subțiri cu 1% de Al.
5. Procesul tehnologic pentru obținerea HJ CdS/ZnTe, include stratul frontal ZnO cu rezistivitatea electrică de  $0,0007\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  și concentrația electronilor de  $1,25 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ , stratul fereastră CdS cu grosimea  $300\text{ nm}$ , stratul absorbant de ZnTe cu grosimea de  $3,2\text{ }\mu\text{m}$  tratat termic în mediu de  $\text{O}_2$  cu  $R=500\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$  și a stratul buffer PEDOT:PSS cu contactul din spate (Ag) și asigură producerea de dispozitive fotovoltaice cu tensiunea de circuit deschis  $0,84\text{ V}$  și densitatea curentului de scurtcircuit de  $2,5\text{ mA/cm}^2$ .
6. Parametrii fotovoltaici ai dispozitivelor fotovoltaice pe baza straturilor de ZnO, CdS și ZnTe au fost determinați prin analiza caracteristicilor J-U la iluminare cu lumina integrală în condiții AM1.5, iar parametrii electrice prin analiza J-U în intervalul de temperatură  $(220-350)\text{ K}$ . Pentru înțelegerea mecanismului de transport în structurile realizate s-a utilizat un sistem de achiziție a caracteristicilor capacitate-tensiune (C-U) și spectroscopia de impedanță la diferite temperaturi și frecvențe de măsurare.

### 3. STUDIUL MORFOLOGIEI, STRUCTURII ȘI PROPRIETAȚILOR OPTICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnO, CdS ȘI ZnTe

#### 3.1. Studiul proprietăților fizice a straturilor subțiri de ZnTe

Straturile subțiri de ZnTe obținute prezintă o suprafață uniformă, fără fisuri sau găuri și cu o bună aderență față de substrat. Imaginile SEM arată că straturile subțiri de ZnTe pentru grosimi  $< 0,5 \mu\text{m}$  au o structură granulară. Fig. 3.1. arată că odată cu creșterea grosimii mărimea granulelor crește, iar imaginile în secțiune transversală (Fig. 3.2.) indică faptul că morfologia straturilor de ZnTe crește în coloane. Dimensiunea granulelor crește de la  $0,77 \mu\text{m}$  ( $0,7 \mu\text{m}$ ) la  $1,31 \mu\text{m}$  ( $2,0 \mu\text{m}$ ) cu creșterea grosimii stratului.

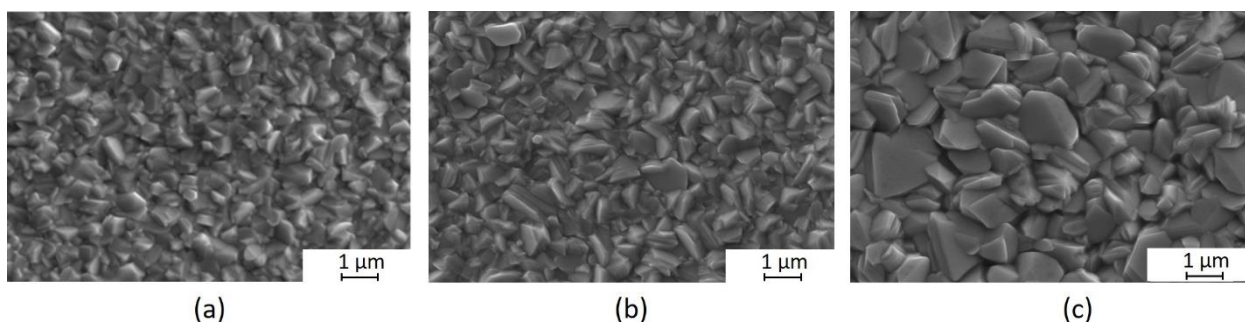


Fig. 3.1. Imaginile SEM ale straturilor subțiri de ZnTe cu diferite grosimi: a)  $0,7 \mu\text{m}$ ; b)  $1,2 \mu\text{m}$ ; c)  $2,0 \mu\text{m}$

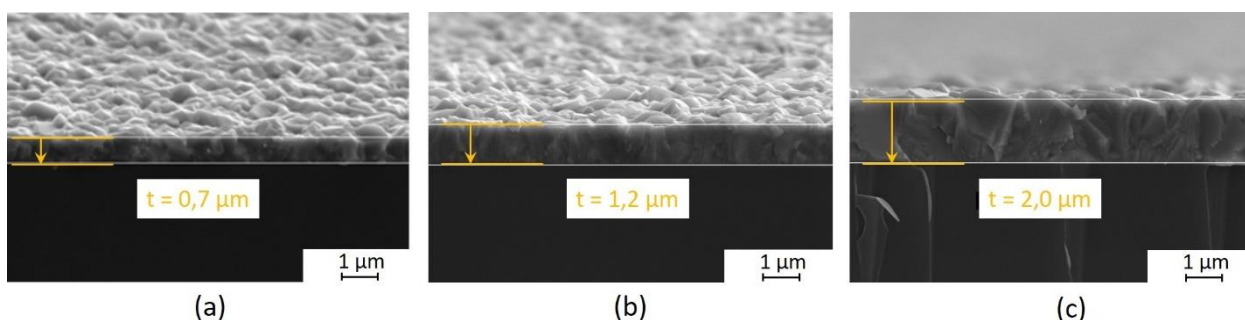


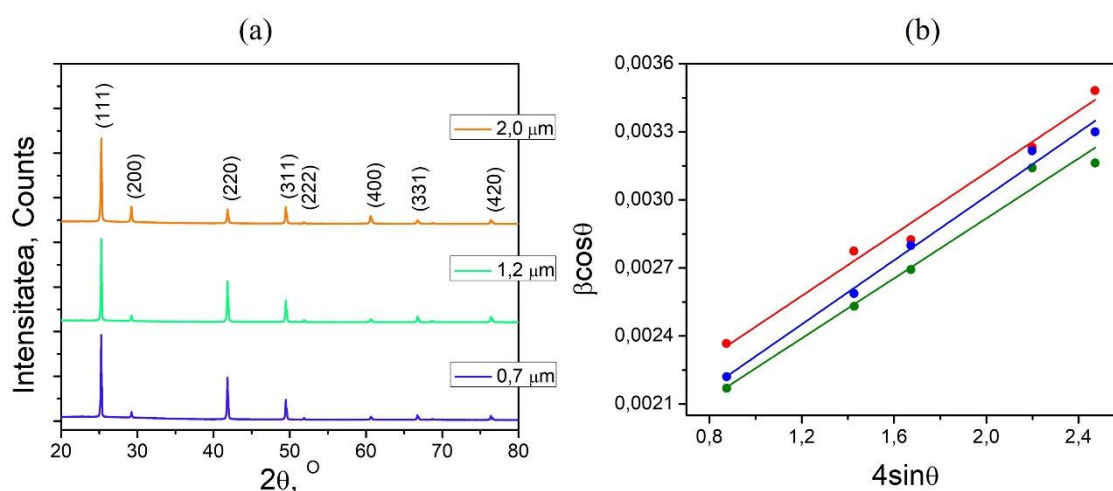
Fig. 3.2. Secțiunea transversală ale straturilor subțiri de ZnTe cu diferite grosimi

Rezultatele analizei difracției cu raze X (XRD) prezentate în Figura 3.3.a dezvăluie natura policristalină a probelor studiate, cu o structură cubică de tip zinc blendă. Toate probele, indiferent de grosime, prezintă aceleași maxime de difracție XRD, corespunzând planelor cristalografice  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$ ,  $(2\ 2\ 0)$ ,  $(3\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 2\ 2)$ ,  $(4\ 0\ 0)$ ,  $(3\ 3\ 1)$ ,  $(4\ 2\ 0)$  și  $(4\ 2\ 2)$ . Faza ZnTe pentru toate probele corespunde grupului spațial F-43m. Aplicând relația lui Bragg (2.1), a fost calculată distanța interplanară, care s-a dovedit a fi de  $3,524 \text{ \AA}$  pentru toate probele.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Parametrul rețelei  $a$  estimat din poziția acestor vârfuri corespunde pentru fiecare probă valorii  $6,105 \text{ \AA}$ , prezentat în Tabelul 3.1.

Metoda Williamson-Hall este o metodă mai avansată care utilizează analiza lăţimii maximului de difracţiei pentru a evalua atât dimensiunea cristalitelor, cât şi deformarea reţelei [61]. Prin construirea unei funcţii corespunzătoare de lăţime a maximului difracţiei în funcţie de unghiul de difracţie şi aplicarea unei transformări Fourier, se poate determina contribuţia deformării reţelei la lăţimea maximului de difracţiei. Prin combinarea acestor relaţii, putem obţine informaţii despre dimensiunea cristalitelor şi deformarea reţelei în acelaşi timp, deoarece dimensiunea cristalitului variază în funcţie de  $1/\cos\theta$ , în timp ce deformarea reţelei variază în funcţie de  $\tan\theta$ . Această abordare permite să obţinem o imagine mai completă şi detaliată despre structura cristalină a materialelor studiate. Fig. 3.3.b. prezintă dependenţa valorii  $\beta_{hkl}\cos(\theta)$  de  $4\sin(\theta)$  pentru straturile subţiri de ZnTe, de unde a fost posibilă estimarea dimensiunilor medii ale cristalitelor. După cum se poate observa din Tabelul 3.1, valoarea acestora creşte odată cu creşterea grosimii stratului de la 70,2 nm pentru grosimea de 0,7  $\mu\text{m}$  până la 96,4 nm pentru grosimea de 2,0  $\mu\text{m}$ . Deformarea reţelei cristaline scade odată cu creşterea grosimii stratului de ZnTe, având valoarea minimă de  $2,59 \cdot 10^{-3}$  pentru grosimea stratului de 2,0  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 3.3.** Tablourile de difracţie XRD (a) şi dependenţele  $\beta_{hkl}\cos(\theta)$  de  $4\sin(\theta)$  (b) ale straturilor subţiri de ZnTe depuse pe substraturi de sticlă, cu diferite grosimi,

**Tabelul 3.1.** Parametrii structurali ai straturilor subţiri de ZnTe depuse pe substraturi de sticlă cu diferite grosimi

$t_{dep}, \mu\text{m}$	$d, \text{Å}$	$D, \text{nm}$	$a, \text{Å}$	$\epsilon_{st}$
0,7	3,525	70,2	6,105	$3,11 \cdot 10^{-3}$
1,2	3,524	82,2	6,105	$3,16 \cdot 10^{-3}$
2,0	3,524	96,4	6,104	$2,59 \cdot 10^{-3}$

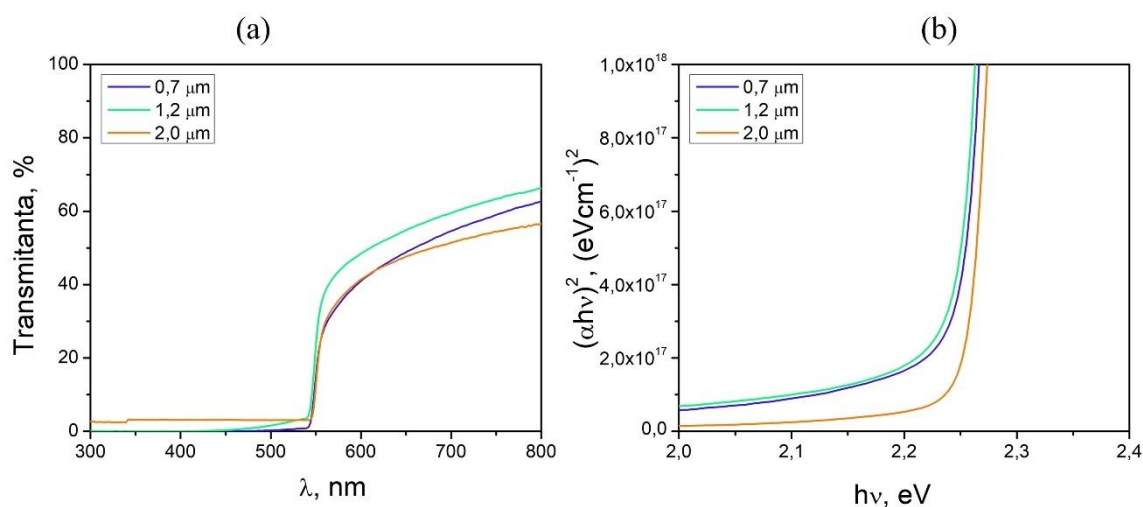
Pentru a aprecia parametrii optici ai straturilor subţiri de ZnTe au fost măsurate spectrele de transmitanţă la incidenţa normală a luminii pe suprafaţa probei. Din curbele prezentate în Fig. 3.4.a se poate observa că transmitanţa straturilor variază între 50-70%, maxim 70% fiind atins pentru stratul de ZnTe cu grosime mai mică ( $t=0,7 \mu\text{m}$ ). Odată cu creşterea grosimii (de la 0,7  $\mu\text{m}$

până la 2,0 μm) spectrele prezintă o scădere a valorii transmitanței în apropierea absorbției fundamentale, ceea ce identifică o bună cristalinitate a straturilor obținute.

Dependențele coeficientului de absorbție sunt prezentate în Fig. 3.4.b. Luând în considerare tranzițiile optice, ZnTe este considerat semiconductor cu tranziții optice directe. Lărgimea benzii interzise ( $E_g$ ), a fost determinat din relația (3.1) din dependențele  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ . Pentru probele studiate, valorile benzii interzise optice au valoarea  $(2,25 \pm 0.02)$  eV.

$$(\alpha hv)^n = A(hv - E_g), \quad (3.1)$$

unde  $A$  este parametrul dependent de probabilitatea tranzițiilor, iar  $n$  poate lua valorile: 1/2; 2; 3/2 și 3 reprezentând tipul tranzițiilor.

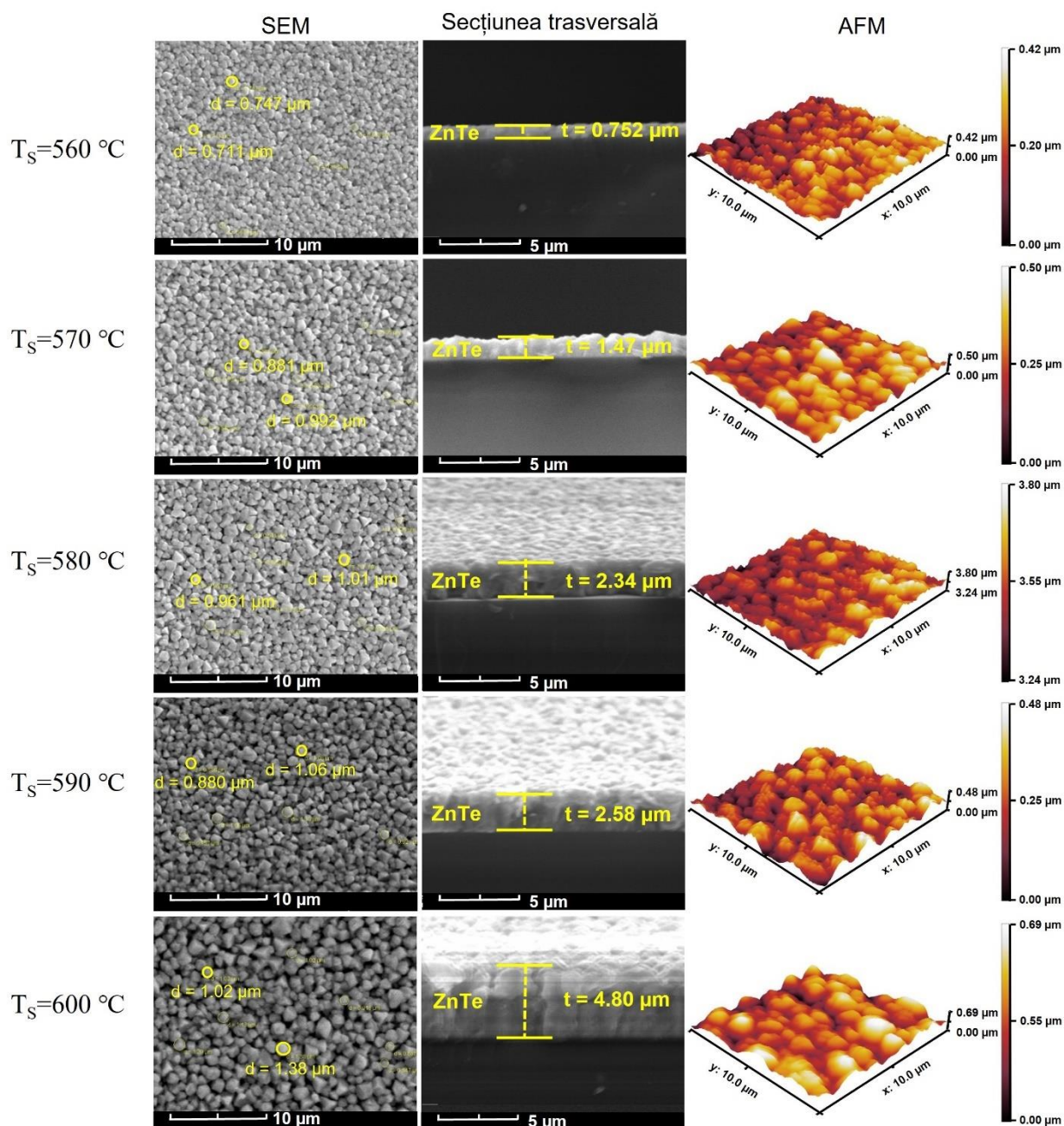


**Fig. 3.4. Spectrele de transmitanță (a), și dependența  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  (b) ale straturilor subțiri de ZnTe cu diferite grosimi**

## 3.2. Studiul straturilor subțiri de ZnTe:O

### 3.2.1. Morfologia și compoziția straturilor subțiri de ZnTe:O

Este evident că dimensiunea granulelor este direct corelată cu temperatura sursei. Conform Fig. 3.5 analiza SEM dezvăluie modificări în grosimea măsurată și dimensiunea granulelor în funcție de variația  $T_S$  pentru straturile subțiri de ZnTe:O. Odată cu creșterea  $T_S$  de la 560 °C până la 600 °C, se observă o creștere regulată a grosimii straturilor subțiri de la 0,75 μm până la 4,80 μm (conform Tabelului 3.2.). La o temperatură de 600 °C, efectul de coalescență este mai pronunțat, ceea ce duce la o dimensiune mai mare a granulelor comparativ cu stratul subțire de ZnTe:O deus la 560 °C. Este evident că variația temperaturii substratului are și ea impact asupra dimensiunii medii a granulelor în funcție de grosimea stratului subțire de ZnTe:O, așa cum este ilustrat în rezultatele SEM prezentate în Fig. 3.6. În schimb, variația temperaturii substratului nu pare să aibă un efect semnificativ asupra dimensiunii granulelor, conform rezultatelor prezentate în Fig. 3.5. La variația temperaturii sursei de la 560 °C până la 600 °C, se observă o creștere în dimensiunea granulelor de la 0,738 μm până la 1,083 μm.



**Fig. 3.5. Imagini SEM, secțiunea transversală și reprezentare 3D AFM a suprafeței straturilor subțiri de ZnTe:O depuse la diferite  $T_S$ .**

Imaginile SEM prezentate în Fig. 3.5. și în Fig. 3.6. dezvăluie, de asemenea, morfologia în secțiunea transversală ale straturilor subțiri de ZnTe:O. Aceste imagini sugerează că structura straturilor de ZnTe:O poate avea un aranjament mai puțin organizat al cristalitelor în funcție de  $T_{sub}$  sau  $T_S$  în comparație cu modelul existent de creștere în coloane. Acest lucru poate fi observat prin absența golurilor și uniformității mai mari cu creșterea grosimii straturilor. Topografia suprafețelor straturilor subțiri de ZnTe:O, obținute la diferite temperaturi ale substratului și a sursei, iar parametrii de suprafață ai acestor straturi sunt prezentate în Tabelul 3.2. Rugozitatea medie a suprafeței ( $R_a$ ), măsurată de AFM, variază între 78 și 85 nm în intervalul de temperatură al

substratului menționat în Tabelul 3.2. Se observă că  $R_a$  tinde să scadă odată cu creșterea grosimii stratului.

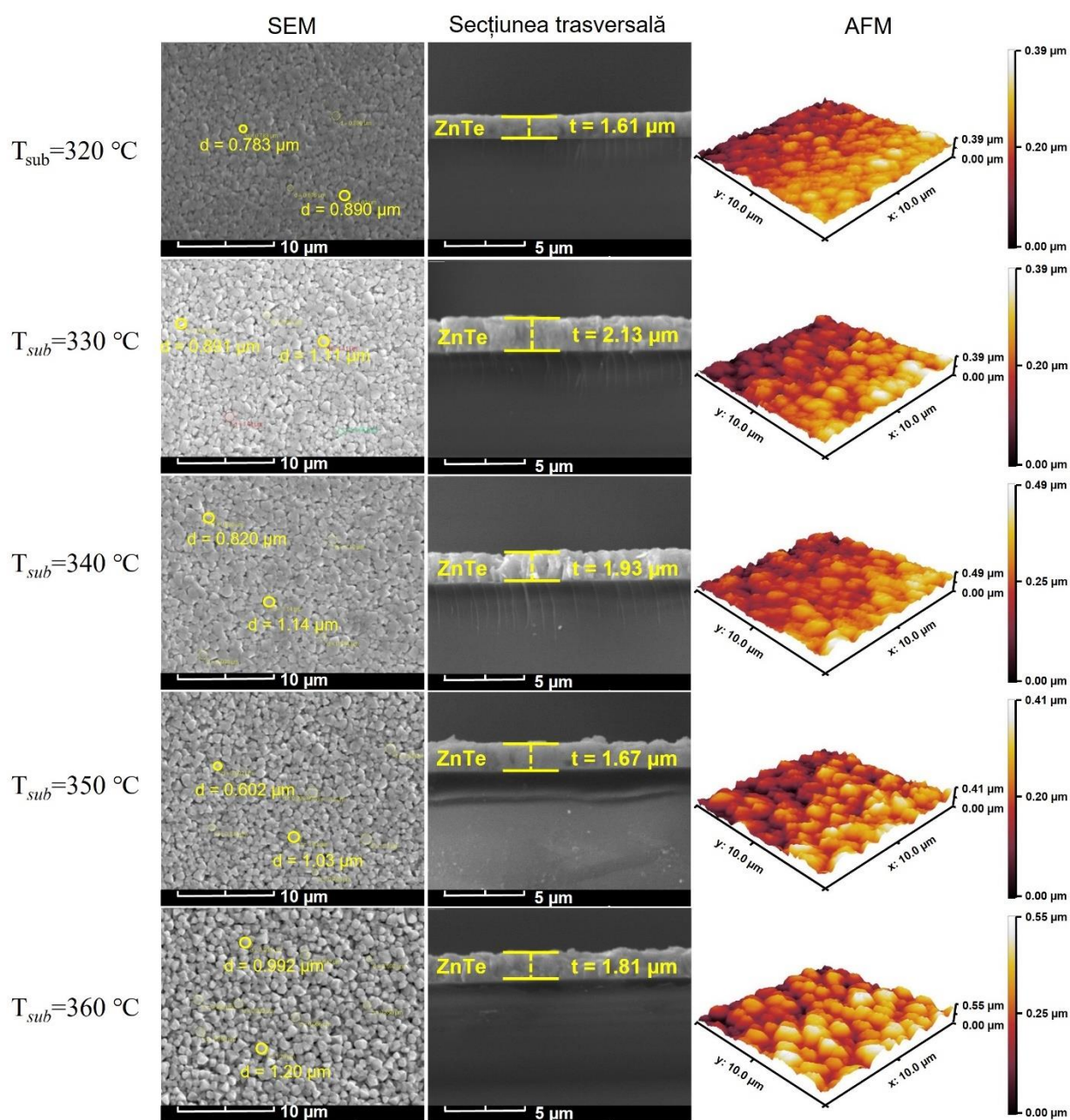


Fig. 3.6. Imagini SEM, secțiunea transversală și reprezentare 3D AFM a suprafeței straturilor subțiri de ZnTe:O depuse la diferite  $T_{sub}$ .

Acceași tendință poate fi observată și în cazul rugozității pătratică medii ( $R_{MS}$ ). În mod particular, o asimetrie generală pozitivă ( $S_{sk}$ ) față de plan sau linia aleasă, cu valori apropiate de zero indică prezența unui număr foarte limitat de valori de înălțime peste medie în cazul variației temperaturii de substrat de la 320 °C la 360 °C. Pentru straturile subțiri de ZnTe:O obținute la 320 °C și 350 °C,  $S_{sk}$  a înregistrat valori negative, ceea ce indică prezența unui număr mai mare de văi decât de vârfuri și sugerează o suprafață mai plană. Rezultatele obținute arată că suprafețele straturilor de ZnTe:O prezintă o mai mare omogenitate și planitate atunci când sunt depuse la



temperaturi ale substratului de 330 °C, 340 °C și 360 °C. Aceste temperaturi par să ofere condiții optime pentru obținerea unei suprafețe mai uniforme și mai plane. Această observație indică faptul că procesul de obținere la aceste temperaturi poate contribui la reducerea variațiilor în înălțimea suprafeței și poate genera o suprafață mai netedă și mai uniformă.

**Tabelul 3.2. Dimensiunile granulelor, grosimile și parametrii de suprafață AFM ai straturilor subțiri de ZnTe:O obținute la diferite  $T_{sub}$**

$T_S, ^\circ\text{C}$	$T_{sub}, ^\circ\text{C}$	SEM		AFM		
		$d, \mu\text{m}$	$t, \mu\text{m}$	$R_{MS}, \text{nm}$	$R_a, \text{nm}$	$S_{sk}$
580	320	0,845	1,61	91,94	77,60	-
	330	0,961	2,13	83,84	68,19	-0,1765
	340	0,968	1,93	96,89	79,61	0,0061
	350	0,845	1,67	82,30	67,00	0,0096
	360	0,926	1,81	104,0	84,80	-0,0266
560	340	0,738	0,75	91,60	75,20	0,0206
570		0,837	1,47	95,90	78,00	-0,0908
580		0,920	2,34	107,0	85,90	-0,0227
590		0,997	2,58	85,36	68,30	0,0126
600		1,083	4,80	104,2	83,40	-0,0370

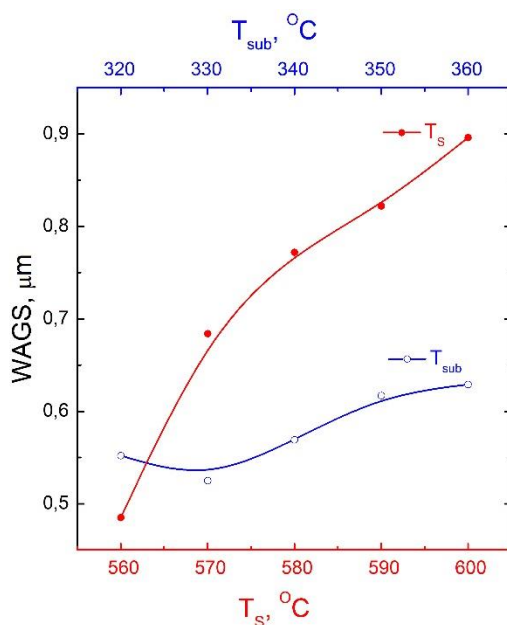
Rezultatele obținute indică faptul că morfologia suprafeței straturilor subțiri de ZnTe:O este influențată atât de temperatura substratului ( $T_{sub}$ ), cât și de temperatura sursei ( $T_S$ ). Valoarea  $S_{sk}$  prezintă diferențe în funcție de temperatura sursei. O valoare pozitivă a  $S_{sk}$  la  $T_S$  de 580 °C sugerează că suprafața straturilor subțiri de ZnTe obținute la această temperatură prezintă mai multe vârfuri decât văi. În schimb, o valoare negativă a  $S_{sk}$  pentru celelalte  $T_S$  indică existența unui număr mai mare de văi decât de vârfuri pe suprafața straturilor de ZnTe:O. Această observație sugerează că există o interacțiune complexă între temperatura substratului, temperatura sursei și aderența stratului subțire la substrat, care influențează morfologia suprafeței. Variațiile în aderența stratului la substrat pot afecta modul în care se dezvoltă suprafața și pot conduce la formarea de văi sau vârfuri. Este posibil că temperatura substratului să influențeze aderența inițială a stratului, în timp ce temperatura sursei poate afecta procesele de creștere și coalescență a granulelor. Atât  $T_{sub}$ , cât și  $T_S$  joacă un rol important în determinarea morfologiei suprafeței straturilor subțiri de ZnTe:O.

Situația devine mai evidentă în cazul introducerii dimensiunii medii aritmetice a granulelor (WAGS) [62], pentru straturile de ZnTe, ce au fost calculate folosind următoarea formulă:

$$WAGS = \sum \frac{\text{dimensiunea granulelor} \cdot \text{Counts}}{\sum \text{Counts}} \quad (3.2)$$

Aceste rezultate obținute prin formula (3.1) sunt reprezentate în Fig. 3.7. și sugerează că temperatura sursei și temperatura substratului au un impact semnificativ asupra dimensiunii particulelor în straturile subțiri de ZnTe:O. Mai exact, o creștere a temperaturii sursei și a

temperaturii substratului poate duce la o creștere a dimensiunii particulelor straturilor de ZnTe:O. Conform Fig. 3.7., se observă că dimensiunea granulelor crește de la 500 nm până la 900 nm odată cu creșterea temperaturii sursei de la 560 °C până la 600 °C. De asemenea, în cazul creșterii temperaturii substratului de la 320 °C până la 360 °C, dimensiunea granulelor se mărește de la 500 nm până la 650 nm.



**Fig. 3.7. Dimensiunea medie aritmetică a granulelor (WAGS) a straturilor subțiri de ZnTe:O în funcție de  $T_{sub}$  și  $T_s$ .**

### 3.2.2. Analiza EDX a straturilor subțiri de ZnTe:O

Analiza EDX a straturilor de ZnTe:O în funcție de  $T_{sub}$  și de  $T_s$  este ilustrată în Fig. 3.8. arată prezența elementelor Zn, Te și O în toate probele.

Spectrele EDX confirmă, de asemenea, prezența unui exces de telur (Te) în ambele seturi de probe. Se observă că cantitatea de Te crește odată cu creșterea temperaturii sursei ( $T_s$ ), în timp ce procentul de oxigen scade. Această observație poate fi explicată prin posibila încorporare a oxigenului ca impuritate substituțională în situl de telur ( $O_{Te}$ ) în timpul procesului de creștere a straturilor subțiri de ZnTe:O. Această încorporare a oxigenului în rețeaua de ZnTe poate rezulta în stări izoelectronice, adică atomii de oxigen pot substitui atomii de telur în rețea, menținând astfel bilanțul de sarcină al compusului. Acest fenomen poate influența compoziția chimică a straturilor subțiri de ZnTe:O, determinând un exces de telur și o scădere a procentului de oxigen detectat în spectrele EDX. Această interpretare este în concordanță cu rezultatele anterioare care au sugerat posibilitatea substituției oxigenului în situl de telur în ZnTe:O. Referința [63] poate oferi informații suplimentare și detaliate despre acest aspect și despre rezultatele anterioare care susțin această ipoteză. Maparea elementară prin EDX a stratului subțire de ZnTe:O obținute la  $T_s$  de 580 °C și  $T_{sub}$  de 320 °C este prezentată în Fig. 3.9.

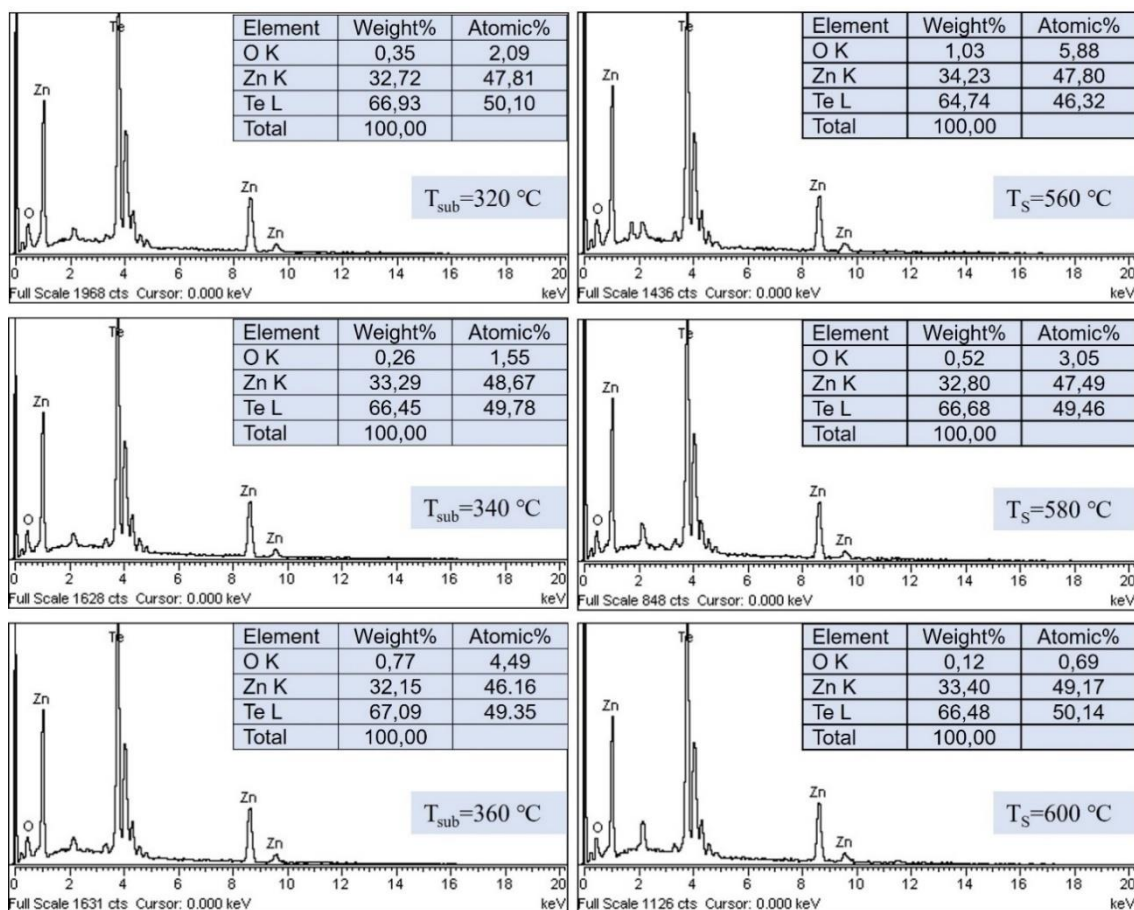


Fig. 3.8. Analiza EDX ale straturilor subțiri de ZnTe:O obținute la diferite  $T_{sub}$  și  $T_s$

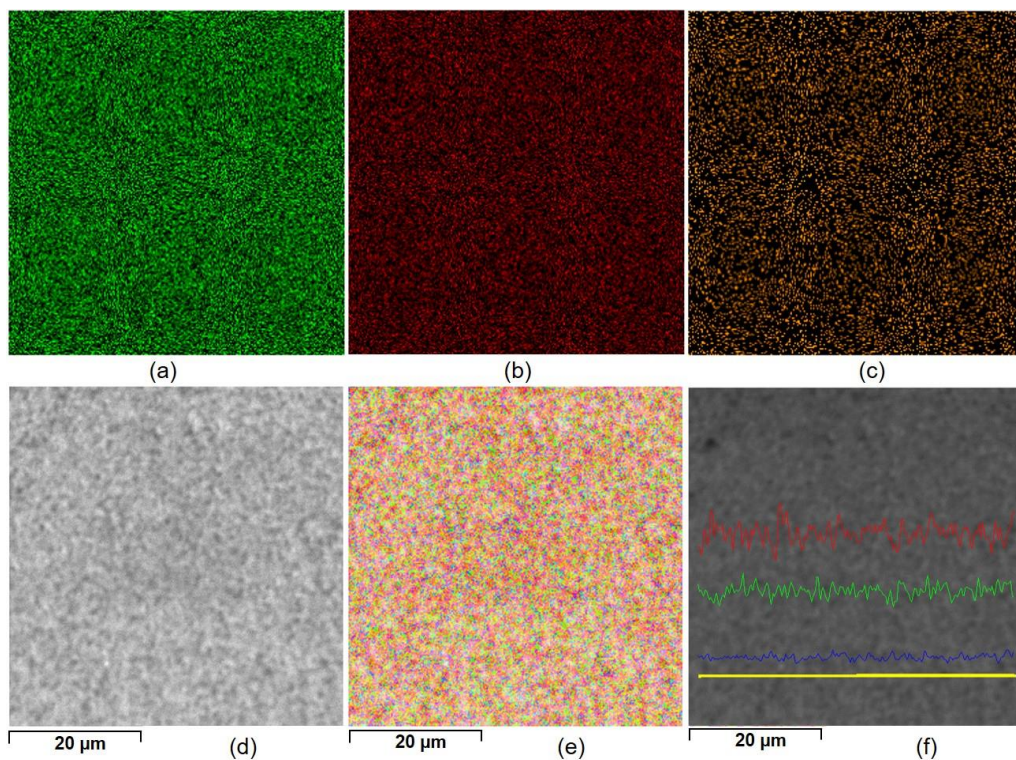


Fig. 3.9. Maparea EDX a stratului subțire de ZnTe:O demonstrând distribuția uniformă a Zn (a); Te (b); O (c); imaginea SEM a zonei examinate (d); amestec de elemente Zn, Te și O<sub>2</sub> (e); O scanare de linie de-a lungul a 20 μm în (f).

Această mapare arată distribuția elementelor de Zn, Te și O pe suprafața straturilor subțiri de ZnTe:O. Se poate observa că distribuția acestor elemente este relativ uniformă pe întreaga suprafață examinată, indicând o uniformitate în compoziția chimică pe suprafața stratului. Această uniformitate poate fi un indicator al unei creșteri uniforme și controlate a stratului de ZnTe:O în timpul procesului de obținere. De asemenea, poate reflecta o bună calitate a stratului, cu o compoziție chimică consistentă în întreaga suprafață.

Pe baza studiilor de suprafață (topologice) s-a constatat ca straturile ZnTe:O prezintă o suprafață uniformă, precum și o structură compactă. În plus, există o tendință de creștere a  $R_a$  atât cu creșterea temperaturii suportului, cât și temperaturii sursei. Investigațiile SEM indică că  $T_s$  și  $T_{sub}$  au un impact semnificativ asupra dimensiunii particulelor în straturile subțiri de ZnTe:O. La temperatura evaporatorului de 560 °C dimensiunea particulelor este de 0,75  $\mu\text{m}$ , iar la 600 °C constituie 1,08  $\mu\text{m}$ . Situația devine mai evidentă în cazul introducerii dimensiunii medii aritmetice a particulelor, unde se observă tendința de creștere a acestora atât cu creșterea temperaturii suportului, cât și sursei. Spectrele EDX indică prezența elementelor de zinc (Zn), oxigen (O), și telur (Te), cu concentrații de Te și O dependente de  $T_s$  și  $T_{sub}$  (Fig. 3.8) demonstrând că atomii de oxigen s-au încorporat în rețeaua cristalină a ZnTe.

### 3.2.3. Analiza structurală a straturilor subțiri de ZnTe:O

Fig. 3.10. prezintă tablourile de difracție XRD ale straturilor subțiri de ZnTe, care prezintă structură policristalină cu orientare preferențială de-a lungul direcției [1 1 1]. Toate maximele de difracție se potrivesc bine cu datele de referință ICDD #15-0746 și #96-900-8859 [64, 65]. Parametrii micro structurali estimați din tablourile de difracție XRD sunt prezentate în Tabelul 3.3. Se observă că intensitățile maximelor de difracție ale ZnTe se îmbunătățesc odată cu creșterea temperaturii sursei de la 560 °C până la 600 °C. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că o temperatură mai mare de depunere produce energii cinetice de suprafață mai mari.

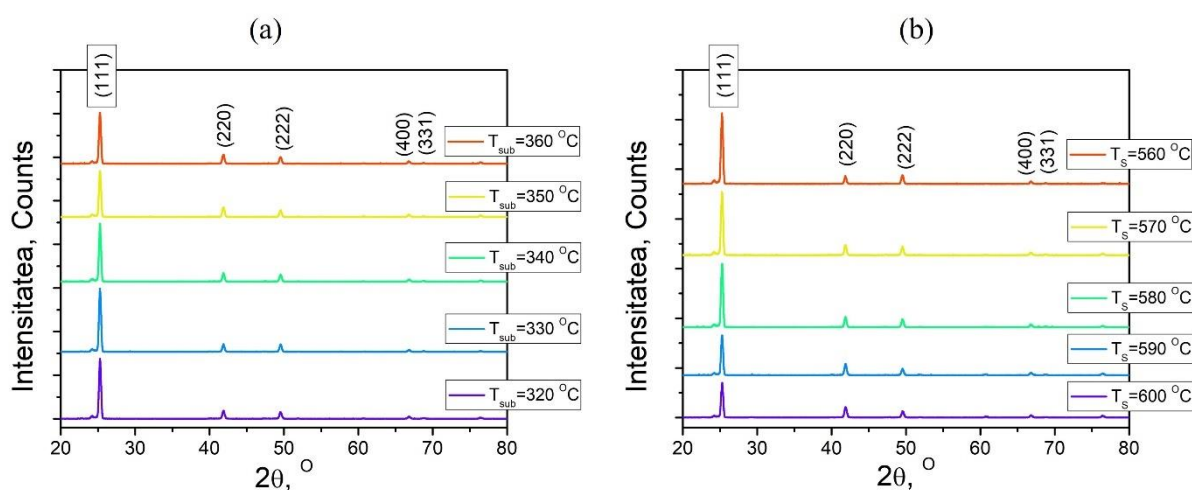


Fig. 3.10. Tablourile de difracție XRD ale straturilor subțiri de ZnTe:O în funcție de  $T_{sub}$  (a) și  $T_s$  (b).

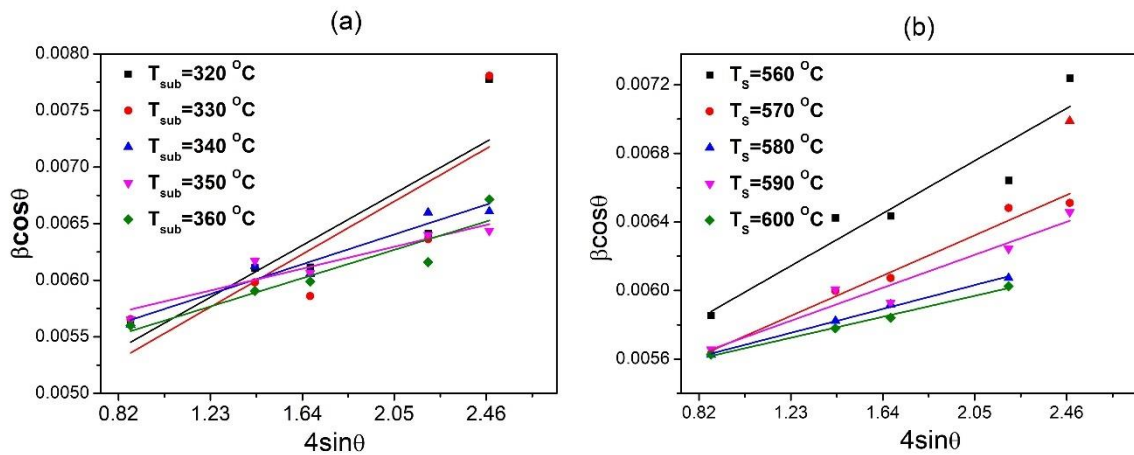
Ecuția Scherer este utilizată pentru a estima dimensiunea cristalitului ( $D$ ) din lățimea maximului difracției ( $\beta$ ) din diagrama XRD (relația 2.4). Dimensiunea cristalitelor și deformarea rețelei au fost estimate prin metoda Williamson-Hall [61].

**Tabelul 3.3. Parametrii micro structurali ai straturilor subțiri de ZnTe:O**

$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{sub}, ^\circ\text{C}$	$2\theta, ^\circ$	I, Counts	$a, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$D, \text{nm}$	$\epsilon_{st}$
580	320	25,27	1384	6,101	3,523	32,3	$1,12 \cdot 10^{-3}$
	330	25,27	1464	6,100	3,524	33,2	$1,14 \cdot 10^{-3}$
	340	25,27	1338	6,102	3,524	28,5	$0,64 \cdot 10^{-3}$
	350	25,26	1073	6,101	3,524	27,2	$0,47 \cdot 10^{-3}$
	360	25,26	1193	6,102	3,524	28,9	$0,61 \cdot 10^{-3}$
560	340	25,28	708	6,099	3,523	27,7	$0,75 \cdot 10^{-3}$
570		25,27	823	6,101	3,524	28,1	$0,57 \cdot 10^{-3}$
580		25,26	1297	6,102	3,524	27,2	$0,34 \cdot 10^{-3}$
590		25,26	1291	6,102	3,525	27,6	$0,47 \cdot 10^{-3}$
600		25,26	1443	6,014	3,525	27,0	$0,30 \cdot 10^{-3}$

unde:  $2\theta$ - unghiul de difracție pentru maximul cel mai intens;  $I$ - intensitatea celui mai intens maximum;  $d$ - distanța interplanară;  $D$ - dimensiunea cristalitelor;  $\epsilon_{st}$ - deformarea rețelei.

Fig. 3.11. prezintă dependența valorii  $\beta_{hkl}\cos(\theta)$  de  $4\sin(\theta)$  pentru straturile subțiri de ZnTe:O, având în vedere temperatura substratului și a sursei. Din analiza pantei și interceptării acestor grafice, putem estima atât deformarea rețelei ( $\epsilon_{st}$ ), cât și dimensiunea cristalitelor ( $D$ ). Valorile estimate pentru deformarea rețelei și dimensiunea cristalitelor sunt prezentate în Tabelul 3.3.



**Fig. 3.11. Dependențele  $\beta_{hkl}\cos(\theta)$  de  $4\sin(\theta)$  pentru straturile subțiri de ZnTe:O în funcție de  $T_{sub}$  (a) și  $T_s$  (b).**

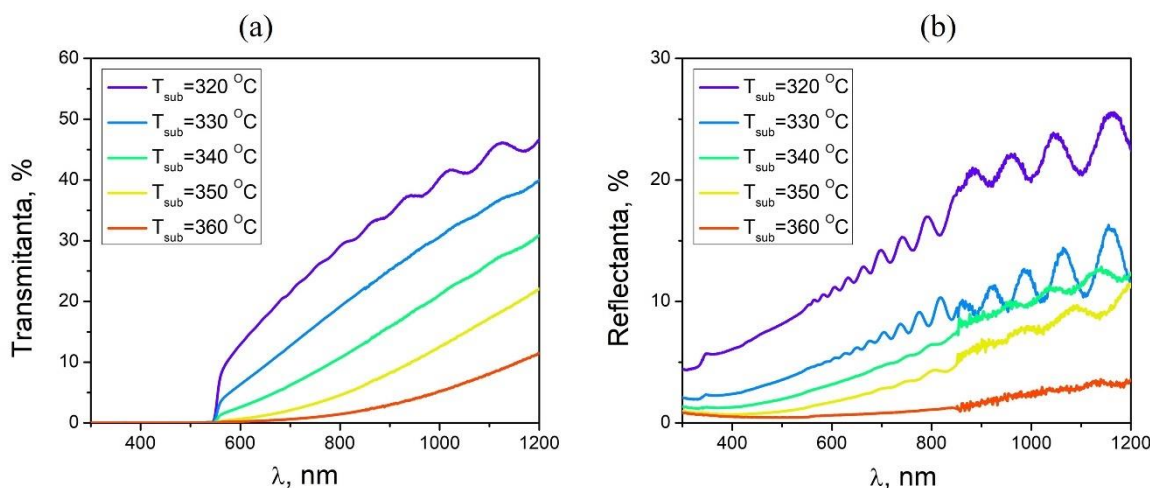
Observăm din Tabelul 3.3. o modificare a temperaturii substratului ( $T_{sub}$ ) cu  $10^\circ\text{C}$  determină o ușoară schimbare în valoarea dimensiunii cristalitelor, situându-se într-un interval cuprins între 32 nm și 27 nm. În același timp, variația  $T_{sub}$  cu același pas de  $10^\circ\text{C}$  modifică și deformarea rețelei ( $\epsilon_{st}$ ), conform dependenței din Fig. 3.11.a. Modificarea valorii temperaturii sursei ( $T_s$ ) conduce, de asemenea, la o creștere ușoară a parametrului  $d$ , așa cum se arată în cazul variației  $T_s$ . Această modificare este mai pronunțată, trecând de la o valoare de  $3,5226 \text{ Å}$  (pentru  $T_s=560^\circ\text{C}$ ) până la  $3,5250 \text{ Å}$  (pentru  $T_s=600^\circ\text{C}$ ). Divergența dintre dimensiunea granulelor

măsurată prin SEM și dimensiunea calculată prin XRD poate fi explicată prin faptul că metoda XRD calculează dimensiunea cristalitelor, în timp ce metoda SEM oferă informații despre particulele fizice. Într-o singură particulă fizică pot exista mai multe cristalite cu orientări diferite.

De asemenea, o ușoară modificare a valorilor dimensiunii cristalitelor ( $D$ ) și deformării rețelei ( $\varepsilon_{st}$ ) se observa odată cu variația  $T_S$ , conform Tabelul 3.3. Valoarea minimă a  $\varepsilon_{st}$  și cea mai mare dimensiune a cristalitului ( $D$ ) au fost obținute pentru probele  $T_{sub}=360$  °C și  $T_S=590$  °C. Această relație între  $T_{sub}$  și  $T_S$  poate fi atribuită mișcării atomilor interstițiali de Zn în interiorul cristalitelor la granițele acestora, ceea ce duce la disiparea lor și reducerea concentrației de imperfecțiuni ale rețelei.

### 3.2.4. Proprietățile optice ale straturilor subțiri de ZnTe:O

În Fig. 3.12 sunt prezentate spectrele de transitanță și reflectanță ale straturilor subțiri de ZnTe:O, obținute la diferite  $T_{sub}$ , măsurate la temperatura camerei.



**Fig. 3.12. Spectrele de transitanță (a) și reflectanță (b) ale straturilor subțiri de ZnTe:O, depuse la diferite  $T_{sub}$ .**

Caracteristică remarcabilă a spectrelor de transitanță în regiunea de transparență prezintă o împrăștiere puternică, însă se distinge și pragul de absorbție în straturile obținute. Acest prag este cel mai vizibil în cazul probei obținute la  $T_{sub}$  de 320 °C. Observăm că pe măsură ce  $T_{sub}$  crește, transitanța probei scade. Această scădere poate fi explicată prin posibilitatea unei creșteri a absorbției luminii într-o regiune impuritară.

În spectrele de reflectanță, se poate observa o scădere a reflectivității odată cu creșterea  $T_{sub}$ . De asemenea, în anumite spectre de transitanță pentru straturile subțiri de ZnTe:O obținute la temperaturi scăzute ale substratului, se poate observa fenomenul de interferență. Valorile grosimilor stratului de ZnTe:O calculate din franjele de interferență sunt în concordanță cu datele măsurate din imaginile obținute prin microscopie electronică cu scanare (SEM), așa cum este

prezentat în Tabelul 3.4. Grosimile straturilor ZnTe au fost estimate luând în considerare pozițiile energetice ale maximelor sau minimelor și utilizând relația prezentată mai jos [66]:

$$t = \frac{1}{2n \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)} \quad (3.3)$$

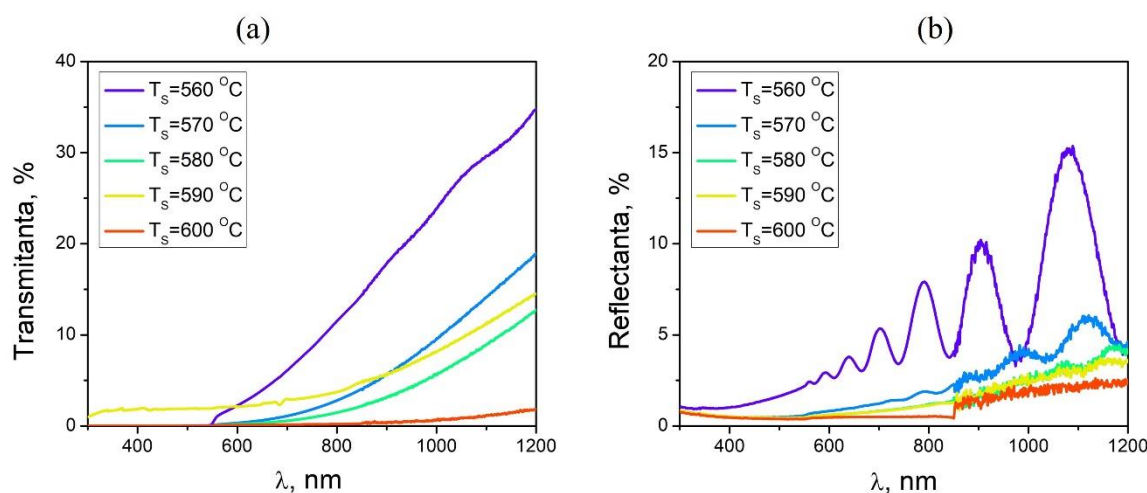
unde:  $t$ -grosimea probei;  $n$  - indicele de refracție al materialului,  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$ -pozițiile a două maxime vecine.

Valoarea indicelui de refracție a fost preluată din referința [66] și este egală cu 3,06. Îmbunătățirea reflectivității stratului subțire de ZnTe:O în regiunea cu lungime de undă mai mare este rezultatul proceselor de împrăștiere care au loc în stratul depus.

**Tabelul 3.4. Grosimile straturilor de ZnTe:O determinate din imagini SEM și franjele de interferență, precum și banda optică interzisă ( $E_g$ )**

$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{sub}, ^\circ\text{C}$	$t, \mu\text{m}$ (SEM)	$t, \mu\text{m}$ (interferență)	$E_g, \text{eV}$
580	320	1,61	1,56	2,24
	330	2,13	1,90	2,22
	340	1,93	1,70	2,23
	350	1,67	1,46	2,22
	360	1,81	1,80	2,19
560	340	0,75	0,76	2,21
570		1,47	1,15	2,22
580		2,34	1,68	2,22
590		2,58	2,05	2,22
600		4,80	n/p	2,22

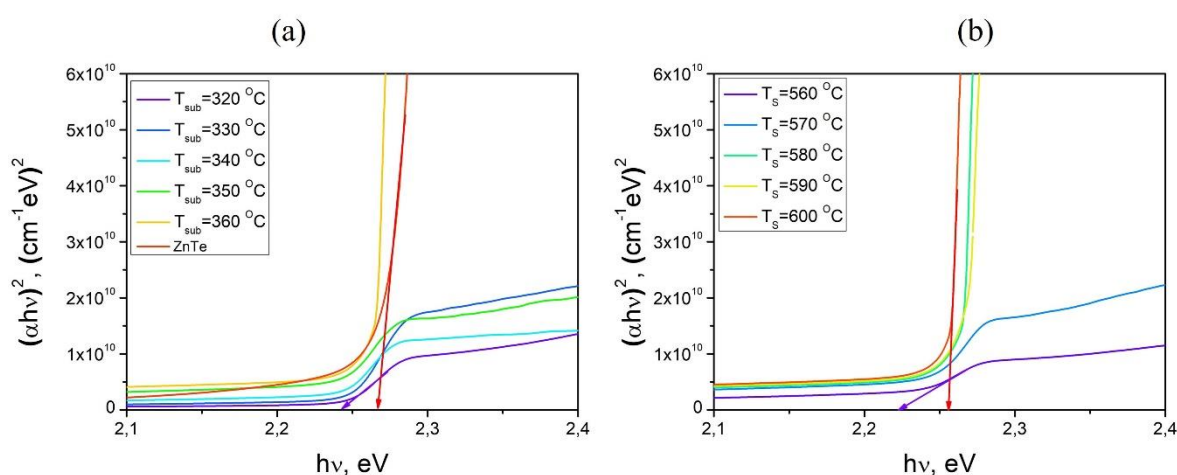
În situația în care temperatura substratului ( $T_{sub}$ ) rămâne constantă (în cazul nostru  $T_{sub}=340^\circ\text{C}$ ), iar temperatura sursei ( $T_s$ ) variază de la  $560^\circ\text{C}$  la  $600^\circ\text{C}$ , spectrele de transmisie și reflexie măsurate la temperatura camerei prezintă o similaritate semnificativă cu cele pentru setul anterior de probe.



**Fig. 3.13. Spectrele de transitanță (a) și reflectanță (b) ale straturilor subțiri de ZnTe:O depuse la diferite  $T_s$ .**

Din Fig. 3.13., se observă că transmitanța crește odată cu creșterea  $T_S$ . Panta curbelor de transmitanță indică o împrăștiere puternică în straturile subțiri de ZnTe:O. Pragul de absorbție în spectrele de transmitanță este dificil de observat și poate fi remarcată doar în proba obținută la  $T_S=560$  °C (vezi Fig. 3.13.a). Scăderea transmitanței odată cu creșterea  $T_S$  poate fi cauzată de o creștere a grosimii straturilor subțiri de ZnTe:O. Un comportament similar poate fi observat și în spectrele de reflectanță prezentate în Fig. 3.13.b. În același timp, pe unele probe se poate observa tabloul de interferență. Prezența acestor franje de interferență indică o calitate optică suficient de bună a straturilor subțiri.

Utilizând spectrele de reflexie ( $R$ ) și transmitanță ( $T$ ) măsurate, împreună cu grosimile determinate ale straturilor subțiri de ZnTe:O, a fost estimat coeficientul de absorbție ( $\alpha$ ). După cum a fost descris în secțiunea experimentală și așa cum se poate observa în Tabelul 3.4., au fost pregătite două seturi de probe (primul set - diferite  $T_{sub}$ , și al doilea set - diferite  $T_S$ ). Dependența  $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$  pentru straturile subțiri de ZnTe:O depuse la diferite  $T_{sub}$  și  $T_S$  sunt prezentate, respectiv, în Fig. 3.14.a și Fig. 3.14.b.



**Fig. 3.14. Dependența  $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$  ale straturilor subțiri de ZnTe:O depuse la diferite  $T_{sub}$  (a) și  $T_S$  (b)**

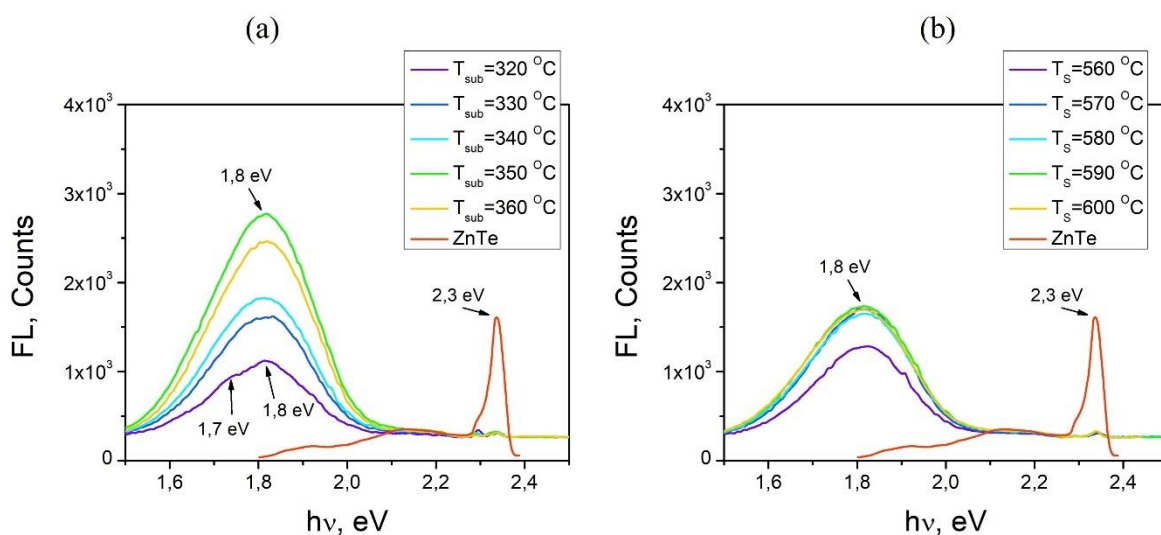
Acest fenomen poate fi asociat cu o creștere a absorbției impurităților la temperaturi mai ridicate ale substratului. Estimarea valorii benzii energetice interzise ( $E_g$ ) prin metoda lui Jan Tauc [67, 68] arată că  $E_g$  variază la energii mai mici de la 2,24 eV până la 2,19 eV odată cu creșterea  $T_{sub}$  de la 320 °C până la 360 °C (Tabelul 3.4.). În ceea ce privește variația  $T_S$  de la 560 °C până la 600 °C, se poate observa o altă imagine a coeficientului de absorbție la temperatura camerei. Din Fig. 3.14.b, se poate observa o scădere a coeficientului de absorbție odată cu creșterea  $T_S$ , atât în regiunile de absorbție fundamentală, cât și în cele de impurități. Acest fenomen este cauzat de creșterea grosimii stratului subțire de ZnTe:O odată cu creșterea  $T_S$ . Cu excepția probei obținute la  $T_S=590$  °C, în care marginea de absorbție nu a fost observată, acest lucru poate fi explicat prin



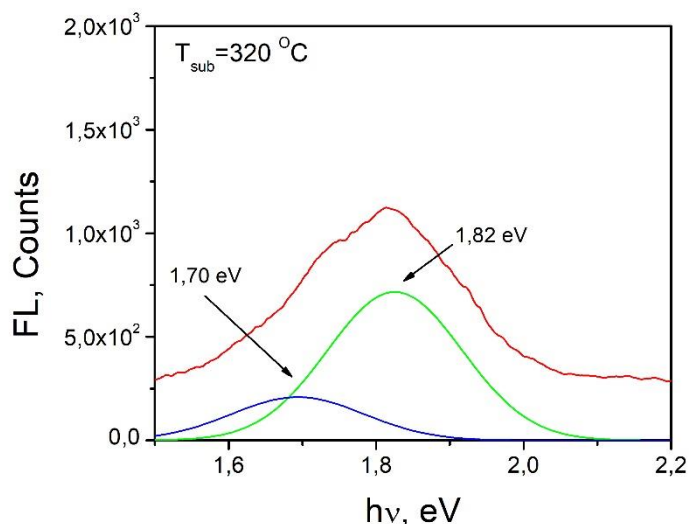
calitatea optică slabă a probei sau prin prezența unei forme amorfe a stratului de ZnTe crescut pe substratul de sticlă. Estimarea valorii  $E_g$  arată că se modifică  $E_g$  cu 0,05 eV, ceea ce indică la încorporarea oxigenului în rețeaua cristalină a ZnTe la  $T_{sub}=340$  °C și  $T_s=580$  °C (Curba din Fig. 3.14. a).

### 3.2.5. Studiul fotoluminescenței straturilor subțiri de ZnTe:O

Spectrele de fotoluminescență (FL) ale straturilor de ZnTe:O, depuse la diferite  $T_{sub}$  și  $T_s$  sunt prezentate, respectiv, în Fig. 3.15.a și Fig. 3.15.b. În toate spectrele FL, domină o bandă de emisie largă la 1,82 eV. A fost efectuată deconvoluția spectrului de FL, prin utilizarea funcției Gauss, a probei obținute la  $T_{sub}=320$  °C (Fig. 3.16.), arată că banda de emisie este formată din două sub benzi (situate la 1,8 eV și 1,73 eV), care pot fi asociate centrelor de oxigen [69]. De asemenea, în toate spectrele măsurate se poate observa un umăr la 2,16 eV. Conform studiului [70], această emisie în jurul valorii de 2,16 eV a fost atribuită defectelor create la granița granulelor sau în zone cu densitate mare de dislocații. Autorii celor două publicații asociază această emisie cu defecte native ( $V_{Zn}$  și  $Te_i$ ) ale materialului. În Fig. 3.15.a, se poate observa că intensitatea benzii de emisie 1,82 eV crește odată cu creșterea  $T_{sub}$ . Prin urmare, pe baza spectrelor de absorbție și FL măsurate pentru primul set de probe, se poate presupune că această bandă largă poate fi asociată concentrației ionilor de oxigen ( $O^{2-}$ ), deoarece intensitatea benzii se modifică cu creșterea temperaturii suportului [70].



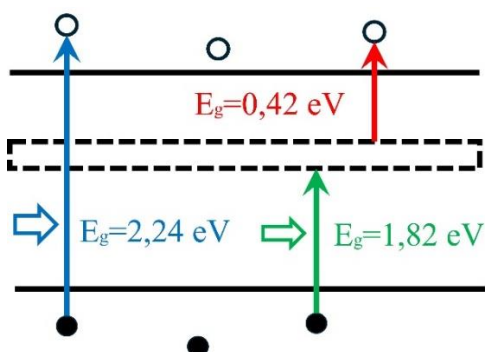
**Fig. 3.15. Spectrele de fotoluminescență ale straturilor de ZnTe:O depuse la diferite  $T_{sub}$  (a) și  $T_s$  (b) înregistrate la  $T=300$  K,  $\lambda_{ex}=532$  nm.**



**Fig. 3.16. Deconvoluția spectrului de fotoluminescență al stratului de ZnTe:O depuse la  $T_{sub} = 320$  °C**

Intensitatea umărului la 2,16 eV crește și ea odată cu creșterea  $T_{sub}$ . În cazul variației  $T_S$  în procesul de depunere, intensitatea FL nu se modifică semnificativ (vezi Fig. 3.15.b). Este mai dificil de identificat dependențele intensității benzii FL în funcție de temperatura  $T_S$ . Astfel, variația  $T_S$  nu pare să influențeze mult concentrația defectelor native, ci doar probabil creșterea grosimii stratului (vezi Tabelul 3.4.). Benzile suficient de late observate în spectrele FL indică o împrăștiere puternică datorată creșterii grosimii straturilor de ZnTe:O.

Impuritățile de substituție ale  $O_{Te}$  din ZnTe oferă o cale pentru absorbția optică sub-bandă, care este eficientă în dezvoltarea unei noi generații de celule fotovoltaice cu bandă intermediară (IBSC), Fig. 3.17. Acestea sunt dispozitive proiectate să absoarbă, de asemenea, fotoni cu energia mai mică decât a benzii interzise prin intermediul unei sub benzi de energie electronice care este localizată în interiorul benzii interzise a semiconductorului gazdă, producând astfel fotocurent îmbunătățit, menținând ideal în același timp tensiunea de circuit deschis dată de banda interzisă a materialului fotovoltaic gazdă.

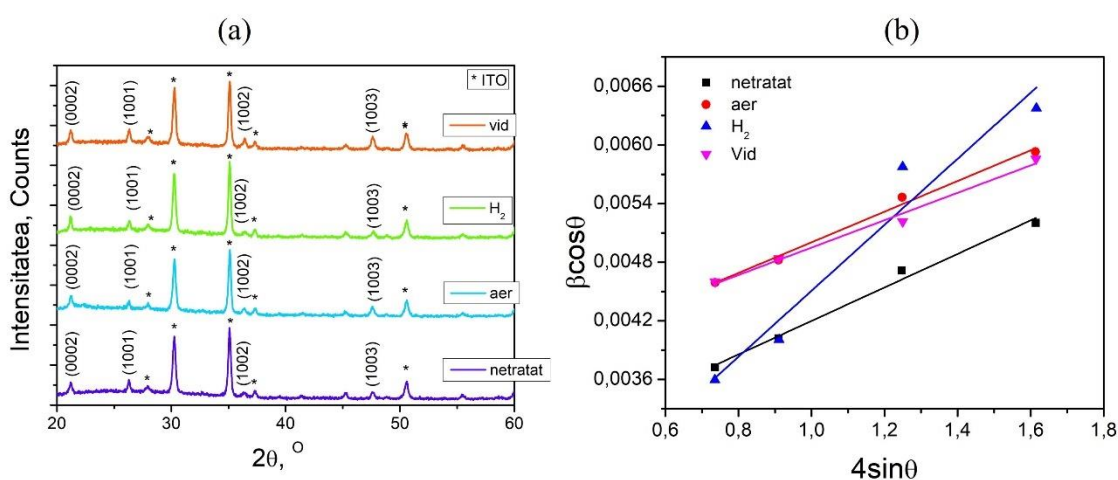


**Fig. 3.17. Diagrama energetică straturilor subțiri de ZnTe:O cu bandă intermediară situată la 1.82 eV de la banda de valență.**

Așadar, impuritatea izoelectronică de oxigen creează niveluri localizate asemănătoare acceptorului în apropierea fundului benzii de conducție. Ele interacționează rezonant cu banda de conducție, îndepărtând degenerarea și se formează noi stări hibride, care formează două subbenzi cu minime la  $k=0$ . Ca urmare, banda de conducție este împărțită într-o subbandă superioară îngustă  $E_+$ , formată din stări localizate, și o subbandă inferioară, mai largă,  $E_-$ , formată din stări delocalizate (extinse).

### 3.3. Studiul straturilor subțiri de CdS

În Figura 3.18.a sunt prezentate tablourile de difracție XRD ale straturilor de CdS obținute în aceleași condiții tehnologice ( $T_S=580$  °C,  $T_{sub}=300$  °C), însă tratate termic în diferite medii la temperatura  $T=400$  °C timp de 60 de minute.



**Fig. 3.18.** Tablourile de difracție XRD (a) și dependențele  $\beta_{hkl}\cos(\theta)$  de  $4\sin(\theta)$  (b) ale straturilor de CdS/ITO tratate termic în diferite medii ( $T_{tr}=400$  °C).

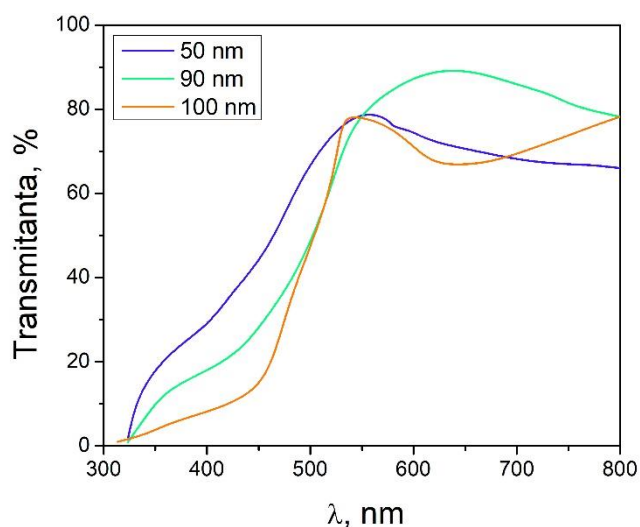
Observăm că evoluția acestor dependențe este practic identică pentru toate curbele, cu un șir de câteva maxime mult mai puțin accentuate decât cele ale stratului de oxid de staniu dopat cu indiu (ITO), care se repetă pentru toate straturile la unghiuri identice, indiferent de mediul de tratare termică. În Tabelul 3.5. sunt prezentați parametrii microstructurali (dimensiunea cristalitelor, distanța interplanară și deformarea rețelei cristaline) estimați din tablourile de difracție XRD. Rezultatele studiului XRD arată că indiferent de mediul de tratare termică straturile subțiri de CdS sunt policristaline și aparțin sistemului cristalografic hexagonal, similar cu cele studiate în literatura de specialitate [71, 72].

**Tabelul 3.5.** Parametrii micro structurali ai straturilor subțiri de CdS tratate în diferite medii

Mediu	$T$ , °C	$I$ , Counts	$2\theta$ , °	$d$ , Å	$D$ , nm	$\epsilon_{st}$
netratat	-	330,3	26,28	3,390	38,11	$3,33 \cdot 10^{-3}$
aer	250	277,8	26,31	3,386	64,36	$3,20 \cdot 10^{-3}$
H <sub>2</sub>	250	289,9	26,33	3,384	165,13	$4,67 \cdot 10^{-3}$
vid	250	351,6	26,34	3,382	44,70	$1,35 \cdot 10^{-3}$

Pentru comparare s-au folosit dependențele din biblioteca ICDD, cea mai potrivită modelare fiind #10890440. Tratamentele termice efectuate în diferite medii, cum ar fi aerul, hidrogenul și vidul, au avut efecte asupra intensității maximelor de difracție corespunzătoare planelor (0 0 0 2) și (1 0 0 1). În mod specific, tratamentul în aer și hidrogen a dus la o micșorare a intensității maximului (0 0 0 2), în timp ce tratamentul în vid a condus la o mărire a intensității acestui maxim (vezi Tabelul 3.5.). Interesant este că tratamentele în toate cele trei medii au condus la o mărire a intensității maximului (1 0 0 1) și a dimensiunii cristalitelor cu această orientare. În cazul tratamentului în hidrogen, intensitățile maximelor (0 0 0 2) și (1 0 0 1) sunt foarte apropiate, sugerând existența concomitentă a două orientări preferențiale ale cristalitelor. Dimensiunea cristalitelor și deformarea rețelei estimate prin metoda Williamson-Hall, din dependențele  $\beta hkl \cos(\theta)$  de  $4\sin(\theta)$  (Fig. 3.18.b). De asemenea, dimensiunea cristalitelor orientate în direcția (0 0 0 2) a atins o valoare maximă pentru tratamentul în hidrogen 165,1 nm și o valoare minimă pentru tratamentul în vid 44,7 nm. Straturile de CdS tratate în mediu de H<sub>2</sub> prezintă cea mai mare deformare a rețelei cristaline  $4,67 \cdot 10^{-3}$ , pe când straturile tratate în vid prezintă cea mai mică deformare a rețelei cristaline  $1,35 \cdot 10^{-3}$ .

Fig. 3.19. ilustrează spectrele de transitanță optică pentru straturile subțiri de CdS pentru diferite grosimi: 50 nm, 90 nm și 100 nm. Un punct esențial de remarcat constă în faptul că toate aceste straturi au prezentat o transitanță medie de aproximativ 80% în zona vizibilă a spectrului electromagnetic. Când examinăm spectrele electronice, putem observa un model clar de interferență, ca rezultat al interacțiunii dintre lumina incidentă și structura stratificată a acestor straturi.



**Fig. 3.19. Spectrele de transitanță optică ale straturilor subțiri de CdS pentru diferite grosimi**

Acest model de interferență derivă din interacțiunea undelor luminoase reflectate de suprafața superioară și cea inferioară a stratului. Din acest model, putem deduce că straturile subțiri

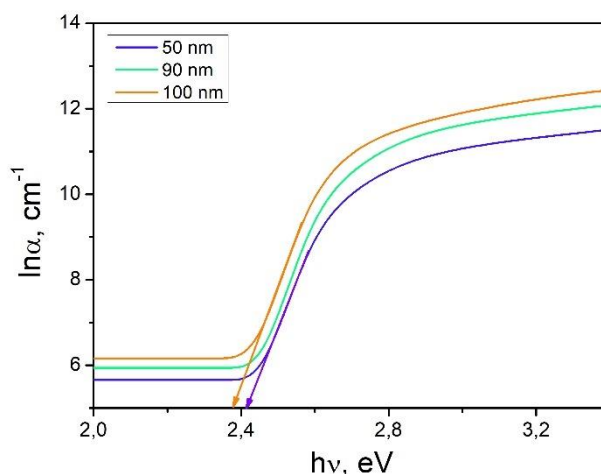
de CdS prezintă o structură uniformă și bine definită. În plus, o altă constatare semnificativă se referă la pragul benzii de absorbție fundamentală. Pe măsură ce grosimea straturilor cresc, pragul benzii de absorbție fundamentală se deplasează către lungimi de undă mai mari. Acest lucru indică o reducere a diferenței de energie a benzii de absorbție, sugerând că, cu cât stratul are o grosime mai mare, cu atât se apropie mai mult de atingerea absorbției maxime în zona vizibilă a spectrului. Această tendință observată în spectrele de transmitanță optică subliniază efectele grosimii asupra proprietăților optice ale straturilor de CdS.

În Fig. 3.20. este prezentat coeficientul de absorbție ( $\alpha$ ) al straturilor subțiri de CdS. Se poate observa că la energii mai mari,  $\alpha$  prezintă valori mai mari. Aceste valori ridicate ale coeficientului de absorbție indică o probabilitate mare de tranziție directă permisă în straturile de CdS. Pe măsură ce energia fotonului incident ( $h\nu$ ) scade, coeficientul de absorbție ( $\alpha$ ) al straturilor subțiri de CdS scade și el, atingând o valoare constantă la energii fotonice mai mici. Această tendință indică faptul că absorbția în cazul CdS devine mai redusă la energii fotonice mai mici, sugerând că acest material prezintă o transparență crescută în această regiune a spectrului electromagnetic. Coeficienții de absorbție nu depind de grosimea stratului, dar transmitanța materialului scade exponențial odată cu grosimea după relația:

$$T(t) = e^{-\alpha t}, \quad (3.4)$$

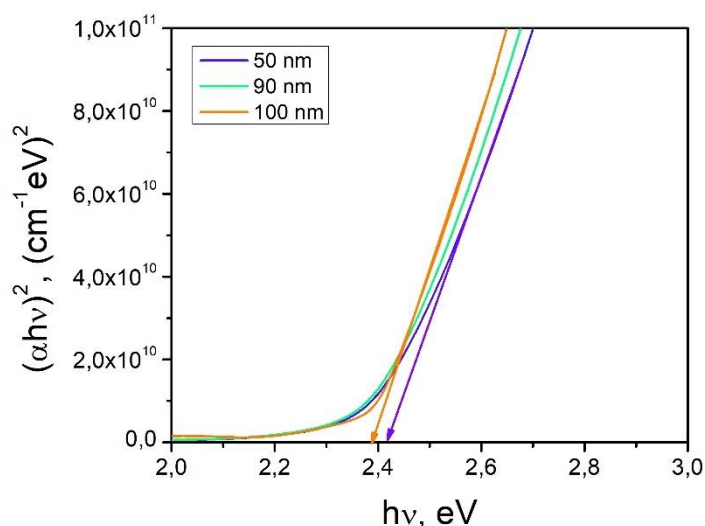
de unde coeficienții de absorbție:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln T. \quad (3.5)$$



**Fig. 3.20. Coeficientul de absorbție ale straturilor subțiri de CdS pentru diferite grosimi.**

În Fig. 3.21. sunt ilustrate curbele  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pentru diferite grosimi ale straturilor subțiri de CdS. Pentru a determina lărgimea benzii interzise, porțiunea liniară a graficului a fost extinsă până la punctul de intersecție cu axa absciselor.



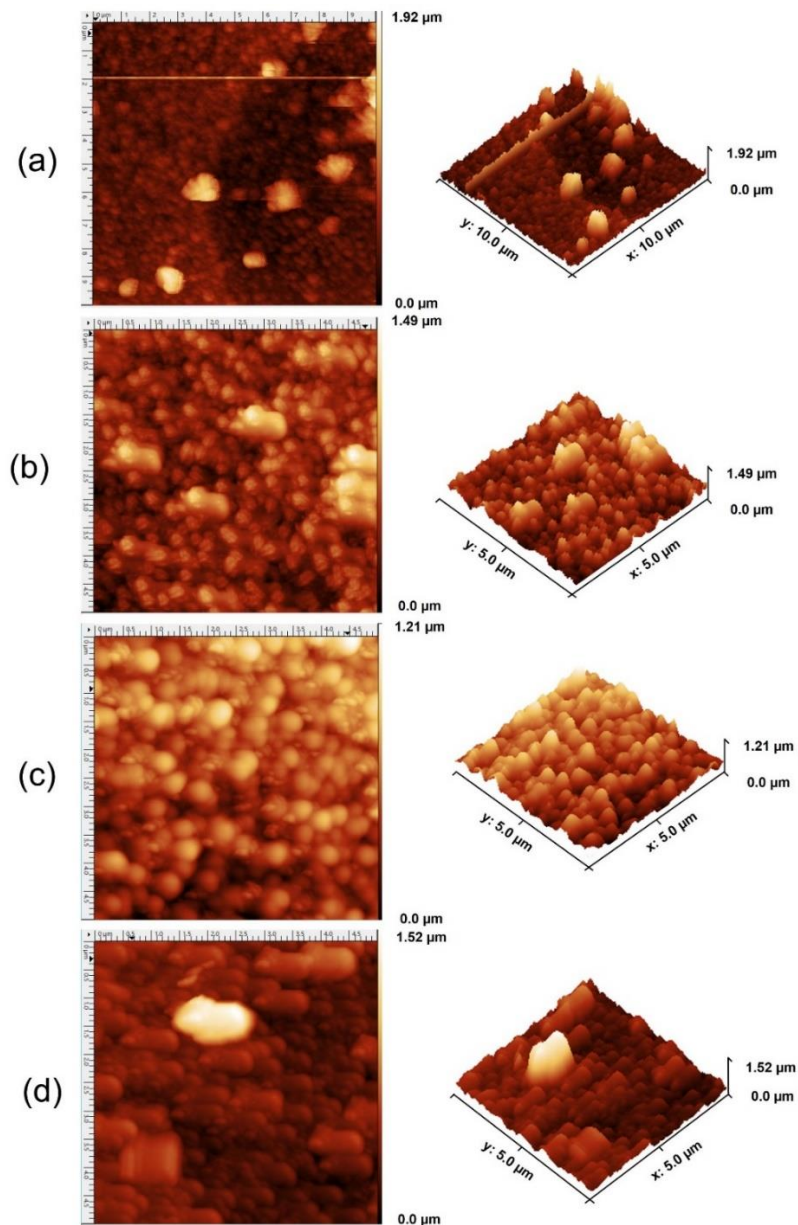
**Fig. 3.21. Dependența  $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$  ale straturile subțiri de CdS în regiunea pragului de absorbție pentru diferite grosimi.**

Valoarea  $h\nu$  la acest punct reprezintă energia benzii interzise pentru stratul respectiv. În Fig. 3.21., liniile corespunzătoare dependențelor  $(\alpha h\nu)^2$  indică valorile lărgimii benzii interzise ( $E_g$ ), și anume valoarea de  $2,40 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$  [73, 74].

### 3.4. Studiul straturilor subțiri de ZnO

Prin studiul AFM al probelor, putem determina nivelul de rugozitate al suprafeței. Pentru a estima parametrii de rugozitate, adică valoarea medie pătratică ( $R_{MS}$ ) și media aritmetică ( $R_a$ ), bazându-ne pe datele de topografie obținute din imaginile AFM am utilizat softul de procesare a imaginilor Gwyddion. Un exemplu concret îl reprezintă imaginile AFM pentru probele de ZnO nedopate și netratate, obținute în mediu de  $O_2$ , cu o zonă de scanare de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , ilustrate în Fig. 3.22.a.

Valorile parametrilor de rugozitate ai suprafeței ZnO obținute în atmosfera de  $O_2$  indică cele mai mari valori:  $R_{MS}=60,96 \text{ nm}$  și  $R_a=1,45 \text{ nm}$ , în comparație cu suprafața ZnO nedopată obținută în mediu de Ar ce prezintă cele mai mici valori:  $R_{MS}=29,48 \text{ nm}$  și  $R_a=0,45 \text{ nm}$  (Fig. 3.22.b). Fig. 3.22.c prezintă un profil lateral obținut pentru ZnO dopat cu 2% Al, obținut în mediu de Ar și tratat la  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  în vid, ilustrând o creștere a structurilor atât în înălțime, cât și în lățime. Un comportament similar a fost raportat de Vasco și colab. pentru ZnO depus pe straturi de InP (1 0 0) utilizând metoda PLD [75]. De asemenea, Rosa și colaboratorii [76] au raportat o creștere similară pentru straturile subțiri de ZnO depuse prin pulverizare magnetron RF. Schimbările de rugozitate sunt atribuite evoluției creșterii structurilor granulare și formării unor figuri asemănătoare conului, așa cum se observă în Fig. 3.22.c.

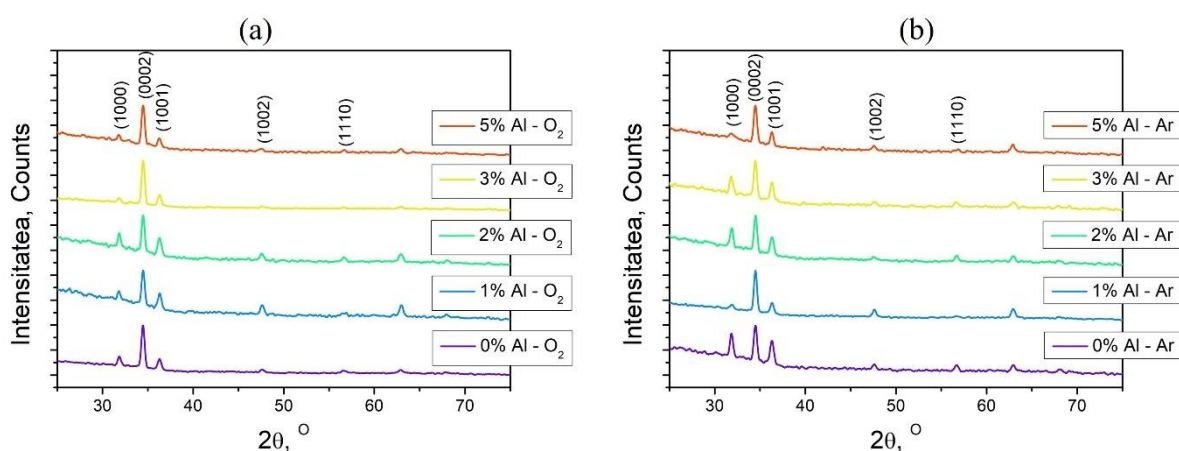


**Fig. 3.22. Imagini AFM a straturilor subțiri ZnO nedopate depuse în mediu de O<sub>2</sub> (a); nedopate obținute în mediu de Ar (b); dopate cu Al obținute în mediu de Ar (c); dopat cu 2% Al obținute în mediu de Ar (d) și tratate în vid la 420 °C**

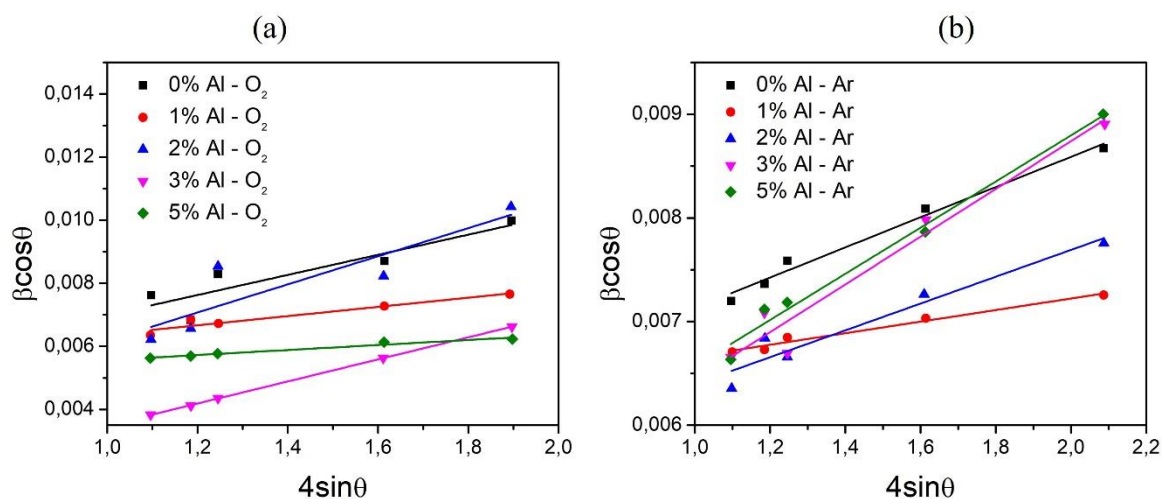
Observațiile inițiale au indicat că doparea cu Al duce la creșterea valorilor  $R_{MS}$  și  $R_a$  ale suprafeței. De exemplu, straturile subțiri de ZnO dopate cu 2% Al, depuse în mediu de Ar și tratate în vid la 430 °C, au înregistrat valori ale  $R_{MS}=30,75$  nm și  $R_a=0,2$  nm. Aceste rezultate sugerează faptul că suprafața straturilor de ZnO dopate cu Al prezintă o rugozitate mai mare decât suprafața straturilor ZnO nedopate. În al doilea rând, s-a observat că netezirea suprafeței scade odată cu creșterea concentrației de Al. În cazul straturilor subțiri de ZnO obținute în mediu de O<sub>2</sub> și tratate în aceleași condiții ca și cele obținute în mediu de Ar (conform Fig. 3.22.d), valorile  $R_{MS}=43,64$  nm și  $R_a=0,5016$  nm au înregistrat o scădere în comparație cu valorile obținute anterior. Aceste constatări sugerează că doparea cu Al și condițiile de tratament termic influențează rugozitatea

suprafeții straturilor subțiri de ZnO, iar modificarea concentrației de Al poate afecta topografia suprafeții.

Fig. 3.23.a prezintă tablourile de difracție XRD ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Al, obținute în mediu de O<sub>2</sub> și tratate termic la 420 °C. Analiza XRD arată că toate straturile subțiri de ZnO au structură policristalină cu evidențierea planelor (0 0 0 2), (1 0 0 0) și (1 0 0 1) de o intensitate mai pronunțată, care corespund structurii wurtzit hexagonale a ZnO, cu axa c perpendiculară pe suprafața substratului [77]. După cum se poate observa din Fig. 3.23., straturile de ZnO nedopate sau dopate prezintă cea mai intensă orientare [0 0 0 2] indiferent de tipul de mediu utilizat la obținerea straturilor nanostructurate. Indiferent de concentrația de Al, planul de reflecție (0 0 0 2) domină în ambele medii gazoase.



**Fig. 3.23.** Tablourile de difracție XRD a straturilor subțiri de ZnO nedopate și dopate cu Al, obținute în mediu de O<sub>2</sub> (a) și de Ar (b).



**Fig. 3.24.** Dependențele  $\beta_{hkl}\cos(\theta)$  de  $4\sin(\theta)$  a straturilor subțiri de ZnO nedopate și dopate cu Al, obținute în mediu de O<sub>2</sub> (a) și de Ar (b).

În afară de planul (0 0 0 2), straturile de ZnO obținute în ambele tipuri de medii dezvoltă două maxime de difracție la unghiurile de 32,99° și 34,48° ce corespund planelor de reflecție (1 0



0 0) și (1 0 0 1). Aceste reflexii sunt mai pronunțate în cazul obținerii straturilor în mediu de Ar în comparație cu cele ale ZnO obținute în mediu de O<sub>2</sub>. Prin comparație cu valorile corespunzătoare altor faze, se poate concluziona că maximum de difracție situat la  $2\theta=32,99^\circ$  este asociat cu faza de hidroxid de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>), un compus amfoteric, care cristalizează de obicei în forma wulfenit  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>, având o structură ortorombică (grupul spațial P212121) în condiții adecvate de mediu [78, 79]. Informațiile din baza de date ICDD #50447 ne permit să presupunem că, atunci când ZnO este obținut în mediu de oxigen, moleculele de O<sub>2</sub> se adsorb pe suprafața ZnO, iar în cazul obținerii în mediu de Ar, moleculele de O<sub>2</sub> se desorb de la suprafața straturilor subțiri de ZnO.

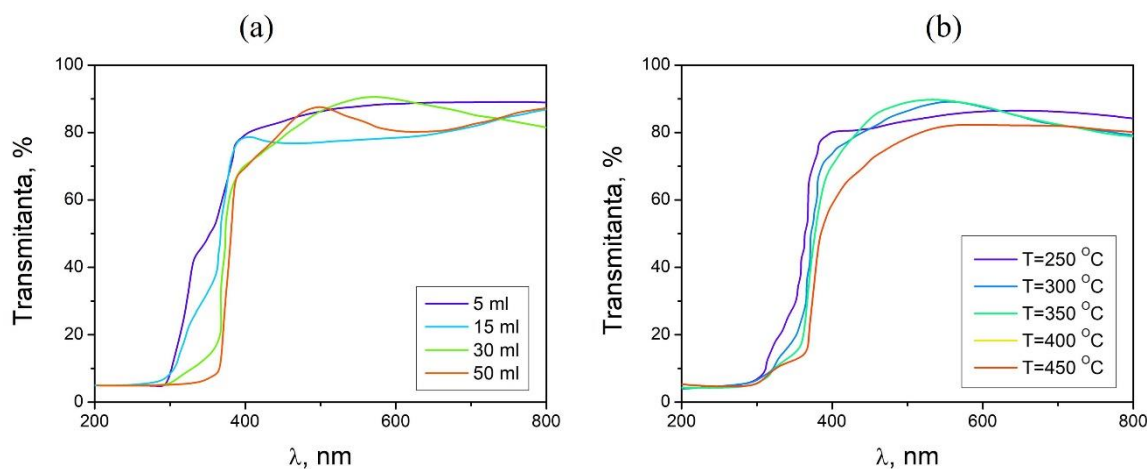
La doparea stratului de ZnO cu diferite concentrații de Al s-a observat o mică deviere a poziției planului (0 0 0 2) cu creșterea acesteia, indicând posibilitatea existenței unei tensiuni reziduale în interiorul stratului. Jeong și al. [80] a observat o deplasare a poziției planului (0 0 0 2) spre unghiuri mari odată cu creșterea concentrației dopantului și a atribuit această modificare stresului rezidual din strat, rezultat din diferența de dimensiuni ionice între Zn<sup>2+</sup> (72 pm) și Al<sup>3+</sup> (53 pm). În cadrul studiului nostru, această deplasare a poziției planului (0 0 0 2) pentru straturile subțiri de ZnO este pentru cele obținute în mediu de O<sub>2</sub>. Parametrii micro structurali ai straturilor subțiri de ZnO nedopate și dopate cu diferite concentrații de Al, obținute în mediile de Ar și O<sub>2</sub> sunt prezentați în Tabelul 3.6. Se poate observa că o creștere preferențială a dimensiunii cristalitelor se produce pe măsură ce concentrația de Al crește, ajungând la o valoare maximă de ~ 31 nm pentru ZnO dopat cu 1% Al. De asemenea, se constată că ZnO dopat cu 1% Al prezintă cea mai mică deformare a rețelei cristaline în comparație cu celelalte concentrații de dopare și cu stratul nedopat, indiferent de natura mediului de obținere a straturilor.

**Tabelul 3.6. Parametri micro structurali ai straturilor subțiri de ZnO nedopate și dopate cu Al obținute în mediu de O<sub>2</sub> și Ar.**

Mediu	C <sub>Al</sub> , %	2θ, °	d, Å	D, nm	ε <sub>st</sub>
O <sub>2</sub>	0	34,46	2,601	29,3	3,2·10 <sup>-3</sup>
	1	34,48	2,600	30,8	1,4·10 <sup>-3</sup>
	2	34,49	2,600	29,2	2,2·10 <sup>-3</sup>
	3	34,48	2,600	29,8	3,1·10 <sup>-3</sup>
	5	34,48	2,600	29,7	4,1·10 <sup>-3</sup>
Ar	0	34,45	2,600	28,6	2,7·10 <sup>-3</sup>
	1	34,44	2,599	30,7	0,9·10 <sup>-3</sup>
	2	34,44	2,599	30,5	1,3·10 <sup>-3</sup>
	3	34,44	2,599	29,6	1,9·10 <sup>-3</sup>
	5	34,44	2,600	28,3	3,4·10 <sup>-3</sup>

Astfel, se constată că dimensiunile cristalitelor pentru toate straturile de ZnO obținute în ambele medii de gaz scad pe măsură ce concentrația de Al crește, indicând o mică diferență între valorile acestora. Valorile unghiurilor 2θ pentru maximele de difracție sunt foarte apropiate de cele ale cristalului standard de ZnO [81].

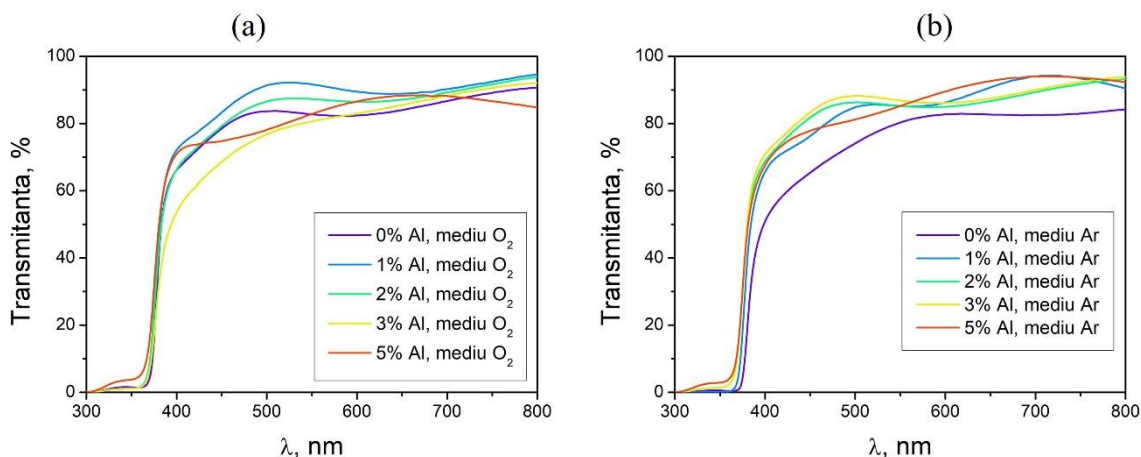
Spectrele transitanței ale straturilor subțiri de ZnO nedopate obținute pe substraturile de sticlă la 400 °C în mediu O<sub>2</sub>, pentru diferite volume de soluție pulverizată, sunt prezentate în Fig. 3.25.a.



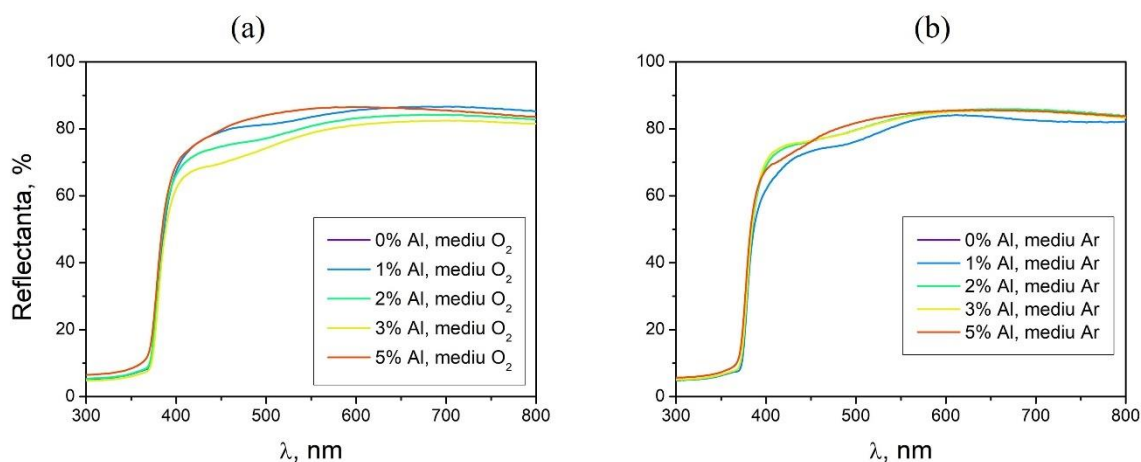
**Fig. 3.25. Spectrele de transitanță ale straturilor subțiri de ZnO obținute la  $T_{sub}=400$  °C pentru diferite volume de soluție pulverizata (a) și la temperaturi diferite ale substratului (b).**

Pentru toate volumele pulverizate, curbele de transitanță ale straturilor ZnO au același comportament în intervalul de lungime de undă (200–1000) nm și au ating valori de 80–85%. Pentru spectrele de transitanță ale straturilor de ZnO obținute din volume mai mari de soluție pulverizată se observă fenomenul de interferență. Fig. 3.25.b prezintă spectrele de transitanță optică ale straturilor subțiri de ZnO nedopate obținute într-un interval de temperatură ale substraturilor cuprins între 250 °C și 450 °C în atmosfera de O<sub>2</sub>, utilizând un volum constant de 50 ml de soluție. Conform observațiilor, transitanța optică are valori cuprinse între 80 și 85% în intervalul de lungimi de undă de la 300 nm la 1000 nm. S-a observat o ușoară modificare a transitanței optice, care în general a rămas similară, cu excepția straturilor subțiri obținute la temperaturile de 400 °C și 450 °C, care au prezentat o structură cristalină probabil mai bună sau de calitate superioară. Fig. 3.26. și Fig. 3.27. prezintă spectrele de transitanță și reflectanță, respectiv, pentru straturile de ZnO, atât dopate cu Al, cât și nedopate, după tratamentul termic în vid, obținute în atmosfera de Ar și O<sub>2</sub>.

Din aceste spectre, se poate constata că transitanța straturilor este influențată într-o măsură nesemnificativă de procentul de Al încorporat în stratul de ZnO, cu o variație în limitele a 5%. Indiferent de procentul de Al, transitanța straturilor de ZnO rămâne în general la niveluri similare și nu prezintă variații semnificative. Această observație este importantă pentru dezvoltarea straturilor subțiri ZnO dopate cu Al transparente, deoarece indică faptul că doparea cu Al a ZnO nu afectează negativ transparența acestora.



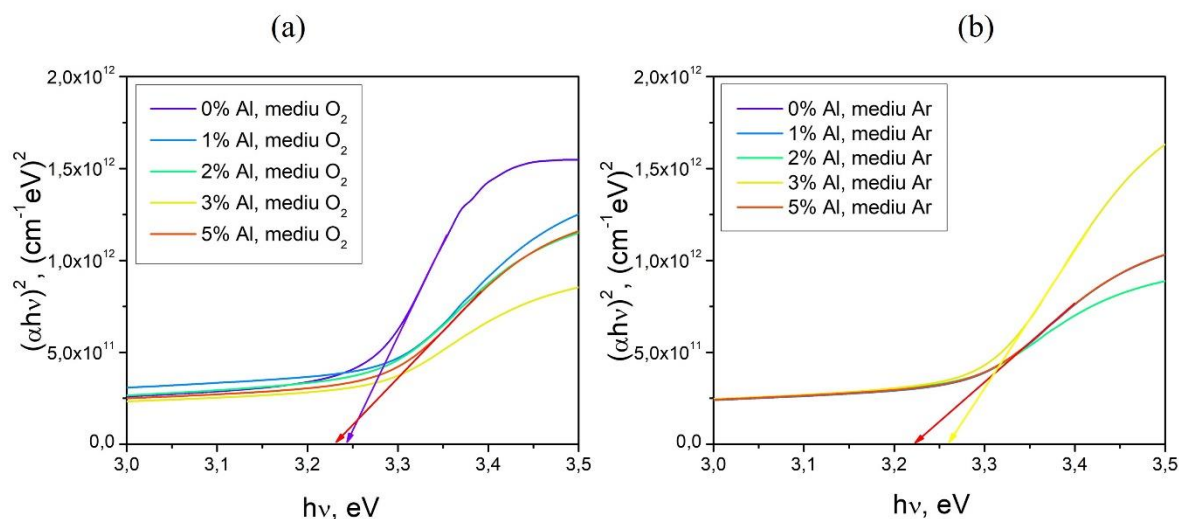
**Fig. 3.26. Spectrele de transitanță ale straturilor subțiri ZnO nedopate și dopate cu Al obținute în atmosferă de O<sub>2</sub> (a) și Ar (b).**



**Fig. 3.27. Spectrele de reflectanță ale straturilor subțiri ZnO nedopate și dopate cu Al obținute în atmosferă de O<sub>2</sub> (a) și Ar (b).**

Pentru a evalua parametrii optici ai straturilor subțiri de ZnO obținuți în ambele medii, au fost efectuate măsurători ale reflectanței (R) și ale transitanței (T) la o incidență normală a luminii pe suprafața probei. Utilizând spectrele de transitanță și reflectanță ale straturilor subțiri de ZnO cu o grosime de 300 nm obținute în medii de O<sub>2</sub> și Ar, s-a estimat coeficientul de absorbție în intervalul de 200-800 nm a lungimii de undă. Figura 3.28. prezintă dependențele  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pentru toate probele. Se observă că toate curbele corespunzătoare probelor prezintă porțiuni liniare în regiunea cu energie mică, ceea ce confirmă prezența tranzițiilor directe în banda interzisă a straturilor de ZnO. Valorile lărgimii benzii interzise sunt prezentate în Tabelul 3.7. După cum se poate observa, pentru straturile obținute în atmosfera de O<sub>2</sub>, valorile benzii interzise scad pe măsură ce crește concentrația de Al. S-a remarcat o scădere a valorilor benzii interzise de la 3,23 eV pentru stratul de ZnO nedopat la 3,22 eV pentru straturile subțiri de ZnO dopate cu 5% Al obținute în mediu de O<sub>2</sub>. Această scădere poate fi atribuită prezenței formelor de hidroxid de zinc. Valoarea benzii interzise scade datorită eliminării hidroxidului de zinc și reducerii numărului de defecte, fenomen frecvent în straturile subțiri depuse chimic. În plus, scăderea valorilor benzilor

interzise poate fi atribuită îmbunătățirii cristalinității. În schimb, pentru straturile de ZnO obținute în mediu de Ar, s-a observat o altă tendință de comportament. Banda interzisă nu suferă modificări odată cu creșterea concentrației purtătorilor de sarcină electrică în straturile subțiri de ZnO dopate până la 3% Al, cu creșterea ulterioară a concentrației de Al, se observă o micșorare ușoară. În momentul atingerii concentrației de 5%, valoarea lui  $E_g$  începe din nou să crească.



**Fig. 3.28.** Dependențele  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  ale straturilor subțiri de ZnO nedopate și dopate cu Al în medii de O<sub>2</sub> (a) și Ar (b).

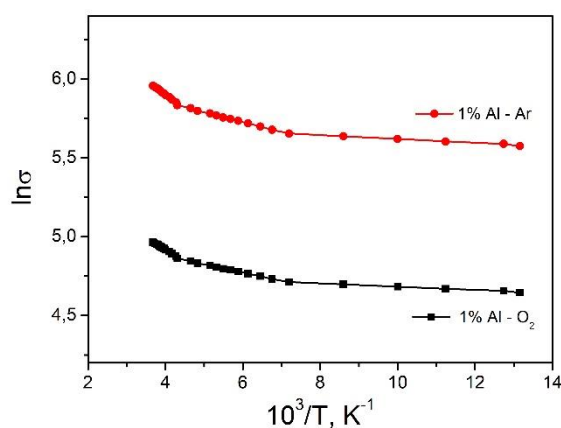
**Tabelul 3.7.**  $E_g$  ale straturilor subțiri de ZnO nedopate și dopate cu Al

Mediu	$C_{Al}$ , %	$E_g$ , eV	$t$ , nm
O <sub>2</sub>	0	3,24	298
	1	3,23	301
	2	3,23	304
	3	3,22	303
	5	3,20	298
Ar	0	3,22	298
	1	3,22	300
	2	3,22	302
	3	3,19	300
	5	3,27	298

Astfel, pentru straturile subțiri de ZnO obținute în mediu de O<sub>2</sub>, valoarea benzii interzise ( $E_g$ ) are valoarea în jurul  $3,23 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ , datorită prezenței hidroxidului de zinc. Eliminarea hidroxidului de zinc și micșorarea numărului defectelor conduc la micșorarea valorilor benzii interzise. În schimb, pentru straturile de ZnO obținute în mediu de Ar, valoarea benzii interzise nu se modifică odată cu creșterea concentrației până la valoare de 3% Al în straturile subțiri de ZnO. Valorile mai mici ale benzii interzise pentru straturile subțiri obținute în ambele atmosfere, în comparație cu cele obținute în volum, sunt rezultatul unor defecte specifice straturilor subțiri.

Pentru a estima conductibilitatea electrică, s-au aplicat contacte din aur pe straturile de ZnO folosind metoda evaporării termice. S-a analizat dependența  $\ln\sigma=f(1/T)$  pentru straturile subțiri de ZnO, care au fost dopate cu Al și tratate în vid în medii de O<sub>2</sub> și Ar. Acest studiu s-a desfășurat într-un interval de temperatură cuprins între 300 K și 77 K. S-a observat că toate straturile subțiri de ZnO, indiferent dacă au fost sau nu dopate cu Al, au manifestat același tip de comportament în ceea ce privește dependența  $\ln \sigma=f(1/T)$ , indiferent de mediul de gaz utilizat în procesul de obținere.

Din analiza dependenței  $\ln\sigma=f(1/T)$  (vezi Fig. 3.29), se evidențiază că conductivitatea straturilor subțiri de ZnO crește odată cu creșterea temperaturii. În urma analizei dependențelor, s-au identificat trei segmente liniare, indicând că mecanismul de transport al purtătorilor de sarcină electrică este asociat cu activarea termică. Energia de activare ( $\Delta Ea$ ) pentru stratul de ZnO dopat cu 1% Al, obținut în atmosfera de Ar, în regiunile 1, 2 și 3 este de 14,4 meV, 4,9 meV și, respectiv, 1,035 meV. În cazul stratului de ZnO dopat cu 1% Al obținut în atmosfera de O<sub>2</sub>, valorile energiei activate termic pentru aceleași regiuni sunt de 12,17 meV, 4,23 meV și, respectiv, 0,85 meV. Rezultatele menționate indică faptul că straturile subțiri de ZnO dopate cu 1% Al prezintă proprietăți structurale, optice și electrice superioare, fiind potrivite pentru diverse aplicații, cum ar fi electrod conductor transparent în celulele fotovoltaice.



**Fig. 3.29. Conductivitatea electrică ale straturilor subțiri de ZnO dopat cu 1% de Al în atmosfera O<sub>2</sub> și Ar în funcție de 1/T**

Straturile subțiri de ZnO dopat cu 1% Al obținut în atmosferă de Ar prezintă cea mai înaltă conductivitate, atingând o valoare maximă de  $1316 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , și o concentrație de purtător de  $1,25 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Aceste rezultate demonstrează că metoda de pulverizare cu piroliză este eficientă pentru obținerea electrozilor conductori transparenți de ZnO dopați cu Al cu costuri reduse, oferind transitanță și conductibilitate ridicată.

### CONCLUZIILE CAPITOLULUI 3

1. Rezultatele analizei XRD au demonstrat că straturile subțiri de ZnTe tratate termic în atmosferă de O<sub>2</sub>, produse la diferite  $T_{sub}$  și  $T_S$  au structură de tip zincblendă, încadrată în grupul spațial F43m (216) cu orientarea preferențială [111]. Modificarea temperaturii substratului ( $T_{sub}$ ) de la 320 °C până la 340 °C determină o ușoară schimbare în valoarea dimensiunii cristalitelor cuprinsa între 27 nm și 32 nm. Variația temperaturii evaporatorului indica o ușoară creștere a distanței interplanare de la 3,5226 Å (pentru  $T_S=560$  °C) la 3,5250 Å (pentru  $T_S=600$  °C).
2. Analiza SEM a straturilor subțiri de ZnTe produse la diferite  $T_{sub}$  și  $T_S$ , apoi tratate termic în atmosferă de O<sub>2</sub>, prezintă modificări semnificative în grosimea straturilor și dimensiunea particulelor în funcție de variația temperaturii  $T_S$ . Pe măsură ce temperatura crește de la 560 °C la 600 °C, se observă o creștere regulată a grosimii straturilor subțiri de la 0,75 μm la 4,80 μm (Tabelul 3.2), iar dimensiunea particulelor crește de la 500 nm la 900 nm. În cazul creșterii temperaturii substratului de la 320 °C până la 360 °C, dimensiunea particulelor se mărește de la 500 nm la 650 nm. Studiile EDX indică faptul că cantitatea de oxigen substituțional în ZnTe tratat termic în atmosferă de O<sub>2</sub> la 400 °C, se micșorează odată cu creșterea temperaturii sursei de la 5,88% (pentru  $T_S=560$  °C) până la 0,6% (pentru  $T_S=600$  °C).
3. Investigațiile spectrelor de transmitanță și reflectanță arată că la variația temperaturii substratului ( $T_{sub}$ ) de la 320 °C la 360 °C, odată cu creșterea  $T_{sub}$  se modifică valoarea  $E_g$  a lui ZnTe tratat termic în atmosferă de O<sub>2</sub>, de la 2,24 eV la 2,19 eV, în timp ce variația temperaturii sursei ( $T_S$ ) nu influențează valoarea  $E_g$ .
4. Deconvoluția spectrelor de fotoluminescență (PL) ale straturilor subțiri de ZnTe tratate termic în atmosferă de O<sub>2</sub> obținute în intervalul de temperatură a suportului 320 °C - 360 °C, apoi tratate termic în atmosferă de oxigen la temperatura de 400 °C sunt dominate de benzi largi situate la 1,70 eV și 1,82 eV, a căror poziție e determinată de temperatura substratului, pe când la variația  $T_S$  predomină numai banda 1,82 eV. Aceste benzi de emisie pot fi atribuite defectelor de substituție O<sub>Te</sub> din straturile subțiri de ZnTe tratate termic în atmosferă de O<sub>2</sub> la 400 °C.
5. Analiza difracției cu raze X a straturilor subțiri de CdS a demonstrat că structura este policristalină de tip hexagonal, iar tratamentele aplicate în diferite medii, precum aer, hidrogen și vid, au condus la modificări semnificative ale dimensiunii cristalitelor, cea mai mare fiind observată pentru vid 0,48 nm în comparație cu valoarea 0,60 nm pentru proba netratată.
6. Studiul transmitanței straturilor subțiri de CdS în zona vizibilă a spectrului electromagnetic a relevat că toate straturile au prezentat transmitanță medie de aproximativ 85%, iar lărgimea benzii interzise ( $E_g$ ) se modifica foarte puțin cu micșorarea grosimii straturilor, indicând bandă interzisă optică  $E_g=2,40$  eV $\pm$ 0,02 eV pentru toate probele, cu o modificare a valorii ce reprezintă eroarea de măsurare.

7. Conform studiului AFM suprafețele straturilor de ZnO devin mai rugoase după tratarea termică în atmosferă de O<sub>2</sub> și ating cele mai mari valori:  $R_{MS}=60,96$  nm și  $R_a=1,45$  nm, în comparație cu suprafața ZnO nedopată sau obținute în atmosferă de Ar ce prezintă cele mai mici valori:  $R_{MS}=29,48$  nm și  $R_a=0,45$  nm.
8. Analiza XRD a straturilor subțiri ZnO indică ca, straturile subțiri nedopate cât și dopate cu Al indiferent de natura atmosferei de tratare termică prezintă structură policristalină cu orientare preferată (0002), iar doparea cu Al în atmosferă de O<sub>2</sub> a condus la apariția fazei de hidroxid de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>) și la creșterea dimensiunii cristalitelor. Dimensiunea cristalitelor crește cu creșterea concentrației de Al până la 1% (având valoarea de ~ 31 nm) și apoi cu creșterea în continuare a concentrației până la 5 %, valoarea dimensiunii cristalitelor se micșorează. Cea mai mică deformare a rețelei cristaline se relevă la stratul de ZnO dopat cu 1% Al .
9. Doparea straturilor subțiri de ZnO cu Al, indiferent de concentrație, atmosfera de tratare termică sporește transmitanța optică medie până la ~90% în comparație cu ZnO nedopat (~70%) și conduce la modificări ușoare (limita erorii aparatului de măsurare) ale valorilor benzii interzise de la 3,23 eV pentru stratul subțire nedopat în comparație cu 3,20 eV pentru stratul cu un conținut de 5% de Al obținut în atmosferă de O<sub>2</sub> (Tabelul 3.7.).

#### 4. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE HJ CdS/ZnTe

Modurile în care curentul electric curge într-o joncțiune  $p-n$  pot fi recunoscute prin aplicarea ecuației fundamentale a modelului de rectificare:

$$J(U, T) = J_0(T)[\exp(A(T))U - 1], \quad (4.1)$$

unde  $J_0(T)$  reprezintă densitatea curentului de saturație, care este adesea influențată termic [82]:

$$J_0 \sim \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right), \quad (4.2)$$

unde  $E_A$  reprezintă energia de activare și  $k$ -constanta Boltzmann. Formulele pentru diferite mecanisme de transport al curentului sunt prezentate în Tabelul 4.1. Acest tabel prezintă, de asemenea, ecuațiile care definesc  $A(T)$  și factorii de idealitate corespunzători  $n=Ak_B T/q$ .

**Tabelul 4.1. Mecanisme de transport a curentului**

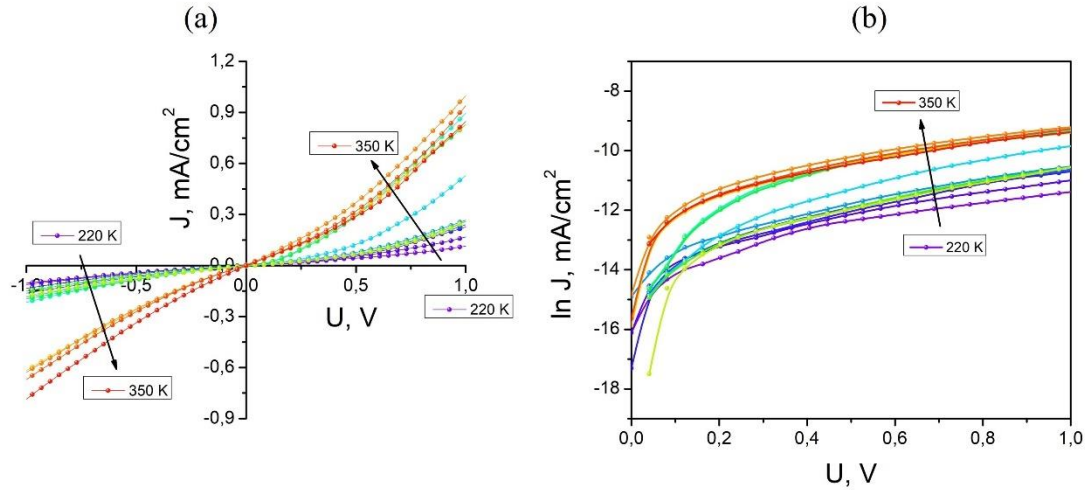
Mecanismul de transport al curentului	$J_0$	$A$	$n$
Difuzie	$J_0 \sim \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)$	$\frac{q}{k_B T}$	1
Recombinare	$J_0 \sim \exp\left(\frac{-E_A}{2k_B T}\right)$	$\frac{q}{k_B T}$	2
Activ termic	$J_0 \sim \exp\left(\frac{-qV_B}{k_B T}\right) k_B T^{3/2}$	$\frac{q}{k_B T}$	1
Tunelare prin trepte	$J_0 \sim \exp(\gamma T)$	const	$n \neq \text{const}$
Tunelare-recombinare	$J_0 \sim N_t$	const	$n \neq \text{const}$
Multitunelare cu captare și emisie	$J_0 \sim \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)$	const	$n \neq \text{const}$

Primul mecanism de transport al purtătorilor de sarcină electrică în contextul joncțiunii ideale  $p-n$  se referă la curentul de difuzie, notat  $J_{diff}$  cu energia de activare termică egală cu energia benzii interzise,  $E_A$ . Al doilea mecanism se referă la curentul de recombinare în regiunea de epuizare cu energia de activare egală cu  $E_A/2$ . În cazul unui singur nivel de recombinare cu energia de activare egală cu  $E_A/2$ , factorul de idealitate  $n$  este 2. Dacă există o distribuție continuă capcană, atunci valoarea factorului de idealitate se situează între valorile 1 și 2. Pentru o heterojoncțiune asimetrică, cu o parte a joncțiunii puternic dopată comparativ cu cealaltă parte, transportul curentului este guvernat de emisia termoionică, iar joncțiunea poate fi considerată ca o diodă Schottky.

##### 4.1. Studiul caracteristicilor curent-tensiune

În Figura 4.1.a sunt ilustrate caracteristicile curent-tensiune (J-U) în intervalul de temperaturi 220-350 K, iar în 4.1.b sunt prezentate curbele J-U la polarizare directă în scală semilogaritmică. Caracteristicile J-U au o natură complexă și sugerează implicarea diferitelor mecanisme de transport al curentului.





**Fig. 4.1. Dependența J-U (a) și  $\ln J=f(U)$  (b) a HJ CdS/ZnTe**

Densitatea curentului de saturație într-o structura cu un semiconductor dopat relativ scăzut (ZnTe cu  $N_A \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) este dată de:

$$J_0 = AA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{bo}}{k_B T}\right), \quad (4.3)$$

unde  $A^{**} = 4\pi q m^* k^2 / h^3$  este constanta Richardson efectivă, pentru ZnTe  $m^* = 0,6 m_0$  [83].  $A$  este aria contactului,  $q\Phi_{bo}$  este înălțimea barierei Schottky la tensiune zero. Înălțimea barierei  $q\Phi_{bo}$  se calculează din ecuația:

$$\Phi_{bo} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{AA^{**}T^2}{J_0}\right). \quad (4.4)$$

Densitatea curentului extrapolat din regiunea directă a dependenței  $\ln J=f(U)$  la  $U=0$  dă valoarea  $J_0$ , ce este prezentată în Tabelul 4.2., precum și parametrii electrici. Factorul de idealitate a fost estimat din pantele regiunilor liniare ale dependenței  $\log \ln J=f(U)$  folosind ecuația:

$$n = \frac{q}{k_B T} \frac{dU}{d(\ln J)}. \quad (4.5)$$

Se observă că factorul de idealitate  $n_2$  a scăzut de la 20,78 (220 K) la 11,88 (280 K), în timp ce  $U_d$  și  $J_0$  cresc odată cu creșterea temperaturii.

Constanta Richardson efectivă  $A^{**}$  poate fi estimată din relația:

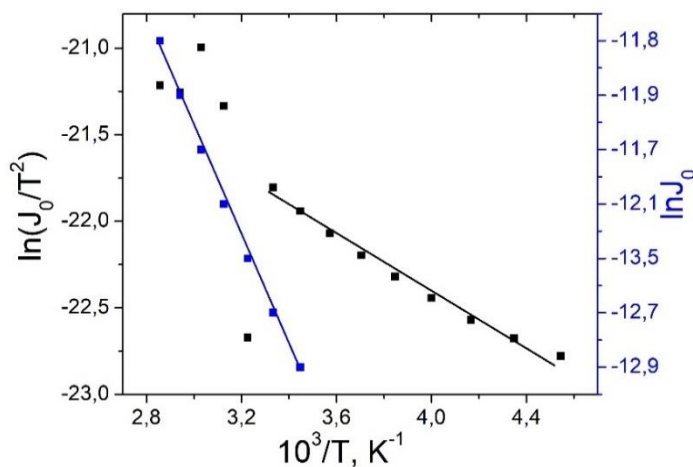
$$\ln\left(\frac{J_0}{T^2}\right) = \ln(AA^{**}) - \frac{q\Phi_{bo}}{k_B T}. \quad (4.6)$$

Când dependența  $\ln(J_0/T^2)=f(1/T)$  este reprezentat pentru intervalul de temperatură (280-220) K (Fig. 4.2), se observă o linie dreaptă. Din panta  $\ln(J_0/T^2)$  față de dependența  $1/T$  și din interceptarea la o ordonată a pantei liniare respective, s-au obținut valorile energiei de activare ( $E_A$ ) și constantei Richardson efective ( $A^{**}$ ), respectiv, 0,98 eV și  $69 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ . Înălțimea barierei în regiunea de temperatură (220-280) K se modifică de la 0,69 eV (pentru  $T=220$  K) la 1,01 eV (pentru  $T=290$  K), în timp ce  $n_2$  a variat, respectiv, de la 20,78 la 10,95.

**Tabelul 4.2. Parametrii electrici ai HJ CdS/ZnTe pentru diferite temperaturi de măsurare**

$T, K$	$\ln J_0$	$J_0, 10^{-2}$ $\text{mA/cm}^2$	$n_1$ ( $U < 0,2 V$ )	$n_2$ ( $U > 0,2 V$ )	$q\Phi_{b0}, eV$	$U_d, V$
220	-13,0	0,62	1,76	20,78	0,69	0,43
230	-12,8	0,75	1,34	15,63	1,1	0,69
240	-12,6	0,91	0,83	13,33	1,26	0,79
250	-12,4	1,12	1,71	13,82	1,34	0,84
260	-12,2	1,37	2,41	13,18	1,17	0,73
270	-12,0	1,67	2,56	11,98	1,31	0,82
280	-11,8	2,04	2,08	11,88	1,39	0,68
290	-11,6	2,49	1,96	10,95	1,01	0,63
300	-11,4	3,05	2,18	10,67	1,39	0,87
310	-12,2	1,37	1,97	12,05	1,61	1,01
320	-10,8	5,56	1,96	11,09	1,15	0,72
330	-10,4	8,30	1,81	12,49	1,15	0,72
340	-10,6	6,79	1,60	11,33	1,33	0,83
350	-10,5	7,50	2,01	12,10	1,61	1,01

Pentru o structură ideală, înălțimea barierei ar trebui să crească pe măsură ce temperatura scade, în conformitate cu variația benzii interzise cu temperatura. Conform Tabelului 4.2, înălțimea barierei arată un comportament invers față de variația factorului de idealitate. Factorul de idealitate crește, în timp ce înălțimea barierei scade odată cu scăderea temperaturii. Creșterea valorii înălțimii barierei la temperaturi ridicate poate fi corelată cu modificarea concentrației de purtători liberi la interfața Ag/ZnTe indusă de temperatură. În plus, creșterea valorii înălțimii barierei cu creșterea temperaturii până la 280 K poate fi explicată prin reducerea concentrației de purtător în regiunea de epuizare a HJ CdS/ZnTe prin apariția capcanelor și a centrelor de recombinare asociate cu temperaturi ridicate. Odată cu creșterea în continuare a temperaturii de măsurare, înălțimea barierei scade mai întâi, apoi a început să crească.

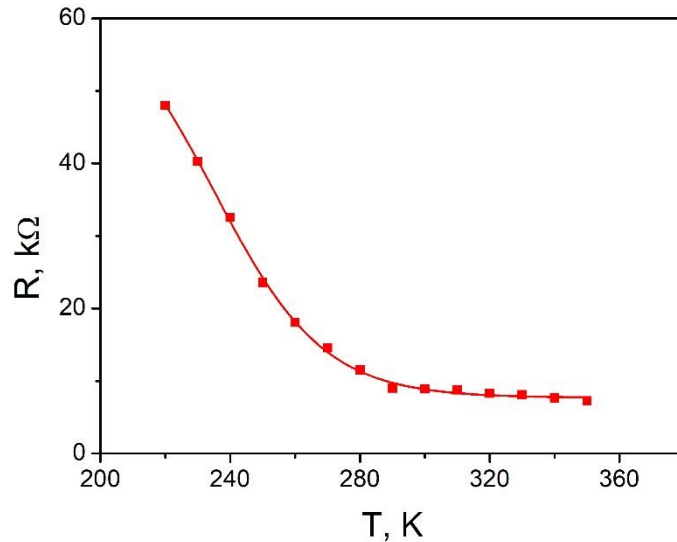


**Fig. 4.2. Dependența  $\ln(J_0/T^2)=f(1/T)$  a HJ CdS/ZnTe**

Modificarea neomogenă a factorului de idealitate odată cu creșterea temperaturii se datorează neomogenității înălțimii barierei. Probabil, modificările valorilor factorului de idealitate

indică faptul că diferite pierderi de curent de recombinare afectează performanța heterostructurii, cum ar fi recombinarea interfacială, recombinarea în volum etc. Tendințe similare au fost deja raportate de alți autori [84, 85] și a fost explicată prin asumarea neomogenităților la interfață. În plus, valorile înălțimii barierei și factorului de idealitate măsurate în regiunea de temperaturi de la 290 K la 350 K au prezentat o abatere de la modelul de emisie termoionică. Acest lucru ar putea fi atribuit neuniformității sarcinilor interfaciale sau a dislocațiilor [86]. Valorile factorului de idealitate  $n_I$  s-au modificat de la 1,96 (pentru  $T=290$  K) până la 2,01 (pentru  $T=350$  K). Aceste caracteristici ne permit să presupunem că, la polarizare directă, la temperaturi mai ridicate, mecanismul de transport al curentului este dominat de recombinare la interfață. În mod normal, impuritățile de volum, imperfecțiunile de suprafață, dislocațiile sunt căi de recombinare. Deci, densitatea de curent predominant în regiunea de temperatură înaltă, conform Fig. 4.2. este recombinarea electronului generat în imperfecțiunile și dislocațiile de suprafață. Deoarece constantele rețelei cristaline ale CdS și ZnTe diferă cu aproximativ 10%, acest lucru duce la formarea de legături rupte (stări de suprafață). Este bine cunoscut [87] că concentrația stărilor de dislocare nepotrivită este de obicei estimată ca  $N_{ss} \sim x^{-2}$  în prima aproximare se găsește a fi egală  $N_{ss} \sim 1/x^2 \sim 6,12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , unde  $x$  este distanța dintre dislocații calculată ca diferența dintre valorile celor două constante de rețea ale componentelor HJ,  $a_{\text{CdS}}=4,130 \text{ \AA}$  și  $a_{\text{ZnTe}}=6,110 \text{ \AA}$ , împărțite la valoarea medie a diferenței acestor două constante de rețea ( $x=(a_{\text{CdS}}a_{\text{ZnTe}})/(a_{\text{CdS}}-a_{\text{ZnTe}})$ ). Concentrația mare de defecte de interfață joacă un rol în captarea sau recombinarea purtătorilor, afectând mecanismul de transport al curentului electric. Pe măsură ce se aplică polarizarea directă și temperatura crește, rezultă o creștere a concentrației de electroni la interfață. Acești electroni generați se recombină cu golurile de la interfață înainte de a putea fi colectați în circuitul extern, ceea ce duce la scăderea fotocurentului. Din Fig. 4.2., la  $T>290$  K, un alt tip de recombinare are loc prin defecte sau impurități, cunoscut sub numele de recombinare Shockley-Read-Hall care are loc printr-un nivel de capcană situat în banda interzisă, cu  $E_A=0,98$  eV.

Rezistența serie prezentată în Fig. 4.3., estimată prin extrapolarea caracteristicii  $dU/dI$  față de  $1/I$  la  $1/I \rightarrow 0$ , este egală cu  $\sim 10$  k $\Omega$  pentru temperatura camerei și crește până la 60 k $\Omega$  pentru 220 K. Acest efect este mai pronunțat la temperaturi mai joase datorită rezistivității crescute a ZnTe cu micșorarea temperaturii. Scăderea rezistenței serie este atribuită creșterii concentrației purtătorilor de sarcină odată cu creșterea temperaturii.



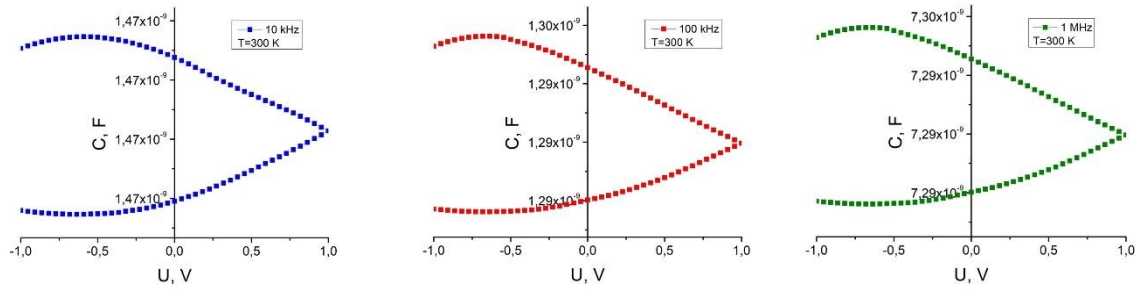
**Fig. 4.3. Dependența rezistenței serie de temperatură a HJ CdS/ZnTe**

În regiunea cu temperatură mai ridicată, componenta de recombinare este mai pronunțată decât emisia termoionică. În general, componenta recombinării, se datorează recombinării la interfață din cauza nepotrivirii rețelei cristaline a materialelor CdS și ZnTe și recombinării prin starea energetică în regiunea interzisă, introdusă neintenționat în ZnTe, în timpul procesului de obținere este mai evidentă, decât în intervalul de temperaturi joase. Deci, curentul direct este dominat atât de emisia termoionică la toate temperaturile și recombinarea prin stări de interfață, cât și recombinarea prin nivelul de capcană situat în banda interzisă, cu  $E_A=0,98$  eV, la temperatură înaltă.

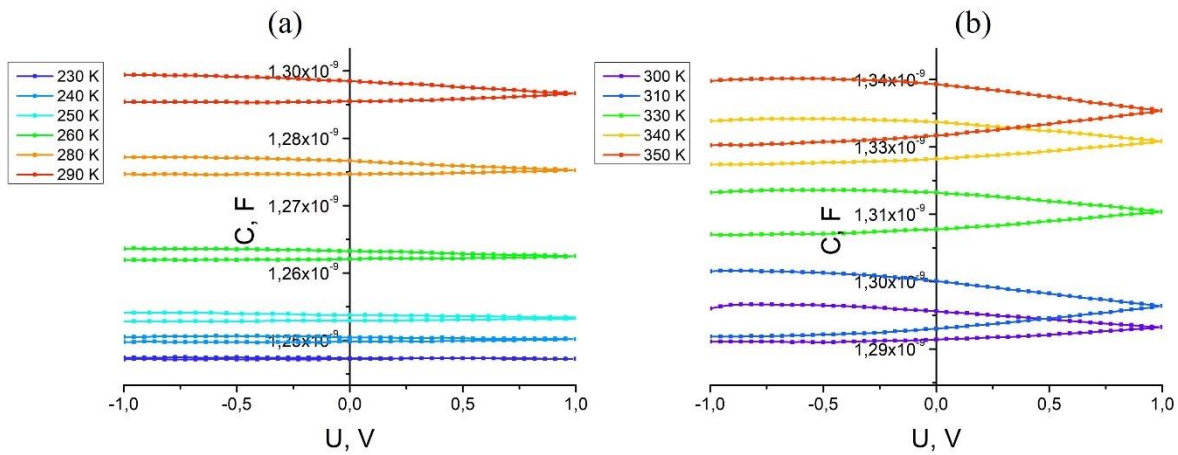
#### 4.2. Studiul caracteristicilor capacitate-tensiune și capacitate-frecvență

Studierea dependenței C-U permite de a obține informație despre: potențialul de difuzie, concentrația impurităților în materialele componente și grosimea regiunii de sarcină spațială. Caracteristicile C-U măsurate pe HJ CdS/ZnTe la diferite frecvențe 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz indică faptul că forma curbei C-U prezintă variație ciclică sau histerzis (Fig. 4.4.). Cu creșterea valorii frecvenței de măsurare de la 10 kHz până la 1 MHz, valoarea capacității structurii CdS/ZnTe se micșorează aproape cu un ordin, ce indică la aportul stărilor de la interfața heterostructurilor. La polarizare directă capacitatea HJ se micșorează, iar la polarizare inversă se modifică foarte puțin. Variația ciclică a capacității este influențată puțin de temperatura de măsurare. La temperaturi  $T > T_{cam}$  valoarea capacității crește, iar variația capacității cu creșterea temperaturii se modifică puțin, spre exemplu de la  $\Delta C=0,004 \cdot 10^{-9}$  F pentru  $T=300$  K până la  $\Delta C=0,005 \cdot 10^{-9}$  F pentru 350 K. La temperaturi mai mari de temperatura camerei histerzisul în caracteristica C-U pare mult mai largă în comparație cu temperatura camerei și temperaturi mai

mici (Fig. 4.5.), la tensiuni de +1 V această variație a capacității se închide, ceea ce nu s-a observat la tensiuni negative -1 V.



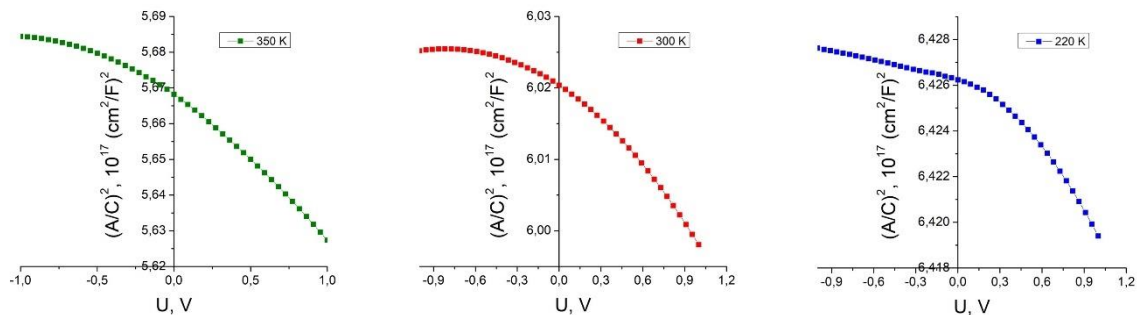
**Fig. 4.4. Dependenta C-U a HJ CdS/ZnTe la diferite frecvențe de măsurare.**



**Fig. 4.5. Dependenta C-U a HJ CdS/ZnTe la diferite temperaturi de măsurare  $T < T_{cam}$  (a) și  $T > T_{cam}$  (b)**

Înălțimea barierei a fost determinată din curbele  $1/C^2=f(U)$  pentru diferite temperaturi (Fig. 4.6.). Analiza Mott-Schottky permite extragerea concentrației densității de dopaj și a  $U_d$  folosind relația:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{A^2 \epsilon q N_A} (U_d - U), \quad (4.7)$$



**Fig. 4.6. Dependenta  $(1/C)^2=f(U)$  a HJ CdS/ZnTe la diferite temperaturi de măsurare**

Dependenta capacității din Fig. 4.6. arată două pante, una pentru tensiuni negative și alta pentru tensiuni pozitive, sugerând că există două mecanisme diferite care contribuie la capacitatea

în aceste regiuni de tensiuni, care provine din răspunsuri diferite ale sarcinilor fixe și mobile între regiunea interfeței și volumul HJ [88]. Stările superficiale răspund la tensiunile de înaltă frecvență, în timp ce stările profunde și localizate nu răspund la acele tensiuni la frecvența înaltă [89, 90]. Valorile mai mici ale capacității la frecvențe mai mari indică faptul că sarcinile mobile nu răspund la acele frecvențe înalte, comportându-se similar cu sarcinile fixe. De obicei, capacitatea în regimul de acumulare a arătat o scădere rapidă atunci când frecvența aplicată începe să crească. Acest lucru indică faptul că capacitatea structurii la semnalul de peste 100 kHz scade rapid. Valoarea capacității la semnalul de tensiune este în principal constrânsă de rezistența mare în volum a ZnTe. În schimb, capacitatea de epuizare rămâne aproape constantă. Deoarece golurile sunt epuizate în ZnTe întreaga HJ poate fi considerată ca o serie de doi condensatori, unul de la interfață și celălalt din regiunea de epuizare, fără rezistență care să limiteze răspunsul sarcinilor de-a lungul condensatoarelor [88].

Metoda capacității de înaltă-joasă frecvență a fost utilizată pentru estimarea densității stării interfeței ( $N_{ss}$ ). Am selectat o frecvență joasă de 10 kHz și o frecvență înaltă de 1 MHz pentru a obține valoarea densității stării interfeței a HJ CdS/ZnTe. Capacitatea la o frecvență joasă ( $C_{LF}$ ) poate fi determinată prin:

$$C_{LF} = C_{it} + C_{sc}. \quad (4.8)$$

Astfel, capacitatea echivalentă devine conexiunea paralelă a capacității de stare a interfeței  $C_{it}$  și a capacității de sarcină spațială  $C_{sc}$ :

$$C_{sc} = C_{HF}. \quad (4.9)$$

Variația capacității de stare a interfeței ( $C_{it}$ ) cu frecvența este descrisă de relația:

$$C_{it} = \frac{AqN_{ss}}{\tau} \frac{\arctan(\omega\tau)}{\omega}, \quad (4.10)$$

unde  $N_{ss}$  este densitatea stărilor de la interfață,  $A$  este aria,  $\omega$  este frecvența și  $\tau$  este timpul de relaxare a stării de interfață. Densitatea stărilor de la interfață  $N_{ss}$  poate fi scrisă ca:

$$N_{ss} = \frac{C_{it}}{qA} = \frac{(C_{LF} - C_{HF})}{qA}. \quad (4.11)$$

Densitatea stării la interfața CdS/ZnTe estimată prin (4.11) atinge valoarea de  $4,9 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Măsurătorile C-U permit să estimăm, de asemenea, grosimea regiunii de sarcină spațială, care variază în funcție de frecvența de măsurare, de la 2,16  $\mu\text{m}$  (pentru 10 kHz) la 4,33  $\mu\text{m}$  (pentru 1 MHz).

$$w = C_0 \varepsilon_r S \quad (4.12)$$

În tot intervalul temperaturilor se observă o valoare care se modifică ușor în jurul valorii de 1,2 V a  $U_d$ . Densitatea stărilor acceptoare (care este doar  $N_A$ ) estimată din panta liniară a dependențelor  $C^{-2}=f(U)$  (Fig. 4.6.) a atins valorile de  $0,81 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (350 K),  $1,22 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (300 K) și  $3,23 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (220 K).

Caracteristicile C-U prezintă o buclă de histerezis datorită captării (încărcării) și decaptării (descărcării) capcanelor (stărilor) de la interfața *HJ* CdS/ZnTe. Folosind publicațiile lui Fleetwood et al. [91, 92], 15 tipuri capcane de frontieră, situate în vecinătatea interfeței și capabile să comunice cu substratul, ar putea fi responsabile pentru observarea buclei de histerezis C-V. Prin urmare, acordul bun dintre teoria prezisă și rezultatele experimentale din caracteristicile J-U și C-U confirmă modelul de transport al purtătorului de sarcină propus, considerat pentru descrierea *HJ* CdS/ZnTe la polarizare directă.

#### *Diagrama benzilor energetice a HJ CdS/ZnTe*

Pentru a construi diagrama benzilor de energie este necesar să cunoaștem valorile afinităților electronice și poziția nivelului Fermi pentru fiecare din materialele ce alcătuiesc heterojoncțiunea. Valoarea potențialului de contact se determină ca diferența lucrurilor de ieșiri

$$U_D = \Phi_1 - \Phi_2. \quad (4.13)$$

Diferența dintre afinitățile electronice și lățimea benzii interzise determină mărimea discontinuităților zonelor energetice.

$$\Delta E_C = \chi_2 - \chi_1 = 4,5 \text{ eV} - 3,6 \text{ eV} = 0,9 \text{ eV}, \quad (4.14)$$

$$\Delta E_V = E_{g2} - E_{g1} - \Delta E_C = 2,42 \text{ eV} - 2,24 \text{ eV} - 0,9 \text{ eV} = -0,72 \text{ eV}. \quad (4.15)$$

Densitatea efectivă a stărilor în banda de conducție a ZnTe este dată de:

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (4.16)$$

Densitatea efectivă a stărilor în banda de valență a ZnTe este dată de:

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (4.17)$$

Funcția de probabilitate Fermi-Dirac pentru electronii care ocupă starea donoare este dată de:

$$N_D = \frac{N_C}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)}, \quad (4.18)$$

unde  $E_C$  reprezintă cea mai mică energie din banda de conducție,  $E_F$  este nivelul Fermi, iar  $g$  este numit factorul de degenerare, având o valoare aproximativă de 2,0 pentru atomii donori în CdS.

Din relația 4.18:

$$\Delta E = E_C - E_F = 0,693k_B T \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right). \quad (4.19)$$

Ecuția (4.19) este o ecuație foarte utilă pentru determinarea poziției nivelului Fermi într-un semiconductor de tip  $n$  degenerat. Pentru semiconductorii de tip  $n$  nedegenerat, în care densitatea de dopare este mai mică decât densitatea efectivă a stărilor, factorul de degenerare, din funcția Fermi-Dirac nu este luat în considerare. Prin urmare, ecuația (4.19) se reduce la:

$$\Delta E = E_C - E_F = k_B T \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right). \quad (4.20)$$

Ecuția (4.20) este o aproximare a funcției Fermi-Dirac și este în principal aplicată pentru determinarea poziției nivelului Fermi într-un semiconductor de tip  $n$  ne degenerat. Deoarece semiconductorul de tip  $p$  (ZnTe) utilizat în acest studiu este considerat a face parte dintr-un semiconductor de tip  $n$  ne degenerat, ecuația poate fi rescrisă ca:

$$\Delta E = E_F - E_V = k_B T \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right). \quad (4.21)$$

$E_F - E_V$  este diferența de energie ( $\Delta E$ ) dintre nivelul Fermi și partea de sus a valorii benzii de valență din ZnTe.

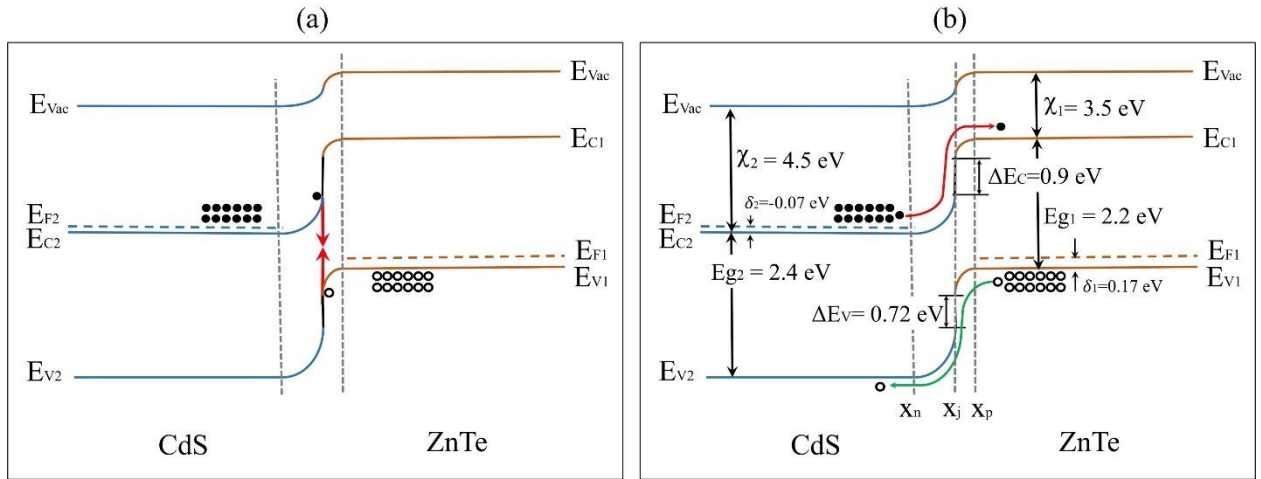
Conform relațiilor 4.13-4.21 au fost calculați parametrii electronici ai HJ CdS/ZnTe și introduse în Tabelul 4.3.

**Tabelul 4.3. Parametri electronici ai HJ CdS/ZnTe obținuți din datele experimentale**

Parametrii	CdS	ZnTe
$E_g$ , eV	2,40	2,20
$\chi$ , eV	4,5 [93]	3,5 [15]
Masa efectivă, $m^*$	0,17 $m_o$ [94]	0,12 $m_o$ [94]
$m_o$ , kg	$9,1 \cdot 10^{-31}$	
Parametrul rețelei cristaline $a$ și $c$ , Å	$a=4,141$ $c=6,720$	$a=6,103$
$N_D$ , $cm^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{19}$	-
$N_A$ , $cm^{-3}$	-	$3,55 \cdot 10^{15}$
$N_V$ , $cm^{-3}$	-	$2,24 \cdot 10^{18}$
$N_C$ , $cm^{-3}$	$2,41 \cdot 10^{18}$	-
$\epsilon_r$	9,35[15]	10,3[15]
<b>HJ</b>		
$E_C - E_F$ , eV	-0,07	
$E_F - E_V$ , eV	0,17	
$\Delta E_C$ , eV	0,9	
$\Delta E_V$ , eV	-0,72	

În baza acestui Tabelului 4.3., a fost construită diagrama benzilor de energie ale HJ CdS/ZnTe la o tensiune directă sub 0,2 V (Fig. 4.7.a) și peste 0,2 V (Fig. 4.7.b).





**Fig. 4.7. Diagramele benzilor de energie ale HJ CdS/ZnTe la o tensiune directă sub 0,2 V (a) și peste 0,2 V (b).**

### 4.3. Studiul conductivității electrice ale HJ CdS/ZnTe

Capacitatea structurilor de a înmagazina energia electrică la interacțiunea cu un câmp electric alternativ de forma  $E = E_0 e^{i\omega t}$  (unde  $\omega$  reprezintă pulsația,  $E_0$  amplitudinea câmpului iar  $i = (-1)^{1/2}$ ), permite de a reprezenta permitivitatea dielectrică printr-o funcție complexă dependentă de frecvență [95]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega), \quad (4.22)$$

unde  $\varepsilon_r(\omega)$  este forma complexă a permitivității dielectrice relative, iar  $\varepsilon_0$  reprezintă permitivitatea dielectrică a vidului. Permitivitatea dielectrică relativă este o mărime complexă descrisă de relația:

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (4.23)$$

unde  $\varepsilon'$  și  $\varepsilon''$  reprezintă, respectiv, partea reală și partea imaginară a permitivității dielectrice complexe. Se știe că densitatea curentului electric total printr-o structură supusă unui câmp electric alternativ poate fi determinată folosind relația:

$$\vec{J}_T = i\omega\varepsilon_0 \left( \varepsilon_r + \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0} \right) \vec{E} \quad (4.24)$$

unde  $\vec{J}_C = i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r \vec{E}$  reprezintă densitatea curentului electric de conducție, iar  $-\vec{J}_D = \varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$  este densitatea curentului de deplasare. Luând în considerare densitatea curentului total, permitivitatea relativă a unui dielectric poate fi exprimată ca:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \left( \varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \right). \quad (4.25)$$

Componenta  $\varepsilon'$  corespunde energiei înmagazinate, în timp ce componenta  $\varepsilon''$  corespunde energiei disipate. În ceea ce privește partea imaginară, aceasta are două componente. Prima componentă,  $\varepsilon''(\omega)$ , este asociată pierderilor dielectrice prin polarizare, iar cea de-a doua componentă,  $\sigma/(\omega\varepsilon_0)$ , este corelată cu pierderile prin conducție electrică. Procesele de polarizare

sunt caracterizate de o descreștere exponențială, cu un timp de relaxare  $\tau$ , și o frecvență critică,  $f_c=1/(2\pi\tau)$ , la care are loc cea mai semnificativă pierdere/disipare de energie, denumită relaxare Debye.

Ecuția Debye pentru permitivitatea dielectrică complexă are forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}. \quad (4.26)$$

Din ecuația 4.15, derivă ecuațiile care descriu, respectiv, partea reală și cea imaginară a permitivității dielectrice complexe:

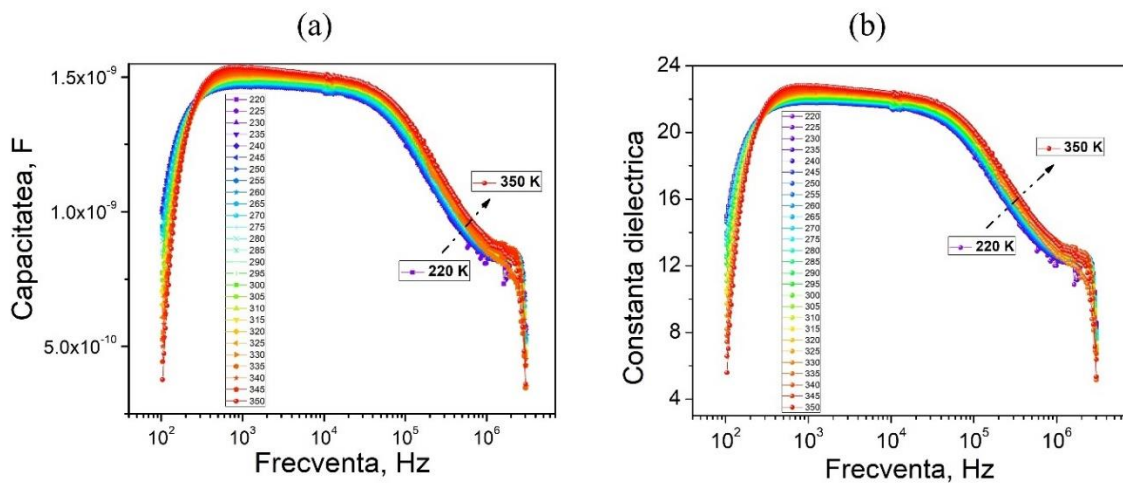
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4.27)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (4.28)$$

Prin  $\varepsilon_\infty$  se reprezintă permitivitatea dielectrică măsurată în domeniul frecvențelor înalte, în timp ce prin  $\varepsilon_S$  se reprezintă permitivitatea dielectrică măsurată în domeniul frecvențelor joase. Raportul dintre partea imaginară a permitivității dielectrice complexe și partea sa reală este cunoscut sub denumirea de tangenta unghiului de pierderi sau factor de disipație, notată  $\tan\delta$ .

$$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'. \quad (4.29)$$

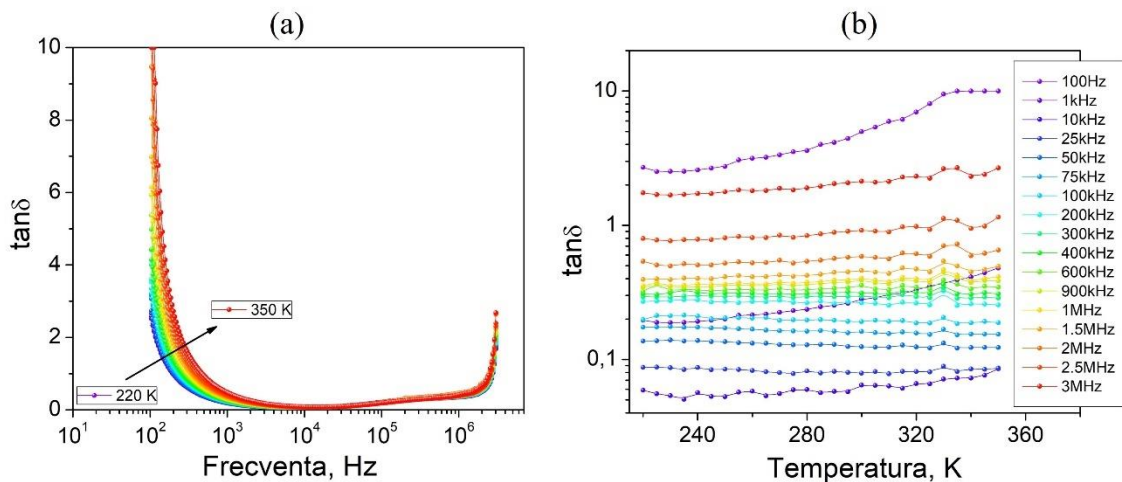
Sau realizat măsurători ale proprietăților C (capacitate) și G/ $\omega$  (partea reală a conductanței normalizate în funcție de frecvență) la o serie de frecvențe variate și la temperaturi diferite. Fig. 4.8. prezintă modul în care capacitatea variază în funcție de frecvență pentru diverse temperaturi de măsurare. În grafic se evidențiază un platou la frecvențe cuprinse între 1 MHz și 100 kHz, indicând că capacitatea se menține relativ constantă în această gamă de frecvențe. Ulterior, urmează o perioadă de relaxare dielectrică la frecvențe mai mari de  $10^5$  Hz. Importanța notabilă este că aceasta perioada de relaxare este rezultatul a unui fenomene distinct a cărei origine trebuie determinată.



**Fig. 4.8. Variația capacității (a) și constatei dielectrice (b) în funcție de frecvență a HJ CdS/ZnTe pentru diferite temperaturi de măsurare**

Fig. 4.8. (b) prezintă modul în care constanta dielectrică depinde de temperatură pentru diferite frecvențe de măsurare în cazul *HJ* CdS/ZnTe. Se poate observa că constanta dielectrică are același comportament ca și capacitatea electrică și crește într-un mod ușor și monoton odată cu creșterea temperaturii. Tangenta unghiului de pierdere sau factorul de disipație ( $\tan\delta$ ) pot fi extrase direct din datele de măsurare. Este cunoscut faptul că vectorul de inducție electrică reprezintă tangenta unghiului de pierdere, adică  $\tan\delta = \vec{D}$ . Fig. 4.9. (a) ilustrează dependența  $\tan\delta = f(T)$  pentru diferite frecvențe de măsurare, în timp ce Fig. 4.9. (b) prezintă dependența pentru diferite temperaturi de măsurare.

Dependența factorului de disipație ( $\tan\delta$ ) în funcție de frecvența câmpului electromagnetic prezintă un caracter complex. Se poate observa că, odată cu creșterea frecvenței la toate temperaturile studiate,  $\tan\delta$  scade, acest fenomen fiind probabil atribuit micșorării gradului de orientare a moleculelor. Cu toate acestea, începând de la o valoare de aproximativ 10 MHz,  $\tan\delta$  începe să crească din nou.



**Fig. 4.9. Dependența  $\tan\delta=f(T)$  a *HJ* CdS/ZnTe pentru diferite frecvențe de măsurare (a) și pentru diferite temperaturi (b).**

Este important de menționat prezența unor relaxări dielectrice de natură diferită în aceste măsurători. În ceea ce privește conductivitatea totală în curent alternativ, Jonscher [96] a furnizat o explicație detaliată pentru acest fenomen:

$$\sigma = \sigma_{dc}(T) + \sigma_{ac}(\omega, T), \quad (4.30)$$

unde  $\sigma_{dc}(T)$  reprezintă componenta continuă a conductivității, iar  $\sigma_{ac}(\omega, T)$  reprezintă componenta alternativă.

Fig. 4.10. ilustrează modul în care conductivitatea totală  $\sigma$  variază în funcție de frecvență. Se poate remarca că, în funcție de valoarea temperaturii  $T$ , conductivitatea  $\sigma$  se modifică puțin la frecvențe joase, iar ulterior înregistrează o creștere rapidă odată cu creșterea frecvenței. La frecvențe joase, se remarcă o comportare care nu depinde de frecvență, aceasta corespunzând

conductivității pentru curent continuu, în timp ce la frecvențe înalte prevalează componenta alternativă a conductivității. Dependența conductivității  $\sigma$  totale de temperatură, prezentată în Fig. 4.10.b, sugerează că aceasta se modifică puțin în funcție de temperatură. Conductivitatea alternativă este influențată nu numai de temperatură, ci și de frecvență.

$$\sigma_{ac} = A\omega^S, \quad (4.31)$$

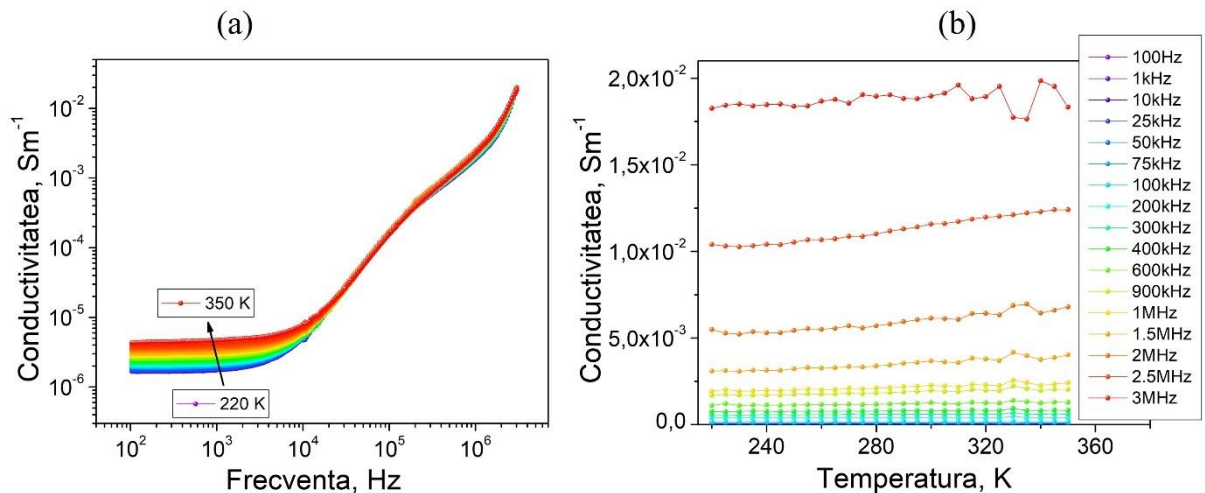
unde  $A$  reprezintă o constantă,  $\omega$  este frecvența unghiulară, iar  $S$  este un exponent care, în general, are o valoare mai mică sau egală cu unu. În alt context, pentru a descrie conductivitatea, pot fi utilizate următoarele relații:

$$\sigma_{ac} = \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \omega, \quad (4.32)$$

unde

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' \cdot \tan(\delta), \quad (4.33)$$

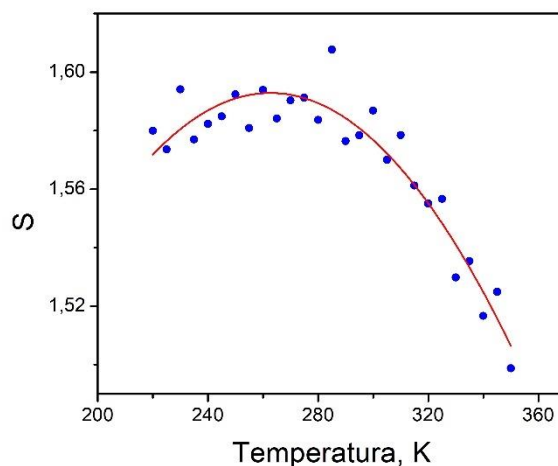
$$\varepsilon_r'' = \frac{G_m}{\omega C_0}. \quad (4.34)$$



**Fig. 4.10. Dependența de frecvență a conductivității totale a  $HJ$  CdS/ZnTe la diferite  $T$  (b) și dependența de temperatură la diferite frecvențe (a)**

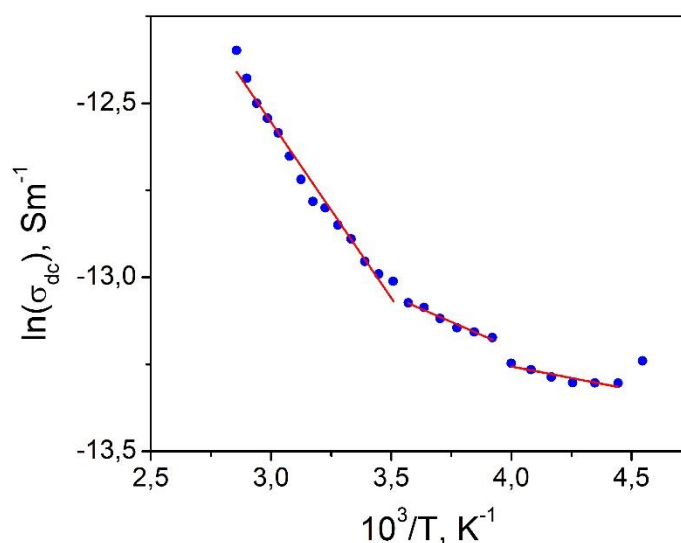
Valoarea și comportamentul exponentului  $S$  din funcția față de temperatură și/sau frecvență determină mecanismul predominant de conducție în material. În funcție de valoarea și comportamentul lui  $S$ , au fost dezvoltate mai multe modele teoretice pentru a explica mecanismul de conducere al materialelor (QMT, SPT, LPT și CBH). În cadrul modelului de tunelare cuantic (QMT) [97], se sugerează că  $S$  este influențat de frecvență, dar nu de temperatură. În cazul modelului de tunelare (SPT) [98], se prezice că  $S$  crește pe măsură ce temperatura crește. Pentru tunelarea (LPT) [97],  $S$  depinde atât de temperatură, cât și de frecvență. În modelul CBH (correlated barrier hopping), în care fenomenul de conducție derivă din saltul sincronizat al purtătorilor de sarcină electrică între stările vecine cele mai apropiate [99], se presupune că  $S$

depinde atât de temperatură, cât și de frecvență, iar  $S$  ar trebui să scadă pe măsură ce temperatura crește (Fig. 4.11.).



**Fig. 4.11. Exponentul  $S$  în funcție de temperatura de măsurare**

În dependența conductivității de frecvență, se pot observa două regiuni distincte în apropierea frecvenței de 100 kHz, unde s-a remarcat o relaxare dielectrică în conductivitate. La frecvențe mai mari, conductivitatea scade semnificativ pe măsură ce frecvența crește, sugerând că tinde să se apropie de o conductivitate electrică în curent continuu în jurul valorii de 100 kHz. În acest moment, se observa o nouă relaxare dielectrică care duce la o nouă fază de scădere accentuată a conductivității, iar aceasta rămâne constantă până la frecvențe de  $10^5$  Hz. Prin analiza celor două regiuni prezentate în graficul măsurat la 350 K, conform legii Jonscher, am determinat că variația conductivității în funcție de frecvență se desfășoară conform parametrului  $S$  de 1,63 la frecvențe joase (1 MHz -5 MHz) și de 2,7 la frecvențe mai mari ca 5 MHz.



**Fig. 4.12. Dependența de temperatura a conductivității  $\sigma_{DC}$  a  $HJ$  CdS/ZnTe**

După cum se observă din Fig. 4.12., relația dintre conductivitate și temperatură prezintă o variație liniară în intervalul de temperatură (280-350) K. Aceasta sugerează că comportamentul structurii CdS/ZnTe seamănă cu cel al unui cristal feroelectric cu conductivitate ionică, așa cum este descris de ecuația:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.35)$$

Unde în intervalul de temperatura (280-350) K, energia de activare este  $E_{a1}=0,98$  eV,  $E_{a2}=0,90$  eV și  $E_{a3}=0,86$  eV.

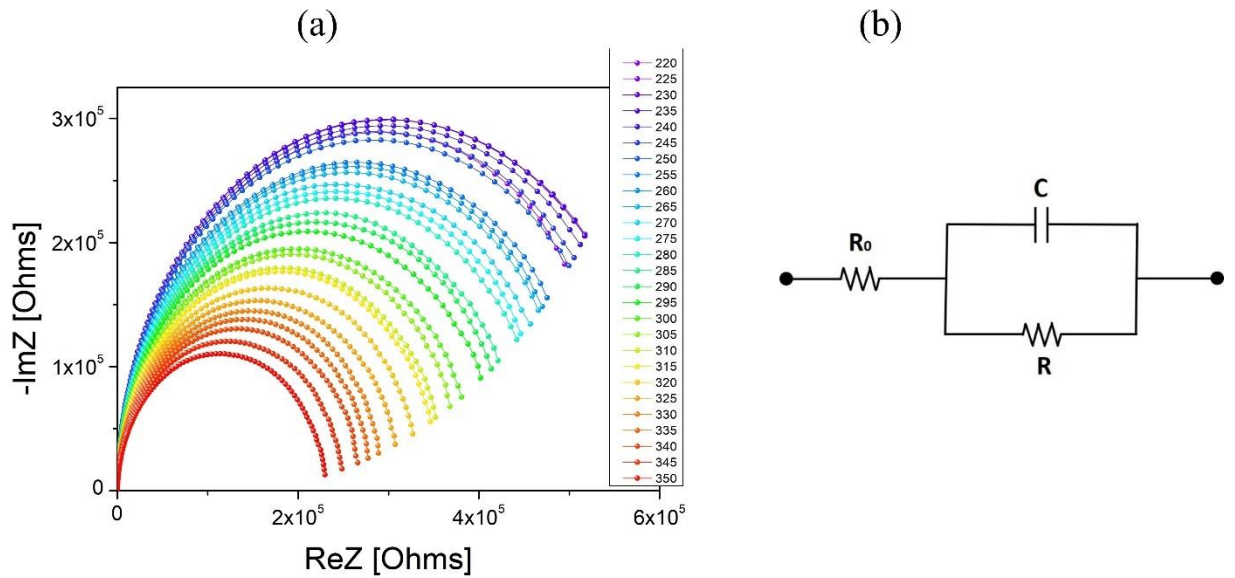
Pentru a confirma comportamentul componentei conductivității în intervalul de temperatură (220-280) K, intenționăm să analizăm impedanța electrică a *HJ* CdS/ZnTe.

#### 4.4. Analiza impedanței electrice a *HJ* CdS/ZnTe

Metoda spectroscopiei de impedanță complexă permite determinarea comportamentului componentei alternative a conductivității electrice. Parametrii obținuți din spectroscopia de impedanță (IS) se împart în două categorii: (a) cei specifici materialului; cum ar fi conductivitatea; constanta dielectrică; mobilitatea purtătorilor de sarcină; concentrația; ratele de generare și recombinare; și (b) cei specifici unei interfețe, cum ar fi rata reacției de adsorbție; capacitatea regiunii de interfață; coeficientul de difuzie. Pentru a perturba sistemele studiate, se aplică un semnal alternativ de mică amplitudine, de exemplu 10 mV, pentru a obține un răspuns liniar.

În coordonate carteziene, impedanța poate fi exprimată ca  $Z(\nu) = \text{Re } Z(\nu) - \text{Im } Z(\nu)$  sau  $Z = Z' - jZ''$ , unde  $\text{Re } Z(\nu)$  (sau  $Z'$ ) reprezintă partea reală și  $\text{Im } Z(\nu)$  (sau  $Z''$ ) reprezintă partea imaginară a impedanței. De obicei, în cercetarea structurilor, se utilizează un domeniu de frecvență cuprins între 10 Hz și 10 MHz. Diagrama Cole-Cole (sau Nyquist), care arată dependența componentei imaginare ( $Z''$ ) față de cea reală ( $Z'$ ) a impedanței  $Z$ , se construiește pentru un circuit care conține un condensator și un rezistor în paralel. Această dependență pentru un circuit cu condensator și rezistor în paralel se prezintă sub forma unui semicerc în cadranul al patrulea, cu originea pe axa reală și o rază de  $R/2$ . Dacă semicercul nu începe din origine, acest lucru indică prezența rezistenței serie în structura studiată. Diagrama Bode arată dependența  $\ln|Z|$  de  $\ln \nu$  pentru un circuit care conține un condensator și un rezistor în paralel, ilustrând în mod explicit influența frecvenței asupra impedanței.

Fig. 4.13.a prezintă dependența de frecvență a componentelor reale  $Z'$  și imaginare  $Z''$  ale impedanței complexe  $Z = Z' - iZ''$  (unde  $i = -1$ ) pentru *HJ* CdS/ZnTe cu aria contactului de Ag de 0,3 cm<sup>2</sup>, în intervalul de frecvență 100 Hz-10 MHz, la diferite temperaturi. Măsurătorile de impedanță complexă ale probei furnizează informații utile despre componenta reală  $Z'$  (partea rezistivă) și componenta imaginară  $Z''$  (partea reactivă) a impedanței complexe.



**Fig. 4.13. Dependența grafică a spectrelor de impedanță a *HJ CdS/ZnTe* (a) și circuitul echivalent al unei probe utilizate în măsurarea impedanței complexe (b)**

Este cunoscut faptul că în cazul unei probe cu capacitate introdusă într-un câmp electromagnetic alternativ de frecvență  $\omega$ , schema electrică echivalentă a *HJ CdS/ZnTe:O* [95] este reprezentată în Fig. 4.13.b.

Conform schemei circuitului, componenta reală ( $Z'$ ) este:

$$Z' = R_1 + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (4.36)$$

iar componenta imaginară ( $Z''$ )

$$Z'' = R_1 + \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}. \quad (4.37)$$

Eliminând frecvența din ecuațiile (4.36) și (4.37), se obține:

$$\left( Z' - R_1 - \frac{R}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left( \frac{R}{2} \right)^2 \quad (4.38)$$

Ecuția cercului cu centrul în  $C(R_1 + R/2); 0$  și rază  $r = R/2$  poate fi folosită pentru a determina parametrii caracteristici ai circuitului. Rezistența  $R$  se poate determina din diametrul semicercului, iar capacitatea  $C$  poate fi calculată din frecvența corespunzătoare valorii maxime a semicercului. Valorile lui  $R$  și  $C$  sunt prezentate în Tabelul 4.4. Conductivitatea electrică complexă  $\sigma$  a probei conține componentele  $\sigma'$  și  $\sigma''$ , care reprezintă, respectiv, partea reală și partea imaginară ale conductivității electrice complexe. Acestea pot fi exprimate prin relațiile:

$$\sigma' = \frac{\rho'}{M} \quad (4.39)$$

și

$$\sigma'' = \frac{\rho''}{M}, \quad (4.40)$$

unde  $M$  reprezintă modulul complex al impedanței, definit prin relația:

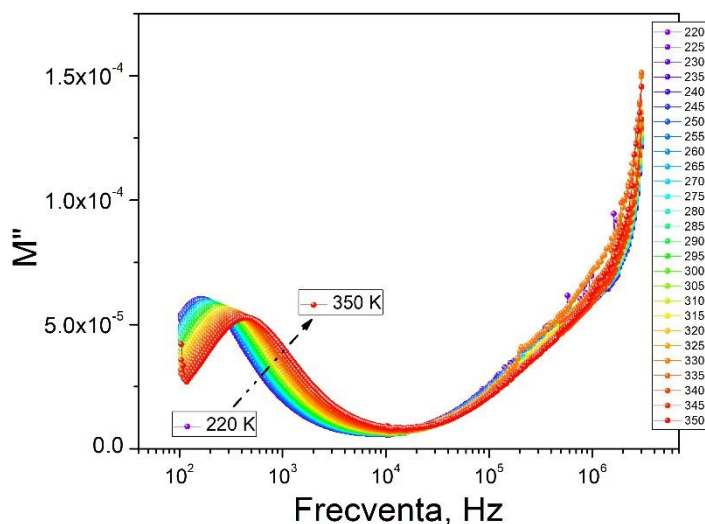
$$M = |Z^*|^2 \cdot \left(\frac{A}{d}\right)^2, \quad (4.41)$$

unde  $Z^* = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  reprezintă modulul impedanței complexe a HJ CdS/ZnTe. Modulul impedanței complexe a HJ CdS/ZnTe este prezentat în Fig. 4.13. Observăm că maximul polarizării interfaciale se deplasează către frecvențe mai mari pe măsură ce temperatura de măsurare crește.

**Tabelul 4.4. R și C ai HJ CdS/ZnTe estimate din impedanță**

<b>T, K</b>	<b>R, 10<sup>5</sup> Ω</b>	<b>C, 10<sup>-11</sup> F</b>
220	2,28	3,84
225	2,45	3,57
230	2,63	3,32
235	2,82	3,10
240	2,96	2,95
245	3,18	2,75
250	3,34	2,62
255	3,66	2,39
260	3,67	2,38
265	3,92	2,23
270	3,93	2,22
275	4,21	2,08
280	4,41	1,98
285	4,62	1,89
290	4,84	1,81
295	4,95	1,77
300	4,95	1,77
305	5,20	1,68
310	5,31	1,65
315	5,31	1,64
320	5,69	1,54
325	5,69	1,54
330	5,82	1,50
335	6,12	1,43
340	5,96	1,47
345	5,97	1,47
350	5,67	1,54





**Fig. 4.14.** Dependența de frecvență a modulului impedanței complexe a *HJ CdS/ZnTe*

Ținând cont de cele expuse, putem deduce că componentele reale și imaginare ale conductivității electrice complexe sunt:

$$\sigma' = \frac{Z'}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A'} \quad (4.42)$$

și

$$\sigma'' = \frac{Z''}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A'} \quad (4.43)$$

unde  $d$  reprezintă lungimea și  $A$  reprezintă aria secțiunii transversale a *HJ*. Componenta imaginară  $Z''$  din Fig. 4.13. prezintă două pante liniare la frecvențe începând cu frecvențe de ordinul 10 kHz și cu 10 MHz, ceea ce indică existența a 2 procese de relaxare dielectrică. Aceste două procese de relaxare dielectrică pot fi descrise prin legea lui Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ -\frac{E_a^{VFT}}{k(T - T_0)} \right] \quad (4.44)$$

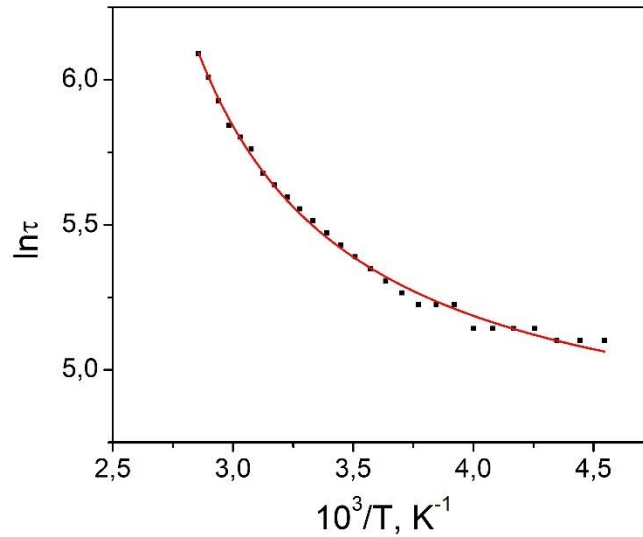
$$\sigma = \sigma_\infty \exp \left[ \frac{-B}{T - T_0} \right] \quad (4.45)$$

unde  $E_a^{VFT}$  este o constantă cu unități de energie și  $T_0$  reprezintă o temperatură caracteristică asociată înghețării purtătorilor de sarcină electrică, în cadrul abordării legii VFT. Astfel,  $\sigma_\infty$  reprezintă conductivitatea ionică maximă dacă temperatura ar fi fost infinită, iar energia de activare pentru conducția ionică se poate calcula ca  $B = E_a/k_B$ . Pe baza acestor considerații, se poate concluziona că comportamentul conductivității se potrivește cu legea lui VFT, cu valorile  $E_a^{VFT} = 4,5$  meV și  $T_0 = 280$  K.

Conform teoriei lui Debye [100], relația dintre frecvența maximă  $\omega_{max}$  la care componenta imaginară  $Z''$  are un maxim, constanta de timp de relaxare ( $\tau$ ), ce reprezintă timpul după care amplitudinea oscilației scade la  $1/e$  din valoarea maximă, este descris de ecuația:

$$2\pi\omega_{max}\tau = 1 \quad (4.46)$$

Folosind valorile experimentale ale frecvenței  $\omega_{max}$ , s-a estimat constanta de timp de relaxare  $\tau$  și s-a construit dependența  $\ln\tau=f(1/T)$ , prezentată în Fig. 4.15.



**Fig. 4.15. Dependența  $\ln\tau=f(1/T)$  a  $HJ$  CdS/ZnTe**

Se poate observa o dependență neliniară între logaritmul natural al timpului de relaxare și inversul temperaturii. Datele privind timpul de relaxare dielectrică din Fig. 4.15. sunt caracterizate de relația VFT, care este folosită pe scară largă pentru a descrie dinamica relaxării în diverse structuri:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \left[ \frac{-DT_0}{R(T - T_0)} \right] \quad (4.47)$$

unde,  $T_0$  - temperatura lui Vogel, cunoscută și sub denumirea de temperatură de tranziție,  $\tau_{\infty}$  - timpul la care temperatura  $T$  tinde către infinit ( $T \rightarrow +\infty$ ),  $R$  - constanta universală a gazelor.  $D$  - constanta specifică a relației VFT. Valorile foarte mici ale temperaturii Vogel arată că timpul, de relaxare pentru toate probele se supune legii clasice.

#### CONCLUZIILE CAPITOLULUI 4

1. Caracteristicile J-U prezintă un comportament complex. Curentul direct este dominat de emisia termoionică și recombinarea prin stări de interfață și capcane la toate temperaturile, iar la temperaturi mai mari ca temperatura camerei mai intensă este recombinarea prin stări de interfață și capcane decât componenta de emisie termoionică.

2. Măsurările capacității-tensiune efectuate pe *HJ* CdS/ZnTe la diferite frecvențe, inclusiv 10 kHz, 100 kHz și 1 MHz, prezintă histerezis C-U. Investigațiile au arătat că lățimea buclei de histerezis C-V depinde în mod semnificativ de frecvență și temperatură, iar variația capacității cu creșterea temperaturii se modifică puțin de la  $\Delta C=0,004$  F la  $T=300$  K până la  $\Delta C=0,005$  F la 350 K.
3. Conform caracteristicilor C-U grosimea regiunii de sarcină spațială variază în funcție de frecvența de măsurare a capacității, începând de la 2,16  $\mu\text{m}$  pentru frecvența de 10 kHz și ajungând la 4,33  $\mu\text{m}$  pentru o frecvență de 1 MHz, și se află în ZnTe, iar densitatea stărilor la interfața dintre CdS și ZnTe atinge o valoare de  $4,9 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .
4. Măsurătorile C-F indică prezența mai multor procese de relaxare dielectrică în material, contribuind la comportamentul complex observat al pierderilor dielectrice ( $\tan\delta$ ). Odată cu creșterea frecvenței,  $\tan\delta$  scade în general la toate temperaturile testate. Dincolo de  $\sim 3$  MHz, există o inversare semnificativă a tendinței,  $\tan\delta$  începând să crească din nou.
5. Conductivitatea totală la frecvențe joase corespunde conductivității ionice, în timp ce la frecvențe mai mari prezintă conductivitate de polarizare interfacială.
6. Valorile experimentale ale constantei dielectrice ( $\epsilon$ ), pierderii dielectrice ( $\tan\sigma$ ), părții reale și imaginare ale modulului electric ( $M'$  și  $M''$ ) au fost găsite a fi funcție puternică atât de frecvență, cât și temperatură.
7. Valorile energiilor de activare estimate din diferite metode de măsurare sunt în bun acord și sunt egale 0,98 eV din dependența  $\ln(J_0/T^2)=f(1/T)$ , și  $E_{a1}=0,98$  eV,  $E_{a2}=0,90$  eV și  $E_{a3}=0,86$  eV din dependența de temperatura a conductivității  $\sigma_{DC}$ .

## 5. PROPRIETĂȚILE FOTOELECTRICE ALE *HJ* CdS/ZnTe

### 5.1. Influența regimului tehnologic asupra parametrilor fotovoltaici

Prin efectul luminii, proprietățile semiconductorilor, în special conductivitatea electrică, suferă modificări semnificative din cauza apariției de perechi electron-gol într-un număr mai mare decât concentrațiile de echilibru. Acest fenomen este cunoscut ca efectul fotoelectric intern specific semiconductorilor și este fundamental pentru funcționarea dispozitivelor optoelectronice. Scopul principal al acestui capitol este de a investiga comportamentul *HJ* CdS/ZnTe sub iluminarea cu lumina integrală, pentru a determina parametrii principali care influențează funcționarea unui dispozitiv fotovoltaic. În primul rând, este necesar să identificăm parametrii tehnologici, cum ar fi temperatura substratului, temperatura sursei, grosimea stratului, etc., pentru a înțelege condițiile optime de obținere a celor mai buni parametri fotovoltaici. În acest sens, am elaborat două serii distincte de probe. În primul set, am variat temperatura substratului între 320 °C și 360 °C, în timp ce temperatura sursei a rămas constantă la 580 °C. Fig. 5.1.a prezintă caracteristicile I-U ale *HJ* CdS/ZnTe obținute la diferite temperaturi ale substratului ( $T_{sub}$ ). Cel mai bun rezultat pentru tensiunea circuitului deschis ( $U_{CD}$ ), care a fost de 0,48 V, a fost înregistrat la temperatura substratului de 340 °C, în timp ce cea mai bună densitate a curentului de scurtcircuit ( $J_{SC}$ ), de 1,15 A/cm<sup>2</sup>, a fost observată la structura depusă la 360 °C. În cadrul celui de-al doilea set, am variat temperatura sursei ( $T_S$ ) între 560 °C și 600 °C, menținând temperatura substratului constantă la 340 °C. Cea mai bună densitate a curentului de scurtcircuit a fost înregistrată pentru  $T_S=580$  °C, în timp ce cea mai bună tensiune a circuitului deschis a fost obținută pentru  $T_S=600$  °C. Caracteristica I-U poate fi descrisă folosind expresia obișnuită care ia în considerare efectele rezistențelor în serie ( $R_S$ ) și în paralel:

$$J = J_0 \left( \exp q \left( \frac{U - JR_S}{nk_B T} \right) - 1 \right) + \left( \frac{U - JR_S}{R_{Sh}} \right). \quad (5.1)$$

unde,  $J_0$  reprezintă densitatea curentului de saturație inversă,  $n$  este factorul de idealitate,  $R_S$  este rezistența serie, iar  $R_{sh}$  este rezistența paralelă. Parametrii fotovoltaici, cum ar fi factorul de umplere ( $FF$ ), densitatea curentului la scurtcircuit ( $J_{SC}$ ), tensiunea de circuit deschis ( $U_{CD}$ ) și eficiența de conversie ( $\eta$ ), au fost determinați din dependențele respective și sunt prezentate în Tabelul 5.1. Pentru determinarea rezistențelor  $R_S$  și  $R_{sh}$ , au fost calculate pantele curbilor J-U în punctele, respectiv,  $V_{CD}=0$  și  $J_{SC}=0$ .

A fost observată o îmbunătățire a  $J_{SC}$  pentru  $T_{sub}=320$  °C, având cea mai ridicată densitate a curentului de saturare inversă ( $J_0$ ). În cazul acestei temperaturi a substratului, tensiunea la circuit deschis ( $U_{CD}$ ) scade. Scăderea valorii  $U_{CD}$  în cazul probei cu o densitate mai mare de defecte poate fi explicată prin folosirea relației analitice aproximative care nu ia în considerare  $R_S$  și  $R_{sh}$ :

$$U_{CD} = (nk_B T/q) \ln[(J_{SC}/J_0) + 1] \quad (5.2)$$

Această relație indică, că odată cu creșterea densității curentului de saturație în condiții de întuneric ( $J_0$ ),  $U_{CD}$  scade.

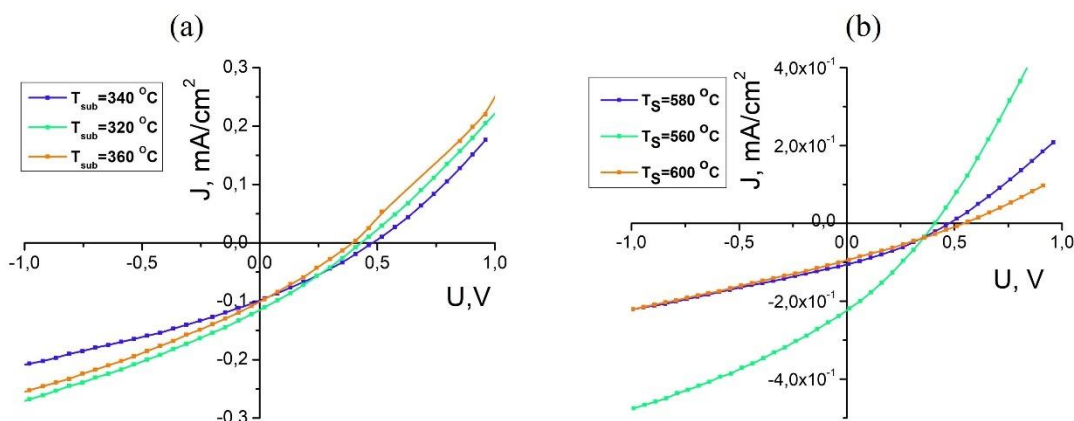


Fig. 5.1. Caracteristicile J-U ale *HJ* CdS/ZnTe obținute la diferite temperaturi ale substratului (a) și sursei (b) la iluminare 100 mW/cm<sup>2</sup>, 300 K.

Tabelul 5.1. Parametrii fotovoltaici ai *HJ* CdS/ZnTe obținute la diferite temperaturi a suportului și sursei

$T_{sub}, ^\circ C$	$U_{CD}, V$	$J_{SC}, mA/cm^2$	FF	$R_s, k\Omega$	$R_{sh}, k\Omega$	n	$J_0, 10^{-4} mA/cm^2$
320	0,44	0,12	0,32	3,1	52,9	2,13	12,2
340	0,48	0,10	0,29	4,7	83,9	2,29	5,1
360	0,40	0,10	0,24	2,2	51,6	1,14	3,6
$T_s, ^\circ C$	$U_{CD}, V$	$J_{SC}, mA/cm^2$	FF	$R_s, k\Omega$	$R_{sh}, k\Omega$	n	$J_0, 10^{-4} mA/cm^2$
560	0,41	0,22	0,29	1,8	3,5	2,08	0,10
580	0,47	0,11	0,12	5,1	7,9	0,54	8,10
600	0,54	0,10	0,19	6,0	8,6	1,51	0,14

Îmbunătățirea observată pentru  $U_{CD}$  la  $T_{sub}=340$  °C este legată de reducerea densității stărilor de defecte din bandă, după creșterea temperaturii substratului cu 20 °C, ceea ce duce la o rată mai mică de recombinare electron-gol.  $FF$  este redus, deoarece valoarea densității de curent în punctul de putere maximă ( $J_{mp}$ ) depinde de  $R_s$ . Conform [82], factorul de umplere poate fi reprezentat astfel:

$$(FF)_{R_s} = \frac{J_{mp}^2}{U_{CD} J_{SC}} \left( \frac{R_s + nU_{th}}{J + J_0 \pm J_{mp}} \right) \quad (5.3)$$

unde

$$U_{th} = k_B T/q \quad (5.4)$$

Conform formulei (5.3), se poate observa că  $FF$  depinde și de densitatea curentului de saturare inversă  $J_0$ . Valoarea  $R_s$  crește odată cu creșterea densității curentului de saturație  $J_0$ . Densitatea curentului de saturație inversă depinde de temperatura substratului  $T_{sub}$  și, cu alte cuvinte, de calitatea structurii cristaline a ZnTe.

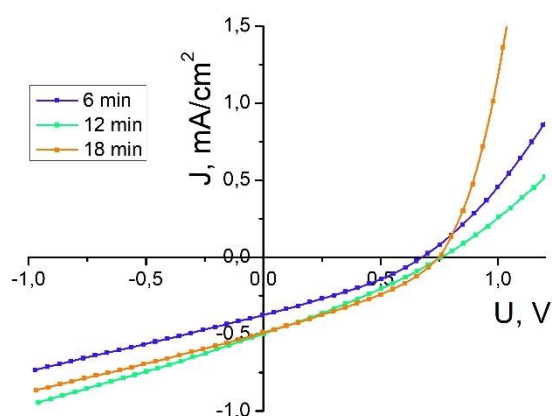
Eficiența unui dispozitiv fotovoltaic este dată de raportul dintre puterea electrică generată și puterea luminii solare incidente pe structură ( $P_m$ ). Aceasta este un indicator important al capacității celulei de a converti energia solară în energie electrică.

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot J_{SC}}{P_m} \quad (5.5)$$

Din rezultatele prezentate în Tabelul 5.1., putem deduce că cei mai buni parametri fotovoltaici se obțin pentru  $T_{sub}=340$  °C și  $T_S=600$  °C.

În Fig. 5.2. sunt prezentate caracteristicile J-U ale HJ CdS/ZnTe obținute cu diferite timpuri de depunere a stratului ZnTe (6 minute, 12 minute și 18 minute) la parametri tehnologici optimi  $T_{sub}=340$  °C și  $T_S=600$  °C, la iluminare  $100 \text{ mW/cm}^2$ , 300 K.

HJ obținute cu timpul de depunere a ZnTe de 12 minute și 18 minute prezintă cea mai înaltă valoare a  $U_{CD}$  de 0,76 V și a  $J_{SC}$  de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ . Creșterea timpului de depunere al stratului subțire de ZnTe până la 18 minute determină o ușoară micșorare a  $R_S$  a structurii și, în același timp, crește valoarea  $R_{sh}$  și factorul de umplere (FF), după cum se poate observa din Tabelul 5.2.



**Fig. 5.2. Caracteristicile J-U ale HJ CdS/ZnTe obținute cu diferite timpuri de depunere a ZnTe (6 min., 12 min. și 18 min.), la iluminare  $100 \text{ mW/cm}^2$ .**

Prin urmare, valorile tensiunii de circuit deschis ( $U_{CD}$ ) și densității curentului de scurtcircuit ( $J_{SC}$ ) cresc odată cu mărirea grosimii (prin creșterea timpului de depunere). Acesta este influențat de o creștere a coeficientului de absorbție a straturilor subțiri de ZnTe, ceea ce la rândul său duce la o creștere a FF și a eficienței de conversie ( $\eta$ ) celulei fotovoltaice. FF depinde într-un mod complex atât de  $R_S$ , cât și de  $R_{sh}$  conform relației:

$$FF = FF_0 \left\{ (1 - 1,1r_S) + \frac{r_S^2}{5,4} \right\} \left\{ 1 - \frac{V_{OC} + 0,7V_{OC}}{V_{OC}} \frac{V_{OC}}{r_{SH}} \left[ (1 - 1,1r_S) + \frac{r_S^2}{5,4} \right] \right\} \quad (5.6)$$

unde  $FF_0$  nu este afectat de rezistența serie. După cum se observă din relația (5.6) principalul impact al  $R_s$  este reducerea  $FF$ , iar la valori excesiv de mari poate reduce și curentul de scurtcircuit.

**Tabelul 5.2. Parametrii fotovoltaici ai HJ CdS/ZnTe obținute cu diferite timpuri de depunere a ZnTe.**

t, min	$U_{cd}$ , V	$J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	FF, %	$\eta$ , %	$R_s$ , k $\Omega$	$R_{sh}$ , k $\Omega$	n
6	0,68	0,38	31,51	0,08	4,3	27,8	1,9
12	0,76	0,50	28,53	0,11	6,2	22,9	1,7
18	0,76	0,50	33,14	0,12	6,9	22,8	0,9

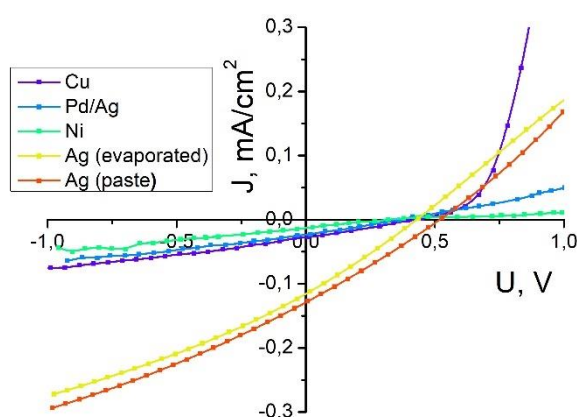
$R_s$  într-un dispozitiv fotovoltaic este condiționată de: mișcarea curentului prin joncțiune; rezistența de contact dintre contactul metalic și semiconductorul absorbant; și în final rezistența contactelor (frontal și cel din spate). Studiile comparative ai parametrilor fotovoltaici arată valori modeste ale eficienței pentru toate celulele fotovoltaice CdS/ZnTe obținute cu diferite timpuri de depunere a stratului de ZnTe. Atunci când un dispozitiv fotovoltaic absoarbe lumină, se formează o pereche electron-gol, care trebuie apoi separata pentru a putea fi utilizată într-un circuit. Cu toate acestea, există riscul ca electronul și golul să recombine înainte de a putea fi utilizați eficient. Pe de altă parte, dacă stratul absorbant este prea subțire, nu va putea absorbi la fel de multă lumină incidentă ca o celulă cu stratul absorbant mai gros, deoarece absorbția luminii este o funcție de grosime a stratului de ZnTe. O celulă fotovoltaică eficientă trebuie să echilibreze aceste efecte concurente pentru a atinge eficiența maximă.

Eficiența de conversie a energiei solare în energie electrică și  $FF$  al celulelor fotovoltaice CdS/ZnTe se micșorează ca rezultat al efectelor parazitare. Prin urmare, este extrem de important să obținem un contact din spate stabil pentru celulele fotovoltaice. Acesta, îndeplinește mai multe funcții esențiale:

- *Reflectarea luminii neabsorbite:* Unele celule fotovoltaice absorb doar anumite lungimi de undă ale spectrului electronic vizibil, iar restul sunt reflectate. Contactul din spate poate fi proiectat pentru a reflecta aceste unde înapoi prin materialul semiconductor al celulei, permițându-i astfel să fie absorbită și să genereze mai multă energie electrică.
- *Colectarea curentului minoritar:* Într-o celulă fotovoltaică, atunci când fotonii luminoși sunt absorbiți și creează perechi electron-gol, acestea pot migra în diferite direcții. Contactul din spate ajută la colectarea electronilor sau golurilor care migrează în partea din spate a celulei, contribuind astfel la generarea curentului electric.
- *Reducerea rezistenței:* Contactul din spate poate contribui la reducerea rezistenței electrice a materialului semiconductor din partea din spate a celulei (în cazul nostru a stratului subțire de ZnTe), ceea ce facilitează mișcarea electronilor și creșterea curentului electric.

- *Polarizare inversă*: Contactul din spate este adesea proiectat pentru a fi polarizat în invers, ceea ce înseamnă că are o tensiune mai mare decât cea din partea frontală a celulei. Acest lucru poate ajuta la îmbunătățirea eficienței celulei fotovoltaice.

Designul și tehnologiile folosite pentru contactul din spate pot varia în funcție de tipul de dispozitiv fotovoltaic și de materialele utilizate. Scopul principal al acestui contact este de a maximiza generarea de energie electrică din spectrul electronic vizibil absorbită de celulă. Având în vedere aceste aspecte, s-a realizat un set de celule fotovoltaice CdS/ZnTe cu diverse metale utilizate pentru contactul din spate al ZnTe-ului. Caracteristicile J-U ale acestor celule fotovoltaice CdS/ZnTe, sub iluminare de  $100 \text{ mW/cm}^2$ , cu diverse metale la contactul din spate, sunt redată în Fig. 5.3.



**Fig. 5.3.** Caracteristicile J-U ale *HJ* CdS/ZnTe cu diferite metale pentru contactul din spate, la iluminare  $100 \text{ mW/cm}^2$ , 300 K.

**Tabelul 5.3.** Parametrii fotovoltaici ai *HJ* CdS/ZnTe cu diferite metale pentru contactul din spate.

Contact din spate	$U_{CD}$ , V	$J_{SC}$ , $\text{mA/cm}^2$	$\Phi$ , eV [101]	$R_s$ , $\text{k}\Omega$	$R_{sh}$ , $\text{k}\Omega$
Cu	0,43	0,03	4,53	11,0	23,2
Pd/Ag	0,36	0,02	5,30	14,8	21,4
Ni	0,30	0,01	5,04	28,9	26,0
Ag (evaporat)	0,43	0,12	4,50	3,3	5,8
Ag (pastă)	0,52	0,13	4,70	3,0	5,5

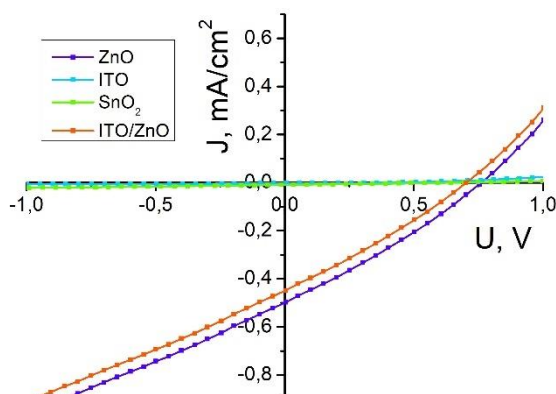
$\Phi$ -lucrul de extracție al electronilor

Contactul din spate are o influență semnificativă asupra eficienței celulelor fotovoltaice, deoarece ZnTe are valoarea lucrului de ieșire ridicată de 5,3–5,8 eV. Rezistența de contact dintre ZnTe și Cu, Pd/Ag, Ni, Ag a fost calculată pe baza caracteristicii J-U a structurilor Cu/ZnTe, Ni/ZnTe, Ag/ZnTe și Pd/Ag/ZnTe. Rezistența ohmică de contact dintre ZnTe și substratul metalic (Cu, Pd/Ag, Ni, Ag) se determină din ecuația:  $I \sim aU^n$ , unde  $a$  este o valoare constantă,  $n$  este coeficientul ohmic. Pentru un contact ohmic ideal,  $a \sim 1/R$ , unde  $R$  este rezistența structurii.



Coeficientul ohmic  $n$  este mai aproape de 1 în cazul când se utilizează drept contact ohmic pasta de Ag. Din Tabelul 5.3. se poate observa că cel mai potrivit metal pentru structura CdS/ZnTe este Ag depus prin intermediul unei paste.

Contactul frontal al unei celule fotovoltaice reprezintă partea din față a celulei care intră în contact cu lumina solară și joacă un rol important în colectarea și direcționarea curentului electric generat. Acesta este opus contactului din spate pe suprafața structurii. Contactul frontal îndeplinește mai multe funcții esențiale: colectarea curentului majoritar; tensiunea de circuit deschis; rezistență redusă; anti reflexie; protecție. Contactul frontal poate fi format din mai multe straturi subțiri și straturi funcționale, cum ar fi straturi de materiale conductoare și straturi anti reflexive. Din aceste considerente a fost obținut set de probe cu diferiți oxizi conductori transparenți (TCO). Din Fig. 5.4. putem observa că cel mai potrivit TCO este ZnO prezentând eficiență maximă, în Tabelul 5.4. sunt prezentate datele acestora.



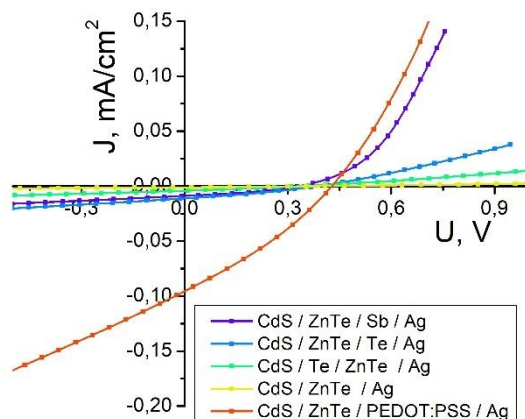
**Fig. 5.4. Caracteristicile J-V ale HJ CdS/ZnTe cu diferite contacte frontale la iluminare 100 mW/cm<sup>2</sup>, 300 K.**

**Tabelul 5.4. Parametrii fotovoltaici ai HJ CdS/ZnTe cu diferite contacte frontale**

Contact frontal	U <sub>CD</sub> , V	J <sub>sc</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	FF, %	η, %	R <sub>s</sub> , kΩ	R <sub>sh</sub> , kΩ
ZnO	0,76	4,9 · 10 <sup>-1</sup>	29,0	0,108	0,86	2,2
ITO	0,40	2,9 · 10 <sup>-3</sup>	34,2	0,0004	17,5	193,8
SnO <sub>2</sub>	0,66	9,3 · 10 <sup>-3</sup>	26,9	0,002	53,0	76,8
ITO/ZnO	0,70	4,5 · 10 <sup>-1</sup>	28,4	0,090	0,90	2,3

Stratul tampon (sau stratul buffer) este un element important în structura celulelor fotovoltaice. Acest strat are rolul de a îmbunătăți eficiența și performanța celulelor fotovoltaice prin intermediul mai multor funcții cheie: interfață între straturi; colectarea electronilor; reducerea reflexiilor și a pierderilor de energie; creșterea calității și uniformității stratului semiconductor de bază; controlul nivelului de dopare sau ajustarea caracteristicilor optoelectrice ale celulei.

În ansamblu, stratul buffer contribuie la creșterea eficienței și performanței celulelor fotovoltaice prin intermediul mai multor mecanisme. Se lucrează constant la dezvoltarea de materiale și tehnologii de strat buffer pentru a optimiza conversia energiei solare în energie electrică într-un mod cât mai eficient și fiabil. Am obținut un set de probe unde a fost utilizat stibiul, telurul și PEDOT:PSS ca straturi buffer. Din Fig. 5.5. se poate deduce că PEDOT:PSS este cel mai potrivit pentru CdS/ZnTe. Din Tabelul 5.5. putem observa că structurile cu PEDOT:PSS sunt mai eficiente decât cele fără strat buffer de peste 100 ori.



**Fig. 5.5. Caracteristicile J-U ale HJ CdS/ZnTe cu diferite straturi buffer**

**Tabelul 5.5. Parametrii fotovoltaici ai HJ CdS/ZnTe cu diferite straturi buffer**

Structuri	$U_{cd}$ , V	$J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	FF, %	$\eta$ , %
CdS / ZnTe / Sb/Ag	0,33	$8,86 \cdot 10^{-3}$	35,49	0,0010
CdS / ZnTe / Te / Ag	0,38	$1,12 \cdot 10^{-2}$	30,40	0,0013
CdS / Te / ZnTe / Ag	0,33	$4,06 \cdot 10^{-3}$	28,62	0,0004
CdS / ZnTe / Ag	0,38	$9,60 \cdot 10^{-4}$	28,46	0,0001
CdS / ZnTe / PEDOT:PSS / Ag	0,43	$9,54 \cdot 10^{-2}$	30,78	0,0126

În cadrul activităților de cercetare, au fost obținute celule fotovoltaice utilizând stratul absorbant de ZnTe dopat. Rezultatele obținute, prezentate în Fig. 5.6., evidențiază o observație semnificativă: eficiența acestor structuri dopate este mult mai redusă în comparație cu cele care utilizează stratul absorbant nedopat. Această discrepanță poate avea la bază mai mulți factori și mecanisme. Doparea poate introduce defecte sau perturba structura cristalină a stratului absorbant, ceea ce poate duce la scăderea mobilității purtătorilor de sarcină și, implicit, la o performanță mai slabă a celulei fotovoltaice. De asemenea, nivelurile energetice introduse de dopant pot influența procesele de separare a sarcinilor și transferul de energie în cadrul celulei.

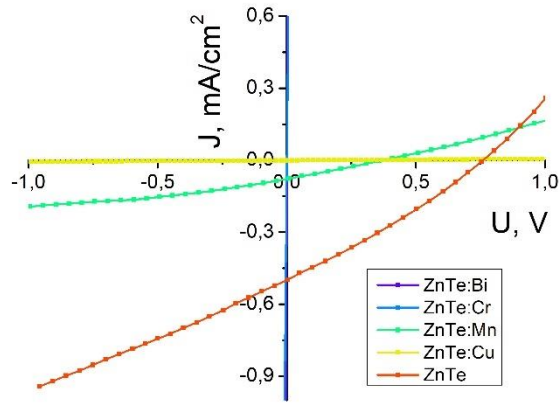


Fig. 5.6. Caracteristicile J-U ale HJ CdS/ZnTe cu stratul de ZnTe nedopat și dopat.

Tabelul 5.6. Parametrii fotovoltaici ai HJ CdS/ZnTe cu stratul de ZnTe nedopat și dopat.

Dopaj	$U_{CD}$ , V	$J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	FF, %	$\eta$ , %	$R_s$ , k $\Omega$	$R_{sh}$ , k $\Omega$
ZnTe	0,76	0,49	29,00	0,108	0,86	2,27
ZnTe:Mn	0,37	0,08	26,76	0,008	3,4	7,11

## 5.2. Influența iluminării asupra parametrilor fotovoltaici

Iluminarea joacă un rol important în funcționarea celulelor fotovoltaice și în determinarea parametrilor cheie. În Fig. 5.7. este ilustrată caracteristica J-U a celulelor fotovoltaice CdS/ZnTe pentru diferite intensități de iluminare cu lumină integrală. Din aceste caracteristici s-au determinat parametri fotovoltaici: densitatea curentului de scurtcircuit  $J_{sc}$ , tensiunea circuitului deschis  $U_{CD}$ , factorul de umplere  $FF$ , randamentul de conversie al energiei solare în energie electrică  $\eta$ , rezistența serie  $R_s$  și rezistența șunt  $R_{sh}$ . Rezultatele obținute sunt ilustrate în Tabelul 5.7.

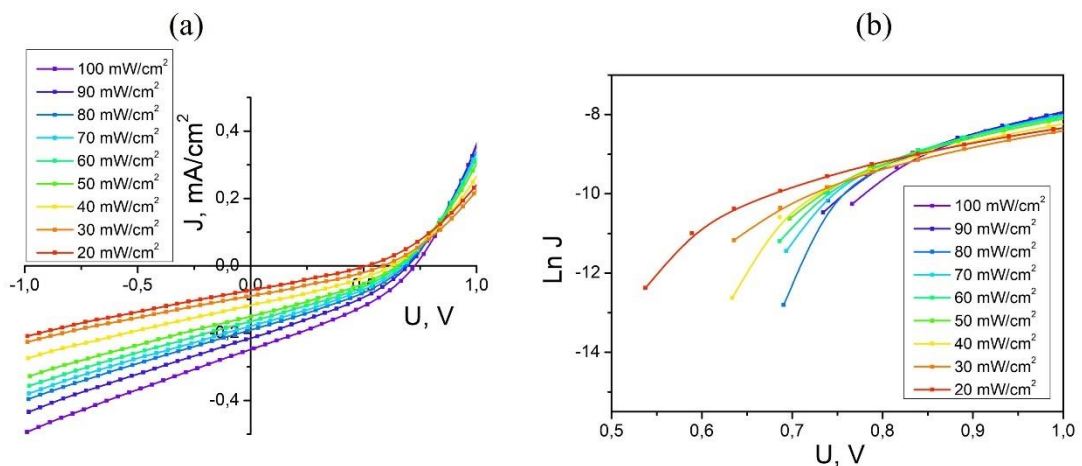


Fig. 5.7. Caracteristicile J-U ale HJ CdS/ZnTe (a) și dependența  $\ln J=f(U)$  (b) la diferite intensități de iluminare.

Conform teoriei, cu creșterea intensității luminii  $U_{CD}$  tinde la saturație, iar densitatea curentului de scurtcircuit depinde liniar de intensitatea de iluminare. Tensiunea de circuit deschis se obține din ecuația (5.1), dacă luăm  $J=0$  (adică pentru  $R=\infty$ ).

$$U = U_{OC} = \frac{nk_B T}{e} \ln \left( \frac{J_{SC}}{J_L} + 1 \right) \quad (5.7)$$

**Tabelul 5.7. Parametrii fotovoltaici ai  $HJ$  CdS/ZnTe în funcție de intensitatea de iluminare**

<b>E, mW/cm<sup>2</sup></b>	<b>J<sub>SC</sub>, mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>U<sub>CD</sub>, V</b>	<b>FF</b>	<b>η, %</b>	<b>R<sub>sh</sub>, kΩ</b>	<b>R<sub>s</sub>, kΩ</b>
100	0,26	0,70	33,24	0,060	4,16	0,66
90	0,23	0,69	32,40	0,052	4,62	0,74
80	0,21	0,68	31,43	0,046	5,06	0,84
70	0,19	0,67	30,49	0,039	5,60	0,93
60	0,16	0,66	29,63	0,034	6,12	1,02
50	0,14	0,65	28,52	0,028	6,59	1,11
40	0,12	0,62	27,50	0,022	7,12	1,21
30	0,09	0,59	26,01	0,015	7,63	1,31
20	0,07	0,52	24,82	0,009	8,10	1,40

Se vede că în regim de scurtcircuit ( $R=0$ ),  $U=0$  și din relația (5.7) rezultă valoarea densității fotocurentului:

$$J_L: J(U=0) = J_{SC} = J_L. \quad (5.8)$$

Luând în considerație aceasta și faptul că curentul de scurtcircuit depinde liniar de iluminare  $J_{SC}=BE$ , relația pentru tensiunea de circuit deschis se poate transcrie sub forma:

$$U_{CD} = \frac{nk_B T}{e} \ln \frac{J_L}{J_{SC}}. \quad (5.9)$$

La iradierea cu flux luminos suficient de intens, densitatea curentului  $J_L \gg J_s$  și atunci

$$U_{CD} \approx 0,025 \ln \frac{J_L}{J_{SC}} \quad (5.10)$$

De obicei, în cazul celulelor fotovoltaice cu  $HJ$ , concentrația purtătorilor în stratul difuzat este cu mult mai mare decât al „bazei“, astfel încât densitatea a curentului de saturație  $J_s$  va fi determinată de relația:

$$J_s = qP_n \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}}. \quad (5.11)$$

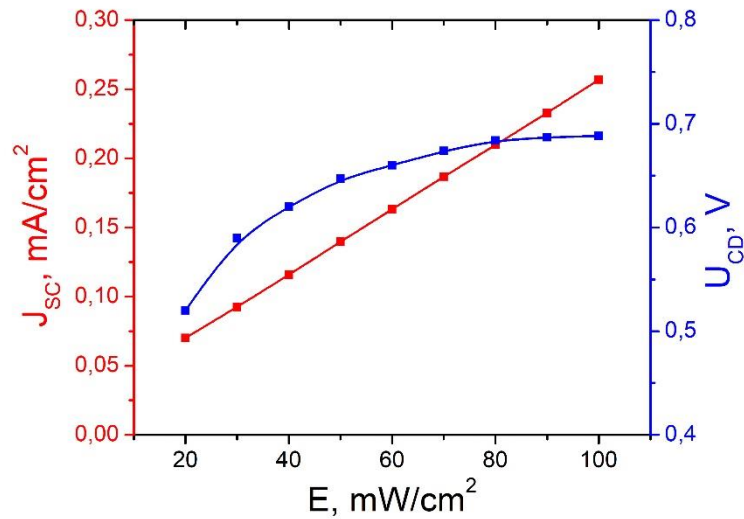
Folosind această relație și ținând seama de expresiile:

$$n_i = 2 \left( \frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} \exp \left( -\frac{E_g}{2k_B T} \right); \quad (5.12)$$

$$p_n n_{ni} = n_i^2; \quad n_n = \frac{1}{qP_n \mu_n}. \quad (5.13)$$

Pentru  $U_{CD}$  putem scrie:

$$U_{CD} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{(N_A + \Delta n) \Delta n}{n_i^2} \right) \quad (5.14)$$

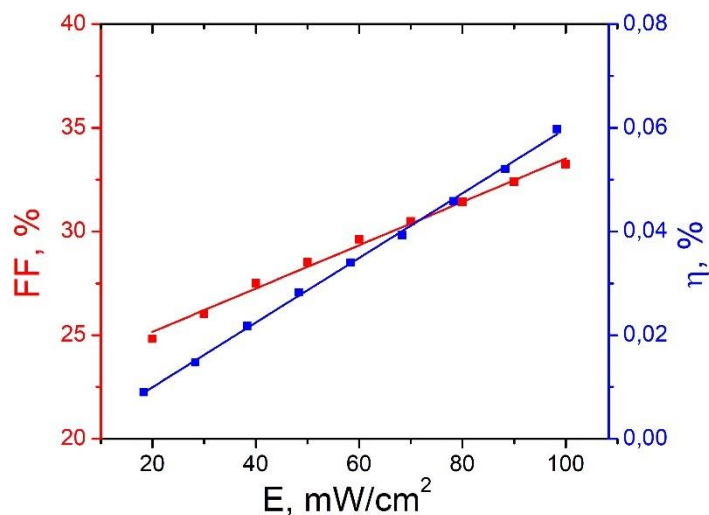


**Fig. 5.8. Dependența  $U_{CD}$  și a  $J_{SC}$  de intensitatea iluminării pentru  $HJ$  CdS/ZnTe.**

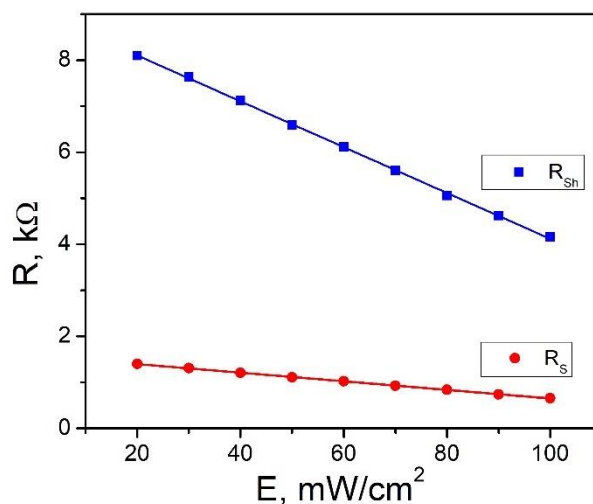
Se vede că, pentru obținerea unei valori cât mai mari pentru  $U_{CD}$ , pe lângă alegerea unui semiconductor cu  $E_g$  optim este necesară o rezistivitate mică și valori ridicate pentru timpii de viață ai purtătorilor de neechilibru. Din Fig. 5.8. se poate observa că tensiunea circuitului deschis tinde să atingă o valoare constantă, în timp ce densitatea curentului ( $J_{SC}$ ) crește odată cu creșterea intensității iluminării. Densitatea curentului generat de lumină ( $J_L \approx J_{SC}$ ) este proporțională cu fluxul de energie, atâta timp cât timpul de viață al purtătorilor minoritari în absorbant rămâne constant. Cu toate acestea, la fluxuri de energie mai ridicate, creșterea fluxului purtătorilor începe să satureze centrele de recombinare, ceea ce duce la creșterea timpului de viață și, implicit, la o creștere a eficienței cuantice.

Conform Fig. 5.9., valorile scăzute ale factorului de umplere și randamentului de conversie al energiei solare în energie electrică sunt, de obicei, rezultatul unor rezistențe parazitare mai mari și a unei rate mai mari de recombinare. Acești doi parametri,  $FF$  și  $\eta$ , cu creșterea intensității de iluminare tind să crească. Conform Fig. 5.10., atât rezistența serie ( $R_s$ ), cât și rezistența șunt ( $R_{sh}$ ) au același comportament, scad pe măsură ce intensitatea luminii crește, iar valorile acestora sunt de același ordin.

O rezistență șunt redusă provoacă pierderi de putere în celula fotovoltaică, deoarece generează o cale alternativă de curgere pentru curentul generat de lumină. Această deviere reduce densitatea curentului ce trece prin joncțiunea celulei fotovoltaice și scade tensiunea de circuit deschis. La variația intensității iluminării, eficiența celulei crește (Fig. 5.9.), ce este în concordanță cu teoria  $p-n$  joncțiunii. Dacă există o rezistență serie semnificativă, factorul de umplere poate să scadă la niveluri mai ridicate de iluminare.



**Fig. 5.9. Dependența  $FF=f(E)$  și  $\eta=f(E)$  pentru  $HJ$  CdS/ZnTe**



**Fig. 5.10. Dependența  $R_s=f(E)$  și  $R_{sh}=f(E)$  pentru  $HJ$  CdS/ZnTe**

Astfel, rezultatele relevă că toți parametrii celulelor fotovoltaice, în special tensiunea circuitului deschis, curentul de scurtcircuit, factorul de umplere și eficiența de conversie, sunt afectați de schimbarea intensității iluminării. Rezistențele serie și șunt au o influență semnificativă asupra eficienței celulei fotovoltaice. Factorul de umplere și tensiunea circuitului deschis sunt influențate de rezistența serie. Creșterea intensității iluminării afectează densitatea curentului la scurtcircuit, în timp ce tensiunea circuitului deschis este mai puțin sensibilă la iluminare. Rezistența șunt ia în considerare defectele de cristal, impuritățile neomogene și defectele de material prin care apar curenți de pierdere care traversează joncțiunea  $p-n$ . La celule fotovoltaice bine construite această rezistență este relativ mare. Rezistența serie ia în considerare efectele în urma cărora crește rezistența totală a elementelor componente. Acestea sunt în principal rezistența

semiconductorului, rezistența contactelor și a legăturilor. Reducerea rezistenței sunt duce la scăderea factorului de umplere pe măsură ce intensitatea luminii crește.

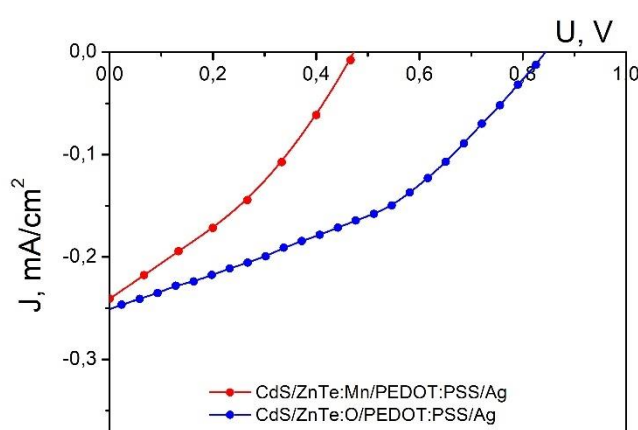
Așadar, în cadrul cercetării proprietăților fotoelectrice s-au stabilit două tipuri de celule fotovoltaice: CdS/ZnTe:O/PEDOT:PSS/Ag și CdS/ZnTe:Mn/Ag cu parametri fotovoltaici mai buni, a căror tehnologie poate fi reproducă. În procesul de fabricare al acestora, s-au urmat următorii pași tehnologici:

- În calitate de contactul frontal a fost utilizat ZnO;
- Peste stratul de ZnO a fost depus un strat subțire de CdS (~ 200 nm)
- Depunerea stratului absorbant ZnTe:O s-a realizat la  $T_{\text{sub}}=340\text{ }^{\circ}\text{C}$  și  $T_{\text{S}}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cu un timp de depunere de 18 minute.
- După depunerea stratului absorbant ZnTe, am aplicat un strat subțire de PEDOT:PSS prin metoda centrifugării, acesta funcționând ca strat buffer la contactul din spate.
- Pentru a crea contactul din spate, s-a folosit o pastă de argint.

Ca rezultat al acestor etape, am obținut următoarele caracteristici pentru celula fotovoltaică CdS/ZnTe/PEDOT:PSS/Ag: tensiunea de circuit deschis  $U_{CD}=0,84\text{ V}$ , curentul scurtcircuit  $J_{SC}=2,5\cdot 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ , factorul de umplere  $FF=38,6\%$ , și o eficiență de conversie a energiei solare în energie electrică de 0,1% (Fig. 5.11.).

**Tabelul 5.8. Parametrii fotovoltaici ai celor mai bune HJ CdS/ZnTe**

Proba	$U_{CD},\text{ V}$	$J_{SC},\text{ mA/cm}^2$	$FF, \%$	$\eta, \%$
CdS/ZnTe:O	0,84	0,25	38,6	0,1
CdS/ZnTe:Mn	0,47	0,24	34,2	0,05



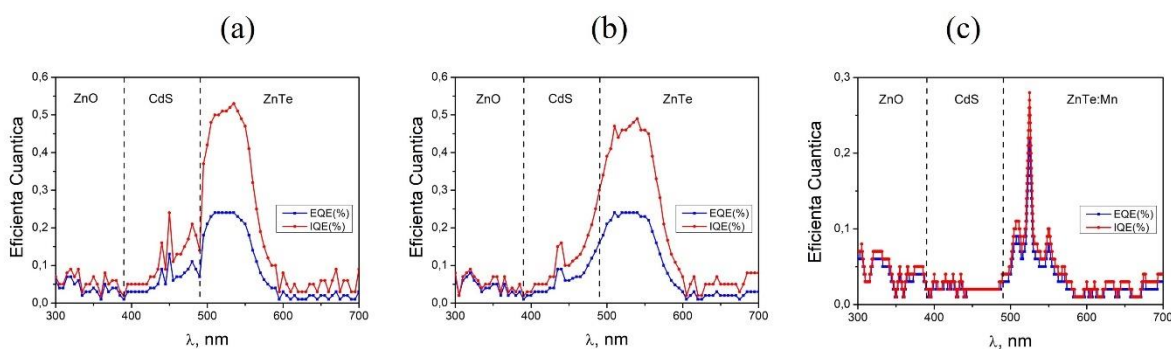
**Fig. 5.11. Caracteristicile J-U a celor mai bune HJ CdS/ZnTe**

În celulele fotovoltaice obținute are loc conversia numai a unei părți din energia radiației incidente. Cea mai mare parte a energiei se pierde în rezultatul unor fenomene ce au loc în timpul

conversiei. Aceste fenomene sunt: reflexia luminii de la suprafața semiconductorului; trecerea luminii prin semiconductor fără absorbție; disipația energiei electronilor și a golurilor generați de fotoni cu  $h\nu > E_g$ ; micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină de neechilibru în urma recombinării lor la suprafața semiconductorului și în volumul acestuia; pierderile pe rezistențele  $R_s$  și  $R_{sh}$ .

### 5.3. Eficiența cuantică

Unul dintre factorii importanți ce determină eficiența celulelor fotovoltaice este distribuția spectrală a eficienței cuantice care influențează formarea componentelor de drift și difuzie ale fotocurentului și, prin urmare, a densității curentului de scurt-circuit. În Fig. 5.12. este prezentată distribuția spectrală a eficienței cuantice externe și interne a *HJ* CdS/ZnTe cu și fără strat buffer de PEDOT:PSS. Analiza spectrului distribuției spectrale a eficienței cuantice a celulelor fotovoltaice arată că, regiunea unde au loc procesele de generare-separare a purtătorilor de sarcină este limitată de valorile benzilor interzise ale ambelor componente CdS și ZnTe. Localizarea pragului de absorbție a distribuției spectrale a randamentului cuantic intern și extern, situat la lungimi de undă mari, prezintă o corespondență semnificativă cu energia lărgimii benzii interzise a ZnTe. Eficiența cuantică externă mică în cazul *HJ* CdS/ZnTe/Ag evaporate este aproape de 0,2 în maximumul situat la lungimea de unda 550 nm, iar eficiența cuantică internă este puțin mai mare decât eficiența cuantică externă. Stratul buffer depus pe absorbantul ZnTe înainte de depunerea contactului de Ag depus prin evaporare, mărește valoarea eficienței cuantice interne până la aproape 0,5, iar valoarea eficienței cuantice externe rămâne nemodificată, egală cu 0,2.



**Fig. 5.12. Distribuția spectrală a eficienței cuantice interne și externe a *HJ* CdS/ZnTe/PEDOT:PSS/Ag (din pastă) (a), CdS/ZnTe/PEDOT:PSS/Ag evaporat (b) și CdS/ZnTe:Mn/PEDOT:PSS/Ag din pastă (c)**

Eficiența cuantică internă a *HJ* /ZnTe cu strat buffer de PEDOT:PSS și contact ohmic depus din pasta de Ag indică o valoare a eficienței cuantice interne puțin mai mare ca 0,5, iar eficiența cuantică externă indică 0,2. În cazul dopării stratului de ZnTe cu Mn valoarea eficienței cuantice atât interne, cât și externe se micșorează până la valoarea de 0,1, în toate designurile de celulă



fotovoltaică, eficiența cuantică atât internă, cât și externă la lungimi de undă mari este limitată de  $E_g$  a ZnTe.

#### 5.4. Simularea HJ CdS/ZnTe cu ajutorul softului SCAPS-1D

##### 5.4.1. Parametrii de bază

În vederea simulării caracteristicilor fotovoltaice ale dispozitivului cu celule fotovoltaice menționat anterior, s-au definit câțiva parametri specifici privind stratul absorbant, inclusiv materialul tampon și fereastra. Unii dintre acești parametri au fost calculați, în timp ce alții au fost extrași din sursele de literatură disponibile sau din baza de date a programului SCAPS. Această abordare a permis o analiză mai detaliată a performanțelor celulelor fotovoltaice, contribuind la o mai bună înțelegere a interacțiunilor la nivelul structurii dispozitivului și la optimizarea acestuia în funcție de cerințele specifice ale aplicațiilor fotovoltaice.

**Tabelul 5.9. Parametri de simulare**

Parametri	Contactul din spate	
$\Phi$ (eV)	4,7	
$S_e$ (cm/s)	$10^7$	
$S_h$ (cm/s)	$10^7$	
$R_f$	0,5	
	CdS	ZnTe
Grosimea (nm)	100-500	500-4000
$E_g$ (eV)	2,60-2,67	2,14-2,24
$\chi$ (eV)	4,0	3,73
$\epsilon$	9,3	10,2
$N_C$ (cm <sup>-3</sup> )	$2,4 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{18}$
$N_V$ (cm <sup>-3</sup> )	$1,4 \cdot 10^{19}$	$2,2 \cdot 10^{18}$
electron thermal velocity (cm/s)	$2,8 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$
hole thermal velocity (cm/s)	$1,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$
$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	100	100
$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	25	25
$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$9,0 \cdot 10^{19}$	-
$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	-	$3,5 \cdot 10^{15}$

Programul de simulare SCAPS integrează pentru fiecare strat două tipuri de defecte: defecte de suprafață și defecte de volum. Defectele de suprafață sunt definite ca un nivel superficial complet ionizat, care nu contribuie la procesele de recombinare. Defectele de volum pot fi reprezentate de mai mult de trei nivele în volum guvernate de modelul Shockley-Read-Hall. Defectele de volum contribuie la recombinarea la diferite interfețe și în volumul straturilor, iar încărcătura fiecărui nivel este definită de ocuparea nivelului și de tipul acestuia (donor / acceptor / neutru). Distribuția energetică a acestor defecte poate fi modelată fie printr-un singur nivel, bandă uniformă, bandă gaussiană sau repartizare exponențială. Pentru calculul simulărilor, am introdus ca parametri de intrare secțiunile transversale de captare a electronilor și goluri,  $\sigma_n$  și  $\sigma_p$ , distribuția

defectelor  $N_{def}(E)$  și densitatea totală a nivelurilor profunde  $N_t$ . De asemenea, am presupus că defectele atât în straturile de CdS, cât și în cele de ZnO, sunt niveluri profunde neutre cu distribuții gaussiene.

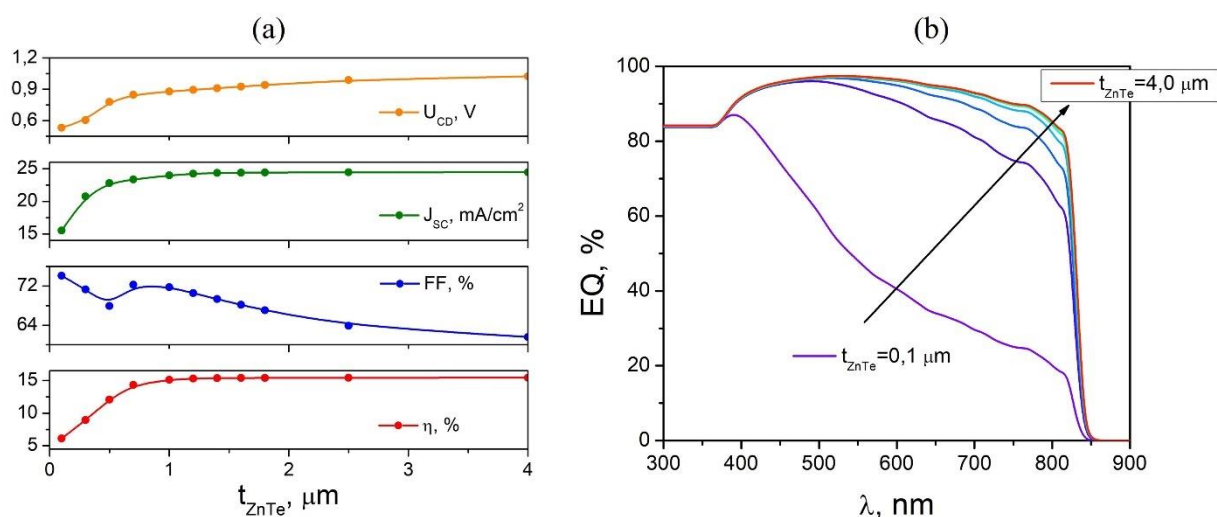
**Tabelul 5.10. Defectele de stări în straturile ZnO, CdS și ZnTe utilizate pentru simulare**

	<b>CdS</b>	<b>ZnTe</b>
Tipul de defecte	Neutru	un nivel donator (0/+)
Captarea electronilor de secțiune transversala (cm <sup>2</sup> )	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{12}$
Captarea golurilor de secțiune transversala (cm <sup>2</sup> )	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{15}$
Distribuția energetică	Gausß	Single
Referința nivelului de energie $E_t$	Mai sus de $E_v$ (SCAPS<2.7)	Mai sus de $E_v$ (SCAPS<2.7)
Valoarea nivelului de energie în raport cu referința (eV)	1,200	0,600
Energia caracteristică (eV)	0,100	0,100

#### 5.4.2. Modelarea numerică a structurii CdS/ZnTe

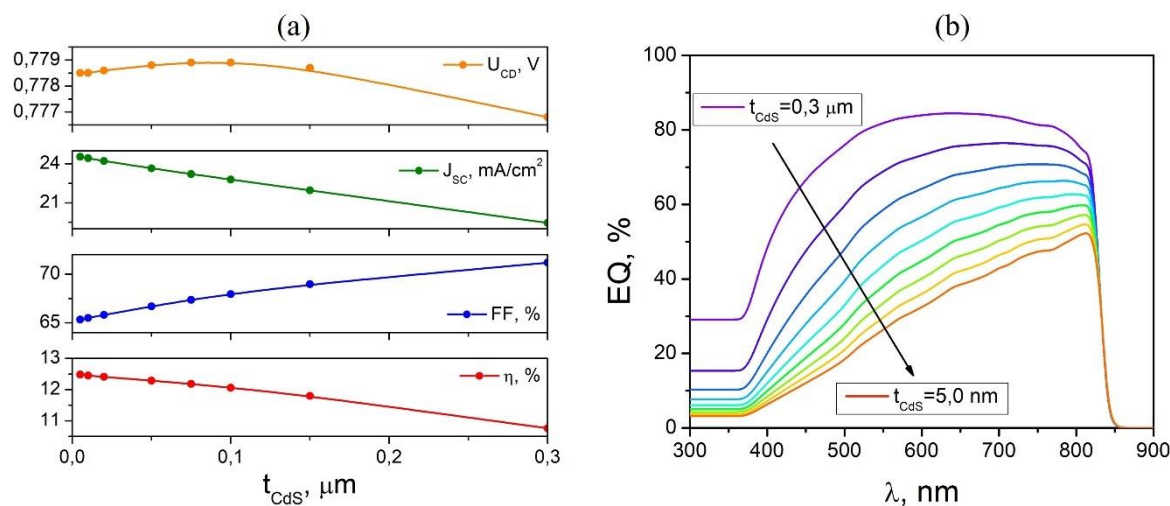
În simularea numerică cu ajutorul SCAPS-1D efectuată în această lucrare au fost variate parametrii de bază ai straturilor subțiri de ZnTe (absorbant), CdS („fereastră”) și a ZnO. În primul rând s-a operat cu parametrii ce pot fi ușor modificați prin diferite procese tehnologice, cum ar fi: lărgimea benzii interzise ( $E_g$ ), grosimea stratului ( $d$ ), lucrul de extracție al electronului ( $\Phi$ ). Toate simulările au fost realizate în condițiile AM 1.5, valoarea rezistenței serie a fost stabilită de 2 Ohm, iar rezistența șunt tinde spre infinit trebuie dev.

Figura 5.13. (a) prezintă parametrii fotovoltaici ai structurii CdS/ZnTe în dependență de grosimea stratului absorbant ZnTe care a fost variată de la 0,1 până la 4  $\mu\text{m}$ . După cum se poate observa, parametrii fotovoltaici cresc odată cu creșterea grosimii stratului de ZnTe până la 1,0  $\mu\text{m}$ , apoi cu creșterea în continuare a grosimii, parametrii cresc foarte slab. Însă un efect invers a fost observat pentru factorul de umplere (FF), acesta scade de la 72% (0,7  $\mu\text{m}$ ) până la 62% (4,0  $\mu\text{m}$ ). O confirmare a îmbunătățirii randamentului de conversie a energiei solare în energie electrică ( $\eta$ ) este prezentat în Figura 5.13. (dreapta), eficiența cuantică a structurii crește în domeniul 550-820 nm cu creșterea grosimii stratului de ZnTe.



**Fig. 5.13. Parametrii fotovoltaici (a) și eficiența cuantică (b) în funcție de grosimea stratului de ZnTe**

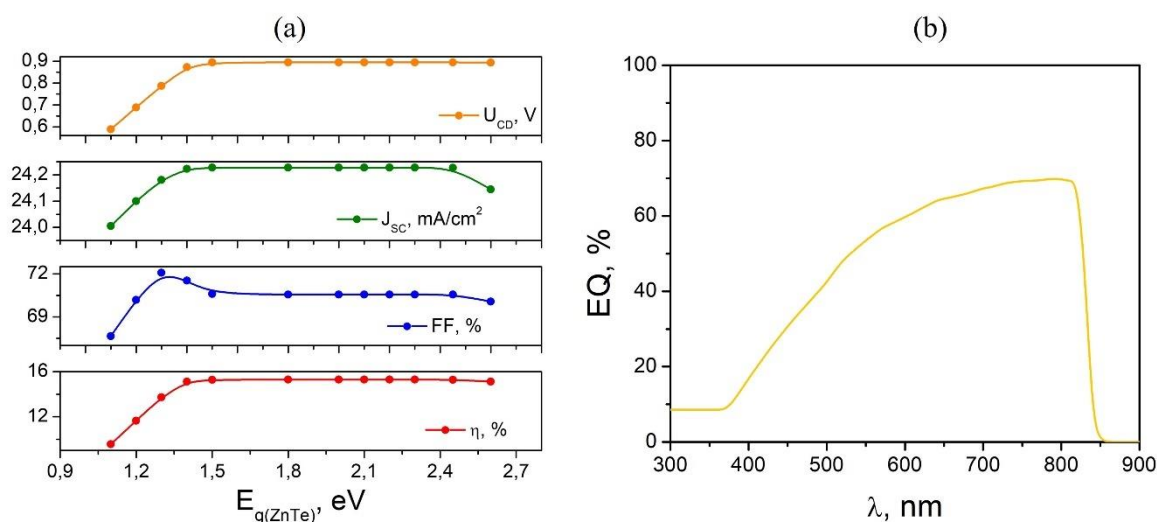
Figura 5.14. (a) prezintă parametrii fotovoltaici ai structurii CdS/ZnTe în dependență de grosimea stratului de CdS care a fost variată de la 5 până la 300 nm. După cum se poate observa, randamentul de conversie a energiei solare în energie electrică descrește cu creșterea grosimii stratului de CdS. Așadar grosimea minimală a stratului fereastră este optimală pentru structura dată. Eficiența cuantică în funcție de grosimea stratului de CdS prezentată în Figura 5.14. (b) prezintă o îmbunătățire în domeniul 400-550 nm al spectrului.



**Fig. 5.14. Parametrii fotovoltaici (a) și eficiența cuantică (b) în funcție de grosimea stratului de CdS**

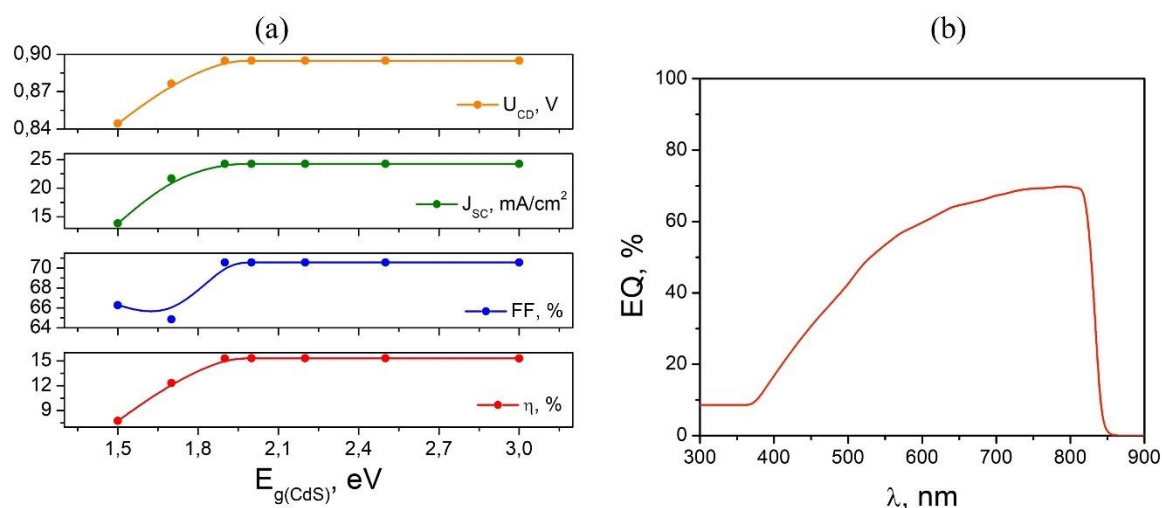
În Figura 5.15. (a) sunt prezentați parametrii fotovoltaici ai structurii CdS/ZnTe în dependență de lărgimea benzii interzise ( $E_g$ ) a stratului absorbant ZnTe care a fost variată de la 1 eV până la 2,6 eV. După cum se poate observa, parametrii fotovoltaici cresc odată cu creșterea  $E_g$  a stratului de ZnTe până la valoarea de 1,5 eV, apoi cu creșterea în continuare a  $E_g$ , parametrii nu se modifică. După valoarea  $E_g$  de 2,5 eV densitatea curentului de scurtcircuit începe să scadă brusc, respectiv și  $\eta$  se micșorează. Deci valoarea  $E_g$  optimă a stratului de ZnTe este cuprins în domeniul

1,5-2,5 eV, este un domeniu destul de larg în care se află și valoarea de 2,2 eV pentru ZnTe intrinsec. Modificarea  $E_g$  nu are influență asupra eficienței cuantice, Figura 5.16. (dreapta).



**Fig. 5.15. Parametrii fotovoltaici (a) și eficiența cuantică (b) în funcție de  $E_g$  stratului de ZnTe**

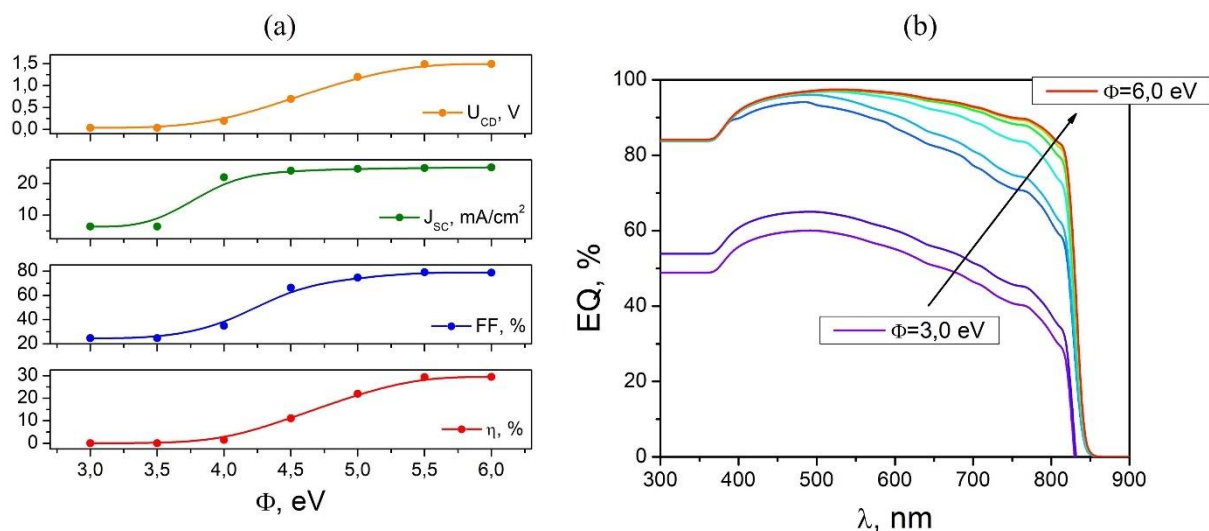
În Figura 5.16. (a) sunt prezentați parametrii fotovoltaici ai structurii CdS/ZnTe în dependență de lărgimea benzii interzise ( $E_g$ ) a stratului de CdS care a fost variată de la 1,5 până la 3,0 eV. După cum se poate observa, parametrii fotovoltaici cresc odată cu creșterea  $E_g$  a stratului de CdS până la valoarea de 1,9 eV, apoi cu creșterea în continuare a  $E_g$ , parametrii nu se modifică. Deci valoarea  $E_g$  optimă a stratului de CdS este cuprins în domeniul 1,9-3 eV, în acest domeniu se află și valoarea de 2,4 eV pentru CdS intrinsec. Modificarea  $E_g$  nu are influență asupra eficienței cuantice cu modificarea  $E_g$  de la 1,5 eV până la 1,9 eV, Figura 5.17. (b).



**Fig. 5.16. Parametrii fotovoltaici (a) și eficiența cuantică (b) în funcție de  $E_g$  a stratului de CdS**

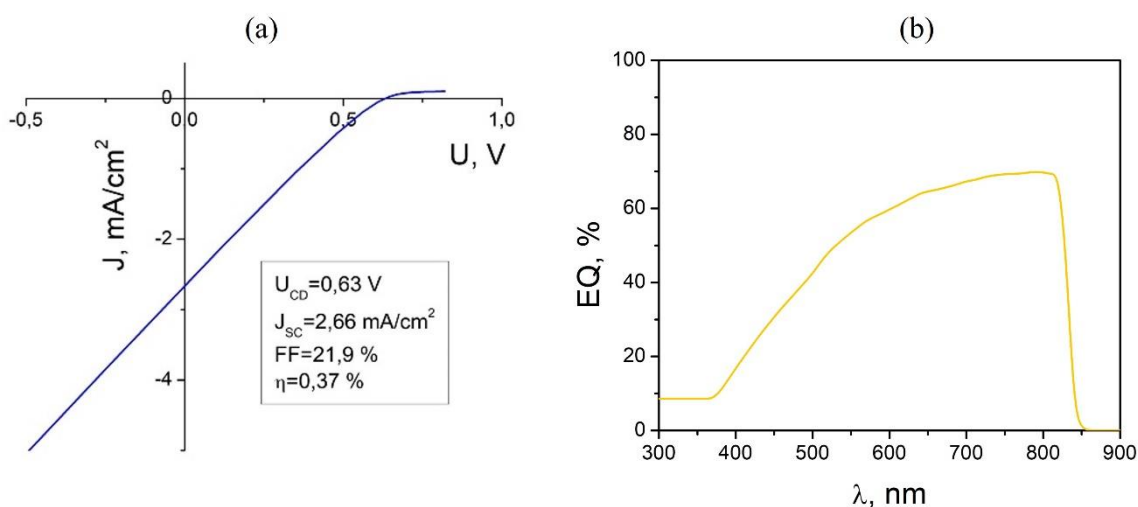
În Figura 5.17. (a) sunt prezentați parametrii fotovoltaici în dependență de lucrul de extracție al electronilor al contactului din spate care a fost variată de la 3,0 până la 6,0 eV. După cum se poate observa, parametrii fotovoltaici cresc esențial odată cu mărirea valorii acestuia. Cei

mai buni parametri sunt pentru valorile mai mari de 5,5 eV, așa lucrul de extracție al electronilor posedă doar metalele nobile precum Pt ce sunt de cost înalt.



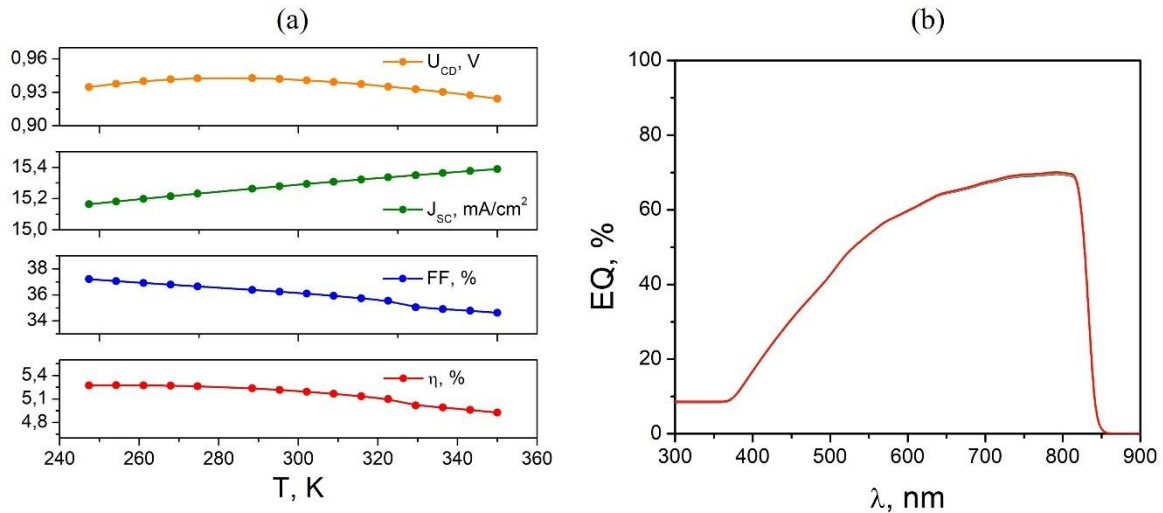
**Fig. 5.17. Parametrii fotovoltaici (a) și eficiența cuantică (b) în funcție de lucrul de extracție al electronilor al contactului din spate**

De asemenea, a fost efectuată simularea HJ CdS/ZnTe cu parametrii straturilor subțiri obținuți experimental, cum ar fi:  $d_{ZnTe}=3,0$   $\mu\text{m}$ ,  $d_{CdS}=200$  nm,  $d_{ZnO}=630$  nm,  $E_g(\text{ZnTe})=2,2$  eV,  $E_g(\text{CdS})=2,4$  eV,  $E_g(\text{ZnO})=3,3$  eV,  $\chi(\text{Ag})=4,7$  eV și atinge următorii parametri fotovoltaici:  $U_{CD}=0,63$  V,  $J_{SC}=2,6$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=21,9$ ,  $\eta=0,37\%$  (Fig. 5.18.a). Spectrul simulat a randamentului cuantic de conversie a HJ prezentat în Fig. 5.20.b poate fi împărțit în trei regiuni distincte: prima regiune, situată între 480 și 820 nm, corespunde absorbției în stratul de ZnTe, a doua regiune, cuprinsă între 370-480 nm, corespunde absorbției în stratul de CdS, iar a treia regiune, pentru valorile lungimii de undă sub 370 nm, este atribuită absorbției în stratul de ZnO. De asemenea, trebuie menționat că valoarea maximă a curbei superioare corespunde unei eficiențe cuantice de 65%.



**Fig. 5.18. Parametrii fotovoltaici (a) și eficiența cuantică (b) ale HJ CdS/ZnTe**

Caracteristicile HJ depind în mare măsură de temperatură, din Figura 5.19. este evident că temperatura joacă un rol esențial în performanța unei celule fotovoltaice. Pentru a efectua simularea, temperatura a fost variată între 240 K și 350 K. Figura 5.19. prezintă efectul temperaturii asupra eficienței celulei fotovoltaice. La temperatura camerei, celula solară funcționează aproape de capacitatea sa maximă. Cu toate acestea, o mică schimbare a temperaturii a provocat o schimbare a parametrilor celulei fotovoltaice. În SCAPS, temperatura afectează direct viteza termică ( $v_{th}$ ), tensiunea termică ( $kT$ ) și densitatea stărilor pentru banda de conducție ( $N_C$ ) și banda de valență ( $N_V$ ). Acest lucru este prezentat în ecuațiile de la 5.15 la 5.17.



**Fig. 5.19. Parametrii fotovoltaici (a) și eficiența cuantică (b) ale HJ CdS/ZnTe în dependență de temperatură**

$$N_C = N_C \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (5.15)$$

$$N_V = N_V \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (5.16)$$

$$v_{th} = v_{th} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{0.5} \quad (5.17)$$

Astfel, odată cu creșterea temperaturii ambientale, concentrația purtătorilor intrinseci ai celulei solare crește, așa cum este prezentat în ecuația 5.18.

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{\frac{-(E_C - E_V)}{kT}} \quad (5.18)$$

Pe baza rezultatului din ecuația 5.18, curentul de saturație invers al HJ va crește, ceea ce va duce la scăderea tensiunii de circuit deschis. Relația dintre curentul de saturație invers și tensiunea de circuit deschis este prezentată în ecuația 4.5 și ecuația 4.6.

$$J_0 = BT^3 e^{\frac{-E_g}{kT}} \quad (5.19)$$

$$U_{CD} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{SC}}{J_0} \right) \quad (5.20)$$

Impactul  $N_A$  asupra parametrilor fotovoltaici este prezentat în Figura 5.20.  $N_A$  în stratul absorbant a fost variată de la  $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  până la  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Odată cu creșterea  $N_A$  a stratului absorbant, tensiunea de circuit deschis ( $U_{CD}$ ) și eficiența de conversie a energiei cresc. În schimb,  $J_{SC}$  și factorul de umplere (FF) scade odată cu creșterea  $N_A$ . Pentru a obține un randament eficient dintr-o celulă solară, valoarea optimă a concentrației purtătorilor în stratul absorbant ZnTe luată în considerare a fost de  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

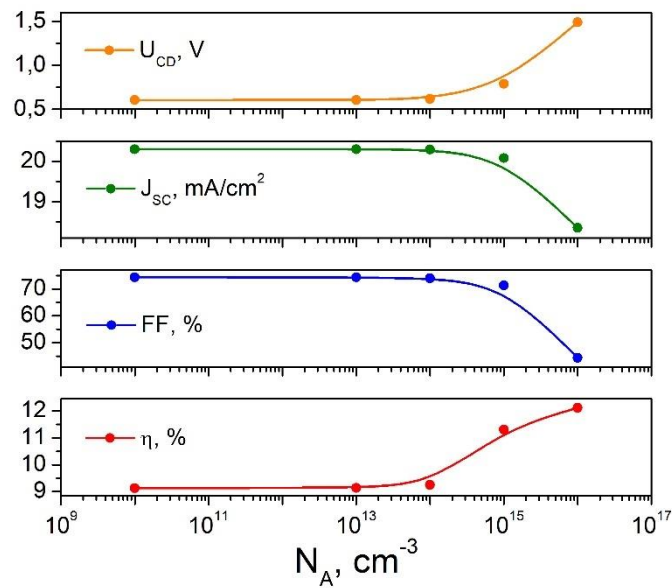
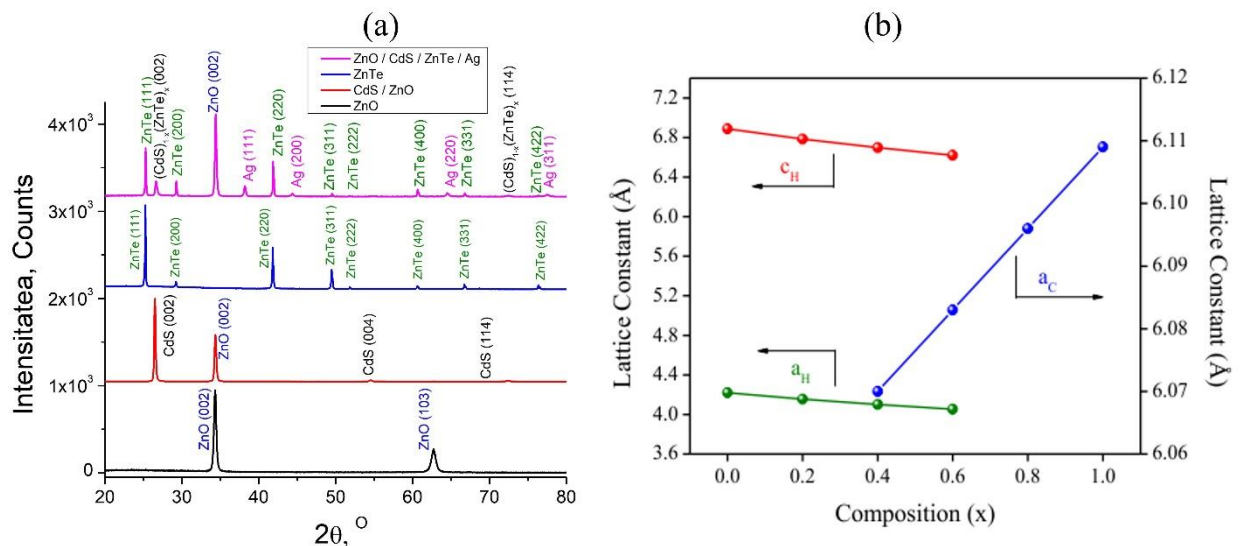


Fig. 5.20. Parametrii fotovoltaici (a) și eficiența cuantică (b) ale HJ CdS/ZnTe în dependență  $N_A$

De asemenea, s-a analizat tabloul de difracție XRD pentru HJ CdS/ZnTe. În Fig. 5.21. este prezentată tablourile de difracție al  $HJ$  și componentelor acestea. Analiza XRD a structurii CdS/ZnTe:O relevă maxime de difracție ale compusului ternar  $(\text{CdS})_{1-x}(\text{ZnTe})_x$ .



**Fig. 5.21. Difractogramele XRD ale structurii CdS/ZnTe și componentelor acesteia (a) variația constantei de rețea „a” și „c” a fazei (CdS)<sub>1-x</sub>(ZnTe)<sub>x</sub> [102]**

Tablourile de difracție XRD ale stratului de CdS arată maximele care sunt caracteristice stratului de CdS hexagonal (ICDD #41-1049). Aceste date pot fi confirmarea transformării CdS în (CdS)<sub>1-x</sub>(ZnTe)<sub>x</sub> / ZnTe datorată difuziei Zn în CdS la tratarea îndelungată a structurii în flux de oxigen la 420 °C. Parametri microstructurali a structurii CdS/ZnTe și componentelor acesteia sunt prezentați în Tabelul 5.11.

**Tabelul 5.11. Parametri structurali ai structurii CdS/ZnTe și componentelor acesteia**

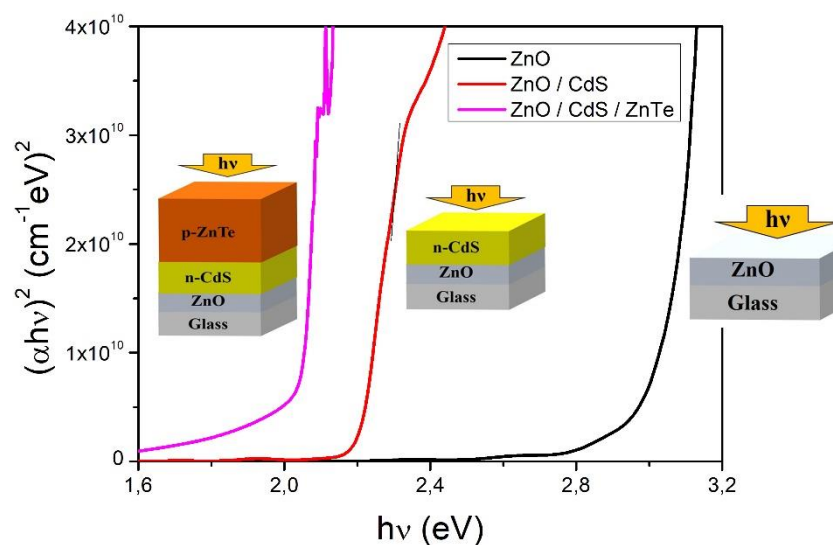
Proba	faza	Exp.		Ref.		Eroarea, %	D, nm	$\epsilon_{st}$ , 10 <sup>-3</sup>
		a, Å	c, Å	a, Å	c, Å			
ZnO	ZnO-h	-	5,2242	3,249	5,205	0,37	10,08	4,29
ZnO/CdS	ZnO-h	-	5,2182	3,249	5,205	0,25	8,41	21,10
	CdS-h	4,3168	6,7268	4,141	6,720	(a) 4,25 (c) 0,10	10,91	0,64
ZnTe	ZnTe-c	6,1080		6,103		0,03	62,15	0,05
ZnO/CdS/ ZnTe/Ag	ZnTe-c	6,1027	6,1027	6,103		0,005	68,96	4,17
	ZnO - h	-	5,2126	3,249	5,205	0,15	-	-
	CdS-h	-	6,6892	4,141	6,720	0,46	59,11	5,00
	(CdS) <sub>1-x</sub> (ZnTe) <sub>x</sub>	-		4,137	6,716	0,40		
	Ag-c	4,0809		4,086		0,12	290,80	3,05

Deplasarea maximelor de difracție care poate fi văzută clar în Fig. 5.21.b în Tablourile de difracție structurii CdS/ZnTe și apariția fazei (CdS)<sub>1-x</sub>(ZnTe)<sub>x</sub> ce se datorează în principal înlocuirii parțiale a ionilor de Cd<sup>2+</sup> (raza ionică r= 0,78 Å) de către ionii Zn<sup>2+</sup> (r=0,60 Å) sau acest lucru înlocuirii parțiale a ionilor S<sup>2-</sup> (r=1,84 Å) de ionii Te<sup>2-</sup> (r=2,21 Å), indicând o reducere a constantei rețelei „a” și „c” [103]. Datele arată că odată cu înlocuirea ionilor de Cd cu cei de Zn constantele rețelei a și c scad, ceea ce la rândul său micșorează volumul celulei elementare. Valoarea deformării celulei elementare  $\epsilon_{st}$  în CdS/ZnTe crește cu substituția Cd cu Zn ce este confirmată de micșorarea volumului celulei elementare a straturilor respective. Dimensiunile medii ale cristalitelor în straturile CdS și ale structurii CdS/ZnTe au valori de aproape 11 nm și 59 nm, respectiv. Rezultatele analizei structurale obținute în studiul de față sunt în acord cu rezultatele raportate ale straturilor (CdS)<sub>1-x</sub>(ZnTe)<sub>x</sub> obținute prin co-evaporare de către Thueman și colaboratorii [102]

Analiza EDS confirmă prezența de elemente Cd, Zn, S și Te în faza (CdS)<sub>1-x</sub>(ZnTe)<sub>x</sub> a structurii ZnO/n-CdS/p-ZnTe care s-au abătut ușor de la valoarea nominală stoichiometrică în cadrul erorii experimentale. Figura 5.22. arată modificarea lățimii benzilor de energie ale straturilor subțiri și ale structurii CdS/ZnTe, ZnO/CdS estimate din graficul  $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ . Se observă faptul că o mica cantitate de ZnTe în rețeaua gazdă CdS poate reduce lățimea benzii interzise de la 2,42 eV până la 2,09 eV. Acest lucru se datorează limitei de substituție a Zn cu Cd și/sau substituției Te cu S care duce la formarea de alte nivele cu impurități izovalente localizate.



În structura CdS/ZnTe după tratarea termică în O<sub>2</sub> la 400 °C dispăre din ZnTe nivelul cu impurități izovalente O<sub>Te</sub> și se formează alte nivele care micșorează drastic curentul de scurtcircuit din structura. [104].



**Fig. 5.22.** graficul  $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$  ale structurii CdS/ZnTe și componentele acesteia

Așadar, analiza XRD și a absorbanței indică faptul că la interfața structurii, în rezultatul tratării termice în flux de O<sub>2</sub> la 400 °C se formează faza (CdS)<sub>1-x</sub>(ZnTe)<sub>x</sub> care se comportă ca un dielectric ce duce la micșorarea curentului de scurtcircuit din structura menționată.

Diferența dintre rezultatele simulării și studiile experimentale în realitate constă în prezența stărilor de interfață în HJ și recombinarea de suprafață.

## CONCLUZIILE CAPITOLULUI 5

1. Studiul caracteristicilor curent-tensiune la iluminarea  $100 \text{ mW/cm}^2$  arată că creșterea grosimii stratului absorbant de ZnTe în HJ CdS/ZnTe are ca rezultat creșterea tensiunii de circuit deschis și densității curentului de scurtcircuit. (Tabelul 5.2).
2. HJ CdS/ZnTe au valoarea tensiunii de circuit deschis  $0,84 \text{ V}$ , iar a densității curentului de scurtcircuit de  $0,25 \text{ mA/cm}^2$ . Indiferent de designul propus, au fost obținute celule fotovoltaice CdS/ZnTe cu valoarea randamentului de conversie al energiei solare în energie electrică  $0,1\%$ .
3. La iluminarea celulelor fotovoltaice CdS/ZnTe cu diferite intensități ale luminii integrale au fost observate următoarele tendințe: cu creșterea iluminării curentul de scurt circuit crește liniar, tensiunea de circuit deschis, de asemenea, crește, iar la intensități mai înalte ale iluminării tinde către saturație.
4. Atât rezistența serie, cât și rezistența șunt se micșorează odată cu creșterea intensității de iluminare.
5. Doparea ZnTe cu Cu, Mn, Bi introduce defecte sau perturba structura cristalină a stratului absorbant, ceea ce duce la scăderea mobilității purtătorilor de sarcină și, implicit, la micșorarea randamentului de conversie al energiei solare în energie electrică.
6. Rezultatele simulării caracteristicilor curent-tensiune a dispozitivului fotovoltaic CdS/ZnTe indică:  $U_{CD}=0,89 \text{ V}$ ,  $J_{sc}=25,9 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF=72,6$ ,  $\eta=16,78\%$  la grosimea absorbantului  $d_{\text{ZnTe}}=1,0 \text{ }\mu\text{m}$ , iar simularea randamentului cuantic extern  $\text{EQE}=f(\lambda)$  indică dependență de grosimea straturilor de CdS și ZnO, la lungimi de undă  $300\text{-}400 \text{ nm}$ .

## CONCLUZII GENERALE

1. Au fost simulate caracteristicile J-U ale dispozitivului fotovoltaic CdS/ZnTe cu programul SCAPS-1D pentru următorii parametri de intrare:  $d_{\text{ZnTe}}=1,0 \mu\text{m}$ ,  $d_{\text{CdS}}=5 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{ZnO}}=20 \text{ nm}$ ,  $E_g(\text{ZnTe})=2,2 \text{ eV}$ ,  $E_g(\text{CdS})=2,4 \text{ eV}$ ,  $E_g(\text{ZnO})=3,3 \text{ eV}$ ,  $\Phi_{(\text{Ag})}=4,7 \text{ eV}$  și au fost obținuți următorii parametri fotovoltaici a  $U_{\text{CD}}=0,89 \text{ V}$ ,  $J_{\text{SC}}=25,9 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF=72,6$ ,  $\eta=16,78\%$ .
2. Au fost elaborate condițiile tehnologice optime de obținere ale straturilor subțiri de ZnTe, CdS prin metoda volumului cuazi-închis, și a straturilor subțiri de ZnO prin metoda pirolizei prin pulverizare. Straturile subțiri de CdS prezintă structură policristalină de tip hexagonală indiferent de mediul de tratare. Tratarea în vid la  $T=400 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de o oră permite obținerea straturilor policristaline cu dimensiunea cristalitelor  $0,48 \text{ nm}$ , transmitanță medie de aproximativ  $85\%$ , iar valorile lărgimii benzii interzise ( $E_g$ ), indiferent de mediul de tratare indică valoarea de  $2,40 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ . Studiile efectuate asupra straturilor subțiri de ZnTe:O obținute la temperatura substratului ( $T_{\text{sub}}$ ) cuprinsă între  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  și  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  și temperatura sursei ( $T_s$ ) între  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  și  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (Tabelul 2.1.) indică regimul optimal  $T_{\text{sub}}=340 \text{ }^\circ\text{C}$  și  $T_s=600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Straturile subțiri de ZnTe obținute prezintă structură de tip zincblendă, încadrată în grupul spațial F43m (216) cu orientarea preferențială [111].
3. După depunere straturile subțiri de ZnTe obținute la diferite  $T_{\text{sub}}$  și  $T_s$  au fost tratate termic în flux de  $\text{O}_2$  la temperatura  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 60 min. Analiza EDX indică faptul că oxigenul se încorporează în rețeaua cristalină a ZnTe și cantitatea acestuia se micșorează odată cu creșterea temperaturii sursei de la  $5,88\%$  (pentru  $T_s=560 \text{ }^\circ\text{C}$ ) până la  $0,6\%$  (pentru  $T_s=600 \text{ }^\circ\text{C}$ ), în timp ce cu creșterea  $T_{\text{sub}}$  cantitatea de  $\text{O}_2$  se mărește și la  $T_{\text{sub}}=360 \text{ }^\circ\text{C}$  este  $4,49\%$ . Aceste rezultate indică formarea unui aliaj semiconductor diluat cu o bandă intermediară în stratul de ZnTe dopat cu oxigen.
4. Analiza spectrelor de transmitanță și reflectanță indică faptul că cu creșterea temperaturii substratului ( $T_{\text{sub}}$ ) de la  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  la  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  se modifică valoarea  $E_g$  a straturilor de ZnTe:O de la  $2,24 \text{ eV}$  la  $2,19 \text{ eV}$ , în timp ce temperatura sursei ( $T_s$ ) nu influențează valoarea  $E_g$ . Spectrele de fotoluminescență (FL) ale straturilor obținute în intervalul de  $T_{\text{sub}}=320 - 360 \text{ }^\circ\text{C}$  sunt dominate de benzi largi situate la  $1,70 \text{ eV}$  și  $1,82 \text{ eV}$ , a căror poziție e determinată de temperatura substratului, pe când la variația  $T_s$  predomină numai banda  $1,82 \text{ eV}$ , atribuite benzii intermediare formate de impuritatea izoelectronică de oxigen.
5. Straturile subțiri de ZnO nedopate cât și dopate cu Al indiferent de natura atmosferei de obținere prezintă structură policristalină de tip hexagonală cu orientare preferată [0002]. Cea mai bună cristalinitate prezintă structura dopată cu  $1\%$  de Al obținută în atmosferă de

O<sub>2</sub>, unde D=31 nm,  $\varepsilon_{st}=1,4 \cdot 10^{-3}$ . Conform studiului topografic suprafețele straturilor de ZnO obținute în atmosferă de O<sub>2</sub> sunt mai rugoase și ating cele mai mari valori:  $R_{MS}=60,96$  nm și  $R_a=1,45$  nm, însă prezintă transmitanță medie de ~90%, cu  $E_g=3,22$  eV, conductibilitate de  $1316 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  și concentrația purtătorilor de sarcină electrică  $1,25 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

6. A fost elaborată tehnologia de obținere a structurilor CdS/ZnTe:O unde: în calitate de contact frontal a fost utilizat ZnO (~400 nm); peste stratul de ZnO a fost depus un strat subțire de CdS (~200 nm) și tratat termic în vid; apoi s-a crescut stratul absorbant de ZnTe:O (~ 3,0 μm) prin metoda CSS, după depunerea căruia, s-a aplicat stratul subțire de PEDOT:PSS prin metoda centrifugării, acesta funcționând ca strat buffer la contactul din spate; pentru a crea contactul din spate, s-a folosit pastă de argint.
7. Conform caracteristicilor C-U a structurilor CdS/ZnTe:O grosimea regiunii de sarcină spațială variază în funcție de frecvența de măsurare a capacității, începând de la 2,16 μm pentru frecvența de 10 kHz și ajungând la 4,33 μm pentru o frecvență de 1 MHz, și se află în ZnTe, iar densitatea stărilor la interfața dintre CdS și ZnTe atinge o valoare de  $4,9 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Concentrația efectivă a impurităților acceptoare la temperatura camerei atinge valoarea de  $7,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .
8. Caracteristicile J-U și C-U a structurilor CdS/ZnTe:O indică că curentul direct este dominat de emisia termoionică și recombinarea prin stări de interfață și capcane la toate temperaturile, iar la temperaturi mai mari de temperatura camerei mai intensă este recombinarea prin stări de interfață și capcane decât componenta de emisie termoionică. Conductivitatea totală la frecvențe joase corespunde conductivității ionice, în timp ce la frecvențe mai mari prezintă conductivitate de polarizare la interfață.
9. Studiul caracteristicilor J-U la iluminare cu lumină integrală de  $100 \text{ mW/cm}^2$  arată că creșterea grosimii stratului absorbant de ZnTe:O în celula fotovoltaică CdS/ZnTe:O are ca rezultat creșterea tensiunii de circuit deschis și densității curentului de scurtcircuit până la o valoare maximă, respectiv,  $U_{CD}=0,84 \text{ V}$ ,  $J_{SC}=0,25 \text{ mA/cm}^2$  (Tabelul 5.2). Valoarea randamentului de conversie al energiei solare în energie electrică este 0,13%.
10. Eficiența cuantică internă indică o valoare a eficienței cuantice interne puțin mai mare de 0,5 în intervalul lungimilor de undă 490-590 nm.

## RECOMANDĂRI

Simularea caracteristicilor J-U a HJ CdS/ZnTe indică randament de conversie a energiei solare în energie electrică de 16,78%. Pentru atingerea experimentală a acestei valori este necesar de optimizat tehnologia de obținere ale straturilor de ZnTe. Analiza proprietăților structurale, optice ale straturilor de ZnTe confirmă formarea unui aliaj semiconductor diluat în rezultatul tratării termice în oxigen la temperatura de 420 °C, timp de 40 min și formarea benzii intermediare de  $O_{Te}$ . Cu părere de rău în cadrul formării structurii în timpul tratării termice această bandă dispare datorită difuziei elementelor componentelor de „fereastră optică” și absorbant cu formarea la interfață a unui strat cu bandă interzisă mai mică decât a ZnTe, captând aproape toți purtătorii de sarcină electrică liberi pe imperfecțiunile de rețea de la interfața HJ. Pentru a reuși realizarea unui aliaj semiconductor ZnTe diluat în structura joncțiunii este necesar:

- a) de mărit distanța dintre evaporator și substrat în sistemul de evaporare a ZnTe și de dopat cu oxigen în timpul depunerii în incinta de vid, pentru a obține o concentrație mai mare a oxigenului;
- b) de creat proces tehnologic de obținere a componentelor astfel încât să se excludă difuzia elementelor componentelor structurii;
- c) de a propune un strat buffer altul, decât cel de CdS;
- d) de a utiliza în calitate de contact ohmic metale sau aliaje a căror lucru de extracție al electronilor este mai mare de 5,5 eV.

## REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SATO, K., HANAFUSA, M., NODA, A., ARAKAWA, A., UCHIDA, M., ASAHI, T., & ODA, O. ZnTe pure green light-emitting diodes fabricated by thermal diffusion. In: *Journal of Crystal Growth*. 2000, nr. 214-215, pp. 1080–1084. Disponibil: DOI:10.1016/s0022-0248(00)00278-5
2. AMIN, N., SOPIAN, K., KONAGAI, M. Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007, nr. 91(13), pp. 1202–1208. Disponibil: DOI: 10.1016/j.solmat.2007.04.006
3. PONPON, J. P., SIFFERT, P. Barrier heights on cadmium telluride schottky solar cells. In: *Revue de Physique Appliquée*. 1977, nr. 12(2), pp. 427–430. Disponibil: DOI: 10.1051/rphysap:01977001202042700
4. DHARMADASA, I., ALAM, A. How to Achieve Efficiencies beyond 22.1% for CdTe-Based Thin-Film Solar Cells. In: *Energies*. 2022, nr. 15(24) pp. 9510. Disponibil: DOI: 10.3390/en15249510
5. WANG, W., LIN, A., PHILLIPS, J. Intermediate-band photovoltaic solar cell based on ZnTe: O. In: *Applied Physics Letters*. 2009, nr. 95(1), pp. 011103. Disponibil: DOI: 10.1063/1.3166863
6. CUADRA, L., MARTÍ, A., LUQUE, A. Present status of intermediate band solar cell research. In: *Thin Solid Films*. 2004, nr. 451(452), pp. 593–599. Disponibil: DOI: 10.1016/j.tsf.2003.11.047
7. MOVLA, H. Optimization of the CIGS based thin film solar cells: Numerical simulation and analysis. In: *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 2014, nr. 125(1), pp. 67–70. Disponibil: DOI: 10.1016/j.ijleo.2013.06.034
8. ZHANG, Y., MASCARENHAS, A., GEISZ, J. F., XIN, H. P., TU, C. W. Discrete and continuous spectrum of nitrogen-induced bound states in heavily doped GaAs 1–N x. In: *Physical Review B*. 2001, nr. 63(8), pp. 085205.
9. TABLERO, C. Acceptor and donor ionization energy levels in O-doped ZnTe. In: *Computational Materials Science*. 2010, nr. 49(2), pp. 368–371. Disponibil: DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.023
10. TANG, N., HU, Q., REN, A., LI, W., LIU, C., ZHANG, J., HU, S. An approach to ZnTe: O intermediate-band photovoltaic materials. In: *Solar Energy*. 2017, nr. 157, pp. 707-712.
11. PAK, S. W., SUH, J., LEE, D. U., KIM, E. K. Growth of ZnTe: O thin films by oxygen-plasma-assisted pulsed laser deposition. In: *Japanese Journal of Applied Physics*. 2012, nr. 51(1S), pp. 01AD04.

12. ZHU, H., KALKAN, A. K., HOU, J., FONASH, S. J. Applications of AMPS-1D for solar cell simulation. In: AIP Conference Proceedings. 1999, nr. 462(1), pp. 309-314.
13. BASORE, P. A. Numerical modeling of textured silicon solar cells using PC-1D. In: IEEE Transactions on electron devices. 1990, nr. 37(2), pp. 337-343.
14. MOSTEFAOUI, M., MAZARI, H., KHELIFI, S., BOURAIOU, A., DABOU, R. Simulation of high efficiency CIGS solar cells with SCAPS-1D software. In: Energy Procedia. 2015, nr. 74, pp. 736-744.
15. SKHOUNI, O., EL MANOUNI, A., MARI, B., ULLAH, H. Numerical study of the influence of ZnTe thickness on CdS/ZnTe solar cell performance. In: The European Physical Journal Applied Physics. 2016, nr. 74(2), pp. 24602. Disponibil: DOI: 10.1051/epjap/2015150365
16. SOHID, S. B., KABALAN, A. Numerical Analysis of ZnTe Based Solar Cell with Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Back Surface Field Layer Using SCAPS-1D. In: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC). pp. 1852-1857. Disponibil: DOI: 10.1109/pvsc.2018.8547800
17. ULLAH, H., SOUCASE, B. M., SKHOUNI, O., EL MANOUNI, A. A numerical simulation study of ZnTe-based solar cells. In: 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC). 2014, pp. 686-690.
18. WANG, W., LIN, A. S., PHILLIPS, J. D. Intermediate-band photovoltaic solar cell based on ZnTe:O. In: Applied Physics Letters, 2009, nr. 95(1), pp. 011103. Disponibil: DOI: 10.1063/1.3166863
19. ULLAH, H., ULLAH, S., SOUCASE, B. M. Baseline of numerical simulations for ZnTe based thin-film solar cells. In: 2014 International Conference on Energy Systems and Policies (ICESP). 2014, pp. 1-6. Disponibil: DOI: 10.1109/icesp.2014.7347013
20. PFISTERER, F., SCHOCK, H. W. ZnTe-CdS thin film photovoltaic cells. In: Journal of Crystal Growth, 1982, nr. 59(1-2), pp. 432-439. Disponibil: DOI: 10.1016/0022-0248(82)90364-5
21. OLAJIDE, I., OLUSOLA, I. Incorporation of CdCl<sub>2</sub> Surface Treatment into the CdS/ZnTe Hetero-Junction Solar Cell Device Structures for Efficiency Improvement, In: FUOYE Journal of Engineering and Technology (FUOYEJET). 2019, nr. 4(3), pp. 14-18.
22. OLUSOLA, O. I., SALIM, H. I., DHARMADASA, I. M. One-sided rectifying p-n junction diodes fabricated from n-CdS and p-ZnTe:Te semiconductors. In: Materials Research Express. 2016, nr. 3(9), pp. 095904. Disponibil: DOI: 10.1088/2053-1591/3/9/095904

23. LEE, K. S., OH, G., CHU, D., PAK, S. W., KIM, E. K. High power conversion efficiency of intermediate band photovoltaic solar cell based on Cr-doped ZnTe. In: Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017, nr. 170, pp. 27–32. Disponibil: DOI: 10.1016/j.solmat.2017.05.020
24. The Materials Project: Materials Explorer ZnTe Zinblend. Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-2176?chemsys=Zn-Te>.
25. The Materials Project: Materials Explorer ZnTe trigonal Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-571195?chemsys=Zn-Te>.
26. The Materials Project: Materials Explorer ZnTe hexagonal Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-8884?chemsys=Zn-Te>.
27. RAO, G. K., BANGERA, K. V., SHIVAKUMAR, G. K. The effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of vacuum deposited ZnTe thin films. In: Vacuum. 2009, nr. 83(12), pp. 1485-1488.
28. SALEM, A. M., DAHY, T. M., EL-GENDY, Y. A. Thickness dependence of optical parameters for ZnTe thin films deposited by electron beam gun evaporation technique. In: Physica B: Condensed Matter. 2008, nr. 403(18), pp. 3027-3033.
29. FAROOQ, M. U., KHAN, M., FARAZ, A., MAQSOOD, A., AHMAD, W., & LI, L. Comparative study of ZnTe thin films prepared using close space sublimation (CSS) and electron beam evaporation (EBE) thin film fabrication techniques for optoelectronic applications. In: Materials Technology. 2014, nr. 29(1), pp. 29-35.
30. ERLACHER, A., AMBRICO, M., PERNA, G., SCHIAVULLI, L., LIGONZO, T., JAEGER, H., ULLRICH, B. Absorption and photoconductivity properties of ZnTe thin films formed by pulsed-laser deposition on glass. In: Applied surface science. 2005, nr. 248(1-4), pp. 402-405.
31. BELLAKHDER, H., OUTZOURHIT, A., AMEZIANE, E. Study of ZnTe thin films deposited by rf sputtering. In: Thin Solid Films. 2001, nr. 382(1-2), pp. 30-33.
32. MURALI, K. R., ZIAUDEEN, M., JAYAPRAKASH, N. Structural and electrical properties of brush plated ZnTe films. In: Solid-state electronics. 2006, nr. 50(11-12), pp. 1692-1695.
33. PATTAR, J., SAWANT, S. N., NAGARAJA, M., SHASHANK, N., BALAKRISHNA, K. M., SANJEEV, G., MAHESH, H. M. Structural optical and electrical properties of vacuum evaporated indium doped zinc telluride thin films. In: International Journal of Electrochemical Science. 2009, nr. 4(3), pp. 369-376.



34. LASTRA, G., LUQUE, P. A., QUEVEDO-LOPEZ, M. A., & OLIVAS, A. Electrical properties of p-type ZnTe thin films by immersion in Cu solution. In: Materials Letters. 2014, nr. 126, pp. 271-273.
35. LEE, K. S., OH, G., KIM, E. K. Growth of p-type ZnTe thin films by using nitrogen doping during pulsed laser deposition. In: Journal of the Korean Physical Society. 2015 nr. 67, pp. 672-675.
36. MAHMOOD, A., RASHID, R., AZIZ, U., SHAH, A., ALI, Z., RAZA, Q., ASHRAF, T. Structural and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Te thin films prepared by electron beam evaporation technique. In: Progress in Natural Science: Materials International. 2015, nr. 25(1), pp. 22-28.
37. SHARMA, D., VIJAY, K., YK SHARMA, Y., SRIVASTAVA, S. Preparation and characterization of the chromium doped ZnTe thin films. In: Advanced Materials Letters. 2013, nr. 4(1), pp. 68-70.
38. AQILI, A. K., SALEH, A. J., ALI, Z., AL-OMARI, S. Ag doped ZnTe films prepared by closed space sublimation and an ion exchange process. In: Journal of alloys and compounds. 2012, nr. 520, pp. 83-88.
39. GUL, Q., ZAKRIA, M., KHAN, T. M., MAHMOOD, A., IQBAL, A. Effects of Cu incorporation on physical properties of ZnTe thin films deposited by thermal evaporation. In: Materials science in semiconductor processing. 2014, nr. 19, pp. 17-23.
40. PAL, U. Dark-and photoconductivity in doped and undoped zinc telluride films. In: Semiconductor science and technology. 1993, nr. 8(7), pp. 1331.
41. The Materials Project: Materials Explorer CdS Cubic. Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-2469>
42. The Materials Project: Materials Explorer CdS Trigonal P3m1. Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1021511>
43. The Materials Project: Materials Explorer CdS Hexagonal P6\_3mc. Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-672>
44. MOUALKIA, H., HARIECH, S., AIDA, M. S. Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition. In: Thin Solid Films. 2009, nr. 518(4), pp. 1259-1262.
45. MEMARIAN, N., ROZATI, S. M., CONCINA, I., VOMIERO, A. Deposition of nanostructured CdS thin films by thermal evaporation method: effect of substrate temperature. In: Materials. 2017, nr. 10(7), pp. 773.
46. ISLAM, M. A., HOSSAIN, M. S., ALIYU, M. M., CHELVANATHAN, P., HUDA, Q., KARIM, M. R., AMIN, N. Comparison of structural and optical properties of CdS thin

- films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques. In: Energy Procedia. 2013, nr. 33, pp. 203-213.
47. The Materials Project: Materials Explorer ZnO Cubic. Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1986/>
48. The Materials Project: Materials Explorer ZnO Tetragonal. Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1093993>
49. The Materials Project: Materials Explorer ZnO Hexagonal. Disponibil: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-2133>
50. AYOUCI, R., MARTIN, F., LEINEN, D., RAMOS-BARRADO, J. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon. In: Journal of Crystal Growth. 2003, nr. 247(3-4), pp. 497–504. Disponibil: DOI: 10.1016/s0022-0248(02)01917-6
51. SHAKTI, N., GUPTA, P. Structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin film. In: Applied Physics Research. 2010, nr. 2(1), pp. 19.
52. KUMAR, V., SINGH, R., PUROHIT, L., MEHRA, R. Structural, Transport and Optical Properties of Boron-doped Zinc Oxide Nanocrystalline. In: Journal of Materials Science & Technology. 2011, nr. 27(6), pp. 481–488. Disponibil: DOI: 10.1016/s1005-0302(11)60095-9
53. ANDERSON, R. Experiments on ge-gaas heterojunctions. In: Solid-State Electronics. 1962, nr. 5(5), pp. 341-351.
54. DOLEGA, U. Theorie des pn-Kontaktes zwischen Halbleitern mit verschiedenen Kristallgittern. In: Zeitschrift für Naturforschung A. 1963, nr. 18(5), pp. 653-666.
55. RIBEN, A. R. Thesis, Carnegie Institute of Technology (1965)
56. CHYNOWETH, A., FELDMANN, W., LOGAN, R. Excess tunnel current in silicon Esaki junctions. In: Physical Review. 1961, nr. 121(3), pp. 684.
57. MARTÍ, A., STANLEY, C. R., LUQUE, A. Intermediate band solar cells (IBSC) using nanotechnology. In: Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. 2006, pp. 539-566.
58. DONNELLY, J., MILNES, A. Current/voltage characteristics of pn Ge-Si and Ge-GaAs heterojunctions. In: Proceedings of the Institution of Electrical Engineers. 1966, nr. 113(9), pp. 1468-1476.
59. БУБНОВ, Ю., ЛУРЬЕ, М., СТАРОС, Ф. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. In: Советское радио, 1975
60. AMIN, N., RAHMAN, K. Close-spaced sublimation (CSS): a low-cost, high-yield deposition system for cadmium telluride (CdTe) thin film solar cells. In: Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings. 2017, pp. 361.

61. ROMO, L. Zinc telluride deposition using close space sublimation to create back contacts for cadmium telluride solar cells. The University of Texas at El Paso, 2009.
62. Particle Size Estimation and Distributions. In: Mineral Processing Design and Operations. 2016, nr. 33–69. Disponibil: DOI: 10.1016/b978-0-444-63589-1.00002-2
63. YANG, Q., LIU, C., CUI, L., ZHANG, L., ZENG, Y. Structural, surface, and electrical properties of nitrogen ion implanted ZnTe epilayers. In: Applied Physics A. 2014, nr. 116, pp. 193-197.
64. SINGH, H., SINGH, T., SHARMA, J. Review on optical, structural and electrical properties of ZnTe thin films: effect of deposition techniques, annealing and doping. In: ISSS Journal of Micro and Smart Systems. 2018, nr. 7(2), pp. 123-143. Disponibil: DOI: 10.1007/s41683-018-0026-2
65. ZEMANN, J. Crystal structures, 2nd edition. Vol. 1 by R. W. G. Wyckoff. Acta Crystallographica, 1965, nr. 18(1), pp. 139–139. Disponibil: DOI: 10.1107/s0365110x65000361
66. SOBOTTA, H., RIEDE, V. Bestimmung der optischen Konstanten aus Reflexions- und Durchlassigkeitsmessungen im fernen Infrarot am Beispiel des n-GaAs. Wiss Z Karl-Marx Univ. Leipzig, In: Math. Naturwiss. 1971, nr. 20, pp. 147–156.
67. YANG, Q., LIU, C., CUI, L., ZHANG, L., ZENG, Y. Structural, surface, and electrical properties of nitrogen ion implanted ZnTe epilayers. In: Applied Physics A. 2014, nr. 116, pp. 193-197.
68. MADELUNG, O. Semiconductors: Data Handbook. 2004. DOI: 10.1007/978-3-642-18865-7
69. GARCIA, J., REMON, A., MUNÑEZ, V., TRIBOULET, R. Annealing-induced changes in the electronic and structural properties of ZnTe substrates. In: Journal of Materials Research. 2000, nr. 15, pp. 1612-1616.
70. NISHIO, M., HAYASHIDA, K., GUO, Q., OGAWA, H. Effect of VI/II ratio upon photoluminescence properties of aluminum-doped ZnTe layers grown by MOVPE. In: Applied Surface Science. 2001, nr. 169-170, pp. 223–226. DOI: 10.1016/s0169-4332(00)00655-3
71. JASSIM, S., ZUMAILA., AL WALY, G. Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films deposited by thermal evaporation. In: Results in Physics. 2013, nr. 3, pp. 173-178.
72. KING, S., MILOSEVIC, M. A method to extract absorption coefficient of thin films from transmission spectra of the films on thick substrates. In: Journal of Applied Physics, 2012, nr. 111(7).

73. HUSSAIN, K., BEGUM, T., MAHMOOD, Z., SYED, I., AHMED, S. Study of thermally deposited CdS thin films for CdTe thin film solar cell application. In: *International Journal of Nanoscience and Nanoengineering*. 2014, nr. 1(2), pp. 34-38.
74. CIUPINA, V., BABAN, C., PETCU, A., PETCU, L., RAMBU, P., PRODAN, G., RUSU, G. On the optical properties of CdS thin films. In: *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 2008, nr. 10(3), pp. 665-667.
75. VASCO, E., RUBIO-ZUAZO, J., VAZQUEZ, L., PRIETO, C., ZALDO, C. Submicron structure and acoustic properties of ZnO films deposited on (100) InP by pulsed laser deposition. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2001, nr. 19(1), pp. 224-229.
76. ROSA, A., DA SILVA, E., AMORIM, E., CHAVES, M., CATTO, A., LISBOA-FILHO, P., BORTOLETO, J. Growth evolution of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering. In: *Journal of Physics: Conference Series*. 2012, nr. 370(1), pp. 012020.
77. FANG, Z., WANG, Y., PENG, X., LIU, X., ZHEN, C. Structural and optical properties of ZnO films grown on the AAO templates. In: *Materials Letters*. 2003, nr. 57(26-27), pp. 4187-4190.
78. WANG, M., JIANG, L., KIM, E. J., HAHN, S. Electronic structure and optical properties of Zn(OH)2: LDA+U calculations and intense yellow luminescence. In: *RSC advances*. 2015, nr. 5(106), pp. 87496-87503.
79. QU, X., JIA, D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors. In: *Journal of crystal growth*. 2009, nr. 311(4), pp. 1223-1228.
80. JEONG, S., PARK, B., LEE, S., BOO, J. Metal-doped ZnO thin films: Synthesis and characterizations. In: *Surface and Coatings Technology*. 2007, nr. 201(9-11), pp. 5318-5322.
81. NORTON, D., HEO, Y., IVILL, M., IP, K., PEARTON, S., CHISHOLM, M., STEINER, T. ZnO: growth, doping & processing. In: *Materials today*. 2004, nr. 7(6), pp. 34-40.
82. SPANULESCU, I. Celule solare. *Stiintifica si Enciclopedica*. 1983, pp. 426.
83. YANG, X., BANERJEE, A., XU, Z., WANG, Z., AHUJA, R. Interfacial aspect of ZnTe/In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructures as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. In: *Journal of materials chemistry A*. 2019, nr. 7(48), pp. 27441-27449.
84. ERTAP, H., KACUS, H., AYDOGAN, S., KARABULUT, M. Analysis of temperature dependent electrical characteristics of Au/GaSe Schottky barrier diode improved by Ce-doping. In: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2020, nr. 315, pp. 112264.

85. ERTAP, H., KACUS, H., AYDOGAN, S., KARABULUT, M. Current-transport mechanisms in the Au/GaSe: Nd Schottky contact. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020, nr. 31(7), pp. 5198-5204.
86. XUE, S., HUANG, W., LIN, W., XING, W., SHEN, M., YE, X., WANG, X. Interfacial engineering of lattice coherency at ZnO-ZnS photocatalytic heterojunctions. In: *Chem Catalysis*. 2022, nr. 2(1), pp. 125-139.
87. MAKHNIY, V., KHUSNUTDINOV, S., GORLEY, V. Electrical properties of anisotype ZnO/ZnSe heterojunctions. In: *Acta Physica Polonica A*. 2009, nr. 116(5), pp. 859-861.
88. JUNG, K., KIM, B., KIM, B., LEE, C., PARK, D., PARK, B., SHIN, H. LEE, J. IEEE In: *International Conference On Semiconductor Electronics Proceedings*. 2006, pp. 572;
89. YUN, M., GANGOPADHYAY, S., BAI, M., TAUB, H., ARIF, M., GUHA, S. Interface states in polyfluorene-based metal-insulator-semiconductor devices. In: *Organic electronics*. 2007, nr. 8(5), pp. 591-600.
90. YUN, M., RAVINDRAN, R., HOSSAIN, M., GANGOPADHYAY, S., SCHERF, U., BÜNNAGEL, T., GUHA, S. Capacitance-voltage characterization of polyfluorene-based metal-insulator-semiconductor diodes. In: *Applied physics letters*. 2006, nr. 89(1).
91. FLEETWOOD, D., WINOKUR, P., REBER, R., MEISENHEIMER, T., SCHWANK, J., SHANEYFELT, M., RIEWE, L. Effects of oxide traps, interface traps, and “border traps” on metal-oxide-semiconductor devices. In: *Journal of Applied Physics*. 1993, nr. 73(10), pp. 5058–5074. DOI: 10.1063/1.353777
92. FLEETWOOD, D., SAKS, N. Oxide, interface, and border traps in thermal, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>O-nitrided oxides. In: *Journal of Applied Physics*. 1996, nr. 79(3), pp. 1583–1594. DOI: 10.1063/1.361002
93. ULLAH, H., ULLAH, S., SOUCASE, B. Baseline of numerical simulations for ZnTe based thin-film solar cells. In: *2014 International Conference on Energy Systems and Policies (ICESP)*. 2014, pp. 1-6.
94. OLUSOLA, O., SALIM, H., DHARMADASA, I. One-sided rectifying p-n junction diodes fabricated from n-CdS and p-ZnTe:Te semiconductors. In: *Materials Research Express*. 2016, nr. 3(9), pp. 095904. DOI:10.1088/2053-1591/3/9/095904
95. SCAIFE, B. *Principles of dielectrics*. 1989.
96. JONSCHER, A. Frequency-dependence of conductivity in hopping systems. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1972, nr. 8-10, pp. 293–315. DOI: 10.1016/0022-3093(72)90151-2
97. GHOSH, A. Transport properties of vanadium germanate glassy semiconductors. In: *Physical Review B*. 1990, nr. 42(9), pp. 5665–5676. DOI: 10.1103/physrevb.42.5665

98. TONKS, D., SILVER, R. Small-polaron models for the hydrogen-concentration dependence of hydrogen diffusion in Nb. In: Physical Review B. 1982, nr. 26(12), pp. 6455–6469. DOI: 10.1103/physrevb.26.6455
99. PIKE, G. AC Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity. In: Physical Review B. 1972, nr. 6(4), pp. 1572–1580. DOI: 10.1103/physrevb.6.1572
100. DEBYE, P. Polar Molecules. Dover, New York, 1929.
101. Wikipedia. Lucrul de ieşire. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%82%D0%B0%D0%B2%D1%8B%D1%85%D0%BE%D0%B4%D0%B0>
102. THUEMAN, D., GAEWDANG, T. Structural, optical and electrical properties of (CdS) 1-x (ZnTe) x solid solution thin films prepared by vacuum thermal evaporation method. In: Journal of Physics: Conference Series. 2019, nr. 1259(1), pp. 012006).
103. LAKSHMI, N., RAO, N., VENUGOPAL, R., REDDY, D. REDDY, B. Formation of mixed phases and mutual chemical analogs in ZnTe–CdS films. In: Materials chemistry and physics. 2003, nr. 82(3), pp. 764-770.
104. CHEN, D., RAVINDRA, N. Effects of crystal ordering and composition on properties of CdS x Te1– x alloys: a first-principle insight. In: Nanomaterials and Energy. 2013, nr. 2(6), pp. 288-293.

## Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, Ion Lungu, declar pe răspundere personală, că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

**Lungu, Ion**

Semnătura



Data 23.08.2024

# Curriculum Vitae

## INFORMAȚII PERSONALE Ion Lungu



📍 Str. Cetatea Albă nr.170, ap.78, 2002 Chișinău (Republica Moldova)

📞 069274911

✉ ion.lungu@usm.md

✉ ionlungu.usm@gmail.com

## EDUCAȚIE ȘI FORMARE

- 2018 – 2024 **Școala Doctorală**  
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău (Republica Moldova)  
134.01 Fizica și Tehnologia Materialelor
- 2016 – 2018 **Studii de Master**  
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău (Republica Moldova)  
Fizica Teoretică
- 2013 – 2016 **Studii de Licență**  
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău (Republica Moldova)  
Fizică

## EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

- 2022 – 2024 **Cercetător Științific**  
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău (Republica Moldova)  
LCȘ „Materiale Organice/Anorganice în optoelectronică”
- 2020 – 2022 **Cercetător Științific Stagiar**  
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău (Republica Moldova)  
LCȘ „Materiale Organice/Anorganice în optoelectronică”
- 2016 – 2019 **Inginer Cat. II**  
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău (Republica Moldova)  
LCȘ „Materiale Organice/Anorganice în optoelectronică”

## STAGII

- 16.04.2023 – 29.04.2023 **COST Action 20116**  
Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor,  
Măgurele, România

## PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE ȘTIINȚIFICE

- 2024 – Prezent **Proiect Instituțional**  
„Proiectarea arhitecturilor supramoleculare pe baza derivaților de ftalocianină metalică – nanoparticule funcționalizate pentru medicină”  
# 011209
- 2019 – 2023 **Programa de Stat**  
„Fotosensibilizatori Pentru Aplicații în Terapia Fotodinamică și Fotovoltaică”  
# 20.80009.5007.16



## PARTICIPĂRI LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE

- Manifestări internaționale**
1. *6<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 20-23<sup>th</sup> of September 2023 – prezentare oral
  2. *Workshop "Application-oriented material development"*, September 12-14, 2023
  3. *2022 Fall Meeting, European Materials Research Society (E-MRS)*, September 19 to 22, 2022
  4. *2022 Spring Meeting, European Materials Research Society (E-MRS)*, May 30 to June 3, 2022
  5. *International Semiconductor Conference CAS, 44<sup>th</sup> edition*, October 4-6, 2021
  6. *Cercetări și inovații în viziunea tinerilor cercetători "Cadet INOVA'20"*, 26-28 martie 2020
  7. *4<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 18-21<sup>th</sup> of September 2019
- Manifestări naționale cu participare internaționale**
1. *Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor*, 23-25 martie 2021
  2. *Integrare Prin Cercetare și Inovare*, 10-11 noiembrie 2020
  3. *Sesiune națională cu participare internațională de comunicări științifice studențești*, 15 februarie 2020
  4. *Integrare Prin Cercetare și Inovare*, 7-8 noiembrie 2019

## LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI ȘTIINȚIFICO-METODICE PUBLICATE

Articole în reviste științifice	în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS	3
	în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, Cat. B	2
	în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, Cat. C	3
Articole în culegeri științifice	în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)	2
	în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)	6
	în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională	4
Teze în culegeri științifice	în lucrările conferințelor științifice naționale	2
	în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)	1
	în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)	4

## CUNOAȘTEREA LIMBILOR

Limba Maternă	Limba Română
Limba engleză	Nivel Mediu
Limba Rusă	Nivel Avansat