

**INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

Cu titlu de manuscris  
C.Z.U: 621.315.5

**CURMEI NICOLAI**

**ELEMENTE FOTOVOLTAICE ÎN BAZA STRUCTURILOR SEMICONDUCTOARE  
CU CANALE INVERSATE**

**134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

**CHIȘINĂU, 2019**

Teza a fost elaborată în Laboratorul Materiale pentru Fotovoltaică și Fonică al Institutului de Fizică Aplicată.

**Conducător științific:**

**Șerban Dormidont**, prof. univ., dr. hab. în șt. fiz.-mat., IFA.

**Referenți oficiali:**

**Trofim Viorel**, prof. univ., dr. hab. în șt. tehnice, UTM.

**Gorceac Leonid**, conf. cerc., dr. în șt. fiz.-mat., Institutul de Cercetare și Inovare, USM.

**Componenta consiliului științific specializat:**

**Culiuc Leonid – președinte**, acad., prof. univ. dr. hab. în șt. fiz. – mat., IFA.

**Cojocaru Ion – secretar științific**, dr. în șt. fiz. – mat., IFA.

**Țiuleanu Dumitru – m. cor.**, prof. univ., dr. hab. în științe fiz. – mat., UTM.

**Rusu Emil – conf. cerc.**, dr. hab. în șt. tehnice, IEN „D. Ghițu”.

**Ursachi Veaceslav – conf. cerc.**, dr. hab., în șt. fiz. – mat., IEN „D. Ghițu”.

Susținerea va avea loc la 11 Martie 2019, ora 16, în ședința Consiliului științific specializat D 134.01-02 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală „Andrei Lupan” (str., Academiei 5a, Chișinău, MD-2028) și pe pagina web a ANACEC.

Rezumatul a fost expediat la \_\_\_\_\_

**Secretar științific al Consiliului științific specializat,**

D 134.01-02 cerc. șt. coord., dr. în șt. fiz. – mat., \_\_\_\_\_ **COJOCARU Ion**

**Conducător științific:**

prof. univ., dr. hab. în șt. fiz.-mat., \_\_\_\_\_ **ȘERBAN Dormidont**

**Autor:**

\_\_\_\_\_ **CURMEI Nicolai**

## Cuprins

Lista abrevierilor.....	4
Repere conceptuale ale lucrării.....	5
Conținutul tezei.....	11
Concluzii generale și recomandări.....	25
Bibliografie.....	28
Lista publicațiilor la tema tezei de doctor.....	29
Adnotări.....	32

## Lista abrevierilor

TCO	– oxid transparent conductiv ( <i>transparent conductive oxide</i> );
ITO	– oxid de indiu dopat cu staniu ( <i>indium thin oxide</i> );
CVD	– depunerea chimică din fază de vapori;
CS	– celulă solară;
CSB	– celulă solară bilaterală;
HJ	– heterojoncțiune;
SIS	– semiconductor-izolator-semiconductor;
MIS	– metal-izolator-semiconductor;
BSF	– câmpul electric din spate ( <i>back surface field</i> );
IL	– strat inversat ( <i>inversion layer</i> );
$E_g$	– lărgimea benzii interzise;
$\rho$	– rezistivitate specifică;
$\mu$	– mobilitatea purtătorilor de sarcină;
$N$	– concentrația purtătorilor de sarcină;
$N_D$	– concentrația donoșilor;
$L_n$	– lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină;
$\Phi_B$	– înălțimea barierei de potențial;
$W$	– grosimea stratului de sarcină spațială;
$\sigma$	– conductibilitatea;
$\epsilon_0$	– constanta electrică a vidului;
$\epsilon$	– permitivitatea dielectrică relativă;
$q$	– sarcina electrică elementară;
$U_d$	– potențialul de difuzie;
$C_s$	– capacitatea stărilor de suprafață;
$G$	– admitanța;
$I_0$	– curentul de saturație;
AM1,5	– masa atmosferică;
AFM	– microscopia de forță atomică;
SEM	– microscopia cu scanare electronică;
TEM	– microscopia cu transmisie electronică;
XRD	– difracția razelor $X$ ;
EELS	– spectrul pierderilor caracteristice electronilor;
EDS	– spectroscopia de dispersie a energiei razelor $X$ ;
EDX	– difracția razelor $X$ ;
$E_g$	– lărgimea benzii interzise;
$I_{sc}$	– curentul de scurt circuit;
$U_{cd}$	– tensiunea circuitului deschis;
FF	– coeficient de umplere ( <i>fill factor</i> );
$R_{ser}$	– rezistența serie;
$R_{sh}$	– rezistența șunt;

## **Repere conceptuale ale lucrării**

### **Actualitatea temei**

În prezent, și în viitorul apropiat, siliciul va fi principalul material pentru fabricarea celulelor solare (CS), în pofida căutării active a unor noi materiale în acest scop. În condiții de laborator, a fost obținută și depășită valoarea teoretică a eficienței de conversie a energiei solare de către CS în baza joncțiunilor p/n în siliciu [1, 2]. Totuși, metodele tehnologice folosite în acest caz sunt destul de complicate și mențin costul celulelor solare la un nivel destul de înalt, ceea ce împiedică utilizarea lor mai largă în condițiile terestre. În acest sens, eforturile multor grupuri de cercetare vizează reducerea costului procedului de conversie fotovoltaică a energiei solare. Acest lucru poate fi realizat prin simplificarea și ieftinirea producției de celule solare, de exemplu producția lor folosind metoda de pulverizare a soluțiilor chimice [3-9]. Valorile de eficiență obținute de astfel de dispozitive, care sunt structuri heterojoncționale, nu depășesc cu mult 10%, însă pentru majorarea randamentului acestora nu au fost epuizate toate posibilitățile. Împreună cu probleme pur tehnologice, cum ar fi optimizarea grosimii componentelor, selectarea contactelor cele mai potrivite, problemele fizice nu au fost încă rezolvate complet. Acestea sunt asociate cu formarea unei bariere de potențial la interfață, trecerea purtătorilor de sarcină prin această barieră, recombinarea purtătorilor de neechilibru etc. Starea interfeței în toate tipurile de heterojoncțiuni depinde puternic de starea suprafețelor de contact ale materialelor semiconductoare, spre deosebire de tradiționalele joncțiuni p/n, în care regiunile p și n sunt localizate în volumul semiconductorului. În heterostructuri interfața joncțiunii coincide cu regiunea de contact a componentelor ce formează heterojoncțiunea. În special, în cazul structurilor de tip oxid/semiconductor, de exemplu ITO/n-Si, produse prin metoda de pulverizare a soluțiilor chimice pe suprafața plachetei de siliciu, calitatea interfeței depinde în mare măsură de starea suprafeței a siliciului. Aceste structuri sunt de obicei utilizate pentru conversia fotovoltaică a energiei solare, deci în acest caz este deosebit de important să se poată gestiona starea interfeței pentru a majora eficiența conversiei.

### **Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor**

Costul de producție a celulelor solare este o importantă cauză de reținere a implementării acestora pe larg pentru utilizare în condiții terestre. Dezavantajul principal, care determină costul majorat al procedului tradițional și al celulelor solare, fabricate în baza acestui procedeu, este folosirea pentru formarea p-n joncțiunii a temperaturilor înalte în procesul de difuzie pe termen lung, deci, consum suficient al energiei electrice. Astfel, în calitate de alternativă a joncțiunii p-n în structura celulelor solare se propune joncțiunea de tip SIS, care se obține la temperaturi sub

500°C timp de 10 – 15 minute prin un procedeu cu mult mai simplu decât cel de difuzie. Datorită temperaturilor scăzute a procedurii de fabricație, celulele solare în baza joncțiunii SIS au un avantaj de cost inerent față de celulele solare în baza joncțiunii p-n.

Sunt cunoscute celule solare de tip SIS în care prima componentă, numită frontală, se formează din materialele semiconductoare de oxizi de metale ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , amestecul lor ITO,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  etc.). Caracteristic pentru aceste materiale este transparența înaltă pentru radiația solară, ce permite pătrunderea directă a acesteia în regiunea joncțiunii. Componenta secundă se formează din materialele semiconductoare care se caracterizează prin o intensă absorbție a radiației solare ( $\text{Si}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CuInSe}$ ,  $\text{CuInGaSe}$ ,  $\text{CuZnSnSe}$  etc.) și port denumirea materialelor absorbante. Componenta intermediară între cele două menționate, numită interfața joncțiunii și menită să departajeze neregularitățile suprafețelor contactate, se compune din materiale izolatoare cum sunt oxizii nativi ai materialelor absorbante, de ex.  $\text{SiO}_2$ , care se formează in situ la depunerea primei componente, sau din oxizii metalelor de tranziție ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  etc.) fiind obținuți pe suprafața materialului absorbant, folosind o operațiune tehnologică separată.

Cercetarea acestei clase de structuri se efectuează începând cu anii 80 și se prelungesc destul de intensiv și în prezent (ca exemplu vezi [1 – 9]). Eficacitatea structurilor în acest interval de timp a crescut de la 10 până la ~14% și în comparație cu eficiența celulelor solare tradiționale în baza joncțiunilor p-n este încă incompatibilă. Cauza principală poate fi faptul, că până în prezent din publicațiile în domeniu nu e posibil de a stabili cert în ce condiții trebuie formată interfața joncțiunii SIS, care asigură obținerea în regiunea sarcinii spațiale a joncțiunii p-n fizice, sau, cu alte cuvinte, a canalului inversat. Numai astfel de tip al joncțiunilor SIS pot concura cu eficacitatea celulelor solare tradiționale. Rezolvarea acestei probleme prin studiul dependenței parametrilor fotoelectrici ai structurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /p-Si de starea interfeței acestora, elaborarea unor tehnici de control al stării interfeței pentru a forma o barieră de potențial care să sporească eficiența conversiei radiației solare în energie electrică de celulele solare, obținute în baza structurilor nominalizate este principalul **scop** al prezentei lucrări.

În contextul celor expuse **obiectivele** studiului sunt:

- modificarea, păstrând-ui în același timp avantajele, a tehnicii de pulverizare pirolitică, apropiind dimensiunile particulelor soluției pulverizate de dimensiunile fluxului de vapori, utilizat pe scară largă în tehnologia semiconductoarelor, cum ar fi, de exemplu, CVD;
- elaborarea unei metodologii pentru gestionarea stării interfeței a structurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /p-Si;
- explorarea prin metode moderne de morfologie și topologie a interfeței acestor structuri;

- studiul profund al proprietăților structurale, optice, electrice și fotoelectrice ale heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si. Stabilirea corelației între condițiile tehnologice de producție și parametrii dispozitivelor fotovoltaice, obținute în baza structurilor menționate;

- fabricarea în baza heterojoncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si a mostrelor funcționale de celule solare low-cost unilaterale și bilaterale cu o eficiență comparabilă cu cea a modelelor industriale.

Pentru atingerea obiectivelor enumerate ale tezei a fost aplicată **metodologia cercetării științifice** contemporană, care pe larg se utilizează în studiul materialilor și dispozitivelor semiconductoare. Structura cristalografică a filmelor subțiri ITO a fost studiată prin analiza difracției cu raze X utilizând un difractometru X'PERT-MPD (Philips) cu radiație CuK $\alpha_{1,2}$  (1,5405Å, 1,5444Å) în geometria Bragg-Brentano. Componenta K $\beta$  a fost eliminată prin utilizarea unui filtru de Ni. Morfologia straturilor ITO a fost investigată prin microscopie electronică de scanare (SEM) utilizând un microscop TESCAN VEGA. Compoziția chimică a filmelor a fost studiată în același microscop SEM printr-un sistem integrat de analiză cu raze X de dispersie a energiei (EDX). Pentru a clarifica și a vizualiza particularitățile interfețelor ITO/Si a fost utilizată tehnica microscopiei electronice de transmisie (TEM) de rezoluție înaltă. Spectroscopia de dispersie a energiei razelor X (EDS) s-a utilizat pentru clarificarea compoziției chimice a secțiunii transversale a obiectelor investigate la scanarea liniară a acestora în direcția perpendiculară interfeței. Pentru determinarea posibilității apariției la interfața joncțiunilor ITO/Si a unor straturi ultrasubțiri intermediare, de exemplu SiO<sub>x</sub>, a fost folosită spectrometria de pierdere de energie a electronilor (EELS), obiectul analizei căruia sunt pierderile de excitație a vibrațiilor atomilor de suprafață a unui solid și ale substanțelor fixate prin adsorbție. Proprietățile electrice și fotoelectrice ale componentelor heterojoncțiunilor ITO/Si și însuși ale acestora au fost investigate la instalații asistate de calculator de efectuare a măsurătorilor efectului Hall, dependențelor I-U, iar cele optice – cu utilizarea diverselor instalații spectrografice.

**Noutatea și originalitatea științifică** a lucrării constă în:

1. modernizarea procedurii de depunere a straturilor subțiri semiconductoare prin tehnica spray-piroliză, în rezultatul căreia au fost obținute straturi subțiri de ITO policristaline pe substraturi de Si. Cristalitele nano cresc în direcția perpendiculară interfeței ITO/Si în formă de coloane paralelipipede cu dimensiunea laturii de 100 până la 200nm, care se termină cu piramide înălțimea cărora este de ordinul 50 nm;

2. obținerea în premieră a heterojoncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si fără utilizarea procedurii de corodare chimică a plachetelor de siliciu;
3. metodologia elaborată de dirijare a stării interfeței a structurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si care permite prepararea sigură a joncțiunilor de tip SIS cu strat (canal) inversat în regiunea sarcinii spațiale;
4. rezultatele originale obținute din investigațiile proprietăților electrice, fotoelectrice și optice ale obiectelor de studiu, care au permis elucidarea proceselor fizice, ce au loc în heterostructurile ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si la acțiunea asupra acestora cu câmp electric, lumină și temperatură, cât și acțiunea timpului asupra stabilității parametrilor structurilor cercetate;
5. fabricarea în baza heterostructurilor ITO/n-Si a mostrelor funcționale de CS unilaterale și bilaterale de o eficiență de conversie a energiei radiației solare în energie electrică record la momentul actual pentru astfel de structuri de 15,3% pentru primele și 14,15%/11,14% front/spate – pentru cele secunde.

**Problema științifică importantă soluționată** în domeniul fizicii materialelor semiconductoare pentru utilizare în fotovoltaică este **determinarea prin investigarea proprietăților electrice, fotoelectrice, optice, structurale, morfologice și topologice ale heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si a condițiilor de fabricare în baza acestora a CS low-cost cu canale inversate de eficiență comparabilă cu eficiența CS industriale.**

**Semnificația teoretică** reiese din nuanțele structurale ale interfeței heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si. Până în prezent în literatura de specialitate nu sunt reflectate condițiile de obținere controlată a structurilor de tip dioda Schottky, MIS, SIS. Elucidarea proceselor fizice, care permit formarea controlată a interfeței a astfel de structuri este o problemă teoretică importantă. În prezenta lucrare s-a demonstrat – heterostructurile ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si se comportă ca joncțiuni de tip dioda Schottky, dacă sunt obținute în condițiile când înainte de a depune componenta frontală a structurii pe Si suprafața acestuia se prelucrează chimic în soluția corosivă HNO<sub>3</sub>:HF. Pe suprafața corodată, deci deteriorată, poroasă, este imposibil de a obține un strat continuu izolator de dimensiuni nanometrice. La interfața heterojoncțiunilor cercetate se formează regiuni de contact direct între componentele ce joacă rolul metalului și siliciu. În consecință se formează joncțiunea de tip Schottky. Joncțiunile de tip MIS și SIS se formează când suprafața Si se supune prelucrării în absența soluției corosive prin



curățarea minuțioasă, degresarea, dezoxidarea în HF și oxidarea dirijată termică a acestora la temperatura formării joncțiunilor.

**Valoarea aplicativă a lucrării** poate fi caracterizată prin următoarele elaborări:

1. elaborarea instalației de obținere a heterojoncțiunilor ITO/n-Si prin utilizarea tehnicii de pulverizare pirolitică, în care dimensiunile particulelor fluxului pulverizat sunt apropiate de dimensiunile particulelor fluxului utilizat la depunerea chimică din fază de vapori;
2. elaborarea metodologiei de obținere a heterojoncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si;
3. determinarea condițiilor tehnologice de obținere a heterojoncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si de tip dioda Schottky sau de tip SIS;
4. elaborarea procedurii low-cost de fabricare a mostrelor de CS în baza heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si cu o eficiență de transformare a energiei radiației solare în energie electrică comparabilă cu eficiența dispozitivelor tradiționale.

**Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere** sunt următoarele:

1. Instalația de depunere a straturilor subțiri de oxizi de indiu și staniu modernizată prin utilizarea procesului de dispersie suplimentară a picăturilor soluției pulverizate și prin dispărțirea direcțiilor fluxurilor de pulverizare și de depunere.
2. Straturile subțiri ITO, obținute prin metoda modernizată, au o grosime de la 80 la 700nm, sunt policristaline cu cristalite sub formă de coloane paralelipede de înălțime comparabilă cu grosimea peliculei. Dimensiunile laturilor ale cristalitelor sunt de până la 200nm, vârful cărora este format din piramide cu înălțime de ~ 50nm. Concentrația electronilor  $1,1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$  de mobilitate  $27 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  asigură în straturile subțiri ITO conductibilitatea electrică de  $4,7 \cdot 10^3 \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .
3. Structura stratului intermediar în joncțiunile ITO/n-Si obținute prin depunerea pe suprafața plachetelor de siliciu, pregătită conform metodologiei tradiționale, care include tratarea chimică corosivă, a stratului ITO la temperatura de 450°C timp de 3-4 minute imediat după tratarea chimică a plachetelor, este un strat deteriorat (poros) de siliciu de grosime ~50nm. Nu s-a observat vre-un oarecare strat oxid (de exemplu, SiO<sub>x</sub>), care se aștepta să se formeze datorită condițiilor de obținere a joncțiunilor.
4. Procedeu de obținere, elaborat în premieră, a joncțiunilor ITO/n-Si, la interfața cărora se formează un strat oxid de dimensiuni nanometrice. Acest procedeu include următoarea secvență de acțiuni: punerea instalației în funcțiune (sistemul de pulverizare e pregătit pentru depunerea stratului ITO, suportul pentru placheta de siliciu este încălzit până la temperatura

450°C); pregătirea plachetei de Si (degresare, dezoxidare, spălare); imediata amplasare a plachetei pe suportul încălzit; tratarea termică a plachetei amplasate pe suport prin menținerea timp de 10 minute în condițiile mediului ambiant; imediata depunere prin spray-piroliză a stratului ITO timp de 3 minute pe suprafața oxidată a plachetei de Si; depunerea contactelor ohmice. Includerea în procedeu a operațiunii tehnologice de formare a stratului izolator la interfața joncțiunii ITO/Si prin tratare termică în mediul ambiant joacă un rol decisiv pentru obținerea celulelor solare cu canale inversate.

5. Joncțiunile SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si obținute prin depunerea pe suprafața plachetelor de siliciu de tip p orientate cristalografic (100) și de rezistivitate specifică 20Ω·cm a straturilor subțiri cu dimensiuni de câțiva nanometri prin dispersarea magnetronică a țintelor solide de SiC sau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> în atmosferă de argon (HFNRMS) sunt de tip MIS.

6. Studiul proprietăților electrice și fotovoltaice determină joncțiunile ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si ca joncțiuni cu strat/canal inversat (joncțiune fizică p-n) situat în siliciu în regiunea apropiată de interfața joncțiunii.

7. Rezultatele obținute au permis fabricarea în baza joncțiunilor ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si a celulelor solare funcționale de sensibilitate unilaterală și bilaterală de eficiență record la momentul actual pentru astfel de structuri de 15,3% pentru primele și 14,15%/11,14% front/verso pentru cele secunde.

#### **Aprobarea rezultatelor științifice**

Rezultatele principale, obținute pe parcursul efectuării lucrărilor asupra tezei de doctorat, au fost raportate și discutate la următoarele conferințe naționale și internaționale: 1) 9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 25-28, 2018, Chisinau, Moldova; 2) 32<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2016), 20-24 June 2016, Munich, Germany; 3) EMRS Spring, 2016, Lille, France; 4) 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 12-16, 2016, Chisinau, Moldova; 5) 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova; 6) 6<sup>th</sup>. International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 11-14, 2012, Chisinau, Moldova; 7) 3<sup>rd</sup> International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2016”; 8) Conferința Științifică Internațională a Doctoranzilor „TENDINȚE CONTEMPORANE ALE DEZVOLTĂRII ȘTIINȚEI: VIZIUNI ALE TINERELOR CERCETĂTORI” Chișinău 2015; 9) 5<sup>th</sup> Conference of the Physicists of Moldova, Chisinau, 22-25 Octombrie, 2014; 10) 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam,

Holland, 22 - 26 September 2014; 11) 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 30 September - 04 October 2013; 12) 9-й Международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве» ГНУ ВИЭСХ, 21 - 22 мая 2014 года, г. Москва; 13) 8-й Международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве». ГНУ ВИЭСХ) 16 - 17 мая 2012 года, г. Москва; 14) Colocviului Științific Studentesc «INTERUNIVERSITARIA» Ediția a IX-a, 16 mai 2013, Bălți, Moldova.

### **Publicațiile la tema tezei**

Rezultatele principale sunt sistematizate și publicate în 23 lucrări științifice, inclusiv 3 în reviste cu factor de impact (*Thin Solid Films*, FI 1,761; *Phys. Status Solidi A*, FI 1,525; *Results Phys.* FI. 1,337) și în 6 publicații de un singur autor.

### **Volumul și structura tezei**

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii, recomandări și bibliografie. Conține 126 pagini, dintre care, 101 pagini text de bază, 78 figuri, 10 tabele, bibliografie cu 107 titluri.

**Cuvintele-cheie:** Siliciu, materiale semiconductoare oxide, heterojoncțiune, heterostructură, celulă solară, structură SIS, conversie fotovoltaică, parametri fotovoltaici, interfață, strat intermediar

### **Conținutul tezei**

În **Introducere** este argumentată actualitatea direcției de cercetare, este formulat scopul și obiectivele lucrării, noutatea și originalitatea științifică a lucrării, problema științifică importantă soluționată, semnificația teoretică și valoarea aplicativă, rezultatele științifice principale înaintate spre susținere, aprobarea rezultatelor științifice, publicațiile la tema tezei.

În **primul Capitol** este realizată o sinteză a rezultatelor obținute la cercetarea proprietăților electrice și fotoelectrice a joncțiunilor similare obiectelor de studiu analizate în teză. Rezultatele lucrărilor științifice prezentate în capitolul I au fost analizate în vederea utilizării lor pentru obținerea CS în baza joncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si.

În **Capitolul 2** este realizată descrierea amplă a procedeelelor de obținere a joncțiunilor ITO/n-Si (de tip Schottky și de tip SIS), SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si în scopul de a obține celule solare funcționale în baza acestora.

Pentru realizarea joncțiunii ITO/n-Si în baza barierei Schottky a fost respectată următoarea consecutivitate a proceselor tehnologice: degresarea plachetelor de siliciu a fost

efectuată prin fierberea acestora în soluția  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:8) timp de 15 minute la temperatura de  $\sim 80^\circ\text{C}$ , eliminarea stratului de oxid nativ de pe suprafața de lucru a siliciului s-a realizat prin tratarea acestora în HF timp de 2 minute, corodarea chimică a siliciului a fost realizată în acizii  $\text{HNO}_3:\text{HF}$  (3:1) timp de 2 minute, imediat după corodarea chimică placheta de siliciu a fost amplasată pe suportul încălzit al instalației și pe suprafața de lucru a acesteia a fost depus stratul ITO, contactele ohmice ale structurii ITO/n-Si/n<sup>+</sup>-Si au fost obținute prin metoda evaporării termice în vid a argintului.

Influența procedurii de formare a joncțiunii ITO/n-Si asupra interfeței a fost determinată prin investigarea secțiunii transversale ale joncțiunii ITO/n-Si cu ajutorul microscopului electronic de transmisie de rezoluție înaltă (TEM). Aceste imagini au fost obținute la centrul de cercetare științifică SINTEF Norvegia, pentru ce aducem sincere mulțumiri colegilor acestui centru.

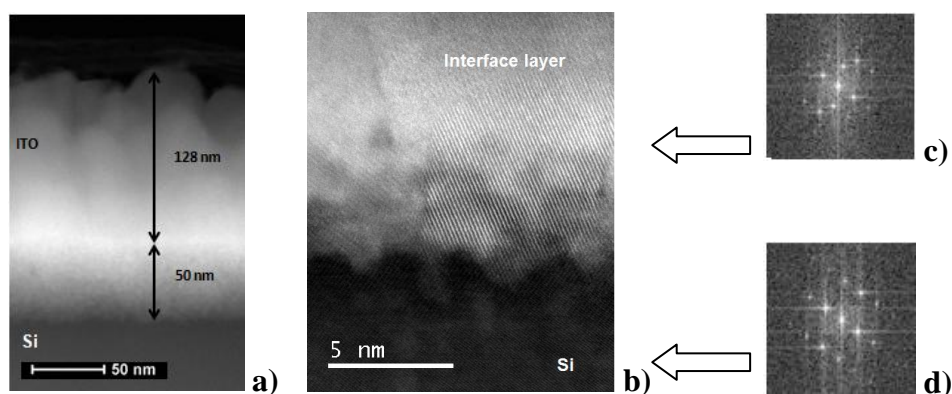


Fig. 1. Imaginile TEM a secțiunii transversale a structurii ITO/n-Si/n<sup>+</sup>-Si cu placheta de Si corodată chimic a), b), lauegrama stratului intermediar c), lauegrama substratului de siliciu d).

Analizând imaginile secțiunii transversale ale joncțiunilor obținute, Fig. 1a), observăm că, la frontiera de separare a plachetei de siliciu și a stratului ITO persistă un strat intermediar de grosimea 50nm ce nu este caracteristic pentru un strat de siliciu oxidat. Imaginea de rezoluție mai înaltă, Fig. 1b demonstrează că, suprafața plachetei de Si este puternic deteriorată și, probabil, reprezintă un strat poros (reamintim că pentru depunerea stratului ITO a fost utilizată suprafața poleită apoi corodată). Se presupune că, stratul poros s-a format datorită corodării în amestecul de concentrație înaltă a acizilor  $\text{HNO}_3:\text{HF}$ . Această presupunere se confirmă prin studiul structurii la difracția razelor X (vezi Fig. 1c și 1d, care demonstrează că, structura stratului intermediar este identică cu structura substratului de Si [7a]\*, iar studiul pierderii caracteristice a energiei electronilor (EELS) demonstrează (Fig. 2) că la interfața probei nu se observă stratul oxid.

\* „a” indică apartenența referinței la lista publicațiilor la tema tezei de doctor

Analiza distribuției elementelor chimice la interfața structurii ITO/n-Si (Fig. 3) obținută prin spectroscopia dispersiei energetice a razelor X (EDS) demonstrează că, componentele stratului ITO pătrund în fisurile stratului poros. Pe măsura tranziției spre suprafața acestuia concentrația elementelor chimice ce intră în componența stratului ITO se majorează și raportul lor se stabilizează în regiunea graniței stratului intermediar cu stratul ITO.

Pătrunderea componentelor chimice ale stratului ITO în stratul de la interfață încă o dată demonstrează prezența stratului poros de Si.

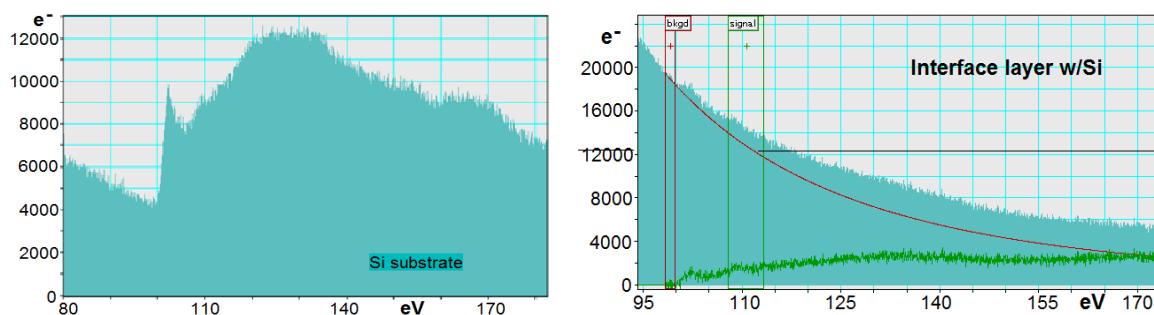


Fig. 2. Spectrul pierderii caracteristice a energiei electronilor în componentele structurii ITO/n-Si/n<sup>+</sup>-Si.

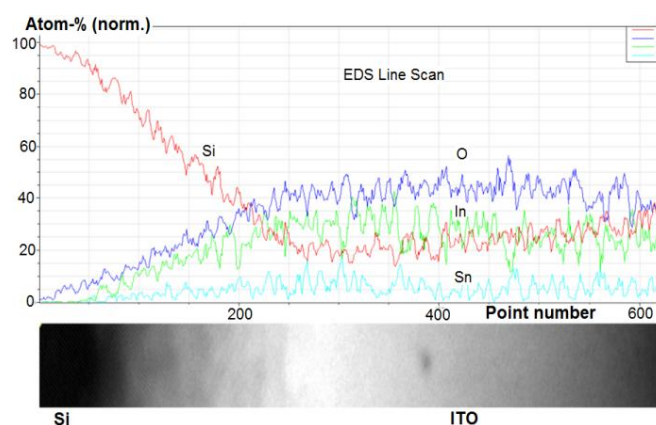


Fig. 3. Distribuția elementelor chimice la interfața structurii ITO/n-Si.

Rezultatele obținute în urma investigațiilor EELS și EDS demonstrează că, la interfața structurii nu se formează oxidul de siliciu. Acest fapt pe deoparte pare neobișnuit deoarece condițiile de obținere a structurii sunt prielnice pentru formarea acestuia. Însă pe de altă parte temperatura de obținere a structurii (450°C) este relativ joasă, timpul de obținere a probei în mediul oxidant și suprafața poroasă a Si previn formarea unui strat de oxid continuu. În acest caz este posibil contactul direct al stratului ITO cu suprafața plachetei de Si neoxidată.

Luând în vedere considerentele expuse mai sus, probele Ag/n<sup>+</sup>ITO/n-Si/n<sup>+</sup>-Si/Ag obținute prin metoda descrisă, prezintă structuri cu barieră Schottky. În continuare acest tip de probe vor fi numite ITO/n-Si (Schottky).

Pentru obținerea CS ITO/n-Si în baza joncțiunilor SIS în calitate de componentă de bază au fost folosite materiale semiconductoare (plachete de siliciu și straturi ITO) cu parametrii identici cazului CS de tip Schottky, însă a fost modificată procedura de pregătire a suprafeței active a siliciului. Pentru formarea joncțiunii n-Si/SiO<sub>x</sub>/ITO placheta de siliciu în mod identic cazului joncțiunilor de tip Schottky se degresează și se tratează în acid fluorhidric. Imediat după această procedură placheta de siliciu se plasează cu latura puternic dopată pe suportul încălzit până la 450°C al instalației de pulverizare. Timp de 10 – 15 minute laturile plachetei de siliciu se oxidează în condițiile mediului ambiant, formându-se un strat continuu de SiO<sub>x</sub> uniform extra subțire de dimensiuni nanometrice. La sfârșitul procedurii de oxidare se efectuează procesul de pulverizare timp de ~3 minute a soluției pregătite din precursori InCl<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O; SnCl<sub>4</sub>+5H<sub>2</sub>O; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH în proporție 9:1:20. Ca rezultat se formează un strat subțire ITO de grosimi 120 – 150nm și joncțiunea de tip SIS ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si/n<sup>+</sup>-Si, situată la adâncimea grosimii stratului ITO. Contactele ohmice în formă de strat continuu metalic pe stratul puternic dopat n<sup>+</sup> și a grilei metalice de contact pe suprafața frontală a structurii se confecționau prin evaporare termică în vid a Ag folosind măști speciale.

În Fig. 4 sunt prezentate imaginile (TEM) și (SEM) a secțiunii transversale a structurii ITO/Si. Imaginea SEM a secțiunii transversale demonstrează că, granița de separare a componentelor structurii este abruptă. Imaginea de rezoluție înaltă obținută prin microscopia electronică de transmisie (TEM) demonstrează prezența la interfață a unui strat intermediar de dimensiuni ~1nm.

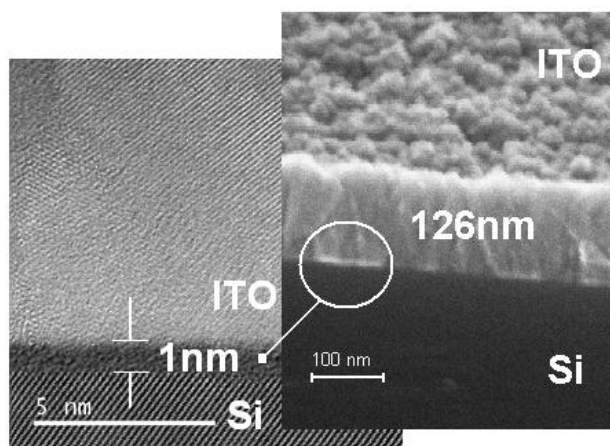


Fig. 4. Imaginile secțiunii transversale (TEM) și (SEM) a structurii ITO/n-Si,

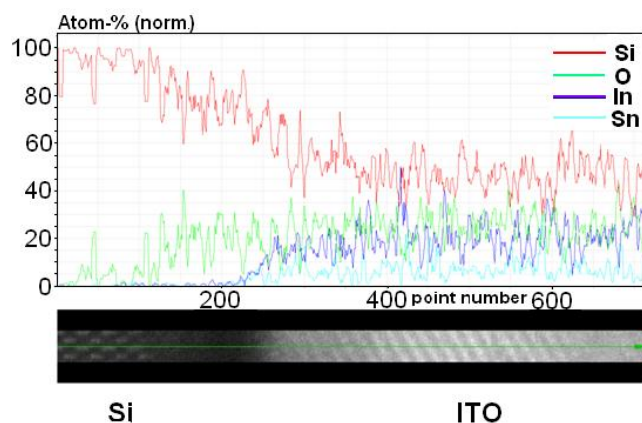


Fig. 5. Distribuția elementelor chimice la interfața structurii ITO/n-Si.

Pentru a determina componența acestui strat a fost cercetată distribuția elementelor chimice a structurii ITO/n-Si prin dispersia energetică a razelor X (EDS) (Fig. 5), unde este prezentată distribuția elementelor chimice pe secțiunea transversală în direcția de la Si spre ITO (vezi imaginea aplicată în figură). Observăm că în regiunea de la suprafața Si spre ITO la distanța de 200 puncte sunt depistați numai atomii de siliciu și de oxigen, care și formează un strat oxidat. În continuare sunt observate elementele chimice ce intră în componența stratului ITO. Distribuția elementelor chimice observată confirmă prezența unui strat de oxid la interfața joncțiunii ITO/n-Si.

Spectrul pierderilor energetice caracteristice electronilor (EELS) a materialelor ce intră în componența structurii prezentat în Fig. 6 demonstrează că, pierderilor energetice sunt specifice elementelor chimice Si și  $\text{SiO}_x$ . De aici rezultă, că stratul intermediar situat la interfața de contact a Si și ITO este oxidul de siliciu format la menținerea timp de 10 minute pe suportul sistemului de încălzire a plachetei de Si până la începutul procesului de depunere a stratului ITO.

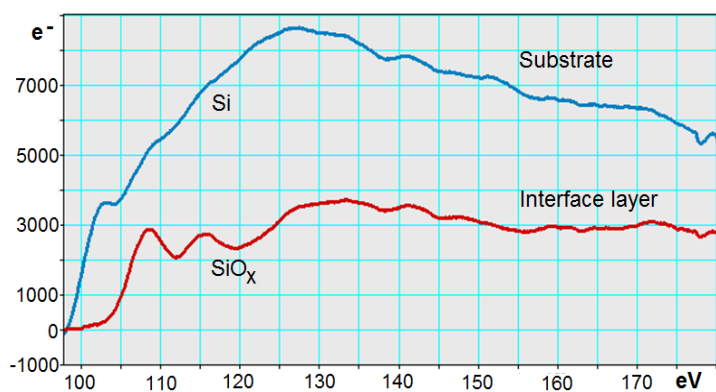


Fig. 6. Spectrul pierderilor energetice caracteristice electronilor (EELS) la cercetarea componentelor structurii ITO/n-Si.

Așadar, studiul structurilor în cauză prin metoda pierderii caracteristice a energiei electronilor (EELS) confirmă prezența stratului  $\text{SiO}_x$ . Prezența stratului oxid la interfața

joncțiunii ITO/n-Si caracterizează structura dată ca joncțiune de tip semiconductor/izolator/semiconductor ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si/n<sup>+</sup>-Si. În continuare acest tip de structuri vor fi numite ITO/n-Si (SIS).

Al doilea tip de CS obținute și cercetate în teză sunt CS în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si. Straturile SiC și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de dimensiuni nanometrice au fost obținute prin metode identice. În ambele cazuri a fost folosită dispersarea magnetronică a țintelor solide de SiC și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> în atmosferă de argon (High Frequency Non Reactive Magnetron Sputtering). Depunerea straturilor subțiri a fost realizată pe plachete de siliciu de conductibilitate p, orientarea cristalografică (100), rezistivitatea specifică 20Ω·cm. Plachetele de siliciu utilizate în calitate de componentă activă au fost preventiv tratate în acid fluorhidric, timp de două minute, pentru a elimina stratul de oxid nativ de pe suprafața de lucru. Contactele ohmice la fel ca și în cazul celulelor solare în baza joncțiunilor ITO/n-Si au fost obținute prin evaporarea termică în vid.

Compoziția straturilor obținute (SiC și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) a fost determinată prin spectroscopia Raman utilizând microscopul Omega Scope AIST-NT cu rezoluție nanometrică. Atomii ce intră în compoziția straturilor subțiri au fost excitați cu ajutorul laserului cu Ar<sup>+</sup> cu lungimea de undă 532nm. Spectrul Raman obținut posedă o bandă dominantă în regiunea 982cm<sup>-1</sup>, caracteristică regiunii spectrale apropiată frecvenței modurilor caracteristice pentru SiC. În cazul cercetării straturilor subțiri de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, maximul spectrului Raman corespunde cu rețeaua cubică a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Structura straturilor SiC și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a fost investigată la difracția electronilor utilizând microscopul cu transmisie electronică JEOL Ltd. JEM 2100. Modelul difracțional a straturilor subțiri SiC depuse pe Si este prezentat în Fig. 7a. Din modelul difracției au fost observate inele difuze ale difracției cu careva pete neclare, caracteristice fazei amorfe iar petele neclare indică prezența fazelor cristaline [1a, 3a]. În plus prezența inelelor de difracție indică absența dominantă a orientăției straturilor subțiri depuse pe placheta de Si.

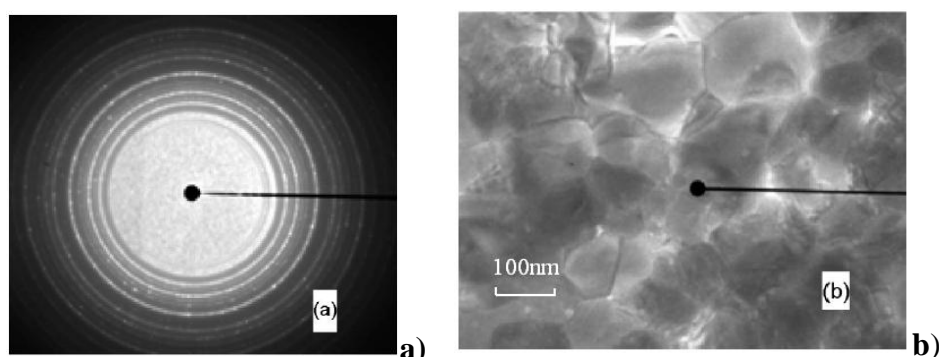


Fig. 7. Lauegrama stratului SiC a), și imaginea TEM a suprafeței acestui strat b).



În Fig. 7b se observă clar că straturile SiC obținute sunt predominant formate dintr-o aglomerație de așa numite “insule” în mare parte de tip amorf cu incluziuni de cristalite de dimensiuni nanometrice. Cercetarea proprietăților structurale ale straturilor Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obținute pe placheta de Si, la fel ca și straturile SiC posedă o structură mixtă, fiind observate fazele microcristalină și amorfă.

În **Capitolul 3** sunt descrise proprietățile electrice ale joncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si, utilizate pentru obținerea celulelor solare. Proprietățile electrice ale joncțiunilor obținute au fost determinate din dependența curent-tensiune, având ca model tranziția curentului prin joncțiunea p-n. Măsurările curentului în funcție de tensiune au fost efectuate la diferite temperaturi 293-363K (mediul de funcționare al celulelor solare), în condiții de întuneric.

Pentru a determina mecanismele predominante de transport ale purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial ITO/n-Si de tip Schottky dependențele curentului de tensiune au fost reconstruite în coordonatele  $\ln I = f(U)$ .

Aspectul general al dependențelor curent–tensiune Fig. 8 se caracterizează prin prezența evidențiată a două pante de modificare a curentului cu creșterea tensiunii. În sectorul 1 panta dependenței curentului prin bariera de potențial de tensiunea aplicată rămâne constantă, deci nu se schimbă la modificarea temperaturii. În acest caz trecerea purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial se efectuează prin procesele de tunelare în regiunea sarcinii spațiale, Fig. 9a, iar curentul prin barierei de potențial din punct de vedere matematic este descris de relația:

$$I = I_0 \exp \frac{AV}{BT} \quad (1)$$

unde  $A$  și  $B$  sunt constante, care nu depind respectiv de temperatură și de tensiune. Valoarea numerică a mărimii fizice  $A$  în relația (1) determinată din dependențele  $\ln I = f(U)$  este egală cu  $\sim 15V^{-1}$ , iar valorile constantei  $B$  se determină din aceleași dependențe reconstruite în coordonatele  $\ln I = f(T)$ . Valoarea numerică a constantei  $B$  este  $0,045 K^{-1}$ .

Cunoscând valoarea constantei  $A$ , s-a determinat numărul proceselor de tunelare la tranziția electronilor din banda de conducție a Si în banda de conducție ITO, care este egal cu  $\sim 10^4$ .

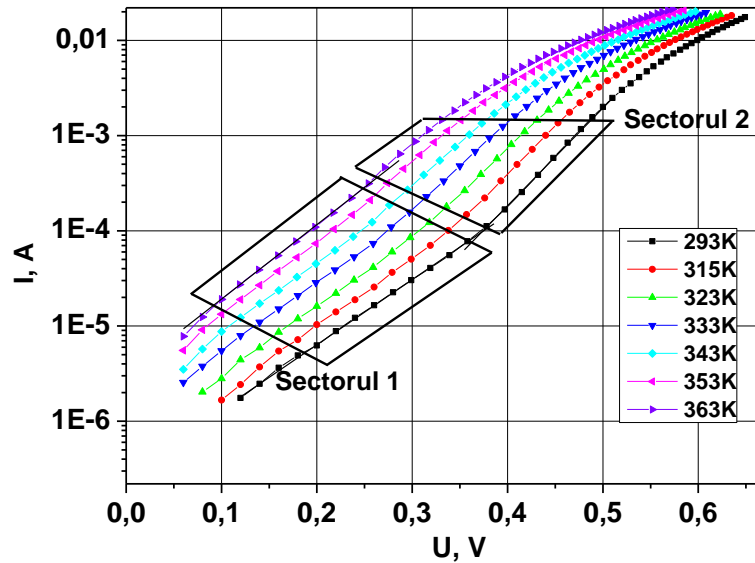


Fig.8. Caracteristicile curent-tensiune la întineric ale structurii ITO/n-Si în condiții de întineric și diverse temperaturi.

La majorarea tensiunii electrice aplicate din exterior la valori ce depășesc 0,37V mecanismul de trecere a curentului prin structura Ag/ITO/n-Si/n<sup>+</sup>-Si/Ag se schimbă (vezi în Fig.8, sectorul 2). Pantele dependențelor curent – tensiune se modifică la variația temperaturii ce se certifică prin valoarea constantă a parametrului  $n$  din relația (2), care este de 1,5 pentru tot intervalul de temperaturi în care s-au efectuat măsurătorile.

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

Acest rezultat indică începutul emisiei electronilor din siliciu în ITO pe deasupra barierei de potențial (Fig. 9b). Prezența emisiei electronilor peste bariera de potențial demonstrează existența contactului direct a stratului ITO cu Si, ceea ce a fost presupus din rezultatele investigațiilor TEM, EDS și EELS.

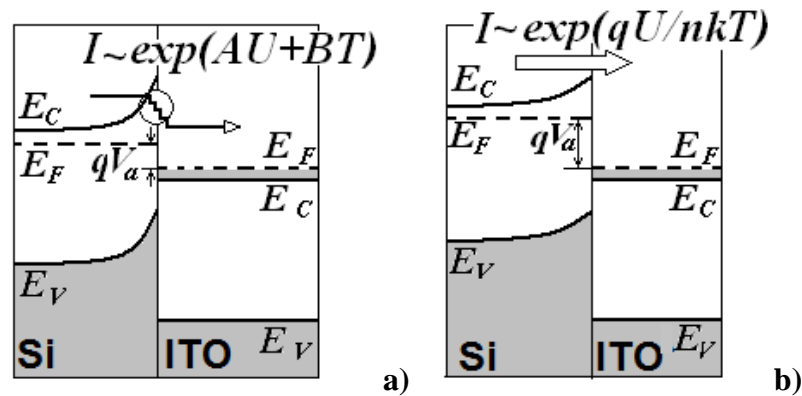


Fig. 9. Ilustrarea mecanismului de tunelare a barierei de potențial ITO/n-Si de către purtătorii de sarcină, a) la tensiuni < 0,37V, b) la tensiuni > 0,37V.

Măsurările caracteristicilor curent-tensiune a structurilor ITO/n-Si de tip SIS au fost efectuate în condiții similare condițiilor de măsurare a structurilor ITO/n-Si de tip Schottky.

În Fig. 10a sunt prezentate dependențele curentului de tensiune ale structurii ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si la întuneric și diferite temperaturi. La fel ca și în cazul probelor ITO/n-Si (Schottky), caracteristicile curent-tensiune în scară semi-logaritmică ale structurilor ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si trebuie să prezinte niște dependențe liniare. Într-adevăr caracteristicile prezentate în Fig. 10a sunt liniare și sunt caracterizate numai de o singură pantă până la tensiunea care compensează potențialul de difuzie. Panta dependenței curentului prin bariera de potențial de tensiunea aplicată rămâne constantă, deci nu se schimbă la modificarea temperaturii. În acest caz trecerea purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial este similară cu cazul contactului ITO/n-Si (Schottky) sectorul 1, și este descrisă de relația 1.

În acest caz tranziția purtătorilor de sarcină (electronilor) din banda de conducție a Si în banda de conducție a ITO are loc prin mecanismul de tunelare prin trepte, care se păstrează pe tot intervalul tensiunilor aplicate [5a, 9a, 19a]. Absența emisiei electronilor peste barieră este explicată de prezența stratului oxid la interfața ITO/n-Si. Din diagrama energetică de benzi Fig. 10b observăm că, electronii din banda de conducție a Si pot pătrunde în banda de conducție a ITO numai prin procesele de tunelare.

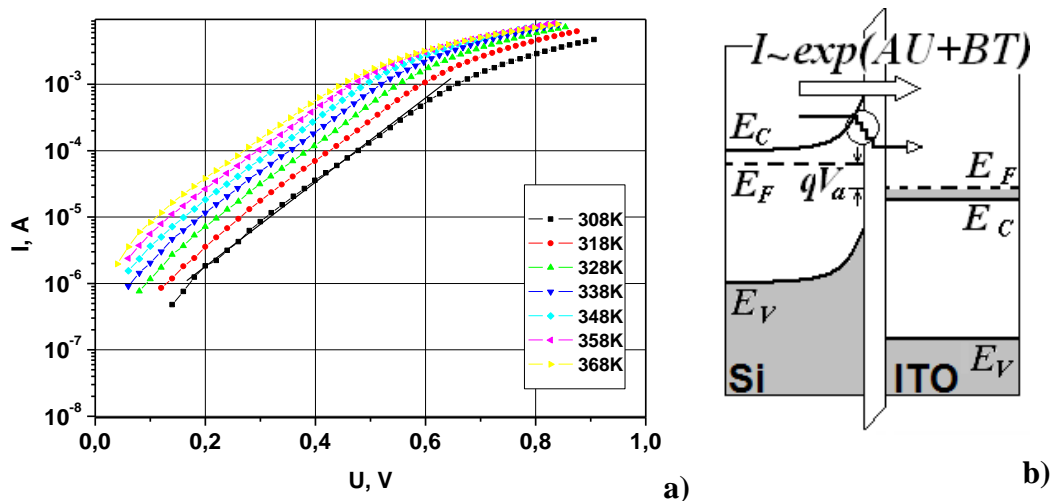


Fig. 10. Dependențele curent-tensiune la întuneric și diverse temperaturi ale structurii ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si a), ilustrarea mecanismului de tunelare a barierei de potențial ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si de către purtătorii de sarcină b).

Cunoscând parametrii benzilor energetice ale materialelor semiconductoare utilizate pentru obținerea structurilor ITO/n-Si de tip SIS și a parametrilor electrici determinați din cercetarea proprietăților electrice, a fost construită și explicată diagrama benzilor energetice a structurii obținute, prezentată în Fig. 11.

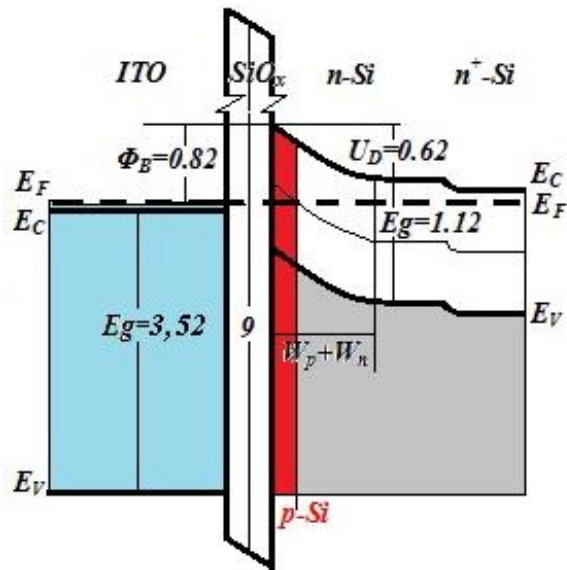


Fig. 11. Diagrama benzilor energetice a structurii ITO/n-Si de tip SIS.

Observăm că, valoarea potențialului de difuzie depășește jumătate din lărgimea benzii interzise a siliciului. Acest fapt demonstrează că, în imediata vecinătate cu granița de separare a stratului de oxid și Si există regiunea sarcinii spațiale de o anumită lărgime care este puternic sărăcită, iar în regiunea dată conductibilitatea materialului este inversată.

Din cercetarea dependențelor curent-tensiune a joncțiunilor SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si, au fost determinate valorile potențialului de difuzie, care s-a dovedit a fi 0,9-1.0V [11a, 12a]. Valorile obținute, ca și în cazul joncțiunilor ITO/n-Si de tip SIS depășesc jumătate din lărgimii energetică a benzii interzise a siliciului. Luând în considerație rezultatele obținute, putem concluziona că la interfața de contact a siliciului cu componenta frontală astfel se formează un strat de conductibilitate inversă (conductibilitate electronică) localizat în siliciu. De aici rezultă că, structurile fotovoltaice obținute în baza heterojoncțiunilor SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si sunt caracterizate ca structuri fotovoltaice cu canale inversate. Din investigarea dependențelor curent-tensiune, la diverse temperaturi, ale joncțiunilor SiC/p-Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si reconstruite în coordonate semilogaritmice a fost demonstrată prezența unui singur mecanism predominant de tranziție a purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial. Mecanismul de tranziție al purtătorilor de sarcină prin joncțiunile SiC/p-Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si identificat, s-a dovedit a fi mecanismul de tunelare prin trepte a barierei de potențial de către purtătorii de sarcină, pe intervalul tensiunilor aplicate 0-0,6V. Dominarea mecanismului de tunelare-recombinare se datorează prezenței unui strat intermediar la interfața joncțiunii, în cele mai dese cazuri un strat de oxid caracteristic substratului. Luând în considerație condițiile tehnologice care exclud definitiv prezența stratului

de oxid de siliciu afirmăm că, în cazul structurilor Ag/SiC/p-Si/Cu și Ag/p-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si/Cu rolul oxidului este îndeplinit de însuși straturile subțiri de SiC și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Conform modelului de analiză a capacității joncțiunilor similare joncțiunilor ITO/n-Si au fost măsurate și cercetate proprietăților capacitive ale joncțiunilor ITO/n-Si de tip Schottky și de tip SIS. Conform modelului menționat s-a determinat că, la frecvența de 2kHz capacitatea structurii ITO/n-Si (Schottky) este de  $C_d/S=1,07 \cdot 10^{-2} \text{F/m}^2$  și respectiv  $5 \cdot 10^{-3} \text{F/m}^2$  pentru structurile ITO/n-Si (SIS), iar grosimea stratului intermediar de ~10nm a fost determinat pentru primul tip de joncțiuni și ~4nm pentru cele secunde.

Este cunoscut că, dependența  $1/C^2=f(U)$  a structurilor similare structurilor ITO/n-Si trebuie să prezinte o dependență liniară față de tensiunea aplicată din exterior, și într-adevăr această dependență este liniară pentru ambele tipuri de joncțiuni, iar intersecția lor cu axa tensiunilor a determinat valoarea potențialului de difuzie de 0,53V pentru structurile de tip Schottky și 0,64V pentru structurile de tip SIS. Din unghiul de înclinare a caracteristicii  $1/C^2=f(U)$  a fost determinată concentrația impurităților în componenta activă a CS în baza joncțiunilor ITO/n-Si. Cunoscând valorile potențialului de difuzie și concentrația impurităților în siliciu, a fost determinat lărgimea regiunii de sarcină spațială. Pentru structurile ITO/n-Si de tip Schottky lărgimea regiunii de sarcină spațială este egală cu 0,57μm și cu 0,63μm pentru structurile ITO/n-Si de tip SIS.

Din analiza caracteristicilor capacitate-tensiune s-a determinat că, în regiunea tensiunilor de ~0,5V, începând cu o frecvență anumită (20KHz pentru structurile Schottky și 40KHz pentru structurile SIS) dependența capacitate-tensiune posedă un maximum, care probabil este determinat de prezența unor stări de suprafață la interfața de contact a două materiale.

Densitatea stărilor de suprafață este dificil de a fi determinată din dependența capacitate-tensiune a joncțiunilor cercetate. Pentru a evita dificultățile survenite au fost măsurate dependențele admitanței de tensiunea aplicată la diverse frecvențe. Însă, pentru determinarea densității stărilor de suprafață aceste dependențe au fost reconstruite în coordonate  $G/\omega-f(\omega)|_{U=\text{const.}}$ . Maximul acestor dependențe corespunde cu valoarea  $C_s/2$ , unde  $C_s$  - este capacitatea stărilor de suprafață.

$$D_{ss} = \frac{C_s}{qS} , \quad (3)$$

Utilizând relația (3), a fost determinată densitatea stărilor de suprafață, care s-a dovedit a fi de ordinul  $1,2-2,2 \cdot 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  pentru structurile de tip Schottky și  $3,5-9,8 \cdot 10^9 \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$  pentru structurile de tip SIS [18a]. Analizând rezultatele privind densitatea stărilor de suprafață la contactarea straturilor ITO cu substratul de Si, a cărui suprafață de lucru a fost tratată în mod

diferit, putem afirma că, utilizarea metodologiei de obținere a celulelor solare ITO/n-Si cu joncțiune de tip SIS duce la micșorarea densității stărilor de suprafață la interfața de contact a materialelor, în comparație cu metodologia de obținere a celulelor solare ITO/n-Si cu joncțiune de tip Schottky.

În **Capitolul 4** sunt prezentate rezultatele științifice obținute la cercetarea proprietăților fotovoltaice ale joncțiunilor obținute.

Testarea CS cu canale inversate în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si în condiții standard AM1.5 (1000W/m<sup>2</sup>, 25°C) asigurate de simulatorul de radiație solară ST-1000, au permis obținerea parametrilor fotovoltaici principali prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Parametrii fotovoltaici principali a structurilor Ag/SiC/p-Si/Cu, și Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si/Cu.

Structura	Parametrii			
	Jsc, mA	Ucd, V	FF, %	Eff., %
Ag/SiC/p-Si/Cu	18.6	0.538	51	6.38
Ag/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /p-Si/Cu	24.05	0.527	57	7.22

Rezultatele obținute la analiza influenței parametrilor fizici ai componentelor care formează joncțiunea ITO/n-Si asupra parametrilor fotovoltaici a permis selectarea grosimilor optime ale stratului ITO și grosimea plachetelor de Si. Pentru obținerea eficiențelor rezonabile de conversie a CS în baza joncțiunilor ITO/n-Si se recomandă obținerea straturilor ITO de grosimea 0.2 – 0.3μm [10a] pe placheta de Si de grosime comparabilă cu lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină (electronilor) 150-200μm.

Este cunoscut că, eficiența de conversie a celulelor solare bazate pe heterojoncțiuni în mare parte depinde de calitatea interfeței (calitatea joncțiunii) între materialele semiconductoare. În cazul celulelor solare Ag/ITO/n-Si/n<sup>+</sup>-Si/Ag, calitatea joncțiunii depinde de starea suprafeței de contact a plachetei de siliciu cu stratul ITO. De aici rezultă că, obținerea structurilor fotovoltaice în baza joncțiunilor ITO/n-Si de eficiență înaltă necesită ajustarea suprafeței de lucru a plachetelor de siliciu.

În Fig.12 a) sunt prezentate rezultatele cercetării a probelor obținute prin procedeul tradițional care include corodarea plachetei de Si în câteva variante și a probei la obținerea cărei nu au fost utilizate soluțiile chimice corosive. Toate probele au fost obținute în condiții identice. Timpul de 3-4 minute este timpul de pulverizare, deci timpul de obținere a stratului ITO. Acest strat se depune imediat după pregătirea corespunzătoare a plachetelor de Si. Nu numai noi, dar și toți, care activează în acest domeniu, consideră formarea stratului oxid la interfața joncțiunii ITO/Si concomitent cu depunerea prin spray-piroliză a stratului ITO. Se preconiza să se obțină o

diferență evidențiată între valorile parametrilor probelor cu interfața joncțiunilor formate prin tratarea chimică și a parametrilor probelor obținute în absența soluțiilor chimice agresive pentru Si în favoarea celor secunde.

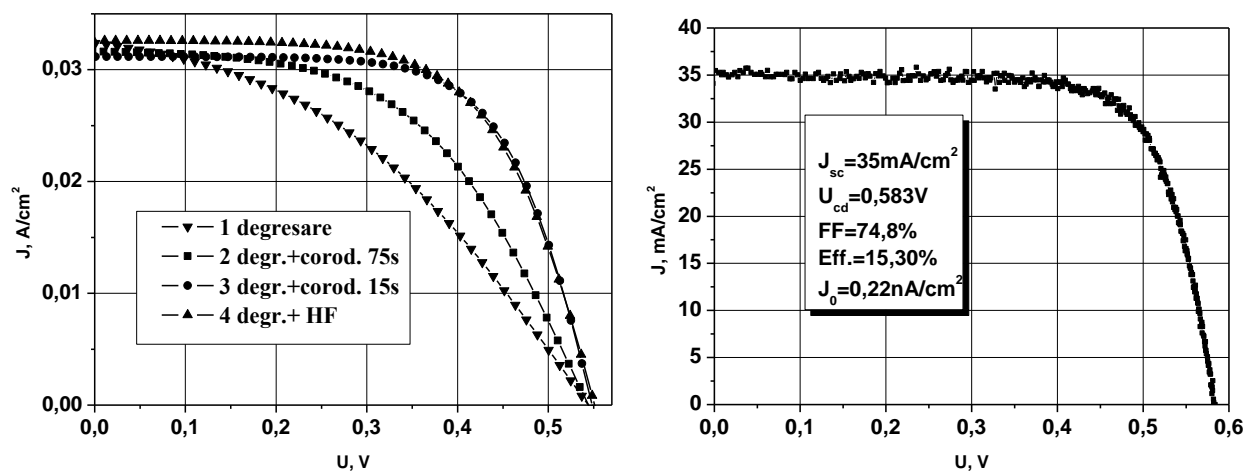


Fig. 12. Caracteristicile de sarcină a CS ITO/n-Si de tip Schottky în dependență de starea suprafeței a Si a), caracteristicile de sarcină a celulelor solare ITO/n-Si (SIS) b).

Însă, cum se vede în Fig.12 a), valorile parametrilor principali (curenții de scurtcircuit  $J_{sc}$ , tensiunile circuitului deschis  $U_{cd}$ ) a ambelor tipuri de probe sunt identice, ce înseamnă, că stratul oxid la interfața probei cu Si ne tratat chimic nu se formează concomitent cu depunerea stratului ITO, sau nu ajunge timp pentru a se forma. Soluția acestei probleme este includerea în succesiunea de operațiuni tehnologice a unei noi acțiuni de oxidare a suprafeței plachetei de siliciu, pe care ulterior se formează joncțiunea ITO/SiO<sub>x</sub>/Si. În final s-a elaborat următoarea succesiune a operațiunilor tehnologice: punerea instalației în funcțiune (sistemul de pulverizare e pregătit pentru depunerea stratului ITO, suportul pentru placheta de siliciu este încălzit până la temperatura 450°C); pregătirea plachetei de Si (degresare, dezoxidare, spălare); imediata amplasare a plachetei pe suportul încălzit; tratarea termică a plachetei amplasate pe suport prin menținerea timp de 10 minute în condițiile mediului ambiant; imediata depunere prin spray-piroliză a stratului ITO timp de 3 minute pe suprafața oxidată a plachetei de Si; depunerea contactelor ohmice. Observăm, timpurile indicate în acest lanț de operațiuni caracterizează durata diferitor acțiuni și anume: 10min sunt durata de tratare termică a plachetei de Si, în rezultatul căreia se formează stratul SiO<sub>x</sub> (vezi Fig.4), iar 3min sunt durata de depunere a stratului ITO pe suprafața menționată cu stratul izolator format. Că acest strat este SiO<sub>x</sub> mărturisește Fig.6, unde sunt prezentate rezultatele cercetărilor EELS (electron energy-loss spectroscopy).

Considerăm, includerea în procedeul descris mai sus a operațiunii tehnologice de formare a stratului izolator la interfața joncțiunii ITO/Si prin tratare termică în mediul ambiant joacă un

rol decisiv pentru obținerea celulelor solare cu canale inversate în baza joncțiunilor de tip SIS  $\text{Ag/n}^+\text{Si/nSi/SiO}_x\text{/ITO/Ag}$ , eficacitatea cărora de transformare a radiației solare în energie electrică 15,3%, asigurată de  $J_{sc}=35\text{mA/cm}^2$ ,  $U_{cd}=0,583\text{V}$ ,  $\text{FF}=74,8\%$  (Fig.12 b) este mai performantă decât eficiențele dispozitivelor de acest tip reflectate de literatura în domeniu.

Creștere suplimentară a eficienței de conversie a CS poate fi realizată prin implementarea conceptului de CS cu sensibilitate bilaterală, care posedă capacitatea de a converti concomitent lumina incidentă pe ambele suprafețe a dispozitivului. În [6] sunt prezentate celule solare cu sensibilitate bilaterală în baza joncțiunii ITO/n-Si cu eficiență de conversie de 9,5% la iluminarea frontală și de 3,6% la iluminarea verso a dispozitivului. Însă, selectarea potrivită a parametrilor fizici, cum sunt: grosimea stratului ITO, grosimea plachetei de siliciu, grosimea stratului oxid și starea suprafeței stratului absorbant majorează cu siguranță eficiența de conversie. Ținând cont de rezultatele obținute la cercetarea celulelor solare unilaterale, aceleași procedee au fost inițiate și pentru celulele solare cu sensibilitate bilaterală.

Luând în considerație aceste aspecte tehnologice a fost obținută CS de tip Schottky cu grosimea plachetei de siliciu  $\sim 100\mu\text{m}$ , aceasta a fost ajustată prin corodarea multiplă în amestecul acizilor  $\text{HNO}_3$  și  $\text{HF}$ . Imediat după procesul de corodare a fost depus stratul ITO. Caracteristica de sarcină a este prezentată în Fig. 13a. Utilizarea plachetelor de siliciu, cu suprafața reprofilată prin tratarea chimică selectivă datorită căreia a fost obținut un relief uniform de piramide inversate au permis obținerea CS de tip Schottky cu eficiența de 14,5% la iluminarea frontală și  $\sim 9\%$  la iluminarea verso a dispozitivului [2a]. Caracteristica de sarcină a acestui tip de CS este prezentată în Fig. 13b.

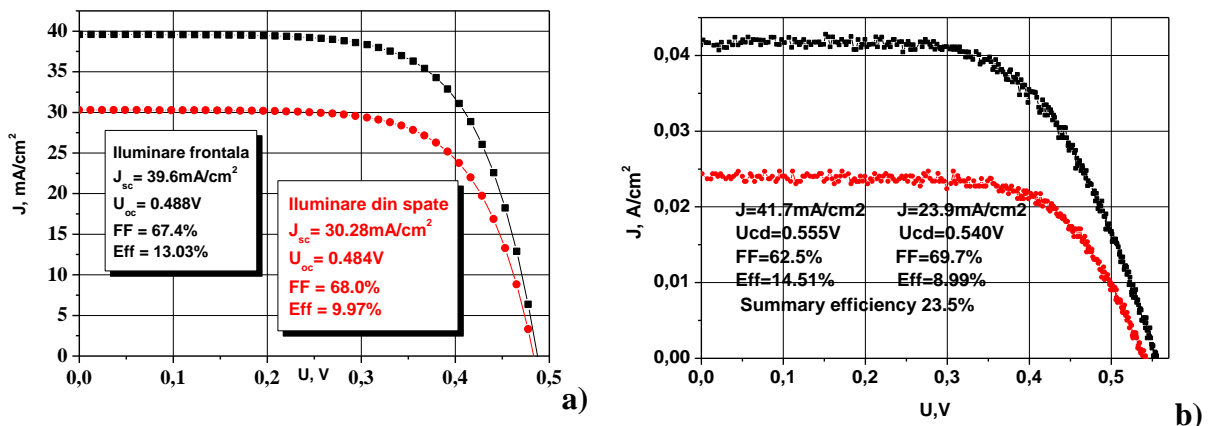


Fig. 13. Caracteristica de sarcină a celulei solare cu sensibilitate bilaterală în baza joncțiunii de tip Schottky  $\text{Ag/n}^+\text{ITO/n-Si/n}^+\text{-Si/Ag}$ , cu grosimea plachetei de siliciu  $\sim 100\mu\text{m}$  a), caracteristica de sarcină a CS de sensibilitate bilaterală în baza joncțiunii Schottky  $\text{Ag/n}^+\text{ITO/n-Si/n}^+\text{-Si/Ag}$  cu parametri optimizați b).



Din caracteristica de sarcină, prezentată în Fig. 13a, se observă că, utilizând toate mijloacele de optimizare, descrise mai sus, poate fi obținută eficiența sumară de 23,5%. Însă utilizând metodologia de obținere a celulelor solare ITO/n-Si de tip SIS a fost posibilă majorarea eficienței de conversie sumare cu încă ~2%. În Fig. 14 este demonstrat că, eficiența structurii la iluminarea frontală constituie 14,15% și 11,14% la iluminarea verso.

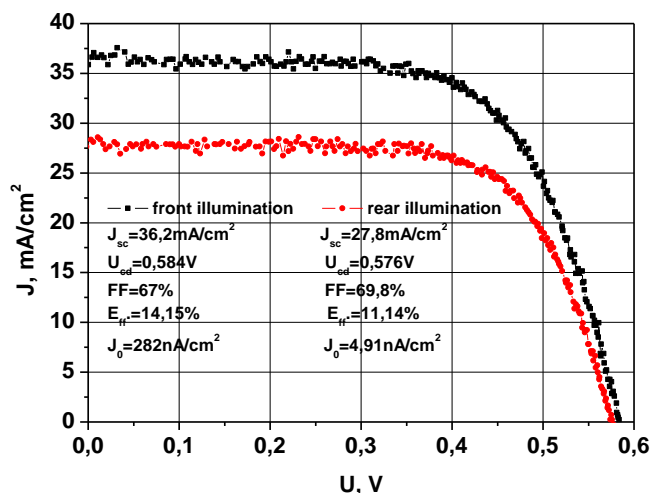


Fig. 14. Caracteristicile de sarcină a celulei solare bilaterale în baza joncțiunii ITO/n-Si de tip SIS.

Analizând rezultatele obținute și rezultatele vizate în primul Capitol, ce se referă la eficiențele celulelor solare ITO/n-Si reflectate în revistele de specialitate, constatăm că, parametrii fotovoltaici prezentați în teza curentă ai structurilor investigate depășesc valorile parametrilor fotovoltaici ai structurilor similare prezentate în Capitolul I. De aici rezultă că, pentru obținerea CS de eficiență majorată este necesar de luat în considerație parametrii optimi ai materialelor semiconductoare utilizate și condițiile ajustate ale procedurii de obținere descris în prezenta lucrare.

Din analiza distribuției spectrale a fotosensibilității celulelor solare  $\text{Ag/n}^+\text{ITO/SiO}_x/\text{n-Si/n}^+\text{-Si/Ag}$  s-a constatat că, structurile analizate sunt sensibile într-un interval destul de larg 1,1-3,75eV, inclusiv domeniul ultraviolet al spectrului radiației solare. De aici rezultă că, dispozitivele elaborate pot servi și ca bază pentru elaborarea senzorilor de radiație UV [4a].

## Concluzii generale și recomandări

1. Instalația de depunere a straturilor subțiri de oxizi de indiu și staniu a fost modernizată prin utilizarea procesului de dispersie suplimentară a picăturilor soluției pulverizate și prin dispărțirea direcțiilor fluxurilor de pulverizare și de depunere. Ca urmare a acestor acțiuni

a fost obținerea dimensiunilor majorate a cristalitelor straturilor subțiri și a posibilității de dirijare mai sigură a vitezei de depunere.

2. Straturile subțiri ITO, obținute prin metoda modernizată, au o grosime de la 80 la 700 nm, sunt policristaline cu cristalite sub formă de coloane paralelipipede de o înălțime a grosimii peliculei și dimensiuni laterale de până la 200 nm, vârful cărora este format din piramide cu o înălțime de ~ 50nm. Straturile subțiri ITO au o concentrație de electroni de  $1,1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$  cu o mobilitate de  $27 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , care asigură conductibilitatea electrică de  $4,7 \cdot 10^3 \text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

3. Joncțiunile ITO/n-Si obținute prin depunerea pe suprafața plachetelor de siliciu cu concentrația purtătorilor de sarcină  $(1-3)10^{15} \text{cm}^{-3}$  și orientate cristalografic (100), în prealabil tratate conform metodologiei tradiționale, care include tratarea chimică corosivă, au fost supuse în premieră unui studiu a interfeței acestora utilizând TEM (transmission electron microscopy) de înaltă rezoluție. S-a determinat structura stratului intermediar între Si și ITO, care este un strat deteorat (poros) de siliciu de grosime ~50nm. Nu a fost observat vre-un oarecare strat oxid (de exemplu, SiOx), care se presupunea să se formeze datorită condițiilor de obținere a joncțiunilor [2a].

4. În premieră este elaborat procedeul de obținere a joncțiunilor ITO/n-Si, la interfața cărora se formează un strat oxid de dimensiuni nanometrice [7a, 4a]. Acest procedeu include următoarea secvență de acțiuni: punerea instalației în funcțiune (sistemul de pulverizare e pregătit pentru depunerea stratului ITO, suportul pentru placheta de siliciu este încălzit până la temperatura  $450^\circ\text{C}$ ); pregătirea plachetei de Si (degresare, dezoxidare, spălare); imediata amplasare a plachetei pe suportul încălzit; tratarea termică a plachetei amplasate pe suport prin menținerea timp de 10 minute în condițiile mediului ambiant; imediata depunere prin spray-piroliză a stratului ITO timp de 3 minute pe suprafața oxidată a plachetei de Si; depunerea contactelor ohmice. Includerea în procedeul descris mai sus a operațiunii tehnologice de formare a stratului izolator la interfața joncțiunii ITO/Si prin tratare termică în mediul ambiant joacă un rol decisiv pentru obținerea celulelor solare cu canale inversate.

5. Joncțiunile SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si au fost obținute prin depunerea pe suprafața plachetelor de siliciu de tip p orientate cristalografic (100) și de rezistivitate specifică 20hm·cm a straturilor subțiri cu dimensiuni de câțiva nanometri prin dispersarea magnetronică a țintelor solide de SiC sau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> în atmosferă de argon (HFNRMS) [1a, 3a].

6. Studiul proprietăților electrice și fotovoltaice determină joncțiunile ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si ca joncțiuni cu strat/canal inversat (joncțiune fizică p-n) situat în siliciu în

regiunea apropiată de interfața joncțiunii [1a, 3a, 5a] . Utilizarea rezultatelor obținute au permis fabricarea în baza joncțiunilor ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si a celulelor solare funcționale de sensibilitate unilaterală și bilaterală de eficiență record la momentul actual pentru astfel de structuri de 15,3% [93] pentru primele și 14,15%/11,14% front/verso pentru cele secundare [2a].

7. Prin investigarea proprietăților electrice, fotoelectrice, optice, structurale, morfologice și topologice ale heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si au fost determinate condițiile de fabricare a CS low-cost cu canale inversate în baza joncțiunilor menționate de eficiență comparabilă cu eficiența CS industriale. Astfel a fost posibilă soluționarea problemei științifice importante în domeniul fizicii materialelor semiconductoare.

În bază rezultatelor obținute pot fi efectuate **următoarele recomandări:**

- Pentru obținerea CS de eficiență rezonabilă în baza joncțiunilor ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si se recomandă utilizarea metodologiei elaborate de fabricare a celulelor solare cu canale inversate.
- Eficiența celulelor solare de clasa low-cost ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si cu canal inversat la interfață este comparabilă cu eficiența de conversie (16-17%) a celulelor solare industriale, ce permite a fi recomandată promovarea lor în scopuri practice [2a].
- Distribuția spectrală a fotosensibilității celulelor solare ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si acoperă un interval de lungimi de undă destul de larg de la 330nm până la 1000nm, inclusiv domeniul ultraviolet al spectrului radiației solare. De aici rezultă că, dispozitivele elaborate pot servi și ca bază pentru elaborarea senzorilor de radiație UV [4a].

## Bibliografie

- [1]. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop Solar cell efficiency tables (version 48) Prog. Photovolt: Res. Appl. 2016; **24** 905–913 2016 John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/pip)
- [2]. Felix Haase, Christina Hollemann, Sören Schäfer, Agnes Merkle, Michael Rienäcker, Jan Krügener, Rolf Brendel, Robby Peibst Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 186, November 2018, Pages 184-193
- [3]. Shewchun J., Dubow J., Myszkowski A., Singh R., The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) solar cells.Theory, J.Appl.Phys, 1978, v.49, N.2,pp-855-864.
- [4]. Shewchun J., Dubow J., Wilmsen C., Singh R., Burk D. and Wager J. F. “The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor solar cell: Experiment,” *J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, no. 4, pp.2832–2839.
- [5]. Malik O., De la Hidalga-W J., Efficient silicon solar cells fabricated with a low cost spray Technology, in the book „Solar energy”,edited by R. Rudescu, published by INTECH, Croatia, 2010. cap.5, pp.81-104
- [6]. Simashkevich A., Sherban D., Bruc L., Solar cells on the base of semiconductr-insulator-semiconductor structers, in the book „Solar cells – silicon wafer-based technologies”,edited by L.A.Kosyachenko, published by INTECH, Croatia, 2011 cap.14,, pp.299-332
- [7]. F. Marques and I. Chambouleyron, Surface Barrier SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>/c-Si (n) Solar Cells: Optimization of the Fabrication Process, Solar Cells, 17 (1986) 167-181;
- [8]. Luis G.Gerling, Somnath Mahato, Anna Morales-Vilches, Gerard Masmitja, Pablo Ortega, Cristobal Voz, Ramon Alcupilla, Joaquim Puigdollers, Transition metaloxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 145 (2016) 109–115;
- [9]. H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, and H. Mori, Mechanism of carrier transport through a silicon oxide layer for indium tin oxide/silicon oxide/silicon solar cells, J. Appl. Phys. 78, 3931 (1995); doi: 10.1063/1.359912.

## Lista publicațiilor la tema tezei de doctor

### Articole în reviste cu factor de impact

- [1a]. V. Zakhvalinskii, E. Piliuk, I. Goncharov, A. Simashkevich, D. Sherban, L. Bruc, **N. Curmei**, and M. Rusu. Silicon carbide nanolayers as a solar cell constituent. *Phys. Status Solidi A* 212, No. 1, 126–134 (2015)/DOI 10.1002/pssa.201431460.
- [2a]. Alexei Simashkevich, Dormidont Serban, Leonid Bruc, **Nicolai Curmei**, Volker Hinrichs, Marin Rusu, Indium tin oxide thin-films prepared by vapor phase pyrolysis for efficient silicon based solar cells, *Thin Solid Films*, Volume 610, 2016, Pages 35–41, [doi:10.1016/j.tsf.2016.04.047](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.047).
- [3a]. V.S. Zakhvalinskii, E.A. Piliuk, I. Yu Goncharov, A.V. Simashkevich, D.A. Sherban, L.I. Bruc, **N.N. Curmei**, M.I. Rusu, G.V. Rodrigez. Silicon solar cells based on pSi/nSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanolayers. *Results in Physics*, Volume 6, 2016, Pages 39–40, doi:10.1016/j.rinp.2016.01.003.

### Articole în alte reviste din străinătate

- [4a]. Simashkevich, A.; Sherban, D.; Caraman, M.; Rusu, M.; Bruc, L.; **Curmei, N.** Photovoltaic structures ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si of increased efficiency. *Surf Eng. and Appl Elect.* 2016, **52(3)**, 284—288. ISSN 1068-3755. doi 10.3103/S1068375516030108.9.

### Articole în reviste locale (doar cele de categorie A, B sau C)

- [5a]. N. Curmei, EFFICIENT LOW-COST SOLAR CELLS BASED ON ITO–nSi, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, Volume 15, No. 1-2, 2016, pp. 76-82.

### Articole în culegeri

- [6a]. **Curmei Nicolai**, Particularitățile formării stratului intermediar SiO<sub>2</sub> în structurile ITO/n-Si, Conferința Științifică Internațională a Doctoranzilor „TENDINȚE CONTEMPORANE ALE DEZVOLTĂRII ȘTIINȚEI: VIZIUNI ALE TINERELOR CERCETĂTORI” Ediția a VI-a, Volumul I, Chișinău, 15 Iunie, 2017 p., 49-54.
- [7a]. A. Simashkevich, L. Bruc, **N. Curmei**, D. Serban, M. Rusu, A. Thøgersen, A. Ulyashin, ITO/n-Si Based Solar Cells: The Influence of Interfaces on Solar Cell Efficiency, 32th European Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the International Conference held in Munich, Germany 20-24 June, 2016, 2016 pp., 850-853.
- [8a]. **Curmei Nicolai**, CELULE SOLARE ITO/n-Si DE EFICIENȚĂ MAJORATĂ, Conferința Științifică Internațională a Doctoranzilor „TENDINȚE CONTEMPORANE ALE DEZVOLTĂRII ȘTIINȚEI: VIZIUNI ALE TINERELOR CERCETĂTORI” Volumul II, Chișinău, 25 Mai, 2016 p., 30-35.

- [9a]. **N. Curmei**. Low-Cost Efficient ITO-nSi Solar Cells. 3rd International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2016”, St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016, BOOK of ABSTRACTS, Academic University Publishing St Petersburg, 2016, p. 196-198.
- [10a]. **Nicolai Curmei**, EFICIENȚA STRUCTURII ITO/SiO<sub>2</sub>/n-Si ÎN DEPENDENȚĂ DE PARAMETRII COMPONENTELOR ACESTEA. Conferința Științifică Internațională a Doctoranzilor „TENDINȚE CONTEMPORANE ALE DEZVOLTĂRII ȘTIINȚEI: VIZIUNI ALE TINERELOR CERCETĂTORI” Chișinău 2015, p.34.
- [11a]. V. Zakhvalinskii, E. Piliuk, I. Goncharov, A. Simashkevich, D. Sherban, L. Bruc, **N. Curmei**, M. Rusu, V. Kharchenko. Silicon barrier structures with inversion layers. Abstracts of the 5th Conference of the Physicists of Moldova, Chisinau, 22-25 Octombrie, 2014, pp.52-54.
- [12a]. V. Zakhvalinskii, E. Piliuk, I. Goncharov, V. Rodrigues, A. Simashkevich, D. Sherban, L. Bruc, **N. Curmei**, M. Rusu. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-nanolayers for metal-insulator-silicon solar cells. Proceedings of 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, Holland, 22 September - 26 September 2014. pp. 851 - 854, ISBN: 3-936338-34-5, DOI: 10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.2.14.
- [13a]. А.В. Симашкевич, Д.А. Шербан, М.И. Караман, Л.И. Брук, М.И. Русу, **Н.Н. Курмей**, В.В. Харченко. Зависимость фотоэлектрических параметров структур ITO/SiO<sub>2</sub>/n-Si от методики обработки поверхности кремния. ТРУДЫ 9-й Международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве» (21 - 22 мая 2014 года, г. Москва, ГНУ ВИЭСХ), стр. 98–103.
- [14a]. В.С. Захвалинский, Е.А. Пиллюк, А.В. Симашкевич, Д.А. Шербан, Л.И. Брук, М.И. Русу, **Н.Н. Курмей**, В.В. Харченко. Кремниевые солнечные элементы с нанослоями карбида кремния. ТРУДЫ 9-й Международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве» (21 - 22 мая 2014 года, г. Москва, ГНУ ВИЭСХ), стр. 104–108.
- [15a]. **Nicolae Curmei**, Celule solare bilaterale de tip nou, Colocviului Științific Studentesc “*INTERUNIVERSITARIA*” Ediția a IX-a, 16 mai 2013, Materialele Colocviului Științific Studentesc, Volumul 1, Bălți, 2014. p. 11-15.
- [16a]. V. Zakhvalinskii, E. Piliuk, I. Goncharov, A.V. Simashkevich, D.A. Sherban, L.I. Bruc, **N. Curmei**, M. Rusu. p-Si/n-SiC Nanolayer Photovoltaic Cell. Proceedings of 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 30 September - 04 October

2013. p.p. 1317 – 1320, ISBN 3-936338-33-7 DOI: 10.4229/28thEUPVSEC2013-2BV.2.31.

- [17a]. А.В.Симашкевич, Д.А.Шербан, Л.И.Брук, **Н.Н.Курмей**, В.В.Харченко. Изотипные кремниевые солнечные элементы повышенной эффективности. Труды 8-й Международной научно-технической конференции (16 - 17 мая 2012 года, г. Москва, ГНУ ВИЭСХ) “Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве”. Часть 4 Возобновляемые источники энергии местные энергоресурсы. Экология. 2012, стр.74-79.

#### **Rapoarte la conferințe științifice internaționale**

- [18a]. **N. Curmei**, C. Rotaru, D. Spoiala. Density of the surface states at the interface of the ITO/n-Si structures determined from capacity-voltage characteristics. 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 25-28, 2018, Chisinau, Moldova, p.318, ISBN 978-9975-142-35-9.
- [19a]. **N. Curmei**. Influence of silicon surface treatment methods on photo-electric characteristics of ITO/n-Si structure. Abstracts of 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, September 12-16, 2016, p.285. ISBN 978-9975-9787-1-2.
- [20a]. V. Zakhvalinskii, E. Piliuk, I. Goncharov, A. Simashkevich, D. Sherban, L. Bruc, **N. Curmei**, M. Rusu. Silicon carbide nanolayers in photovoltaic structures based on silicon. Abstracts of 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, September 16-19, 2014, p.263.
- [21a]. V. Zakhvalinskii, E. Piliuk, I. Goncharov, V. Rodrigues, A. Simashkevich, D. Sherban, L. Bruc, **N. Curmei**, M. Rusu. Silicon nitride nanolayers for mis/il solar cells. Abstracts of 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, September 16-19, 2014, p.264.
- [22a]. Simashevici, D. Serban, L. Bruc, **N. Curmei**, V. Fedorov. Photovoltaic n+-ITO/SiO<sub>2</sub>/n-Si/n+-Si structures with increased efficiency. Abstracts of the 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, September 16-19, 2014, p.269.
- [23a]. A.Simashevici, D. Serban, L.Bruc, **N. Curmei**. Methods to increase ITO-SiO<sub>2</sub>-nSi solar cells efficiency. Abstracts Conference MSCMP 2012, september 10-14, 2012, Chisinau, Moldova, p.126.

## ADNOTARE

la teza „**Elemente fotovoltaice în baza structurilor semiconductoare cu canale inversate**” prezentată de Nicolai Curmei pentru conferirea gradului științific de doctor în științe fizice la specialitatea 134.01 „Fizica și Tehnologia Materialelor”, Chișinău 2019.

**Structura tezei** constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale, 107 titluri bibliografice, 100 pagini de text de bază, 78 figuri și 10 tabele. Rezultatele prezentate în teză au fost publicate în 24 lucrări științifice.

**Cuvinte cheie:** Siliciu, materiale semiconductoare oxide, heterojuncțiune, heterostructură, celulă solară, structură SIS, conversie fotovoltaică, parametri fotovoltaici, interfață, strat intermediar.

**Domeniul de cercetare:** Materiale și structuri pentru fotovoltaică. Fizica și Tehnologia Materialelor.

**Scopul tezei:** Cercetarea dependențelor parametrilor fotovoltaici a structurilor cu canale inversate (ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si) de starea interfeței a acestui tip de joncțiuni și elaborarea metodelor de dirijare controlată a stării interfeței pentru formarea barierei de potențial, care contribuie la creșterea eficienței conversiei a CS, bazate pe aceste structuri.

**Obiectivele tezei** constă în: - ameliorarea procedeele de obținere a joncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si în vederea obținerii mostrelor funcționale de CS, unilaterale și bilaterale de categoria low-cost; - elaborarea metodologiei de dirijare controlată a stării interfeței a joncțiunii, în procesul de obținere a acesteia; - investigarea proprietăților electrice și fotovoltaice ale acestora pentru stabilirea corelației între condițiile tehnologice de preparare și parametrii dispozitivelor obținute.

**Noutatea și originalitatea științifică** a lucrării constă în: - obținerea în premieră a heterojuncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si, obținute prin metodele sprai-piroliză și HFNRMS, fără utilizarea procedurii de corodare chimică a plachetelor de siliciu; - metodologia elaborată de dirijare a stării interfeței a structurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si care permite prepararea sigură a joncțiunilor de tip SIS cu strat (canal) inversat în regiunea sarcinii spațiale; - fabricarea în baza heterostructurilor ITO/n-Si a mostrelor funcționale de CS unilaterale și bilaterale de o eficiență de conversie a energiei radiației solare în energie electrică record la momentul actual pentru astfel de structuri de 15,3% pentru primele și 14,15%/11,14% front/spate – pentru cele secunde.

**Problema științifică importantă soluționată** în domeniul fizicii materialelor semiconductoare constă în determinarea prin investigarea proprietăților electrice, fotoelectrice, optice, structurale, morfologice și topologice ale heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si a condițiilor de fabricare în baza acestora a CS low-cost cu canale inversate de eficiență comparabilă cu eficiența CS industriale.

**Semnificația teoretică** Elucidarea proceselor fizice, care permit formarea controlată a interfeței heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si.

**Valoarea aplicativă a lucrării** constă în elaborarea instalației, metodologiei de obținere a heterojuncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si; determinarea condițiilor tehnologice de obținere a heterojuncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si cu canale inversate; elaborarea procedurii low-cost de fabricare a mostrelor de CS în baza heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si cu o eficiență de transformare a energiei radiației solare în energie electrică comparabilă cu eficiența dispozitivelor tradiționale.

**Implementarea rezultatelor:** Rezultatele științifice obținute pot fi implementate în procesul instructiv-educativ la Institutul de Cercetare și Inovare și Facultatea de Fizică și Inginerie ale USM. Rezultatele prezentate în teza curentă au fost publicate în 23 lucrări științifice, 3 dintre care cu factor de impact. Cercetările efectuate au fost susținute prin acordarea Bursei nominale (pe domenii) ”Sergiu Rădăuțanu”, 2016-2017 și a Bursei de excelență acordată de Federația Mondială a Savanților, domeniul Energie, 2016-2017.



## SUMMARY

to the thesis "**Photovoltaic elements based on semiconductor structures with inversion channels**", presented by Nicolai Curmei for conferring the scientific degree of Ph.D. in Physics at the specialty 134.01 "Physics and Material's Technology", Chisinau 2019.

**The structure** of the thesis consists of introduction, 4 chapters, general conclusions, bibliography of 107 titles, 100 pages of basic text, 78 figures and 10 tables. The results presented in the thesis were published in 24 scientific papers.

**Keywords:** Silicon, oxide semiconductor materials, heterojunction, heterostructure, solar cell, SIS structure, photovoltaic conversion, photovoltaic parameters, interface, intermediate layer.

**Field of research:** Materials and structures for photovoltaics. Physics and Materials Technology.

**The main goal of this work** is to study the dependence of the photoelectric parameters of the ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si structures on the state of their interface, finding techniques for controlling the interface state for the formation of a potential barrier that increases the solar cell conversion efficiency by elements on the basis of these structures.

**Objectives of the study:** - to improve the procedures for obtaining ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si junctions in order to obtain unilateral and bilateral sensitivity low-cost CS; - to develop a methodology for controlled the state of the interface structures in the process of their obtaining; - study of their electrical and photoelectric properties in order to establish a correlation between the technological conditions of preparation and the parameters of the devices obtained.

**The novelty and scientific originality of the work are:** - for the first time to obtain ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si heterojunctions made by spray pyrolysis and HFNRMS methods, without using chemical etching of silicon; - in the development of methods for controlled the state of the interface of ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si structures, which allows to obtain Schottky or SIS-type structures with an inversion layer in the space charge region; - the manufacture of unilateral and bilateral functional samples of SCs based on ITO/n-Si heterostructures with a record conversion efficiency for these structures: 15.3% for unilateral and 14.15% / 11.14% (front / back) for bilateral.

**The solved scientific problem** in the field of physics of semiconductor materials is to determine by studying the electrical, photoelectric, optical, structural, morphological and topological properties of the ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si heterostructures for the manufacture of low-cost SCs with inversion layers and efficiency comparable to industrial models.

**Theoretical significance:** The physical processes which allow controlled interface formation of the ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si heterostructure are determined.

**The practical significance of the work:** - development of the installation and methods for obtaining heterojunctions ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si; determination of technological conditions for obtaining ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si heterojunctions with inversion layers; the development of an low-cost process for the fabrication of samples of solar cells based on ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si heterostructures with the efficiency of converting the energy of solar radiation into electricity, comparable to the efficiency of traditional devices.

**Implementation of the results:** The obtained scientific results can be implemented in the instructive-educational process at the Institute for Research and Innovation and the Faculty of Physics and Engineering of USM.

The results presented in the current thesis were published in 24 scientific papers, 3 of which with impact factor. The researches were supported by the awarding of the Sergiu Rădăuțanu Nominal Scholarship (2016-2017) and the Scholarship World Excellence Exchange, Energy, 2016-2017.

## АННОТАЦИЯ

к диссертации «**Фотовольтаические элементы на основе полупроводниковых структур с инверсионными слями**», представленной Николаем Курмей для присвоения ученой степени доктора физических наук по специальности 134.01 «Физика и технология материалов», Кишинэу, 2018.

**Структура диссертации** состоит из: введения, 4-ех глав, общих выводов, 107 библиографических названий, 100 страницы основного текста, 78 рисунков и 10 таблиц. Результаты, представленные в диссертации, были опубликованы в 24 научных статьях.

**Ключевые слова:** кремний, оксидные полупроводниковые материалы, гетеропереход, гетероструктура, солнечный элемент, SIS структура, интерфейс, промежуточный слой.

**Область исследований:** Материалы и структуры для фотовольтаики. Физика и технология материалов.

**Основная цель** настоящей работы - исследование зависимости фотоэлектрических параметров структур ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si от состояния их границы раздела, нахождение методик управления состоянием интерфейса для формирования потенциального барьера, способствующего увеличению эффективности преобразования солнечного излучения элементами на базе названных структур.

**Задачи исследования:** - усовершенствовать процедуры получения переходов ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si с целью получения односторонних и двусторонних недорогих СЭ; - разработать методику управления состоянием интерфейса структур в процессе их получения; - исследование их электрических и фотоэлектрических свойств с целью установления корреляции между технологическими условиями приготовления и параметрами полученных устройств.

**Новизна и научная оригинальность работы** заключаются: - в получении впервые гетеропереходов ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si, изготовленных методами спрей-пиролиза и HFNRMS, без использования химического травления кремния; - в разработке методики управления состоянием интерфейса структур ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si, что позволяет получать соединения типа Шоттки или SIS с инверсионным слоем в области пространственного заряда; - в изготовлении на основе гетероструктур ITO/n-Si односторонних и двусторонних функциональных образцов СЭ с рекордной эффективностью преобразования для данных структур 15,3% для односторонних и 14,15%/11,14% (фронтальная сторона/тыльная сторона) для двусторонних.

**Решенная научная проблема** в области физики полупроводниковых материалов, заключается в определении посредством изучения электрических, фотоэлектрических, оптических, структурных, морфологических и топологических свойств гетероструктур ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si условий изготовления на их основе недорогих СЭ с инверсионными слоями и эффективностью, сравнимой с промышленными образцами.

**Теоретическая значимость:** Определены физические процессы, которые позволяют контролировать формирование гетероструктурного интерфейса ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si.

**Практическая значимость работы:** - разработка установки и методики получения гетеропереходов ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si; - определение технологических условий получения гетеропереходов ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si с инверсионными слоями; - разработка недорогого процесса изготовления образцов СЭ на основе гетероструктур ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si с эффективностью преобразования энергии солнечного излучения в электрическую, сравнимой с эффективностью традиционных устройств.

**Внедрение результатов:** Полученные научные результаты могут быть внедрены в учебный процесс в Институте Исследований и Инноваций и на факультете Физики и Инженерии ГУМ. Результаты, представленные в диссертации, были опубликованы в 24 научных статьях, 3 из которых с импакт-фактором. Проведенные исследования были поддержаны присуждением стипендии имени «Серджиу Рэдэуцану» (2016-2017 гг.) и стипендией Всемирной Федерации Ученых, в области «Энергия» (2016-2017 гг.).

**CURMEI NICOLAI**

**ELEMENTE FOTOVOLTAICE ÎN BAZA STRUCTURILOR SEMICONDUCTOARE  
CU CANALE INVERSATE**

**134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

---

Aprobat spre tipar: 01.02.2019

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Colii de tipar.: 2.0

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Tiraj 40 ex.

Comanda nr.60

---

**Tipografia “PRINT CARO” SRL**

**str. Astronom N. Donici 14, Chișinău, MD 2049**