

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

Teză de doctor în științe fizice

Autorul:

Semnătura

Conducător
științific:

Semnătura

Șerban Dormidont, doctor habilitat în
științe fizico-matematice, profesor
universitar.

CHIȘINĂU, 2019

© Curmei Nicolai, 2019

CUPRINS

ADNOTARE.....	5
LISTA ABREVIERILOR.....	8
INTRODUCERE.....	9
1. DISPOZITIVE FOTOVOLTAICE DE TIP SEMICONDUCTOR/IZOLATOR/SEMICONDUCTOR (SIS) ȘI METAL/IZOLATOR/SEMICONDUCTOR (MIS): REALIZĂRI ȘI PROBLEME...	17
1.1 Efectul fotovoltaic și primele celule solare.....	17
1.2 Celule solare de tip SIS în baza siliciului.....	18
1.3 Proprietățile celulelor solare de tip SIS în baza siliciului.....	20
1.4 Proprietățile fotoelectrice ale structurilor TCO/n-Si.....	32
1.5 Scopul și obiectivele lucrării.....	40
2. METODE DE OBȚINERE A OBIECTELOR DE STUDIU.....	45
2.1 Obținerea straturilor subțiri ITO prin pulverizare pirolitică.....	45
2.2 Caracterizarea plachetelor de siliciu.....	47
2.3 Caracterizarea straturilor ITO, obținute prin pulverizare pirolitică.....	49
2.4 Obținerea celulelor solare ITO/n-Si.....	56
2.5 Obținerea celulelor solare în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si ₃ N ₄ /p-Si.....	67
2.6 Concluzii la Capitolul 2.....	70
3. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE OBIECTELOR DE STUDIU.....	72
3.1 Caracteristicile curent-tensiune ale joncțiunilor ITO/n-Si de tip Schottky.....	72
3.2 Caracteristicile curent-tensiune ale joncțiunilor ITO/n-Si de tip SIS.....	78
3.3 Caracteristicile curent-tensiune ale joncțiunilor SiC/p-Si și Si ₃ N ₄ /p-Si.....	82
3.4 Dependența capacității-tensiune ale structurilor ITO/n-Si de tip Schottky și de tip SIS.....	84
3.5 Concluzii la Capitolul 3.....	91
4. PROPRIETĂȚILE FOTOELECTRICE ALE OBIECTELOR DE STUDIU...	92
4.1 Celule solare în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si ₃ N ₄ /p-Si.....	92
4.2 Dependența proprietăților fotovoltaice ai structurilor ITO/n-Si de parametri fizici ai componentelor structurii.....	94
4.3 Celule solare bilaterale în baza joncțiunilor n ⁺ ITO/n-Si/n ⁺ -Si.....	99
4.4 Distribuția spectrală a sensibilității structurilor Ag/n ⁺ ITO/SiO _x /n-Si/n ⁺ -Si/Ag și fiabilitatea acestora.....	104

4.5	Concluzii la Capitolul 4.....	107
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	109
	BIBLIOGRAFIE.....	112
	ANEXE.....	120
	Lista lucrărilor la tema tezei.....	120
	CV-ul autorului.....	123

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 Si₃N₄/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 procedeelor de obținere a joncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/p-Si.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în elaborarea instalației, metodologiei de obținere a heterojuncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si; determinarea condițiilor tehnologice de obținere a heterojuncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/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 Si₃N₄/p-Si cu eficiență 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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/p-Si; determination of technological conditions for obtaining ITO/n-Si, SiC/p-Si and Si₃N₄/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 Si₃N₄/p-Si heterostructures with the efficiency 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 слоями**», 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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/p-Si.

Практическая значимость работы: - разработка установки и методики получения гетеропереходов ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si₃N₄/p-Si; - определение технологических условий получения гетеропереходов ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si₃N₄/p-Si с инверсионными слоями; - разработка недорогого процесса изготовления образцов СЭ на основе гетероструктур ITO/n-Si, SiC/p-Si и Si₃N₄/p-Si с эффективностью 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.).

Lista abrevierilor

TCO	– oxid transparent conductiv (transparent conductive oxide);
ITO	– oxid de indiu dopat cu staniu (indium thin oxide);
CVD	– depunerea chimică din fază de vapori;
PECVD	– depunerea chimică din fază de vapori cu plasmă;
CS	– celulă solară;
CSB	– celulă solară bilaterală;
HJ	– heterojoncțiune;
SIS	– semiconductor-izolator-semiconductor;
MIS	– metal-izolator-semiconductor;
BSF	– câmpul electric din spate (back surface field);
IL	– strat inversat (inversion layer);
E _g	– lărgimea benzii interzise;
ρ	– rezistivitate specifică;
μ	– mobilitatea purtătorilor de sarcină;
N	– concentrația purtătorilor de sarcină;
N _D	– concentrația donatorilor;
L _n	– lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină;
Φ_B	– înălțimea barierei de potențial;
W	– grosimea stratului de sarcină spațială;
σ	– conductibilitatea;
ϵ_0	– constanta electrică a vidului;
ϵ	– 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 (fill factor);
R _{ser}	– rezistența serie;
R _{sh}	– rezistența șunt;

Introducere

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]. 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 [2, 3, 4]. 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 indentificarea 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 inherent 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 (In_2O_3 , SnO_2 , amestecul lor ITO, ZnO , 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 (Si , CdTe , CuInSe , CuInGaSe , 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. SiO_2 , care se formează in situ la depunerea primei componente, sau din oxizii metalelor de tranziție (MoO_3 , WO_3 , V_2O_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. 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 Si_3N_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 Si_3N_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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 β 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_x, 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 măsurărilor 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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 Si₃N₄/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 HNO₃: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 Si₃N₄/p-Si;
3. determinarea condițiilor tehnologice de obținere a heterojoncțiunilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/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 Si₃N₄/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_x), care se aștepta să se formeze datorită condițiilor de obținere a joncțiunilor.
4. Procedul 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 Si₃N₄/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 țințelor solide de SiC sau Si₃N₄ în atmosferă de argon (HFNRMS) sunt de tip MIS.

6. Studiul proprietăților electrice și fotovoltaice determină joncțiunile ITO/SiO_x/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/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_x/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) 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 25-28, 2018, Chisinau, Moldova; 2) 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2016), 20-24 June 2016, Munich, Germany; 3) EMRS Spring, 2016, Lille, France; 4) 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 12-16, 2016, Chisinau, Moldova; 5) 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova; 6) 6th. International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 11-14, 2012, Chisinau, Moldova; 7) 3rd 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) 5th Conference of the Physicists of Moldova, Chisinau, 22-25 Octombrie, 2014; 10) 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, Holland, 22 - 26 September 2014; 11) 28th 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 ВИАЭСХ, 21 - 22 мая 2014 года, г. Москва; 13) 8-й Международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве». ГНУ ВИАЭСХ) 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 24 lucrări științifice, inclusiv în 3 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 125 pagini, dintre care, 99 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** Conversia fotovoltaică a energiei solare: istoria, realizările și problemele a fost realizată o sinteză a evoluției celulelor solare ITO/n-Si. Eficiența celulelor solare menționate a cunoscut o ascensiune a eficienței de conversie de la 1% pentru CS cu suprafața de 0.13cm^2 până la 13%. Diferite mijloace de optimizare a parametrilor fizici ai CS a sporit și mai mult eficiența de conversie a acestora, astfel încât în 2011 a fost obținută eficiența de 15.79% pentru CS ITO/n-Si cu suprafața texturizată. În compartimentul Proprietățile electrice ale structurilor TCO/n-Si a fost analizat mecanismul de transport al purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial în funcție de tipul joncțiunii. Este analizată formarea și proprietățile joncțiunilor TCO/n-Si de tip Schottky și de tip SIS cu un strat de conductibilitate inversată situat în Si la interfața de contact. Proprietățile fotoelectrice ale CS în baza joncțiunilor TCO/n-Si de sensibilitate unilaterală și bilaterală au fost expuse în partea finală a capitolului 1.

În **Capitolul 2** este realizată descrierea amplă a instalației de obținere a joncțiunilor ITO/n-Si, astfel a fost argumentată utilizarea siliciului în calitate de componentă activă a structurilor fotovoltaice Ag/ITO/n-Si/n⁺Si/Ag în formă de plachete. Rezultatele privind morfologia, structura și compoziția straturilor ITO cât și proprietățile optice ale acestora sunt analizate și prezentate în vederea utilizării lor pentru obținerea CS în baza joncțiunilor ITO/n-Si.

În compartimentul dedicat obținerii CS în baza joncțiunilor ITO/n-Si este descris detaliat procedeele de pregătire a plachetelor de siliciu, particularitățile formării stratului de oxid la interfața de contact a joncțiunii ITO/Si și etapele de obținere a CS de tip Schottky și SIS. La sfârșitul capitolului sunt prezentate metoda și tehnologia de obținere a CS cu canale inversate în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si.

Analiza rezultatelor obținute din investigarea proprietăților electrice a structurilor obținute este realizată în **Capitolul 3**. Este descrisă investigarea proprietăților electrice prin măsurarea caracteristicilor I-U ale obiectelor de studiu la diverse temperaturi și analiza dependențelor obținute. Mecanismul de trecere al purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial a fost determinat din caracteristica de sarcină construită în scară semilogaritmă la polarizare directă și diferite temperaturi. Este descrisă metoda de determinare a capacității joncțiunilor obținute, grosimea stratului intermediar a joncțiunilor ITO/n-Si, concentrația purtătorilor de sarcină în componenta activă a CS ITO/n-Si, potențialul de difuzie, lărgimea sarcinii spațiale, capacitatea și densitatea stărilor de suprafață.

În **Capitolul 4** este evidențiată influența parametrilor electrofizici ai componentelor celulelor solare asupra eficienței de conversie a celulelor solare. Este analizată cum depinde eficiența CS de grosimea stratului ITO și de grosimea plachetelor de Si. La fel este arătat cum influențează starea suprafeței plachetei de Si asupra eficienței de conversie a CS în baza joncțiunii ITO/n-Si, au fost analizate structurile a căror plachetă de Si a fost texturizată regulat și neregulat. Este descris cum variază parametrii fotovoltaici de starea interfeței structurilor ITO/n-Si, obținute prin diferite metode de tratare a suprafeței de lucru a plachetelor de Si. Sunt expuse rezultatele obținute la măsurarea parametrilor fotovoltaici și a distribuției spectrale ale structurilor ITO/n-Si de sensibilitate bilaterală. Rezultatele privind fiabilitatea CS în baza joncțiunilor ITO/n-Si sunt prezentate în ultima parte a Capitolului 4.

1. Dispozitive fotovoltaice de tip semiconductor/izolator/semiconductor (SIS) și metal/izolator/semiconductor (MIS): realizări și probleme.

1.1. Efectul fotovoltaic și primele celule solare.

Din 1839, când savantul francez Alexandre Bequerel a descoperit efectul fotovoltaic în soluții conductive, acest efect a fost cercetat în multe laboratoare și au fost elaborate diverse dispozitive bazate pe interacțiunea luminii cu diferite materiale. Însă numai anii 50 ai secolului XX pot fi socotiți ca începutul lucrărilor serioase în acest domeniu, când în Bell Laboratories din New Jersey, SUA au luat start cercetările de creare a dispozitivelor fotovoltaice, obținute în baza Si cristalin, pentru alimentarea cu energie electrică a vaselor spațiale. În 1954 a fost fabricată prima celulă solară cu eficiența de 6% în baza joncțiunii $p-n$ în Si [1]. De atunci și până în prezent Si rămâne materialul de bază pentru fabricarea celulelor solare. Atenția principală în cursul cercetărilor următoare a fost acordată majorării eficienței. În 1959 în laboratoarele companiei Hoffman Electronics din SUA au fost elaborate CS cu eficiența de 10%, iar în 1960 – 14%. Bariera de 20% a fost întrecută în 1985, eficiența de 20,9% a fost obținută de cercetătorii Universității din New South Wales, Australia, sub conducerea lui M. Green [2]. În 2004 această valoare a eficienței a fost obținută și pentru celulele din Si policristalin. O trecere în revistă a dezvoltării CS din Si cristalin în primii 50 de ani de la fabricarea primelor mostre se conține în [3]. În prezent a fost atinsă valoarea eficienței de limita teoretică [4].

Anii 70 a secolului XX, în legătura cu deficitul de energie, cauzat de către criza mondială petrolieră, au devenit anii de înflorire a cercetărilor în fotovoltaică. Au apărut lucrări de elaborare a CS în baza altor principii constructive (heterojoncțiuni, diode Schottky, structuri MIS, celule fotoelectrochimice, celule de sensibilitate bilaterală) pentru formarea barierei de potențial, care separă purtătorii de sarcină de neechilibru, generați de radiația solară absorbită. În 1970 a fost fabricată prima celulă solară în baza heterojoncțiunii GaAlAs-GaAs de colectivul de cercetători din Institutul Fizico-Tehnic A.Ioffe din Leningrad sub conducerea lui J. Alferov, din care a făcut parte și doctorandul din Moldova, acum profesor universitar. V. Trofim [5]. Însă aceste heterostructuri, având în componența lor Ga, un element puțin răspândit și, prin urmare, foarte scump, nu puteau fi utilizate în aplicații terestre pe scară largă și Si a rămas pe mult timp în calitate de material solar absorbant principal.

Intensificarea cercetărilor a adus și la apariția multor probleme noi. Lărgirea aplicațiilor terestre a adus pe primul plan costul energiei electrice, generate de CS și elaborarea dispozitivelor de tip nou, ori cum sunt numite acum, dispozitivelor “low-cost”. Pentru aceasta a fost necesară utilizarea Si policristalin, micșorarea cantității materialelor prin elaborarea

celulelor în straturi subțiri, utilizarea elementelor ne toxice și pe larg răspândite în scoarța terestră, simplificarea procesului tehnologic.

În același timp, implementarea largă în procesele tehnologice și viața cotidiană a surselor renovabile de energie duce și la micșorarea impactului negativ de încălzire a globului pământesc prin efectul de seră la utilizarea surselor tradiționale de energie. Acestei probleme, foarte importante pentru întreaga omenire, a fost dedicată Conferința Mondială, inițiată de Organizația Națiunilor Unite, care a avut loc la Paris de la 30 Noiembrie până la 12 Decembrie 2015 [6].

Multe din problemele, enumerate mai sus, pot fi rezolvate prin elaborarea CS de tip metal – izolator - semiconductor (MIS), sau semiconductor – izolator - semiconductor (SIS), conservând ca material absorbant Si și utilizând diferite tehnologii de formare a barierei de potențial, necesare pentru generarea forței electromotrice sub acțiunea radiației solare. Aici trebuie să observăm, că celulele de tipul SIS, în care stratul frontal este format din oxizi transparenți și conductivi (TCO), au un avantaj destul de însemnat, comparativ cu celulele MIS, unde stratul frontal de metal este transparent numai în straturi foarte subțiri care au o rezistență majorată și, prin urmare, rezistența serie a CS de tip MIS nu permite fabricarea dispozitivelor fotovoltaice cu o eficiență rezonabilă. De aceea, atenția cercetătorilor s-a concentrat la obținerea și investigația CS de tip SIS.

1.2 Celule solare de tip SIS în baza siliciului.

Primele CS în baza structurilor SIS au fost elaborate în SUA după 20 de ani de la fabricarea CS din Si cu $p-n$ joncțiuni [7-10]. În scurt timp cercetările în această direcție au fost realizate și în alte țări, eficiența conversiei s-a majorat până la 10%. O amplă trecere în revistă a acestor lucrări se conține în lucrările [11,12].

A fost demonstrat, că CS de tip SIS au anumite avantaje în comparație cu CS în baza joncțiunilor $p-n$. Procedeul de fabricare este mult mai simplu, prin urmare mult mai ieftin. În calitate de strat frontal de TCO în cele mai multe cazuri s-au folosit straturile SnO_2 , In_2O_3 ori amestecul lor, numit ITO, depuse prin diferite metode pe suprafața cristalului absorbant de n-Si. De cele mai multe ori și cele mai bune rezultate au fost obținute prin spray piroliză la temperaturi, ce nu depășesc 450°C și nu necesită condiții de vid. Afară de aceasta, stratul ITO joacă rolul de strat anti-reflectant și ajută colectării purtătorilor de sarcină, separate de bariera de potențial de la interfața structurii.

În primii 30 de ani de la obținerea primelor CS de tip SIS în baza structurilor ITO/n-Si eficiența conversiei radiației solare a acestor celule solare a atins valoarea de 13% (vezi tabelul 1

[12]), dar trebuie de subliniat, că aria activă a acestor CS era de ordinea de 1cm^2 , ce este puțin pentru o aplicație largă în condițiile terestre.

În 2004 în premieră au fost fabricate CS de acest tip cu eficiența de 8% prin metoda de pulverizare pirolitică, utilizând plachete standard de Si cu aria active de $48,6\text{cm}^2$ [13,14].

Tabelul 1.1. Eficiența conversiei radiației solare ITO/n-Si, obținute prin diferite metode de depunere a stratului frontal ITO.

Referința	Metoda de depunere a straturilor ITO	Aria (cm^2)	Eff. (%)	Note
Mizrah și al., 1976	Dispersare magnetronică la RF frecvențe	0.13	1	
Manifacier și al., 1977	Depunere prin pulverizare	1.5	10	
Feng și al., 1979	Depunere prin fascicol de electroni	1 - 4	10	
Calderer și al., 1979	Depunere prin pulverizare	1.5	10	
Ashok și al., 1980	Depunere prin pulverizare	0.3	11.5	BSF
Nagatomo și al., 1982	Depunere prin pulverizare		11-13	
Gagara și al., 1996	Depunere prin pulverizare		10.1	
Vasu și al., 2005	Depunere prin fascicol de electroni	1.0	5.5	
Malik și al., 2008	Depunere prin pulverizare	1 - 4	11.2	

Texturarea suprafeței plachetelor de Si la depunerea stratului ITO a permis majorarea esențială a eficienței. Rezultatele principale ale acestor lucrări sunt prezentate în tabelul 2 [15-18], din care se vede, că eficiența CS low-cost de tip SIS, fabricate prin metoda simplă de pulverizare pirolitică, nu este cu mult mai mică decât eficiența celulelor solare cu *p-n* joncțiuni.

Tabelul 1.2. Eficiența celulelor solare ITO/n-Si, obținute prin diferite metode de depunere a stratului frontal ITO pe suprafața texturată a cristalelor de Si

Referință	Metoda de depunere a straturilor ITO	Aria (cm^2)	Eff. (%)	Note
H. Kobayashi și al., 1991	Spray	2.25	13	Suprafața texturizată Si
S. Wishvakarma și al., 1993	CVD	2.0	12.6	Suprafața texturizată Si
A. Simashkevich și al., 2011	Spray	4.0	11.8 8	Suprafața texturizată neregulat Si
A. Simashkevich și al., 2011	Spray	4.0	15.7 9	Suprafața texturizată regulat Si
H. Kobayashi și al., 1993	Spray	2.25	15	Suprafața texturizată și oxidată Si

Pierderile energetice în cursul conversiei fotovoltaice a radiației solare de către celulele solare de tip SIS în baza structurilor ITO/n-Si au fost examinate în lucrarea [19]. Diferite mecanisme, care au un impact negativ asupra eficienței au un caracter general și sunt valabile și

pentru alte tipuri de CS. Valorile aproximative ale acestor pierderi de energie, sunt prezentate în tabelul 3 [19], de unde se vede, că pentru CS de tip SIS în baza structurilor ITO/n-Si, se pot obține eficiențe de 20%.

Tabelul 1.3. Rata diferitor mecanisme a pierderilor energetice în cursul conversiei fotovoltaice.

Mecanismul	Rata pierderilor
1. Absorbția și reflexia în straturile ITO	Până la 8%
2. Recombinarea în regiunea de sarcină spațială	0.1 – 1%
3. Reducerea valorii U_{cd}	0 – 12%
Valorile prea majorate ale lucrului de extracție	0-3%
Neomogenitatea straturilor SiO_x	0-3%
Nivelul scăzut de dopare a stratului ITO	0-3%
Valorile prea mari ale curentului de saturație	0-3%
4. Valorile scăzute ale factorului de umplere	0-10%
rezistența serie a stratului intermediar	~4%
rezistența serie a contactelor	~4%
rezistența șunt	~2%

Majorarea eficienței poate fi obținută prin optimizarea grosimii straturilor componente ale celulei, a concentrației purtătorilor de sarcină în stratul absorbant și texturizarea suprafeței plachetelor de Si.

1.3. Proprietățile celulelor solare de tip SIS în baza siliciului.

Înainte de a trece la examinarea lucrărilor, consacrate CS ITO/n-Si este necesar de a preciza unele noțiuni și denumirea unor termeni din domeniul conversiei fotovoltaice a radiației solare, fiindcă diferiți autori folosesc aceiași denumire în cazul diferitor fenomene și procese. Și invers, diferite denumiri se atribuie fenomenelor și proceselor analogice. Numai într-un singur caz nu există concepții ori păreri controversate - la baza elaborării și funcționării oricărui sistem sau aparat fotovoltaic stă separarea de către câmpul electric intern a purtătorilor de sarcină, generați la absorbția radiației solare. Dacă în cazul utilizării în acest scop a joncțiunilor $p-n$ nu apar probleme terminologice, în cazul CS de tip MIS sau SIS ele se ivesc în dependență de localizarea și formarea câmpului electric intern, necesar pentru separarea purtătorilor și generarea ulterioară a energiei electrice.

Structurile MIS în absența stratului izolator și cu bariera de potențial mai mică decât $E_g/2$ devin diode Shottky ideale. Regiunea sarcinii spațiale se află în semiconductor lângă suprafața acestuia. În figura.1.1 este prezentată diagrama de benzi a structurii ITO/n-Si [8].

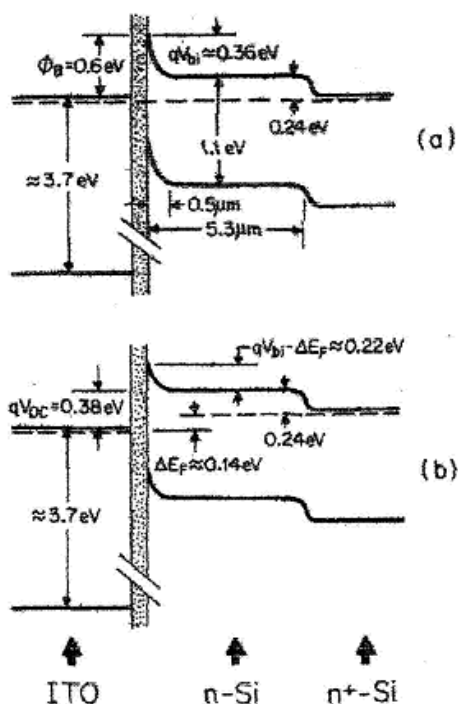


Fig. 1.1. Diagrama benzilor energetice a structurii ITO/n-Si/n⁺-Si la întuneric(a), la iluminare(b). Regiunea hașurată – stratul subțire de oxid, prezent în structurile reale.

În cazul când înălțimea barierei de potențial la interfața structurii ITO/n-Si depășește valoarea $E_g/2$ a Si în Si apare un strat cu conductibilitate de tip opus conductibilității materialului de bază (Fig.2) [11].

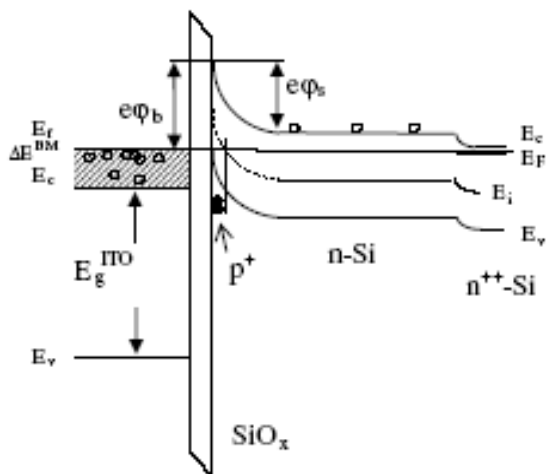


Fig. 1.2. Diagrama benzilor energetice în echilibru a structurii ITO/n-Si/n⁺-Si.

În acest caz se formează un strat de p-Si, deci se formează o joncțiune *p-n* convențională, care uneori se numește joncțiune fizică, care nu corespunde cu interfața metalurgică a structurii

cercetate. O încercare de clasificare a CS de tip MIS și concomitent de tip SIS, se conține în [20]. Structurile sus menționate, datorită prezenței la interfață a stratului cu conductibilitate inversată, se mai numesc de unii autori structuri MIS-IL (Inversion layer). În [20] se mai propune o precizare, nereușită după părerea noastră. Prin abrevierea MIS să fie numite toate structurile corespunzătoare, inclusiv și cele, care conțin un strat inversat, iar prin MIS-IL – structurile, în care stratul frontal de metal nu este continuu, dar format din fâșii metalice sau dintr-o grilă metalică. Stratul inversat în acest caz apare datorită inducției electrostatice în stratul dielectric.

Proprietățile electrice ale structurilor TCO/n-Si

Studierea proprietăților electrice ale structurilor TCO/n-Si, inclusiv a caracteristicilor curent – tensiune (I-U) la diferite temperaturi și a caracteristicilor capacitate – tensiune (C-U), este necesară pentru determinarea mecanismelor de transport a sarcinilor electrice prin bariera de potențial, înălțimea acestei bariere, lărgimea stratului de sarcină spațială și a altor parametri. Cunoștința acestor date permite determinarea tipului structurii cercetate și, prin urmare, ajută la optimizarea ei și la fabricarea ulterioară a CS low-cost cu eficiența majorată.

Din păcate, autorii primelor lucrări, consacrate investigației structurilor TCO/n-Si, acordau mai multă atenție studierii proprietăților fotoelectrice și au obținut date necomplete și câteodată contradictorii în privința tipului acestor structuri. Astfel, din rezultatele cercetării caracteristicilor capacitate-tensiune, autorii lucrării [21] afirmă, că structura TCO/n-Si este o joncțiune treptată cu lărgimea stratului de sarcină spațială de 250Å, potențialul de difuziune U_d este de 0,9V. Cercetătorii structurii asemănătoare $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ au constatat, că obiectul de studiu este o structură de tip Schottky cu bariera abruptă [22], mecanismul de transport a sarcinilor electrice prin bariera de potențial este în conformitate cu relația bine cunoscută

$$I = I_0[\exp(eU/nkT) - 1] \quad (1),$$

unde valorile factorului de calitate n variază în limitele 1,52 – 1,81 la schimbarea temperaturii de la 198 până la 348K. Și în lucrarea [7] se constată valabilitatea formulei (1) pentru heterostructura $\text{In}_2\text{O}_3/\text{n-Si}$, ce dovedește, că este o structură cu bariera Schottky. La aceeași concluzie vin și autorii lucrării [23], dar în cazul lor factorul n din formula (1) este de 2,0-2,7, înălțimea barierei de potențial este de 0,87eV. Concluzia, că structurile ITO/n-Si, în care stratul ITO conține un surplus de In_2O_3 funcționează în baza barierei Schottky, a fost formulată în [9]. Spre deosebire de aceste comunicări, în [24] se afirmă, că curentul direct la întuneric este constituit din două componente, la tensiuni joase, mai mici de 0,4V, se observă curentul de difuzie cu valoarea factorului n de 2,65, iar la tensiuni mai înalte – curentul de emisie termoionică cu $n=1$.

Dependența de temperatură a proprietăților electrice ale structurilor TCO/n-Si, obținute prin diferite metode și cu concentrația diferită a In și Sn în stratul ITO, a fost studiată mai detaliat în lucrările [15, 26 – 31]. Cercetările efectuate în [26], care sunt, de fapt, continuarea lucrării [23], au permis autorilor să precizeze rezultatele studierii caracteristicilor curent-tensiune la diferite temperaturi și să stabilească, că curentul de întuneric direct este compus din două componente. Prima este formată, ca la dioda Schottky clasică, din purtătorii majoritari în conformitate cu relația (1), cu factorul $n(T)$, valorile căruia variază de la 5,17 la 77K până la 2,35 la 298K. A doua componentă reprezintă contribuția curentului de generare-recombinare în stratul de sarcină spațială. Nu se exclude nici posibilitatea existenței curentului tunel prin stratul subțire izolator. Studiul caracteristicilor I-U a CS $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$, obținute prin pulverizare pirolitică [27], a demonstrat, că la $T = 26^\circ\text{C}$ curentul direct (polarizare negativă a Si) poate fi aproximat de formula (1) cu factorul de calitate $n = 1,9$. La scăderea temperaturii până la -163°C valoarea factorului n crește până la 4,9 și el devine independent de T . Formula (1) nu mai poate aproxima dependența curentului de tensiune și curentul (I) crește ca $\exp(\alpha U)$, unde factorul α nu depinde de T . Aceste date caracterizează curentul de tunelare și au permis autorilor să afirme că în structurile $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ la polarizare directă curentul conține 2 componente, prima, dominantă, este curentul de emisie a purtătorilor majoritari prin bariera Schottky, iar a doua este formată de procesul de generare - recombinare și de tunelare prin stările de suprafață. În lucrarea [28], consacrată cercetării structurilor TCO/n-Si obținute prin pulverizare pirolitică, caracteristicile I-U la polarizare directă, măsurate la diferite temperaturi, prezintă linii paralele, ce indică aportul proceselor de tunelare în formarea curentului. Tunelarea directă prin bariera de potențial din Si este imposibilă, datorită nivelului slab de dopare a acestuia, de aceea autorii lucrării au ajuns la concluzia, că are loc tunelarea cu multe trepte în conformitate cu modelul Riben-Feucht [29] și dependența I-U poate fi prezentată prin formula semi empirică (2)

$$I = I_t \exp(AU)\exp(BT) \quad (2),$$

în care A este independent de T , iar B - independent de U . În această lucrare se precizează, că stratul ITO, depus pe Si prin metoda de pulverizare pirolitică, formează bariera de potențial la interfață numai în cazul cristalelor n-Si, pe când în cazul cristalelor p-Si în acest scop poate fi utilizată numai dispersia magnetronică.

Cercetătorii din India [30] au examinat mecanismul de transport al sarcinilor electrice în heterojoncțiunea $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ fabricate prin depunerea stratului SnO_2 pe n-Si, utilizând metoda CVD. A fost stabilit, că acest mecanism este generarea-recombinarea în cazul straturilor SnO_2 nedopate și tunelarea în conformitate cu modelul Riben-Feucht în cazul dopării acestor straturi

cu Sb. Compararea proprietăților CS ITO/n-Si și $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$, descrisă în [31], a arătat, că ele depind de concentrația stărilor la interfață și de valoarea lucrului de ieșire a straturilor ITO și SnO_2 , care, la rândul lor, nu sunt constante. Lucrul de ieșire și, concomitent afinitatea stratului ITO, pot să se schimbe cu 0,4eV în dependență de condițiile de depunere a stratului și de stoichiometria acestuia [25]. Trebuie să subliniem, că acest fapt explică posibilitatea fabricării în baza acestor structuri a celulelor solare eficiente, folosind cristale de n-Si și de p-Si.

În lucrarea [32] au fost studiate proprietățile heterostructurilor $\text{SnO}_2:\text{P}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ fabricate prin metoda CVD. S-a stabilit, că mecanismul dominant de transport este curentul de injecție, analogic cu emisia termoionică, care a fost descrisă în [24] în cazul structurilor $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}/\text{n-Si}$. Cu creșterea temperaturii de la 300°C până la 375°C valorile factorului de calitate și a înălțimii barierei de potențial practic rămân constante, având respectiv valorile 2,6 – 2,7 și 0,97 – 1,00 eV.

În lucrările examinate mai sus [7, 9, 21-23] se presupune, că la interfața izolator-semiconductor se formează o barieră de potențial de tip Schottky cu stratul de sarcină spațială în întregime în Si, dar în alte publicații, apărute cam în același timp, autorii consideră, că structurile ITO/Si sunt de tip MIS ori SIS. În [27] se afirmă, că rezultatele experimentale, obținute la cercetarea proprietăților structurilor $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ pot fi explicate folosind modelul structurilor MIS, dar cu micșorarea grosimii stratului SiO_x ele se transformă în structuri de modelul Schottky. În același timp stratul izolator reduce efectul de limitare a componentei termoionice a curentului.

O încercare de a găsi o soluție corectă a acestei probleme a fost întreprinsă de cercetătorii din Canada și SUA [10, 33, 34]. A fost demonstrat, că diferite structuri de tip MIS ori SIS, fabricate prin depunerea unui strat de metal ori a unui strat TCO pe suprafața oxidată a cristalului de Si, stau la baza funcționării acelorași dispozitive fotovoltaice. Similaritatea acestor structuri a fost demonstrată experimental și teoretic. Curentul tunel prin stratul izolator și materialul absorbant a radiației solare determină mecanismul principal al procesului de conversie.

În anii 90 a secolului trecut un aport esențial în fabricarea și investigația CS ce conțin bariera de potențial $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ l-au adus cercetătorii din Japonia în frunte cu H. Kobayashi [35-37]. A fost stabilit, că mecanismul de transport al sarcinilor electrice în structura ITO/n-Si, obținută prin pulverizare pirolitică, depinde de tratamentul suprafeței cristalelor de siliciu și metoda de obținere a stratului izolator SiO_2 [35]. În cazul, când stratul ITO este depus pe Si cu suprafața corodată în $\text{HNO}_3:\text{HF}$ și dezoxidată în HF, stratul SiO_2 se formează în timpul pulverizării pirolitice. Grosimea stratului izolator este de 11Å și probabilitatea tunelării purtătorilor majoritari prin acest strat este suficientă. În curentul de întuneric la polarizare directă componenta principală este emisia termoionică deasupra bariera de potențial (fig. 3a). În al

doilea caz, când stratul izolator este intenționat format la interfața structurii, componenta dominantă a curentului este tunelarea cu multe trepte în stratul de sarcină spațială în Si, în conformitate cu modelul Riben-Feucht [29] (fig. 3b).

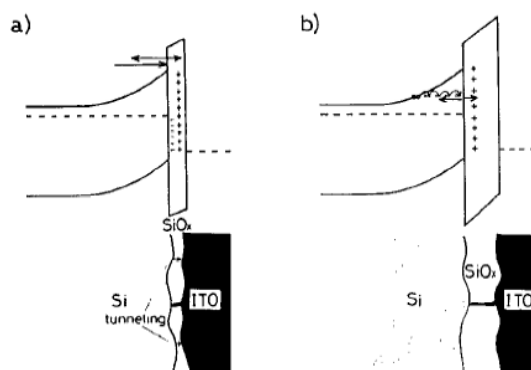


Fig. 1.3. Schema diagramelor benzilor energetice a structurii ITO/n-Si cu mecanismul de transport la diferite metode de obținere a stratului SiO₂. a) SiO₂ se formează în timpul pulverizării pirolitice pe Si b) SiO₂ special obținut prin tratament termic pe suprafața Si.

În lucrarea [36] acest grup de cercetători a pus accentul pe determinarea condițiilor procesului tehnologic de fabricare a CS ITO/SiO₂/n-Si. În primul rând determinarea stării suprafeței cristalelor de Si, care ar permite majorarea înălțimii barierei de potențial, și, respectiv, a tensiunii circuitului deschis U_{cd} . În cazul, când stratul ITO este depus pe suprafața texturată a siliciului, obținută prin tratarea în soluție alcalină NaOH, apoi tratată în corodantul CP4-A și HF, studiul ei cu ajutorul SEM demonstrează prezența unei concentrații înalte de dislocații și valoarea lui U_{cd} nu este mai mare de 405mV. Cercetarea dependenței curent-tensiune la diferite temperaturi demonstrează, că componenta dominantă a curentului este tunelarea cu multe trepte prin stratul de sarcină spațială în Si. Atunci când stratul ITO se depune pe cristalele de Si special oxidate prin tratament termic, formarea dislocațiilor este limitată și U_{cd} crește până la 485mV. La polarizare directă cu tensiuni mai mici de 250mV pentru aceste CS, principala componentă a curentului de întineric este determinată de recombinarea de suprafață. La tensiuni mai înalte se observă curentul de emisie termoionică, asistat de tunelare. În cazul CS cu un strat SiO₂, special obținut, tratamentul termic ulterior în nitrogen la 800°C, înainte de depunerea stratului ITO, U_{cd} crește până la 540mV. Este interesantă comparația acestor rezultate, obținute pe Si cu suprafața mată texturată cu rezultatele lucrării precedente [35], în care sunt folosite cristalele de Si cu suprafața plană, când componenta curentului dominantă este tunelarea cu multe trepte (modelul Riben–Feucht) în cazul depunerii stratului ITO pe suprafața (100) a Si, supusă prealabil oxidării termice. În acest caz este prezentă o concentrație înaltă a stărilor de captare a electronilor în stratul de sarcină spațială. Pe de altă parte, emisia termoionică a purtătorilor majoritari este

componenta principală a curentului stratului ITO pe suprafața plană a Si, supusă tratamentului cu HF. Din lucrările [35,36] reiese, că mecanismul de transport al sarcinilor electrice în CS fabricate în baza structurilor ITO/SiO₂/Si depind în cea mai mare parte de starea suprafeței siliciului și de structura și grosimea stratului SiO₂ la interfață. De aceea în lucrarea [37] studierea proprietăților ale CS sus numite, a fost efectuată concomitent cu investigațiile topologiei și structurii stratului SiO₂ și a suprafeței Si. A fost observat, că un strat omogen de SiO₂, cu grosimea de aproximativ 2nm, există între ITO și Si, când stratul ITO se depune prin pulverizare pirolitică pe suprafață plană (100) a Si la temperatura de 450°C. Densitatea curentului de întuneric depinde esențial de grosimea stratului ITO (fig. 4a) și mecanismul principal de transport este tunelarea purtătorilor de sarcină prin stratul izolator SiO₂.

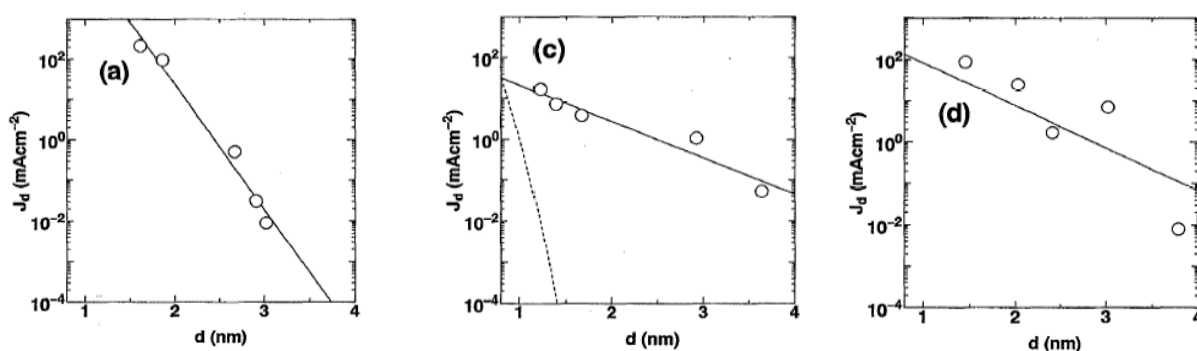


Fig. 1.4 Dependența curentului de întuneric în celulele solare ITO/SiO₂/Si de grosimea stratului SiO₂ la depunerea ITO în următoarele condiții: (a) la 450°C pe suprafață plană (100) a Si; (c) la 450°C pe suprafață mată texturată a Si; (d) la 500°C pe suprafață plană (100) a Si.

Când stratul ITO este depus la 450°C pe suprafață mată texturată a Si, particulele ITO pătrund în stratul SiO₂ prin dislocațiile existente dintre vârfurile și văile structurii piramidale. Se formează canale conductive, care cauzează depinderea slabă a curentului de întuneric de grosimea stratului SiO₂ (fig. 4c). Mecanismul de transport în acest caz este determinat de curentul electronilor direct între Si și ITO. Dacă stratul ITO este depus la 500°C pe suprafață plană (100) a Si se formează un strat neuniform SiO₂ datorită reacției dintre SiO₂ și ITO. Curentul de întuneric este slab dependent de grosimea stratului izolator (fig. 4d), ce duce la concluzia, că transportul sarcinilor este asigurat de contactul direct. Datorită acestui fapt se micșorează valoarea U_{cd} .

Același grup de cercetători japonezi a studiat influența tratării plachetelor de Si în cianura de caliu înainte de depunerea stratului ITO [38] și a stabilit, că acest tratament mărește pasivarea suprafeței siliciului, se observă creșterea fill - factorului și a valorii U_{cd} .

Influența tratării în HCl a plachetelor de Si, înainte de depunerea pe suprafața lor a stratului ITO prin acțiunea fluxului de electroni pentru obținerea heterostructurii ITO/n-Si, a fost studiată în lucrarea [39]. S-a stabilit, că difuzia clorului în Si schimbă mecanismul de transport al sarcinilor electrice prin structură. Componenta dominantă în curentul de întuneric în acest caz este recombinarea în stratul de sarcină spațială, pe când în structurile ne tratate cu HCl are loc emisia termoionică deasupra barierei de potențial.

În [40] a fost studiată dependența caracteristicilor I-U de temperatură a SIS structurilor ITO/n-Si cu aria activă de $8,1\text{cm}^2$, obținute prin pulverizarea pirolitică. Stratul izolator SiO_2 se forma în timpul depunerii stratului frontal ITO. Caracteristicile obținute (fig. 5) sunt prezentate de curbe cu două înclinații, ce demonstrează, că curentul de întuneric prin aceste structuri la polarizare directă, este format din două componente. În Fig. 6 sunt prezentate benzile energetice ale acestei structuri la polarizare directă, care ilustrează transportul sarcinilor prin barieră în corespundere cu caracteristicile I-U din Fig. 5.

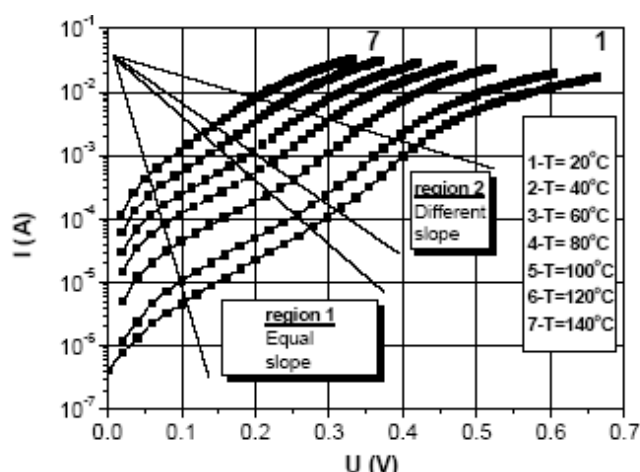


Fig. 1.5. Dependenta de temperatură a caracteristicilor I – U la întuneric ale structurilor $n^+\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$.

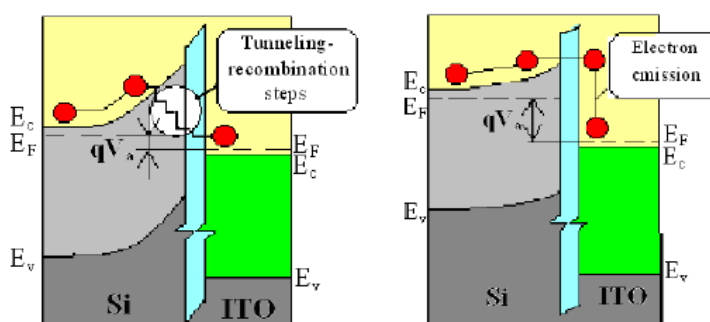


Fig. 1.6. Diagramele benzilor energetice ale structurii $n^+\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ la tensiunea aplicată: a) $\leq 0,3\text{V}$ (condițiile satisfăcute de regiunea 1 Fig. 5), și b) $\geq 0,3\text{V}$ (condițiile satisfăcute de regiunea 2 Fig. 5)

Până acum în revista literaturii am examinat proprietățile electrice ale heterostructurilor izotipe de tip SIS cu stratul frontal SnO_2 ori ITO. Este interesant de comparat aceste rezultate cu rezultatele studiului analogic al structurilor de același tip, dar cu alt strat TCO, de exemplu ZnO [41]. Aceste structuri au fost fabricate prin dispersia magnetronică a stratului ZnO pe două tipuri de substraturi de Si – cu strat nativ de SiO_x de grosimea 1,2nm, și cu acest strat, obținut prin oxidare termică de grosimea 2nm. Studiul dependenței de temperatură a caracteristicilor I-U (fig. 7) demonstrează, că componenta de bază a curentului de întineric la polarizare directă este determinată în ambele cazuri de tunelarea sarcinilor în conformitate cu modelul Riben-Feucht [29] cu toate că această structură se consideră de tip Schottky.

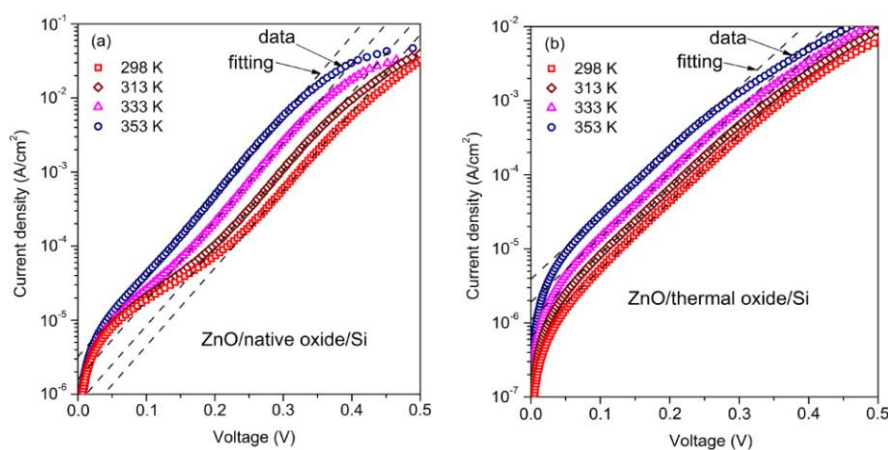


Fig. 1.7. Caracteristicile I-U de întineric la diferite temperaturi în cazul stratului SiO_x nativ (a) și obținut prin oxidare termică (b).

S-a presupus, că procesul de tunelare este determinat în primul rând de concentrația înaltă a defectelor și mai puțin de grosimea stratului izolator de SiO_x . Cauza prezenței acestor defecte este bombardamentul ionic la depunerea stratului ZnO în primul caz și tratamentul termic în al doilea.

Proprietățile structurilor TCO/n-Si cu strat inversat

Mai sus au fost examinate proprietățile structurilor TCO/n-Si cu bariera Shottky, în care înălțimea barierei ϕ_B era mai mică decât $E_g/2$ a substratului de Si, iar curentul la polarizare directă este format din purtătorii majoritari de sarcină electrică. În aceste structuri, de tip MIS ori SIS, înălțimea barierei de potențial ϕ_B la interfața structurii depinde de diferența valorilor lucrului de ieșire a materialelor contactate. În cazul utilizării plachetei de n-Si este necesar metalul ori semiconductorul cu lucrul de ieșire maximal posibil. Înălțimea barierei crește, dacă la interfață este un strat subțire de izolator. În cazul valorii ϕ_B mai mare de $E_g/2$ în placheta de n-Si lângă suprafață nivelul centrului benzii interzise întretaie nivelul Fermi, ce înseamnă că lângă

suprafața menționată se formează un strat subțire de p-Si, strat cu conductibilitate opusă conductibilității de bază, numit strat inversat (inversion layer sau IL).

La iluminare, câmpul electric al barierei respinge purtătorii majoritari, care în acest caz sunt electronii, în adâncul semiconductorului, spre contactul din spate, iar purtătorii minoritari, golurile, se acumulează la suprafață și trec prin tunelare spre contactul frontal de metal. Prin urmare, într-o astfel de structură cu strat inversat timpul de viață al golurilor este destul de mare, probabilitatea recombinării este mică. Prin urmare fotocurentul este asigurat de purtătorii minoritari, golurile în cazul dat, și dispozitivul fotovoltaic respectiv poartă numele de celulă solară cu purtători minoritari, ori celulă solară MIS-IL. Există o familie mare de structuri cu IL, care se deosebesc și prin realizare constructivă, cât și prin denumiri. Dacă stratul frontal de metal este înlocuit de un strat semiconductor TCO, avem celulă solară SIS-IL. Se pot întâlni cazuri, când prin abrevierea MIS se notează structura cu strat inversat, formată de un strat metalic semitransparent, care acoperă uniform semiconductorul, iar prin MIS-IL se notează celula, în care pe suprafața structurii semiconductor-izolator este depusă o grilă sau fâșii metalice, iar stratul IL se formează datorită inducției prin stratul izolator (fig. 8, [42]). Stratul SiO_x acționează nu numai ca strat anti reflector, dar și ca inductor al stratului inversat în regiunile dintre fâșiile metalice, depuse pe acest strat izolator.

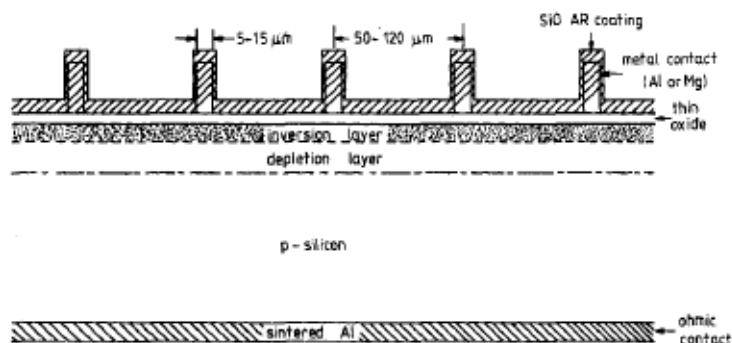


Fig. 1.8. Diagrama schematică a celulei solare de tip MIS-IL.

După cum a fost menționat în p.1.2, în anii 70 a secolului XX au fost efectuate cercetările structurilor și celulelor solare respective de tip SIS cu bariera Schottky, dar aceste structuri pot fi fabricate și cu strat inversat, adică structuri de tip SIS-IL cu stratul frontal din materiale TCO, în cel mai des caz materiale ITO. Straturile ITO sunt semiconductori degenerați cu banda energetică interzisă în limitele de $4.2\text{eV} > E_G > 3.6\text{eV}$ în dependență de compoziție și condițiile de depunere pe Si [43]. Lucrul de ieșire pentru ITO stoichiometric este $\Phi_{\text{ITO}} \approx 4.7\text{eV}$, dar cu schimbarea concentrației oxigenului poate fi redus până la valoarea de 4.3 eV [44]. Aceasta a permis fabricarea celulelor solare cu n-Si [24] ori p-Si [9] ca material absorbant. Dar în cazul

structurilor ITO/Si, tipul și înălțimea barierei de potențial nu depinde numai de valorile lucrului de ieșire, dar în mare măsură de concentrația și de semnul sarcinilor fixe în stratul izolator, care, la rândul lor, sunt determinate de metoda și condițiile de depunere a stratului ITO [45, 46].

În Fig.9 este prezentată diagrama benzilor energetice la iluminare a unei structuri ITO/n-Si cu strat inversat. Din punct de vedere fizic ea este asemănătoare structurii MIS-IL, în care inversia apare în rezultatul diferenței valorilor lucrului de ieșire al metalului și semiconductorului. Stratul de sarcină spațială este localizat în Si lângă interfața absorbant-izolator. Sub acțiunea câmpului electric intern purtătorii majoritari, electronii în acest caz, se deplasează spre contactul din spate, iar golurile sunt atrase spre interfață și prin tunelare prin stratul izolator trec în stratul frontal ITO, formând fotocurentul. De aici vine denumirea completă de celulă solară SIS-IL cu purtători minoritari. De multe ori se folosește denumirea prescurtată, fără precizarea tipului purtătorilor de sarcină, fiindcă acest fapt se subînțelege de la sine pentru o celulă cu strat inversat. Cu toate că procesele fizice în celulele solare MIS-IL și SIS-IL sunt aproape identice, avantajul celor din urmă este transparența stratului ITO în comparație cu stratul frontal de metal.

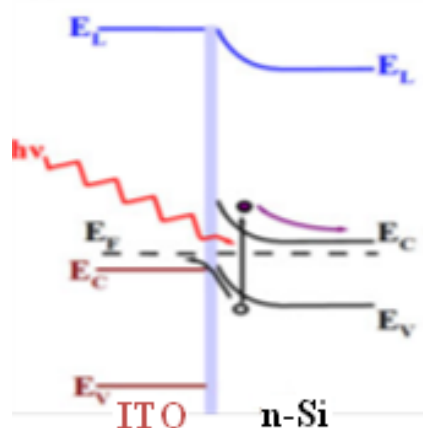


Fig. 1.9. Diagrama benzilor energetice la iluminare a structurii ITO/n-Si cu strat inversat.

Comparația experimentală și teoretică a proprietăților celulelor solare MIS în baza Si cu purtătorii de sarcină majoritari (Au/SiO₂/n-Si) și minoritari (Al/SiO₂/p-Si) a fost efectuată în lucrarea [47] în dependență de grosimea stratului izolator în limitele 8 – 20Å. Formarea stratului de oxid și tratarea suprafeței Si au fost identice în ambele cazuri. Au fost determinate grosimile optime ale stratului SiO₂ și eficiențele: 10-14% și 9-10% pentru celulele cu purtătorii majoritari și, respectiv, 10-11% și 11-12% pentru celulele cu purtătorii minoritari. Cu toate că celulele cu purtătorii minoritari în această lucrare sunt mai eficiente, restricțiile în privința grosimii stratului izolator sunt mai severe. Pe de altă parte putem constata, că diferența rezultatelor obținute nu

este prea mare și ambele tipuri de celule solare au fost fabricate și cercetate în anii precedenți și următori.

Se cunoaște, pentru a fabrica o celulă solară cu strat inversat SIS-IL este necesar de a avea la interfață o barieră de potențial cât mai înaltă, în cazul materialului absorbant de Si, mai mare de $V_b = 600\text{mV}$. V. Vasu și A. Subrahmanyam [48] au încercat de a obține acest rezultat prin optimizarea timpului de oxidare, pe când T. Ishida cu colegii – prin optimizarea solvenților în procesul de pulverizare pirolitică [49], dar a fost atinsă numai valoarea $V_b = 575\text{mV}$. Numai în lucrarea [50] se scrie despre fabricarea și cercetarea structurii ITO/n-Si cu strat inversat (fig.11). Structura a fost fabricată prin pulverizare pirolitică standard a stratului ITO pe o plachetă de n-Si cu rezistivitatea de $10\Omega\cdot\text{cm}$. Înălțimea barierei de potențial $\Phi = 0,9\text{eV}$ a fost determinată din caracteristicile I-U și C-U. Autorii au propus o nomogramă prin care din dependența dintre înălțimea barierei Schottky și rezistivitatea Si se poate estima valoarea barierei, necesară pentru crearea unui strat inversat în cristalul de Si lângă interfața absorbant-strat izolator (Fig.10).

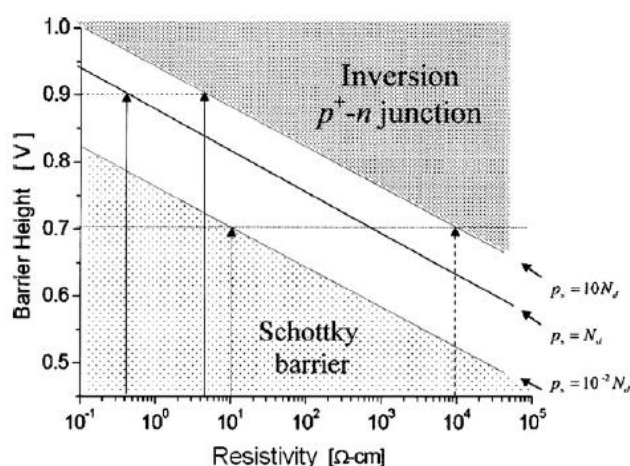


Fig. 1.10. Două modele posibile a structurii ITO/n-Si în dependență de înălțimea barierei Schottky și rezistivitatea Si

Proprietățile structurilor MIS/p-Si cu strat inversat

Anterior au fost precizate denumirile și deosebirile diferitor variante ale structurilor de tip MIS cu bariera Schottky. Acum vom examina lucrările, ce demonstrează posibilitățile utilizării acestor structuri în conversia energiei solare. În anii 60-70 a secolului trecut celulele solare bazate pe structura MS cu bariera Schottky erau socotite ca o alternativă a CS cu joncțiunea p-n, obținută prin difuzie, dar nu s-a reușit majorarea eficienței lor. Aceasta se explică prin valorile joase a tensiunii de circuit deschis ca urmare a mărimii mici a înălțimii barierei Schottky la interfața metal-semiconductor (de obicei nu mai mare de $2/3E_G$ a semiconductorului), ceea-ce face ca componenta curentului, format de purtătorii majoritari, să fie dominantă. Introducerea

unui strat subțire de izolator ($<20\text{\AA}$), între metal și semiconductor permite a) dirijarea componentei fotocurentului prin selectarea valorii lucrului de ieșire al metalului; și b) a alege lucrul de ieșire al metalului și tipul conductibilității absorbantului pentru a fabrica MIS structura cu purtătorii minoritari, care este electronic echivalentă diodei cu joncțiunea p-n [51, 52]. În lucrarea [53] se comunică despre fabricarea unei astfel de celule pe suport de p-Si și cu grila din metal cu lucrul de ieșire de valoare mică, depusă pe stratul izolator, pentru a forma bariera Schottky (fig. 8 și 11).

Cu mult sau mai puțin succes ulterior a apărut o serie de lucrări în acest domeniu. De exemplu, în [54] a fost studiată celula solară cu strat inversat natural, apărut la suprafața cristalului p-Si, oxidat prin tartare termică. Stratul inversat prezintă o joncțiune n/p indusă. Datorită grosimii mici a stratului indus, intensitatea câmpului electric este foarte mare și acționează asupra purtătorilor generați de radiația ultra violetă absorbită, mai puternic decât în cazul joncțiunilor n/p tradiționale, obținute prin difuzie. Calculele au arătat, că aceste celule sunt mai puțin dependente de timpul de viață și recombinarea de suprafață.

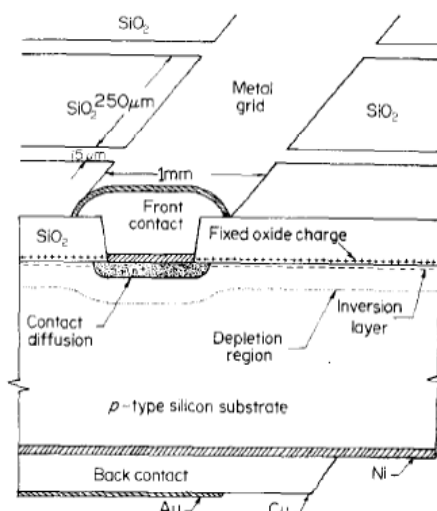


Fig. 1.11. Structura celulei solare cu strat inversat.

Au fost fabricate celule cu aria $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$, grila din Ni acoperea 16% din suprafața celulei.

Caracteristicile I-U la iluminare au confirmat, că joncțiunea indusă este aproape ideală, poate fi aproximată prin formula (1) cu factorul de calitate $A = 1.05$. Eficiența conversiei de 8% fără măsuri special pentru reducerea rezistenței serie.

1.4 Proprietățile fotoelectrice ale structurilor TCO/n-Si.

Celule solare unilaterale

Elaborarea celulelor solare low-cost este acum principala problemă în implementarea largă a dispozitivelor de conversie a radiației solare în viața cotidiană. Din acest punct de vedere

CS de tip SIS prezintă un interes deosebit. În anii precedenți au fost propuse diferite CS de acest tip bazate pe diferite modele constructive cu folosirea diferitor materiale, dar în toate cazurile, inclusiv și în cazul CS convenționale cu p/n joncțiuni, elementul-cheie este bariera de potențial, unde are loc separarea sarcinilor pozitive și negative, generate la absorbția radiației solare. Studiarea caracteristicilor I-U la iluminare a demonstrat, că în toate cazurile curentul de scurt circuit I_{sc} depinde liniar de intensitatea radiației solare, iar tensiunea circuitului deschis U_{cd} la iluminare se supune relației (3):

$$U_{cd} = (kT/q)\ln(I_f/I_s + 1) \quad (3),$$

unde I_f este fotocurentul, iar I_s – curentul de saturație.

Un parametru important al CS este eficiența cuantică Q , distribuția spectrală a căruia este prezentată în fig.1.12, din care se vede, că valoarea maximală de 0,96 corespunde lungimii de undă de 500nm [13].

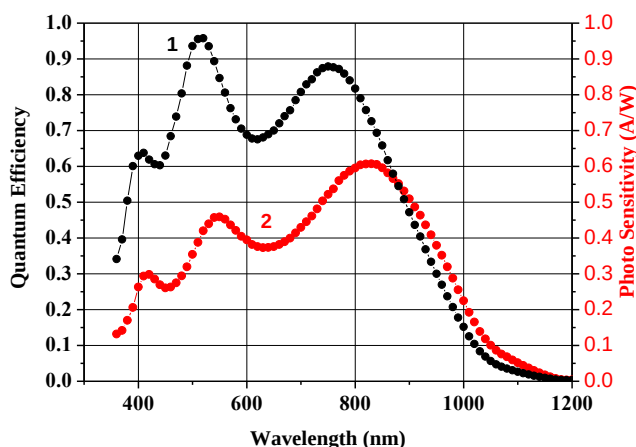


Fig.1.12. Distribuția spectrală a eficienței cuantice (1) și a fotosensibilității structurii ITO/n-Si (2).

În aceeași figură este prezentată și distribuția spectrală a fotosensibilității, de unde se vede, că CS ITO/n-Si pot converti radiația solară în domeniul undelor 400-1000nm, care este determinat de lărgimea benzilor interzise a componentelor structurii. În comparație cu celula solară convențională de Si cu p/n joncțiune, celula solară în baza structurii ITO/n-Si este mai sensibilă în regiunea undelor scurte.

În tabelul 4 sunt generalizate valorile eficienței CS de tip SIS și SIS-IL, obținute de diferiți autori în ultimii 40 ani.

Tabelul 1.4. Valorile eficienței CS de tip SIS și SIS-IL.

Anul	Autor	Tipul CS	Tehnologia	S (cm ²)	Note	Eff. %)	Ref.
------	-------	----------	------------	----------------------	------	---------	------

1956	Chapin	p-n	difuzia		Prima CS	6	1
1976	Mizrah	SIS	Dispersia la RF	0,13		1	8
1977	Manifacier	SIS	spray	1,5		10	23
1979	Feng	SIS	Dispersia prin flux de electroni	1 - 4		10	24
1979	Calderer	SIS	spray	1,5		10	26
1980	Ashok	SIS	spray	0,3	Cu BSF	11,5	28
1982	Nagatomo	SIS	spray			11-13	31
1986	Marques	SIS	spray			13,1	35
1991	Kobayashi	SIS	spray	2,25	Si texturat	13	15
1992	Vasu	SIS	spray	1,0		9,4	48
1993	Vishvakarma	SIS	CVD	20	Si texturat	12,6	32
1993	Kobayashi	SIS	spray	2,225	Si text.,trat. termic	15	16
1994	Ishida	SIS	spray	1,0		14	49
1996	Gagara	SIS	spray	4		10,1	65
1999	Simashkevich	SIS	spray	4		10,8	66
2004	Șerban	SIS	spray	48,6		7,0	13
2005	Vasu		Dispersia prin flux de electroni	1,0		5,5	39
2005		SIS	spray	48,6		9,6	14
2011	Șerban	SIS	spray		Si texturat	15,8	64
2011	Șerban	SIS	spray		Si texturat mecanic	11.88	63
1977	Salter	MIS-IL	Dispersia prin flux de electroni	4	SiO _x natural	8	54
1980	Hezel	MIS-IL	Dispersia prin flux de electroni	0,44	Strat izolator Si ₃ N ₄	15	56
2008	Malik	SIS-IL	spray	1-4	Strat izolator SiO _x	11,2	50

Analiza acestui tabel permite formularea următoarelor concluzii:

1. Cea mai des utilizată tehnologie de depunere a stratului TCO pe suprafața cristalelor de Si este pulverizarea pirolitică.
2. În majoritatea lucrărilor publicate aria activă este foarte mică și nu prezintă interes pentru implementare și producerea dispozitivelor fotovoltaice în serie.
3. După elaborarea primelor structuri SnO₂/Si în 1976 și trecerea la structurile ITO/Si eficiența a crescut brusc până la 10%, iar în anii următori creșterea eficienței sa încetinit

4. Texturizarea suprafeței cristalelor de Si înainte de depunerea stratului ITO a permis creșterea eficienței până la 15%.
5. În cazul structurilor cu strat inversat de tipul MIS-IL cele mai bune rezultate au fost obținute la utilizarea stratului izolator din Si_3N_4 .

Celule solare bilaterale

O altă posibilitate de majorare a eficienței, mai bine zis a puterii energiei electrice, generate de CS prin conversia radiației solare incidente, este elaborarea și utilizarea CS bilaterale (CSB). În aceste celule în procesul de conversie pe lângă fluxul de lumină ce cade pe partea frontală i-a parte și fluxul, care nimereste pe partea verso a CS, datorită reflexiei de la diferite obiecte.

Primele celule bilaterale în baza structurii convenționale cu p-n joncțiuni au fost propuse încă în anul 1960 [67]. Posibilitatea utilizării CSB a fost discutată în 1961 [68]. Istoria dezvoltării acestei ramuri a fotovoltaiicii se conține în [69], unde a fost propusă și o clasificare a CSB în conformitate cu numărul joncțiunilor din celulă:

- a) CSB cu două joncțiuni p-n
- b) CSB cu o joncțiune anizotipă p-n și o joncțiune izotipă $n-n^+$ sau $p-p^+$
- c) CSB cu o singură joncțiune p-n cu strat inversat.

Toate CSB de tip a) sunt elaborate în baza siliciului sunt compuse din două joncțiuni și reprezintă structura unui tranzistor. O creștere rapidă a eficienței CSB cu două joncțiuni p-n a început la sfârșitul anilor 70. În 1977 ea ajunge până la 7% [70, 71], iar peste 3 ani până la 12,7% pentru o celulă cu suprafața de 4cm^2 [72, 73]. Perfecționarea constructivă a CSB de tip a) permite obținerea în anul 2000 eficiența de 21.3 % în cazul iluminării frontale și 19,8% pentru iluminarea din spate [74]. Structura de tranzistor cu două joncțiuni opuse una alteia creează probleme în colectarea curentului, generat de ambele joncțiuni, dar în același timp permite lărgirea posibilităților funcționale a acestui dispozitiv.

Prima CSB de tip b) din Si, cu joncțiunea frontală obținută prin difuzia B și cea din spate - prin difuzia P, a fost elaborată în 1970 [75] și analizată în 1975[76] la Institutul VNIIT din Moscova. Introducerea în celula CSB cu suprafața activă de 5 cm^2 la contactul din spate a regiunii BSF prin formarea joncțiunii $n-n^+$ a permis obținerea în anul 1981 a eficiențelor maxime de 15,7% și 13,6% respectiv pentru joncțiunile frontale și din spate (fig.13) Pentru o serie de 200 exemplare eficiențele medii respective sunt egale cu 13,4% și 10,7%[77].

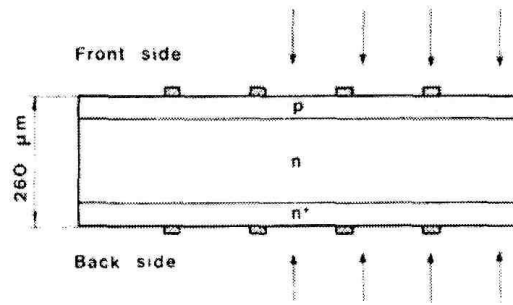


Fig. 1.13. Structura CSB de tip b) cu regiunea BSF la contactul din spate [77]

Texturizarea suprafeței acestor celule (Fig. 14) și localizarea regiunilor BSF la contactele din spate a permis majorarea eficienței până la 19,1% în cazul iluminării frontale și 18,1% pentru iluminarea din spate [78].

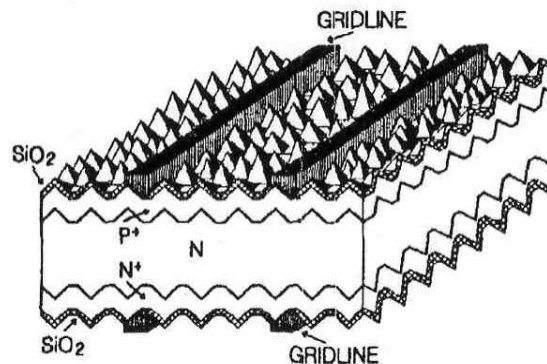


Fig. 1.14. Celula solară bilaterală texturizată.

Utilizarea metodei de tipar prin trafaret pentru fabricarea contactelor și în același timp pentru formarea joncțiunii frontale și a regiunii BSF a permis autorilor lucrării [79] să elaboreze o tehnologie de fabricare a CSB mai apropiată de cea industrială (Fig.15). Au fost studiate două grupe de CSB fabricate pe substraturi de Si cu diferită grosime de 160 și 130μm și obținute eficiențele, respectiv în cazul iluminării frontale și din spate, de 14,2% și 13,6% pentru substraturi mai groase și 16,9% și 10,4% pentru substraturi de 130μm.

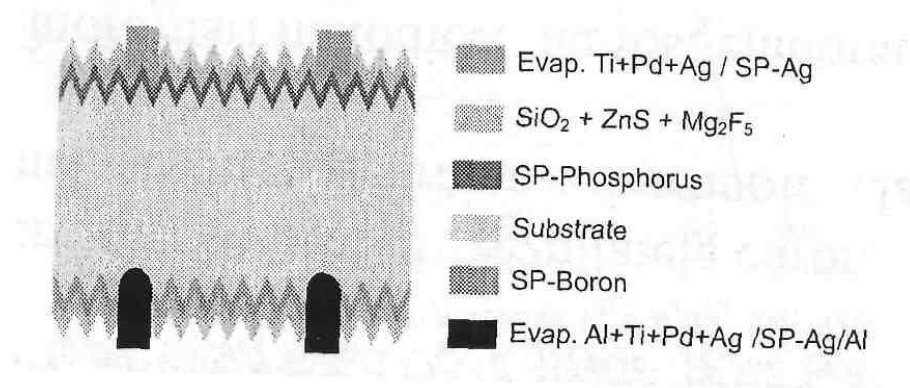


Fig. 1.15. Celula solară bilaterală cu dopare prin metoda de tipar prin trafaret.

CSB fabricate în baza plachetelor p-Si cu dimensiunile $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ cu emiterul format prin difuzia P și regiunea BSF - prin difuzia B, cu eficiențele de 15% și 10,5% respectiv pentru iluminarea frontală și din spate, au fost elaborate de către firma Hitachi. Mini-modulele asamblate din aceste celule posed eficiența de 14,5% la iluminare frontală și 9,5% la iluminarea din spate.

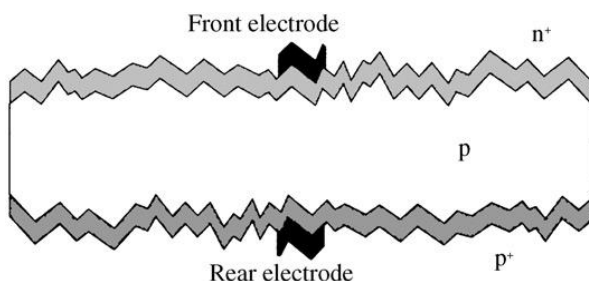


Fig. 1.16. Secțiunea transversală schematică a celulei solare bilaterale [80].

CSB de tip c) cu o singură joncțiune, formată de un strat inversat, pot fi fabricate cu succes în cazul când lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină este mai mare decât grosimea plachetei de siliciu, iar suprafața frontală este bine pasivată. O astfel de CSB a fost elaborată în 1977 [81], structura ei este reprezentată în fig.17. Contactul metalic compact din spate este înlocuit prin grila de contact. Suprafețele frontală și din spate sunt pasivate cu SnO_2 . Eficiența la iluminare din spate alcătuiește 63% în comparație cu iluminarea frontală.

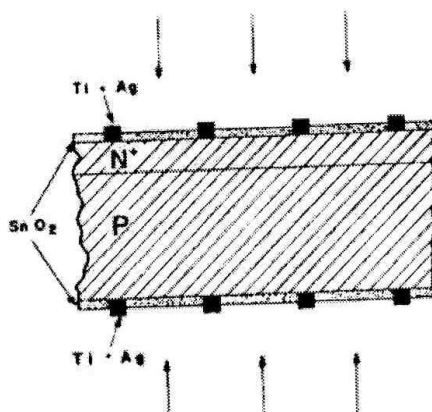


Fig. 1.17. Construcția CSB de tip c) cu strat n^+ inversat [81].

Înlocuind SnO_2 prin Si_3N_4 și folosind în calitate de joncțiune frontală o structură de tip MIS, au fost obținute eficiențele de 15% și 13,2% respectiv pentru iluminarea frontală și cea din spate [82]. Cu 10 ani mai târziu, când în procesul de fabricare a CS s-a introdus texturizarea suprafeței Si și formarea regiunii BSF la contactul din spate, eficiențele s-au majorat până la 19,4% și 18,1% [83], structura celulelor respective este prezentată în fig. 18.

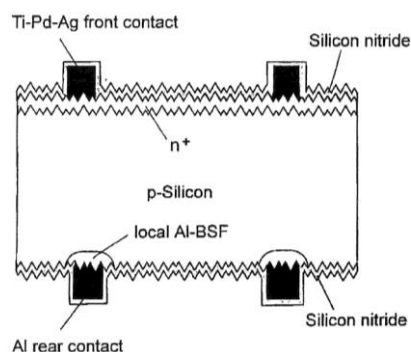


Fig. 1.18. Celula solară bilaterală texturizată de tip c).

CSB cu suprafața frontală fără contacte, expusă în întregime radiației incidente și cu ambele contacte în spatele celulei, au fost elaborate în 1997 în SUA [84]. Mini-module, conținând fiecare câte 20 CSB cu eficiența la iluminarea frontală de 21,9% și la cea din spate de 13,9%, au fost fabricate în baza acestor celule, reprezentate în fig. 23 [85]. Grosimea Si a fost de 160μm, iar aria celulei de 66,3x32,5mm². Eficiența celui mai bun mini-modul a fost de 20,66% la iluminarea frontală și 10,54% la cea din spate.

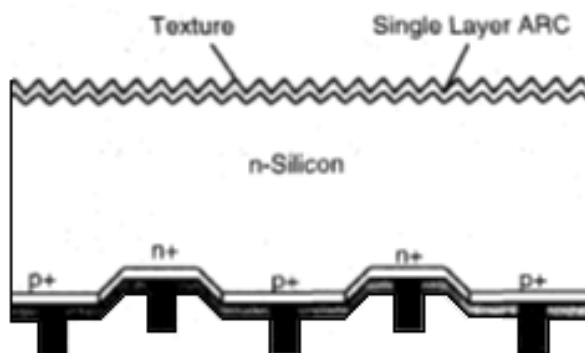


Fig. 1.19. Structura celulei solare bilaterale cu ambele contacte în spate.

CSB fabricate în baza structurilor SIS ITO/n-Si, având o singură joncțiune la interfața oxid-semiconductor, de asemenea pot fi considerate ca structuri de tip c) cu toate că, de fapt, prezintă un nou tip de celule cu anumite avantaje. Procesul lor de fabricare este pulverizarea pirolitică la temperaturi de 450°C, mult mai joase decât în cazul difuziei impurităților pentru formarea joncțiunii *p-n*. Mai mult ca atât, procesul de pulverizare durează câteva minute, pe când difuzia – zeci de ore. Economisirea substanțială a energiei electrice permite obținerea celulelor de clasa low-cost. În cazul CSB o importanță mare o are prezența regiunii BSF și atunci pentru CSB cu joncțiuni *p-n* este necesar un proces de difuzie dublă a impurităților cu acțiune opusă asupra plachetelor de Si, ce creează dificultăți suplimentare. Încă un avantaj al CSB cu structura SIS este faptul, că stratul ITO în aceste celule joacă un rol triplu – (i) participă în crearea barierei de potențial, (ii) participă în colectarea sarcinilor separate de bariera de potențial, (iii) este strat

antireflectant. Primele publicații referitor la elaborarea și cercetarea CSB cu structuri SIS se referă la anii 2007 -2009 [86,87]. Aceste celule au fost preparate prin pulverizarea stratului ITO cu grosimea de $0,35\mu\text{m}$ pe plachete de n-Si(100) cu suprafața de 4cm^2 și grosimea de $350\mu\text{m}$. Stratul izolator SiO_2 de 30-40Å se obține prin oxidare termică sau chimică, regiunea BSF – prin difuzia P. Pe ambele părți a celulei a fost depusă o grilă de contact din Cu. Imaginea schematică a acestei CSB este prezentată în fig.20.

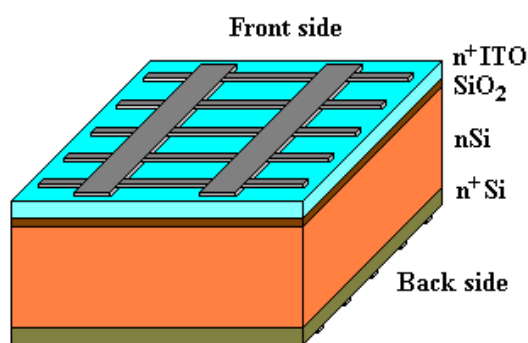


Fig. 1.20. Imaginea schematică a celulei bilaterale $\text{Cu}/\text{n}^+\text{-ITO}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}/\text{n}^+\text{-Si}/\text{Cu}$.

Optimizarea procesului de fabricare, a grosimii straturilor ITO și SiO_2 , precum și texturizarea suprafeței Si a permis majorarea eficienței până la 11,9% (iluminare frontală) și 8,98% (iluminarea verso a CS) [88].

În tabelul 5 sunt prezentate rezultatele elaborărilor și cercetărilor CSB în anii 1977-2011.

Tabelul 1.5. Valorile eficiențelor a unor CSB obținute în anii 1977-2011.

Anul	Autorul	Tipul celulei	Metoda de fabricare	Note	S (cm^2)	Eficiența front (%)	Eficiența spate (%)	Ref.
1977	Chambouleyron	a	<i>p/n</i> , difuzia			7		70
1977	Luque	a	<i>p/n</i> , difuzia			7		71
1979	Cuevas	a	<i>p/n</i> , difuzia		4	12,7		72
2000	Ohtsuka	a	<i>p/n</i> , difuzia			21,3	19,8	74
1981	Cuevas	b	<i>p/n</i> , difuzia	BSF	5	15,7	13,6	77
1994	Moehlecke	b	<i>p/n</i> , difuzia	texturat, BSF	2 inch	19,1	18,1	78
2003	Uematsu	b	<i>p/n</i> , difuzia	texturat, BSF	225	15	10,5	80
2005	Perez	b	<i>p/n</i> , difuzia, tipar	texturat, BSF	d=130	16,9	10,4	79
1987	Jaeger	c	<i>p/n</i> , difuzia			15	13,2	82
1997	Hubner	c	<i>p/n</i> , difuzia	texturat, BSF		19,4	18,1	83
1997	Verlinden	c	<i>p/n</i>			21,9	13,9	84
1997	Zhou	c	<i>p/n</i>	Mini modul		20,66	10,54	85

2007	Simashkevich	c	SIS, pulverizare			9,47	3,60	86
2011	Șerban	c	SIS, pulverizare	texturat		11,91	8,98	64

Rezultatele prezentate în Tabelul 5 demonstrează, că utilizarea CSB permite o majorare esențială a energiei, obținute prin conversia radiației solare, iar cercetarea și dezvoltarea lor prezintă un mare interes pentru știință și tehnică. Posibilitățile de implementare a CSB sunt expuse în lucrarea [88].

Au fost elaborate și cercetate multe variante și modificări a CSB, dar rezultatele cele mai impunătoare au fost obținute în cazul dispozitivelor de tipul b) în conformitate cu clasificția propusă în [76]. În procesul de fabricare a acestor CSB sunt prezente procesele de difuzie pentru obținerea joncțiunii frontale și a regiunii BSF la contactul din spate. Când ambele procese au loc simultan este necesar de a proteja suprafețele celulei de impuritățile nedorite, fiindcă pentru a forma prin difuzie joncțiunea frontală și regiunea BSF se folosesc impuritățile, care acționează în mod opus asupra proprietăților Si. Trebuie de menționat, că în majoritatea absolută a lucrărilor, suprafața activă a CSB, cu excepția [89], nu depășește câțiva cm^2 .

Un alt avantaj al CSB este absența unui strat continuu de metal la suprafața din spatele celulei. În acest caz componenta IR a radiației solare trece prin celulă fără absorbție, ce nu aduce la încălzirea celulei ori modulului. Această proprietate a CSB permite folosirea lor în concentratoarele radiației solare fără dispozitive suplimentare de răcire.

1.5 Scopul și obiectivele lucrării

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 procedurii 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 (In_2O_3 , SnO_2 , amestecul lor ITO, ZnO , 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 (Si, CdTe, CuInSe, CuInGaSe, CuZnSnSe etc.) și poartă 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. SiO_x , care se formează in situ la depunerea primei componente, sau din oxizii metalelor de tranziție (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 etc.) fiind obținuți pe suprafața materialului absorbant, folosind o operațiune tehnologică separată.

Analiza rezultatelor expuse în acest capitol, care vizează optimizarea fabricării celulelor solare de tip SIS în majoritatea cazurilor au fost obținute în baza plachetelor lustruite mecanic de siliciu monocristalin de tip n, de rezistență specifică $1 - 10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ și orientate cristalografic (100). Pașii principali de fabricare a acestora au fost următorii: (a) plachetele de siliciu se supun corodării chimice pentru a elimina daunele produse prin tăiere și lustruire mecanică; (b) pe o latură ale plachetei de Si se obține prin difuzia fosforului un strat subțire de $n^+ \text{Si}$ pentru a forma un bun contact ohmic din spate a celulei solare; (c) pe altă latură a plachetei se formează prin tratare termică la 430°C într-o atmosferă de oxigen uscat stratul subțire ($\sim 20 \text{ \AA}$) de SiO_x pe care se depune prin metoda pulverizării chimice un strat de TCO; (d) în cele din urmă, contactele ohmice de pe ambele părți ale celulei solare se obțin prin evaporare termică în vid. Optimizarea parametrilor componentelor acestui tip de celule solare și a operațiunilor tehnologice ale procedurii de preparare a acestora a permis obținerea eficienței de conversie a energiei radiației solare în energie electrică în condițiile standarde AM1 (100 mW/cm^2 , 25°C) de 13,1%, asigurată de valorile a tensiunii circuitului deschis $U_{cd}=566 \text{ mV}$, a densității curentului de scurtcircuit $J_{sc}=33,3 \text{ mA/cm}^2$ și a factorului de umplere a caracteristicii de sarcină $FF=69,2\%$.

Dezavantajele acestui procedeu de obținere a celulelor solare în baza structurii TCO/ SiO_x /c-Si(n) de tip SIS sunt următoarele: 1) utilizarea în curățarea suprafeței de siliciu, care ulterior se oxidează, apoi folosită pentru depunerea stratului TCO și formarea joncțiunii, a corodanților chimici, care simultan cu procesul de curățare efectuează procesul de deteriorare a suprafeței menționate, deci a interfeței joncțiunii ce cauzează degradarea eficienței celulei solare; 2) formarea stratului izolator la interfața joncțiunii TCO/c-Si(n) prin oxidarea suprafeței plachetei de siliciu este un procedeu separat și de lungă durată, ce afectează procedeul de fabricare a celulelor solare din punct de vedere a simplității acestuia.

Stratul izolator în structurile SIS joacă un rol important deoarece puternic influențează asupra parametrilor celulelor solare în baza acestor structuri, îndeosebi asupra valorilor a

tensiunii de circuit deschis (V_{oc}) și a densității curentului de saturație (J_0). Din această cauză, altă parte de autori au mers pe calea de formare a stratului izolator din oxizii metalelor tranziționale pe suprafața plachetelor de siliciu dezoxidate. Probele se preparau pe plachetele n-Si ($1,5 \Omega \text{ cm}$, grosimea $280 \mu\text{m}$) texturate aleatoriu prin gravarea alcalină și curățate standard în corodant acid ($\text{HNO}_3:\text{HF}$) urmată de o scufundare în HF 1% timp de 1 minut pentru dezoxidarea suprafeței. Substraturile imediat se deplasau într-un sistem PECVD pentru a depozita un set de straturi pe partea din spate. Acest set a constat dintr-un strat de pasivare a-SiC_x:H ($x < 0,2$) intrinsec, un strat α -Si:H dopat cu fosfor la adâncimea de 15nm și un strat-reflector de grosime 80nm α -SiC_x:H ($x=1$). Apoi, partea din spate se cupla cu laser pentru a obține prin difuzie locală a unei serii de contacte în formă de puncte cu rezistivitate de contact $\sim 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. După un al doilea proces de dezoxidare în 1% HF, pulberile V_2O_5 , MoO_3 și WO_3 (99,99% puritate) se evaporau termic în vid pe partea frontală a substraturilor de Si la temperatura camerei cu viteza de depunere $0,2 \text{ Å/s}$. După o scurtă expunere la aer, se depunea prin pulverizarea magnetronică un electrod frontal antireflectant de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO). După modelarea litografică a zonelor cu celule active de 1 cm^2 , metalizarea contactelor din spate se efectua prin formarea straturilor din titan de grosime 15nm și aluminiu ($1 \mu\text{m}$), iar contactul frontal – prin formarea grilei de argint cu degete de lățime $50 \mu\text{m}$. Parametri celulelor solare TMO/n-Si fabricate, se determinau în condiții de iluminare standard AM1,5 (spectru solar g, 1000 W/m^2) la 25°C . Cea mai bună performanță s-a obținut la celula solară cu strat izolator V_2O_x , care a demonstrat o eficiență de 15,7%, asigurată de densitatea curentului de scurt circuit $J_{oc}=34,4 \text{ mA/cm}^2$, tensiunea circuitului deschis $V_{oc}=606 \text{ mV}$, fill factor-ul $\text{FF}=75,3\%$, rezistența serie $R_s=0,72 \Omega \cdot \text{cm}^2$ și rezistența șunt $R_{sh}=440 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Dezavantajul principal al procedeului expus este utilizarea pentru realizarea acestuia a echipamentului sofisticat și, deci, costisitor. Într-adevăr, pentru obținerea celulelor solare nominalizate se utilizează depunerea în plasmă, inclusiv depunerea cu vapori chimici intensificați cu plasmă (PECVD), tehnologii asistate cu radiația laser, materiale (oxizii metalelor tranziționale) cu temperaturi înalte de topire, care la obținerea filmelor necesită consum suficient de energie electrică și tehnică de vid, litografia și altele. Utilizarea echipamentului enumerat nu permite obținerea celulelor solare de tip low-cost, care se obțin prin metode simple, însă posed eficiențe de conversie a radiației solare în energie electrică comparabile cu eficiențele celulelor solare tradiționale.

Este cunoscut procedeul de obținere a elementelor fotovoltaice, în care celulele solare se prepară utilizând n-tip Si dopat cu fosfor (100), cu rezistivitate de $1 \Omega \text{ cm}$ (concentrația donatorilor: $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Plăcile se tăiau în bucăți de $1,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$, se spălau în acetonă în proces de

fierbere și apă deionizată, se corodau într-o soluție 50% CP4-A (CH_3COOH : HF : HNO_3 = 3: 3:5) timp de 2 minute. Imediat după tratarea plachetelor în acid fluorhidric 12%, straturile de oxid de siliciu se formau prin tratarea plachetelor într-un cuptor electric la temperaturi între 450 și 600°C în atmosferă de oxigen. Pentru unele specimene, suprafețele Si-mat texturate se obțineau prin gravarea plachetelor în soluția alcalină. În acest caz, probele după formarea stratului oxidului de siliciu se tratau termic în azot la 800°C timp de 5 minute.

Peliclele de ITO se depuneau pe suprafețele oxidate ale plachetelor de siliciu prin metoda spre-pirolizei. Soluția de pulverizare conținea 5 părți metanol, 5 părți etanol și 1 parte apă ca solvent și clorurile de indiu și staniu ($\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ = 30: 1 în greutate, cu valorile x între 3 și 4) ca substanță dizolvată. În timpul depunerii, temperatura cuptorului se stabiliza la 450 sau 500°C. Contactul ohmic la suprafața din spate se realiza cu un aliaj In-Ga. Celulele solare astfel produse se atașau pe plăci de cupru cu pastă de argint și se încapsulau cu rășină epoxidică, cu excepția suprafeței frontale de 0,8x0,8 cm².

Caracteristicile de sarcină (I-V) se măsurau cu un sistem, unde ca sursă de lumină se utiliza un simulator solar, intensitatea radiației a căruia se ajusta exact la 100mW·cm⁻² prin utilizarea unei celule solare standard calibrate.

Imaginile TEM a secțiunii transversale a celulelor ITO/oxid de siliciu/Si, care se obțineau prin depunerea filmul ITO la 450°C pe suprafața plană a Si (100) demonstrează, că între ITO și Si cristalin se formează un strat amorf de grosime uniformă de ~2 nm datorat, probabil, (expresia autorilor) oxidului de siliciu. În cazurile în care filmul ITO se depune la aceeași temperatură de 450°C pe suprafața Si în prealabil texturată și apoi oxidată, stratul de siliciu amorf nu se formează uniform, se observau contacte directe ale stratului ITO cu substratul Si. În cazurile în care filmul ITO se depozita la 500°C pe suprafața plană a Si (100) grosimea stratului de oxid de siliciu de asemenea nu este uniformă, se observă unele penetrări a stratului de ITO în stratul de oxid de siliciu. Valoarea cea mai înaltă a eficienței de conversie de 13,8% , asigurată de valoarea majorată de 583mV a tensiunii circuitului deschis (V_{oc}) se obținea la celula solară cu suprafața plană a siliciului.

Dezavantajele acestui procedeu în mare măsură repetă dezavantajele procedeelor menționate. Într-adevăr, plachetele de siliciu selectate cu o concentrație sporită a electronilor ($n \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$) nu permite obținerea joncțiunii cu lărgimea optimală a regiunii de sarcină spațială, ce conduce la diminuarea eficienței celulei solare elaborate. Și în acest caz pregătirea suprafețelor plachetelor de siliciu pentru formarea stratului oxid și depunerea stratului ITO se

efectuează prin utilizarea corodanților chimici, care simultan cu procesul de curățare a suprafeței are loc procesul de deteriorare a acestora, ce face problematică obținerea stratului oxid continuu.

Așadar, observăm, că în toate procedeele utilizate pentru formarea interfeței joncțiunilor de tip SIS se folosesc soluțiile chimice care simultan cu curățarea suprafeței de contact o corodează pe acesta, o deteriorează într-asa mod, că poate deveni poroasă, ce nu permite obținerea la astfel de interfețe bariere de potențial eficiente.

Din cele expuse reiese **Scopul lucrării** constă în cercetarea dependențelor parametrilor fotovoltaici a structurilor cu canale inversate (ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/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 studiului sunt:

- ameliorarea procedurii de spray-piroliză, apropiindu-se, păstrându-i avantajele, de cele mai frecvent utilizate metode în tehnologia materialelor semiconductoare cum este, de exemplu, depunerea straturilor subțiri din fază gazoasă (CVD);
- elaborarea metodologiei de dirijare controlată a stării interfeței structurilor ITO/n-Si;
- investigarea prin metode moderne morfologia și topologia interfeței acestor structuri;
- cercetarea proprietăților electrice și fotovoltaice ale heterostructurilor obținute pentru stabilirea corelației între condițiile tehnologice de producție și proprietățile și parametrii dispozitivelor fotovoltaice bazate pe acestea;
- confecționarea în baza heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si mostre funcționale de celule solare unilaterale și bilaterale de categoria low-cost de o eficiență comparabilă cu eficiența celulelor solare tradiționale produse industrial.

2. Metode de obținere a obiectului de studiu

Deși siliciu rămâne cel mai utilizat material semiconductor în industria fotovoltaică, elementele solare tradiționale fabricate în baza joncțiunilor p-n treptat pierd popularitatea sa în sfera cercetărilor științifice. Deplasarea lor pe poziții inferioare este caracterizată nu numai de procesele tehnologice dificile de obținere, generarea unui randament apropiat celui presupus teoretic, dar și depășirea acestuia în cazurile structurilor fotovoltaice cu multe joncțiuni. De aici reiese că scopul principal al comunității științifice este dezvoltarea industriei fotovoltaice prin implementarea direcțiilor strategice ca: simplificarea procesului tehnologic de obținere celulelor solare; micșorarea etapelor de obținere a unui element fotovoltaic complex; majorarea eficienței de conversie a celulelor solare și în final reducerea costului la energia electrică furnizată.

Cerințele sus menționate pot fi satisfăcute prin implementarea tehnologiilor simple de producere a celulelor solare în baza structurilor MIS și SIS. Aceste structuri reprezintă contactul dintre stratul absorbant numite și materiale semiconductoare „solare” (Si, InP, CdTe) și materialele semiconductoare oxide (ZnO, FTO, ITO) ce constituie electrodul frontal al structurii. Însă cele mai productive rezultate au fost obținute la structurile de tip ITO/Si. Deși filmele ITO pot fi obținute prin diferite metode cum ar fi dispersarea magnetronică, evaporare termică în vid, depunerea din faza de vapori, însă rezultatele preconizate de a fi prezentate în cazul dat se referă la obținerea structurilor ITO/Si utilizând tehnicile spray-piroliză, ceea ce face posibil ca celulele solare în baza heterojoncțiunilor ITO/Si să fie caracterizate ca celule solare de cost redus.

Rezultate privind cercetarea structurilor ITO/n-Si obținute prin tehnica spray-piroliză au fost publicate în lucrările [11, 14]. Însă structurile menționate nu prezintă interes pentru producerea comercială a acestora, datorită eficienței scăzute de conversie a energiei solare. Pentru a înlătura această deficiență, în teză s-au efectuat un șir de acțiuni cu scopul de a majora eficiența de conversie a celulelor solare ITO/n-Si. Creșterea eficienței de conversie a CS pe baza structurilor ITO/n-Si a fost realizată prin optimizarea grosimilor stratului frontal ITO, stratului absorbant și a stratului izolator SiO_x , selectarea concentrației de electroni în plachetele de Si, modificarea dirijată a interfețelor prin tratarea non-distructivă a suprafeței active a Si.

2.1 Obținerea straturilor subțiri ITO prin pulverizare pirolitică

Metoda de pulverizare constă în dispersarea pe suportul încălzit al soluției, care conține sărurile componentelor ale compusului ce urmează a fi obținut. Picăturile soluției dispersate, atingând suprafața substratului încălzit, se supun disocierii (pirolizei), iar produsul reacției formează pe suprafață stratul subțire al oxidului. Produsele suplimentare ale reacției chimice degajate și surplusul de dizolvant se elimină sub formă de vapori. Substratul, care poate fi din

orice material rezistent la temperatura pirolizei, este permanent încălzit. Căldura iradiată de substrat se consumă la disocierea termică a soluției, la interacțiunea chimică a componentelor compusului și, ca urmare, are loc aglomerarea și cristalizarea grupului de cristalite, care se termină cu formarea straturilor subțiri continue.

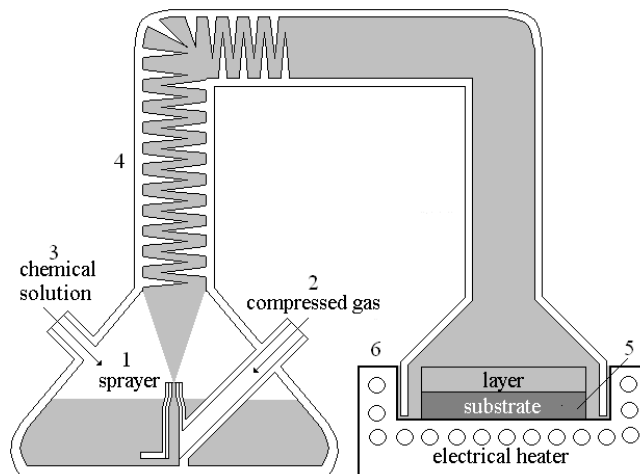


Fig.2.1 Imaginea schematică a instalației de depunere a straturilor ITO pe substraturi de Si
1-pulverizator, 2- tub pentru gaz comprimat, 3- tub pentru soluția de pulverizare, 4-
tub cu obstacole, 5- substrat, 6- cuptor electric.

Componentele principale ale instalației pentru obținerea straturilor subțiri sunt: sistemul de pulverizare și sistemul de încălzire a suportului. Sistemul de pulverizare conține o retortă din sticlă cu un pulverizator instalat în spațiu acestea (1). Retorta este înzestrată cu trei tuburi (2, 3, 4). Primul este destinat pentru alimentarea pulverizatorului cu gaz comprimat, al doilea – pentru alimentarea pulverizatorului cu soluția ce urmează a fi pulverizată. Al treilea este un tub cu obstacole ce sporește dispersarea suplimentară a picăturilor soluției pulverizate, astfel încât pe substratul încălzit are loc depunerea unui flux de vapori dimensiunile cărora sunt comparabile cu dimensiunile fluxului de depunere utilizat la depunerea chimică din faza de vapori (CVD). Sistemul de încălzire este asamblat dintr-un cuptor electric (6), care este destinat pentru obținerea regimului termic în procesul de pulverizare și în care este amplasat substratul (5) pe care urmează a fi depus stratul. Cuptorul electric permite obținerea în reactor a temperaturii constante 200-600°C pe interval de timp necesar pentru obținerea straturilor subțiri ITO de diverse grosimi. Temperatura în interiorul cuptorului electric a fost controlată prin utilizarea termocuplului Cr-Al. Procesul de pulverizare se începe la crearea curentului de gaz comprimat (O_2 , N, Ar, aer), care învâluie injectorul pulverizatorului, antrenând după sine soluția etilică din cloruri de indiu și staniu utilizată pentru obținerea straturilor ITO. Utilizarea diferitelor gaze comprimate duce la posibilitatea creării în reactor în zona de depunere a straturilor subțiri a atmosferei oxidabile sau

inoxidabile. Presiunea gazului comprimat este variată cu ajutorul unui reductor de gaze și se controlează cu un manometru.

Pentru obținerea straturilor ITO este necesară prepararea precursorilor soluțiilor ce urmează a fi dispersate. Soluția molară cu conținut de indiu, a fost obținută prin dizolvarea clorurii de indiu ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de puritatea 99% (Aldrich) în etanol. În mod similar s-a procedat și la obținerea soluției molare a clorurii de staniu ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Din considerentele menționate în [65], de unde reiese că proprietățile electrice și optice ale straturilor ITO obținute prin pulverizare pirolitică depind de conținutul de In și Sn în stratul depus, a fost selectată proporția optimă a conținutului de In și Sn în soluția pentru pulverizare. Soluția etilică a sărurilor de InCl_3 și SnCl_4 a fost preparată în proporție de 90% la 10% astfel încât parametrii stratului ITO obținut să corespundă condițiilor optime de funcționare a dispozitivului.

Dispersarea soluțiilor etilice obținute, au loc pe suportul (sticlă, cuarț sau siliciu în dependență de necesitate) temperatura căreia este de 450°C . Temperatura suportului în timpul depunerii straturilor ITO a fost selectată experimental. Presiunea gazului purtător (oxigen comprimat) ce asigură pulverizarea lichidului este 0,1 atmosfere în exces presiunii atmosferice normale. La presiunea dată rata de epuizare a soluției este de 1,2ml pe minut. În condițiile menționate viteza de depunere a straturilor ITO este de 80-100nm pe minut.

Utilizând metoda spray-piroliză au fost obținute structurile ITO/n-Si cu diferite morfologii ale suprafeței plachetei de siliciu. Stratul ITO astfel obținut a fost aplicat pe suprafața poleită, texturizată regulat (prin aplicarea piramidelor inversate) și texturizate neregulat, ale plachetei de siliciu.

2.2 Caracterizarea plachetelor de siliciu

La prepararea celulelor solare ITO/n-Si, siliciu este utilizat în calitate de componentă activă, de aici rezultă că plachetele de siliciu trebuie să fie selectate astfel încât contactul între materialul absorbant și semiconductorul oxid ITO să formeze bariera de potențial necesară pentru separarea purtătorilor de sarcină generați. În literatura de specialitate este raportat că formarea barierei de potențial este posibilă la contactarea semiconductorului oxid ITO cu siliciu de conductibilitate n și p [21]. Însă utilizarea siliciului de conductibilitate electronică este mult mai promițătoare din mai multe motive [89]. În primul rând siliciu de n tip este mai puțin sensibil la impurități și defecte, față de siliciu de tip p, de unde reiese că timpul de viață al purtătorilor de sarcină și ulterior limita maximă a eficienței de conversie a celulelor solare este mai mare. Al doilea motiv pentru care ar trebui selectat siliciu de tip n este stabilitatea sa în

comparație cu siliciu de tip p dopat cu bor ce se supune efectului de degradare cauzată de formarea complexilor bor-oxigen sub influența radiației, ca rezultat eficiența lor se micșorează. Pe lângă cele menționate, formarea joncțiunii ITO/Si prin utilizarea tehnicii spray pirolizei a soluțiilor chimice este preferabil de fi formată pe latura siliciului orientată cristalografic 100, deoarece aceasta posedă cele mai puține dislocații [90].

Din argumentarea teoretică a formării barierei de potențial la contactul metal semiconductor cunoaștem că potențialul de difuziune U_d în astfel de structuri se majorează o dată cu creșterea concentrației purtătorilor de sarcină în semiconductor, după relația:

$$U_d = \frac{qN_D W^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (2.1),$$

unde, q -sarcina electronului, N_D - concentrația donatorilor, W - lărgimea regiunii de sarcină spațială, ϵ - permeabilitatea dielectrică a regiunii de sarcină spațială ϵ_0 - constanta electrică a vidului.

Din (2.1) obținem

$$W = \left(\frac{2U_d \epsilon \epsilon_0}{qN_D} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Această majorare a potențialului de difuzie este binevenită în cazul utilizării structurilor MIS în conversia energiei solare. În acest caz bariera de potențial de la interfață va fi mai eficientă în procesul de separare a purtătorilor de sarcină de ne echilibru generați de radiația solară incidente pe suprafața celulelor solare. Dar în același timp, cum se vede din expresia (2.2) ce determină lărgimea regiunii de sarcină spațială W , majorarea concentrației purtătorilor de sarcină în materialul semiconductor duce la micșorarea grosimii stratului de sarcină spațială.

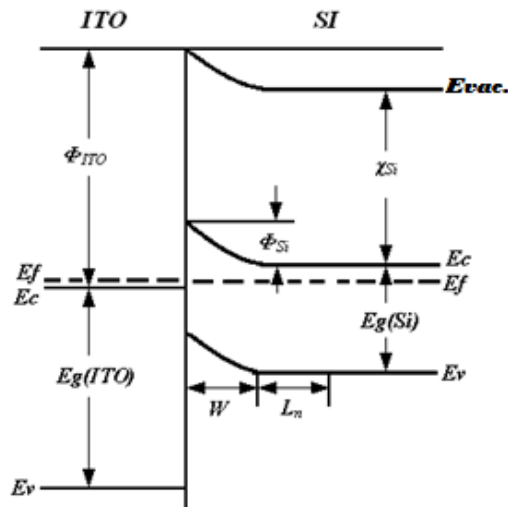


Fig. 2.2. Diagrama benzilor energetice a structurii ITO/n-Si.

Câmpul electric intern al joncțiunii antrenează și separă numai purtătorii de sarcină generați nemijlocit în regiunea de sarcină spațială și la distanța de la acest strat de lungimea de difuzie a purtătorului de sarcină minoritar, în cazul nostru L_n . Deci, micșorarea grosimii stratului de sarcină spațială W duce la micșorarea sumei $W+L_n$ (vezi figura 2.2) sau cu alte cuvinte a regiunii joncțiunii MIS unde efectiv are loc procesul de generare a purtătorilor de sarcină care imediat sunt separați de bariera de potențial. Evident că îngustarea acestei regiuni diminuează eficiența celulei solare. Observăm două efecte contrare.

Reieșind din cele expuse concludem, că eficiența celulelor solare poate fi optimizată prin alegerea experimentală a concentrației purtătorilor de sarcină în materialul semiconductor al structurii de tip MIS.

În cazul structurii studiate ITO/n-Si pentru determinarea concentrației optime a purtătorilor de sarcină în componenta absorbantă au fost selectate plachetele de siliciu cu concentrația purtătorilor de sarcină cuprinsă între valorile 10^{15} - $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Plachetele de siliciu utilizate sunt caracterizate prin următorii parametri:

- Plachetele de siliciu, dopate cu fosfor, orientare cristalografică (100), rezistența electrică specifică $\rho=4,5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, concentrația $N=10^{15} \text{ cm}^{-3}$, mobilitatea electronilor $\mu=1250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, conductibilitatea electrică $\sigma=0,2 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, marcate КЭФ 4,5 și produse în Rusia;
- Plachetele de siliciu, dopate cu fosfor, orientare cristalografică (100), rezistența electrică specifică $\rho=1,56 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, concentrația $N=3,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, mobilitatea electronilor $\mu=1290 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, conductibilitatea electrică $\sigma=0,64 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, produse în Franța;
- Plachete de siliciu, dopate cu fosfor, orientare cristalografică (100), rezistența specifică $\rho=0,7-1,3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, concentrația $N \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, mobilitatea electronilor $\mu=1250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, conductibilitatea electrică $\sigma=1 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, firma de comercializare SILTRONIX din Germania;

Reieșind din considerentele menționate mai sus, accentuăm că toate plachetele de siliciu utilizate sunt de o orientare cristalografică similară (100). Pe suprafețele numai de această orientare este posibilă formarea barierei de potențial cu mai puține defecte la interfața structurii, obținute prin metoda pulverizării soluțiilor chimice [90]. Plachetele de siliciu selectate servesc ca bază pentru prepararea heterojoncțiunilor ITO/n-Si conform procedurii descris în paragraful 2.1.

2.3 Caracterizarea straturilor ITO, obținute prin pulverizare pirolitică

Factorul principal, care determină cantitatea energiei incidente absorbită în componenta activă n-Si a structurii ITO/SiO₂/n-Si, este transmitanța componentei frontale care la rândul său variază în dependența de grosimea acesteia. Majorarea grosimii stratului ITO duce la diminuarea

cantității iradierii solare care ajunge în absorbant. Se creează impresia, că micșorarea grosimii stratului ITO rezolvă problema, însă acest procedeu, la rândul său, duce la majorarea rezistenței a componentei orizontale de difuzie a purtătorilor de sarcină separați de joncțiunea structurii. De aici rezultă că există necesitatea de a selecta o astfel de valoare a grosimii stratului ITO, care să satisfacă cerințele ambelor efecte contrare.

În urma acestei formulări a fost inițiată selectarea grosimii optime a ferestrei optice, în cazul dat a stratului ITO, pentru sporirea eficacității celulelor solare ITO/n-Si. Pentru a demonstra că eficiența celulelor solare variază în dependență de grosimea stratului ITO și există o valoare optimă a acesteia, a fost obținută o serie de elemente care se diferențiază între ele doar prin grosimea stratului ITO, care a fost dirijată prin varierea timpului de depunere.

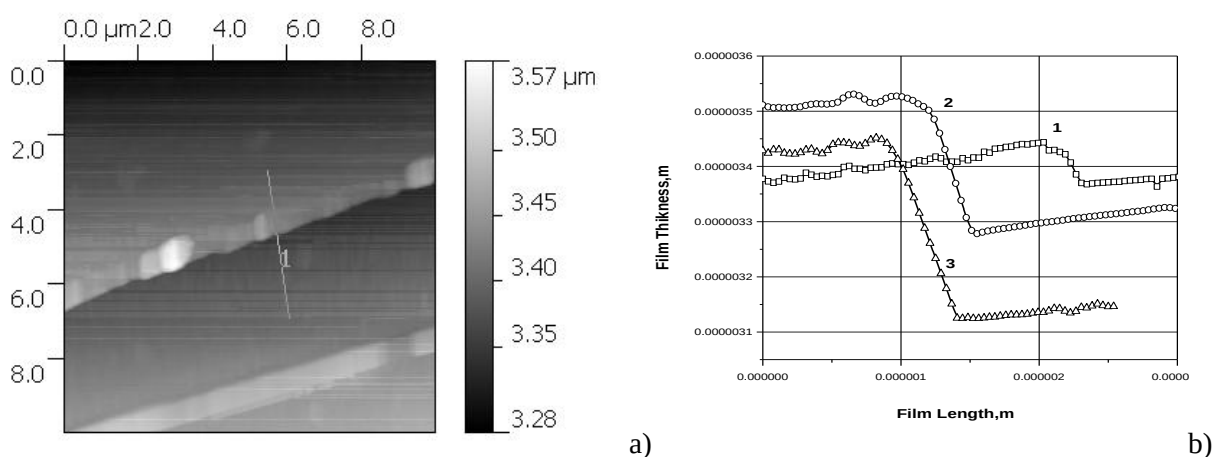


Fig.2.3. Imaginea AFM a zgârieturii stratului ITO depus pe Si a), profilurile zgârieturilor straturilor ITO depuse pe durate de timp 1-1min., 2-2min. și 3-3min., b).

Grosimea straturilor ITO depuse pe substraturile de siliciu a fost evaluată utilizând capacitățile tehnice ale AFM. În Fig.2.3a este prezentată imaginea AFM a unei zgârieturi pe suprafața stratului ITO, efectuată prin scribing într-asa mod ca să nu fie deteriorată suprafața substratului. În orice loc a acestei zgârieturi (de exemplu de-a lungul dreptei (1) în imagine), folosind programele de procesare a imaginilor AFM, se determină profilul zgârieturii (curba 1 din dreapta a Fig.2.3b, din care simplu se obține grosimea stratului ITO, fiind de $0,08\mu\text{m}$). Pentru una și aceeași imagine procedura descrisă se repetă în cât mai multe locuri ale zgârieturii pentru a evalua valoarea medie a grosimii stratului ITO depus pe suprafața plachetei de siliciu. Din graficul Fig.2.4 pot fi determinate grosimile straturilor ITO, obținute în condiții identice, însă la diferite timpuri de depunere. Constatăm, că grosimea straturilor crește cu majorarea duratei timpului de depunere, ce este evident, și dependența grosimii straturilor ITO de valoarea timpului de obținere este liniară ca în Fig.2.4.

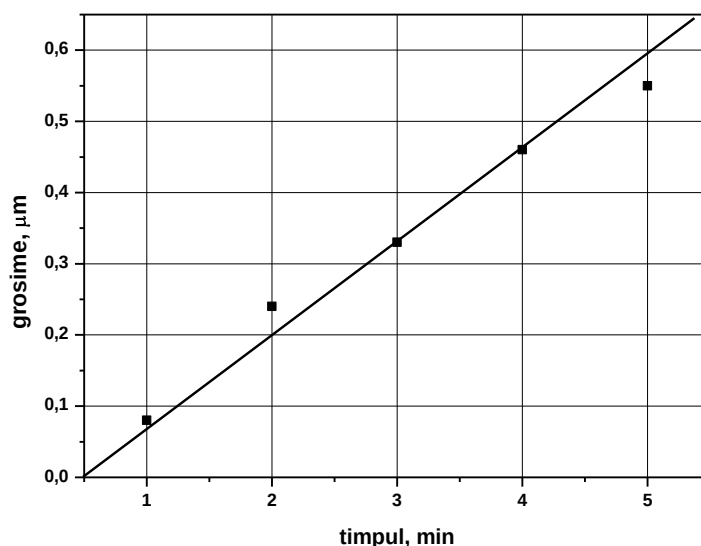


Fig. 2.4. Dependența grosimii stratului ITO de timpul de depunere a acestuia pe Si.

Morfologia și structura straturilor ITO

Morfologia straturilor ITO a fost investigată prin microscopia cu scanare electronica (SEM) utilizând microscopul TESCAN VEGA.

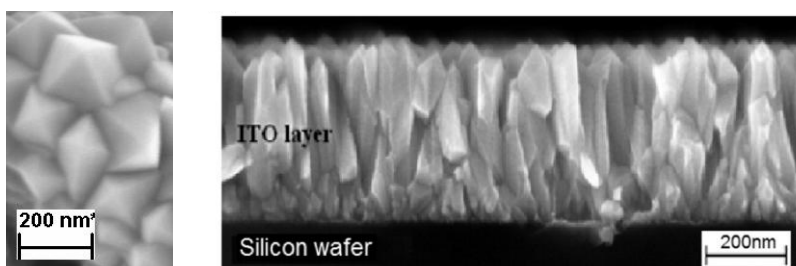


Fig. 2.5. Imaginea SEM a stratului ITO depus pe placheta de Si (100).

Imaginile obținute cu ajutorul microscopiei SEM a straturilor ITO obținute prin metoda spray piroliză timp de 3,5 minute, demonstrează că grosimile acestora sunt de $\sim 400\text{nm}$. Din figura 2.5 se observă că stratul obținut este policristalin iar cristalitele ITO au forma unor coloane crescute perpendicular pe suprafața plachetei de siliciu, dimensiunea laturilor este de 50-100nm, înălțimea lor fiind comparabilă cu grosimea stratului. Cristalitele ITO se finalizează în vârf cu piramide tetraedrice cu înălțimea de ordinul a 50nm. Din figura 2.5 observăm, că stratul ITO acoperă complet și uniform suprafața plachetei de siliciu, este rugos și binevenit din punct de vedere a micșorării reflexiei radiației incidente. În cazul plachetelor de siliciu structurate prin corodarea chimică selectivă (formarea piramidelor inversate) grosimea stratului ITO treptat crește de la adâncimea maximă a piramidei spre suprafața plană a plachetei de siliciului.

Structura cristalină a straturilor subțiri ITO a fost studiată prin analiza difracției razelor X, utilizând difractometrul X'PERT-MPD (Philips) cu radiația $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$ (1.5405Å, 1.5444Å). Componenta $K\beta$ a fost eliminată utilizând filtrele de Ni.

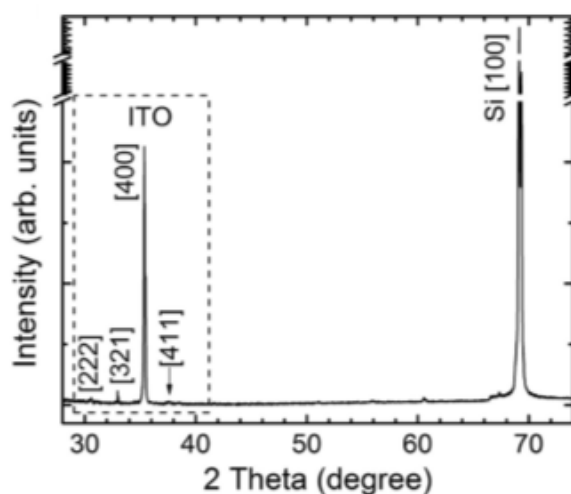


Fig. 2.6. Spectrul difracției razelor X $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$ pe straturile subțiri ITO, depuse pe suprafața siliciului de orientare cristalografică (100).

Analiza spectrelor difracției razelor X (XRD) arată că rețeaua cristalină a straturilor ITO obținute prin metoda descrisă este de tip cubică (Sys. cubic Ia3 (206)) și constanta rețelei cristaline 10.12Å [91], ce corespunde numărului 06-0416 din cartela JCPDS 1997 International Center for Diffraction Data.

Distribuția elementelor în straturile ITO depuse pe suprafața plană și structurată (piramide inversate) a plachetelor de siliciu a fost determinată prin analiza spectrală cu energie dispersată de raze X (EDX). Rezultatele acestor investigații sunt prezentate în figura 2.7, unde este arătat că atomii de In și Sn sunt distribuiți omogen pe ambele suprafețe. Astfel creșterea concentrației atomilor de Si se datorează micșorării concentrațiilor altor materiale ce intră în componența straturilor ITO. Cu toate acestea, raportul $[\text{Sn}]/[\text{In}]$ de-a lungul suprafeței plane și suprafeței texturate a Si (100) rămâne constantă, deși se diferențiază puțin: 0.14 ± 0.01 și 0.15 ± 0.01 , respectiv. Diferențierea concentrațiilor elementelor chimice are loc la intersecția suprafeței plane a Si (100) cu latura piramidelor inversate. Aceasta se observă din variațiile profilului de scanare în primele 10-14 puncte și creșterea treptată a raportului de Sn la In (figura 2.7b). Compoziția elementelor stratului ITO depus pe suprafața texturată a plachetei de Si este într-o ușoară deficiență în comparație cu stratul ITO depus pe suprafața plană a Si (100).

Scanarea respectivă s-a efectuat într-o serie de puncte succesive distanțate la 15nm unul de altul pe o distanță de 675nm pe suprafața ITO-lui depus pe latura netedă a Si, în timp ce pe

suprafața ITO depus pe Si texturat distanța între puncte este de 42nm pe un interval de 2100nm [91].

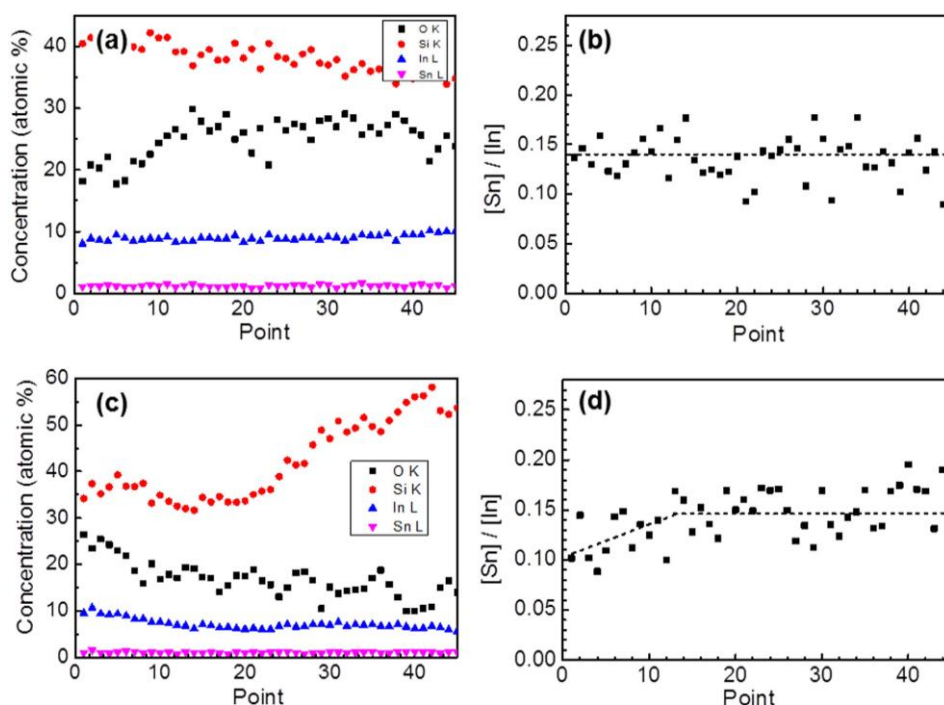


Fig. 2.7. Distribuția elementelor chimice și rata [Sn] către [In] în stratul ITO depus pe suprafața netedă a siliciului (a, b) și suprafața structurată regulat a siliciului (c, d).

Conductibilitatea electrică, concentrația purtătorilor de sarcină și mobilitatea acestora în straturile subțiri ITO obținute după metoda descrisă au fost determinate la temperatura camerei prin metoda Van der Pauw. Dependența conductibilității electrice a straturilor subțiri ITO de temperatură este de tip metalic. Valoarea conductibilității (σ) la temperatura camerei este de $4,7 \cdot 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, concentrația purtătorilor de sarcină (electronilor) $n = 1,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, mobilitatea electronilor (μ) este $27 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Proprietățile optice ale straturilor ITO

Spectrul transparenței ale straturilor ITO a fost măsurat utilizând spectrofotometru de înregistrare SPECORD UV-VIS. Distribuția spectrală a coeficientului de transmisie a stratului ITO obținut prin pulverizare soluțiilor chimice a clorurilor de In și Sn pe suportul de sticlă este prezentat în figura 2.8, curba 2. Din figura 2.8 observăm că, transparența straturilor ITO variază de la 60 până la 86% în regiunea vizibilă a spectrului radiației solare, ceea ce este considerat benefic pentru utilizarea straturilor ITO în calitate de fereastră optică (componentă frontală).

Din interferența franjelor ale spectrului de transmisie $T(\lambda)$ a fost determinată grosimea stratului ITO. Determinând lungimile de undă λ_1 și λ_2 , care corespund valorilor minime a două

franje adiacente ale spectrului de transmisie, grosimea stratului de 350nm a fost determinată din relația 2.3.

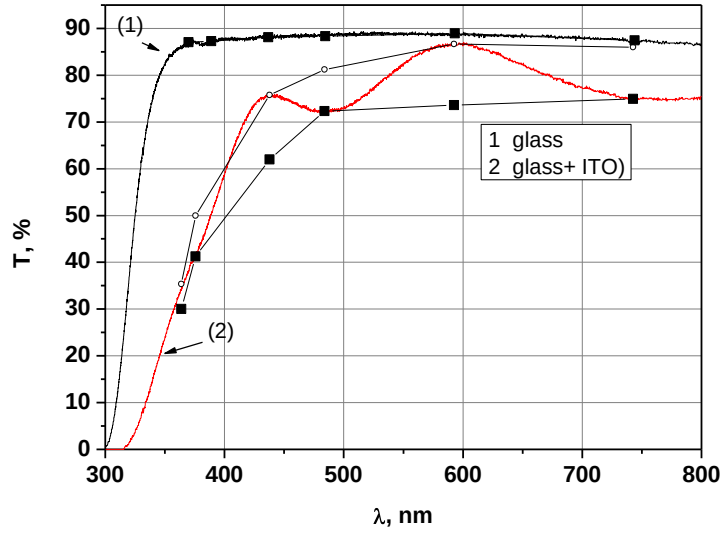


Fig. 2.8. Distribuția spectrală a coeficientului de transmisie a substratului de sticlă (1) și a stratului ITO depus pe substratul de sticlă (2).

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (2.3),$$

unde n_1 și n_2 sunt indicii de refracție a stratului ITO la lungimea de undă corespunzătoare.

Pentru a determina indicii de refracție a stratului ITO este necesar de a cunoaște indicii de refracție a substratului, care la rândul său poate fi ușor determinat din corelația coeficienților de reflexie și transmisie.

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \frac{1}{T_s^2} - 1^{1/2} \quad (2.4),$$

Reieșind din [92] indicele n a stratului ITO este determinat din relația:

$$n = \frac{M}{M^2 - n_s^2} \quad (2.5),$$

$$M = \frac{2n_s T_M - T_m}{T_m T_M} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (2.6),$$

unde M este indicele de refracție a substratului în regiunea de absorbție joasă și medie, T_M , T_m este transparența maximă și minimă a stratului ITO corespunzătoare maximurilor și minimelor franjelor de interferență. Valorile T_s corespunzătoare T_M și T_m au fost determinate utilizând softul PARAV pentru calculul constantelor optice a straturilor subțire.

Dependența indicelui de refracție a stratului ITO în funcție de lungimea de undă la diferite grosimi ale stratului ITO este prezentat în figura 2.9.

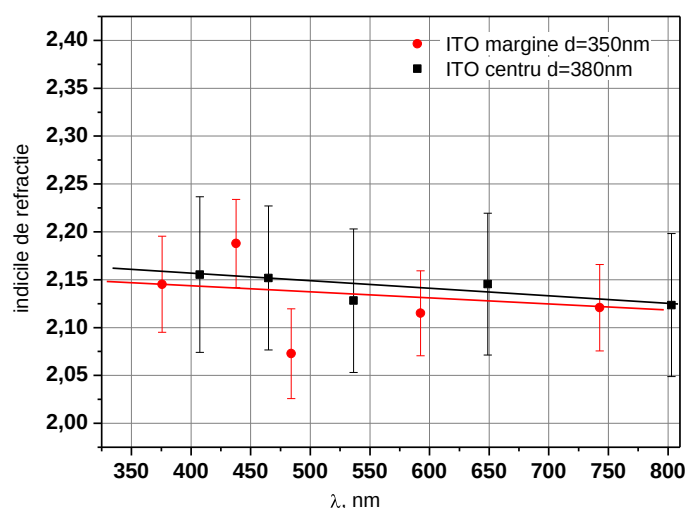


Fig. 2.9. Dependenta indicelui de refracție a stratului ITO de lungimea de undă a radiației incidente.

Pentru determinarea coeficientului de absorbție, straturile ITO au fost depuse pe un suport transparent, în cazul nostru a fost utilizată sticla. Utilizând valorile estimate ale indicelui de refracție și grosimea stratului ITO, coeficientul de absorbție în funcție de energia fotonilor a fost determinat din relația standard pentru absorbția straturilor subțiri depuse pe suport transparent:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)}{T} \quad (2.6)$$

unde R_1 , R_2 și R_3 sunt coeficienții de reflexie la interfața mediu ambiant-strat, strat-substrat și substrat-mediul ambiant, d -grosimea substratului și T -transparența stratului ITO.

Utilizând relația 2.6 a fost construită distribuția spectrală a coeficientului de absorbție prezentată în figura 2.10.

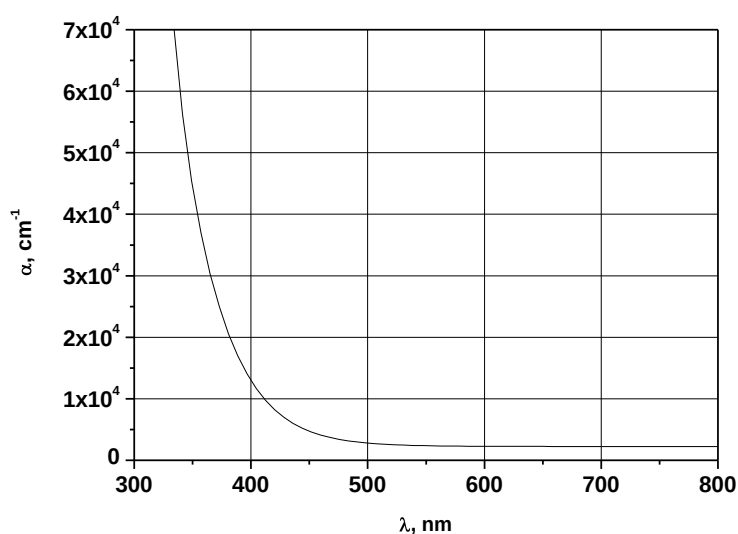


Fig. 2.10. Distribuția spectrală a coeficientului de absorbție a straturilor ITO.

Reconstruind dependența coeficientului de absorbție în funcție de energia fotonilor în coordonatele $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ am obținut dependența prezentată în figura 2.11. Extrapolarea regiunii liniare a acestei dependențe până la intersecția cu axa energiilor a permis determinarea lărgimii benzii interzise a ITO-lui, $E_g = 3,52 \text{ eV}$.

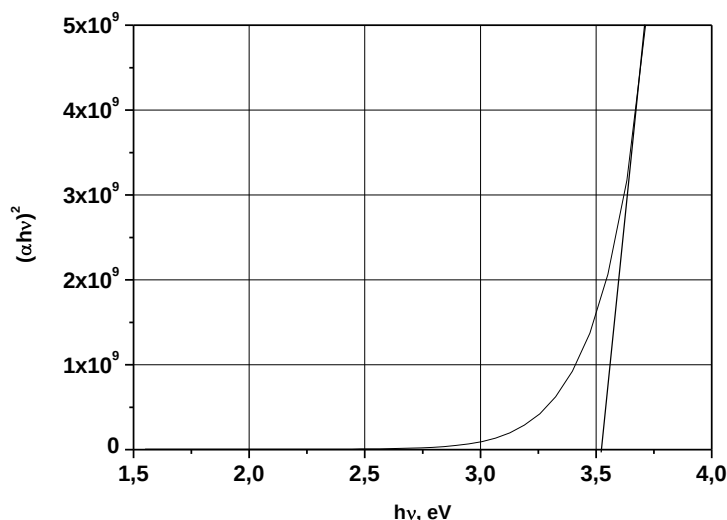


Fig. 2.11. Distribuția spectrală a coeficientului de absorbție a straturilor ITO în coordonatele $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

2.4. Obținerea celulelor solare ITO/n-Si

Particularitățile formării stratului intermediar SiO_x în structurile ITO/n-Si.

Spre deosebire de joncțiunea p-n în care interfața este situată în volumul semiconductorului, starea de frontieră în toate tipurile de heterojoncțiuni depinde puternic de suprafețele de contact ale materialelor semiconductoare, deoarece în aceste structuri interfața coincide cu suprafața materialelor contactate. În special, în cazul unor structuri de tip SIS (de exemplu, ITO/ SiO_x /n-Si) calitatea interfeței depinde foarte mult de starea suprafeței active a plachetelor de siliciu, deoarece straturile ITO sunt crescute pe acestea. Structurile menționate sunt frecvent utilizate pentru conversia fotovoltaică a energiei solare în energie electrică [14], astfel în acest caz este deosebit de important să se poată controla starea interfeței pentru a majora eficiența conversiei.

Deoarece obiectele de studiu reprezintă o structură ce constă dintr-o plachetă cristalină cu un strat subțire depus pe ea, care formează bariera de potențial puțin adâncă, confecționarea lor conține următoarele operațiuni: a) tratarea chimică a plachetei de siliciu cristalin; b) formarea stratului intermediar SiO_x ; c) depunerea componentei frontale a structurii sub forma unui strat subțire ITO; d) depunerea contactelor ohmice.

Bariera de potențial se formează pe suprafața siliciului curățată de grăsimi, oxizi și atomi sorbiți pe suprafață. Pentru curățarea plachetelor de siliciu se efectuează fierberea acestora timp de 15-20min în soluția $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ în care substanțele chimice se conțin în raport 1:1:8. După degresare, cu scopul eliminării stratului de oxid nativ de pe suprafața plachetelor, acestea se tratează în acid fluorhidric timp de 1-2min. Următoarea treaptă în tratarea chimică a plachetelor de siliciu este eliminarea stratului deteriorat mecanic în procesul de tăiere și șlefuire a acestuia. Grosimea acestui strat se consideră a fi

$$d = k \cdot \delta \quad (2.7),$$

unde k -este o constantă specifică pentru fiecare material semiconductor concret, pentru Si $k=1,7$; δ - dimensiunea particulei abrazive în pulberea folosită pentru tratarea mecanică a materialului semiconductor cristalin.

Pentru eliminarea stratului mecanic deteriorat s-a efectuat tratarea chimică a plachetelor de siliciu în corodanții ce utilizau ca componente acidul fluorhidric (HF) și azotic (HNO_3), unde acidul azotic îndeplinește rolul oxidantului suprafeței de Si, iar HF rolul dizolvantului. Raportul acestor două componente joacă un rol important în viteza de corodare a suprafeței cristalului. Pentru micșorarea vitezei de corodare și a facilitarea controlului asupra procesului de tratare chimică în componența corodantului se adaugă acidul acetic (CH_3COOH). În [93] este relatat că, neajunsul principal al sistemului de corodare HF- HNO_3 constă în obținerea după tratarea chimică a suprafețelor cu viteze înalte de recombinație a purtătorilor de sarcină. Valorile majorate de 10-12m/s ale vitezei de recombinație la suprafață nu asigură o caracteristică stabilă a suprafeței cristalului. Pentru înlăturarea acestui neajuns în componența corodantului menționat se adaugă $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Tratarea în o astfel de componență a corodantului permite micșorarea vitezei de recombinație până la valorile de 3-5m/s, ce la rândul său conduce la micșorarea valorii curentului de saturație și majorarea tensiunii circuitului deschis a structurilor fotovoltaice în baza siliciului. Din aceste considerente la tratarea chimică a plachetelor de siliciu s-au folosit 5 tipuri de corodanți cu următoarea componență a elementelor:

- 1) HF: HNO_3 (1:3)
- 2) HF: HNO_3 (1:3) + HF: HNO_3 : CH_3COOH (1:3:8)
- 3) HF: HNO_3 : CH_3COOH (1:1:3)
- 4) HF: HNO_3 : CH_3COOH (3:3:5)
- 5) HF: HNO_3 :1% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2:3:0,1)

Timpul de tratare chimică diferențiat pentru fiecare tip de corodant în parte a fost determinat reieșind din raportul cantităților dintre oxidant și dizolvant. După spălare minuțioasă

în apă distilată suprafețele plachetei de siliciu se considerau purificate și se trecea la formarea stratului intermediar izolator pe suprafața componentei de bază a celulei solare.

Formarea stratului oxid SiO_x pe suprafața Si poate fi efectuată prin folosirea metodelor de oxidare anodică, chimică și termică. Însă, în cazul preparării celulelor solare $n^+\text{ITO}/\text{SiO}_x/n\text{-Si}$ mai acceptabile s-au dovedit a fi metodele chimice și termice de oxidare a suprafeței siliciului.

Metoda chimică constă în următorul: după tratarea plachetelor de siliciu în corodantul $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:3), și spălarea plachetelor în apă distilată, acestea se tratau în diferite perioade de timp în HNO_3 , deoarece anume acest acid în corodantul utilizat joacă rolul oxidantului. Considerând grosimea stratului oxid, format în rezultatul acestei tratări, proporțională cu durata tratării, au fost obținute plachete de siliciu cu diverse grosimi ale stratului SiO_x .

Ce privește metoda termică de oxidare a suprafeței plachetelor de siliciu, se poate constata următorul. Metoda de depunere a stratului frontal ITO prin pulverizarea soluției chimice prevede încălzirea plachetei de siliciu până la $450\text{-}500^\circ\text{C}$ într-un mediu oxidant, format de oxigenul comprimat folosit pentru pulverizarea soluției etilice a clorurilor de indiu și staniu. Clar că în timp de $\sim 2\text{min}$ ce ocupă instalarea plachetei pe suport în interiorul cuptorului electric, încălzirea acesteia și depunerea stratului ITO, suprafața plachetei de siliciu se oxidează.

Grosimile straturilor subțiri SiO_x , formate pe suprafața plachetelor de siliciu, au fost determinate utilizând metoda elipsometriei. Rezultatele obținute ale măsurătorilor grosimilor straturilor SiO_x sunt prezentate în Tab.2.1.

Tabelul 2.1. Valorile grosimilor straturilor SiO_2 .

Nr.	Metoda tratării suprafeței de siliciu	SiO_2 , (nm)
1	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{HNO}_3:\text{HF}$ (3:1) timp 2min	7
2	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{HNO}_3:\text{HF}$ (3:1) timp 2min + tratare termică 450°C timp 1min	7,2
3	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{HNO}_3:\text{HF}$ (3:1) timp 2min + tratare termică 450°C timp 3min	7,2
4	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{HNO}_3:\text{HF}$ (3:1) timp 2min + tratare HNO_3 , timp 15s	7,5
5	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{HNO}_3:\text{HF}$ (3:1) timp 2min + tratare HNO_3 , timp 30s	8,5
6	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{HNO}_3:\text{HF}$ (3:1) timp 2min + tratarea $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ (3:1:8) timp 20min , $T=80\text{-}85^\circ\text{C}$	7,5
7	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{tratare } \text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ (1:1:3) timp 3min	9
8	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{tratare } \text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ (3:3:5) timp 3min	11
9	Degresare $\text{NH}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3) + tratare HF timp 60sec + tratare termică $450 - 500^\circ\text{C}$ timp 10 – 15min. (oxidare)	2,5
10	Degresare + tratare $\text{HF} + \text{tratare } \text{HF}:\text{HNO}_3:1\% \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2:3:0,1) timp 30sec (corodare)	3

11	Degresare + tratare HF + tratare HF:HNO ₃ :1% Na ₂ Cr ₂ O ₇ (2:3:0,1) timp 60sec	3
12	Degresare + tratare HF + tratare HF:HNO ₃ :1% Na ₂ Cr ₂ O ₇ (2:3:0,1) timp 90sec	3,5
13	Degresare + tratare HF + tratare HF:HNO ₃ :1% Na ₂ Cr ₂ O ₇ (2:3:0,1) timp 90sec + tratare HF timp 10sec	3

Treptele de degresare în NH₄OH:H₂O₂:H₂O (1:1:3), tratare în HF și corodare în HNO₃:HF (3:1) în cazul probelor 1, 2, 3, 4, și 5 au fost efectuate pentru toate probele într-un proces, care a asigurat unele și aceleași condiții de tratare. Analizând rezultatele din Tab.2. 1 (punctul 1), constatăm, ca tratarea plachetei de siliciu în corodantul HNO₃:HF timp de 2min conduce la formarea pe suprafața plachetei a stratului SiO_x de grosime 7nm. Tratarea termică la temperatura 450°C timp de 1-3min (condițiile de obținere a componentei ITO a structurii n⁺ITO/SiO_x/n-Si) și tratarea în HNO₃ (pozițiile 2-5 din Tabel) conduc la creșterea stratului izolator SiO_x. Rezultatele menționate demonstrează viabilitatea metodei chimice de obținere a stratului izolator SiO_x, însă, valorile grosimilor straturilor subțiri oxide, obținute pe suprafața plachetelor de siliciu, sunt prea mari pentru a fi transparente în procesul de separare a golurilor de bariera de potențial a structurii. Se poate de presupus că straturile în cauză sunt poroase și din această cauză tunelarea golurilor prin aceste straturi totuși este posibilă ce și se demonstrează experimental prin măsurarea parametrilor fotovoltaici. Se poate de atras atenția și la faptul că nici tratarea suplimentară termică, nici cea chimică nu majorează esențial grosimea straturilor oxide. În acest caz pentru a obține straturi monolitice este logic de a micșora viteza corodării suprafeței de siliciu, deci de utilizat pentru acest proces, de exemplu, corodanții care au o viteză de corodare mai redusă (cazul probelor 6, 7, 8). Însă, în aceste cazuri valorile straturilor oxide sunt și mai mari, ceea ce probabil se datorează creșterii conținutului acidului azotic în corodanții menționați. Experimentele efectuate cert demonstrează că după tratarea chimică în sistemul de corodanți HF – HNO₃ pe suprafața plachetei de siliciu deja există stratul oxid SiO_x de o grosime de 7-11nm și în procesul tehnologic de preparare a structurilor n⁺ITO/SiO_x/n-Si acest strat nu trebuie format, ci adus la dimensiuni cerute de teoria structurilor MIS. Procedeu pentru atingerea acestui scop, cum se vede din punctul 9 al Tab. 2.1, este tratarea plachetei degresate în acid fluorhidric și tratarea termică după amplasarea acestea pe suportul instalației de obținere a stratului ITO la temperatura de 450 – 500°C timp de 10 – 15min.

În cazul corodării chimice a plachetelor de siliciu cu scopul de a atinge efectul de pasivare a suprafeței tratate se utilizează corodanții, în conținutul cărora este folosit Na₂Cr₂O₇ (cazul probelor 10, 11, și 12). Observăm că în rezultatul acestor tratări se obțin grosimile straturilor oxide de valori de cca 3nm, iar tratarea suplimentară în HF nu modifica esențial valorile respective (cazul probei 13) [93].

Obținerea celulelor solare ITO/n-Si în baza barierei Schottky

Cum a fost menționat anterior, celulele solare în baza joncțiunii ITO/n-Si au fost obținute prin pulverizarea soluțiilor etilice a clorurilor de In și Sn pe placheta de siliciu. La realizarea CS ITO/n-Si în baza barierei Schottky au fost utilizate plachete de siliciu cristaline, orientate cristalografic (100), de conductibilitate $0,64 \Omega \text{cm}^{-1}$, asigurată de concentrația $3,1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ și mobilitatea electronilor $\sim 1290 \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Plachetele de siliciu posedă un strat puternic dopat de grosimea $\sim 1 \mu\text{m}$ realizat prin difuzia fosforului. Scopul acestuia este de a înlesni realizarea contactului ohmic din spate, iar câmpului electric format (BSF) direcționează purtătorii de sarcină minoritari spre bariera de separare ITO/n-Si și extrage purtătorii majoritari din volumul Si direcționându-i spre contactul din spate.

În figura 2.12 sunt prezentate toate treptele de obținere a celulelor solare ITO/n-Si în baza barierei Schottky, cercetate în teza curentă.

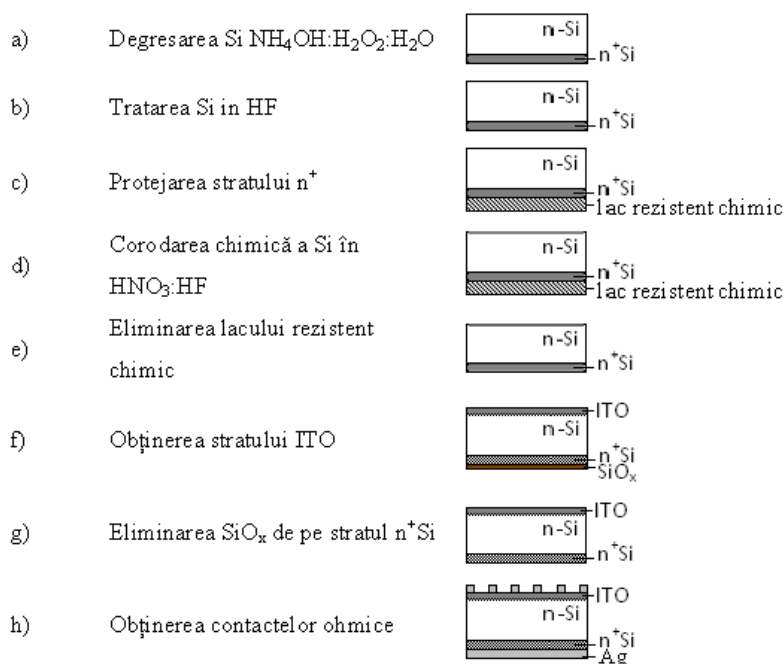


Figura 2.12. Etapele de formare a CS în baza barierei Schottky

- Degresarea plachetelor de siliciu a fost realizată 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 $\sim 80^\circ\text{C}$.
- Tratarea plachetele de siliciu în HF timp de 2 minute a fost efectuată pentru eliminarea stratului de oxid nativ (de dimensiuni necunoscute) de pe suprafața de lucru.
- Pentru a protejarea stratului n^+ în procesul de corodare chimică a siliciului, acesta a fost acoperit cu lac rezistent chimic.
- Corodarea chimică a siliciului a fost efectuată în acizii $\text{HNO}_3:\text{HF}$ în proporție de 3 la 1 timp de 2 minute.

După fiecare proces evidențiat mai sus, probele necesită spălarea în apă distilată.

e) Imediat după corodarea chimică a siliciului a fost eliminat lacul rezistent chimic și placheta de siliciu a fost amplasată pe suportul încălzit al instalației de obținere a straturilor ITO, pregătită pentru începerea procesului de depunere.

f) Stratul ITO de grosimea 128nm a fost obținut în următoarele condiții: timpul de depunere 1,5 minute; temperatura suportului 450°C și presiunea gazului purtător 0,1 atmosfere în exces presiunii atmosferice normale.

g) Pentru a obține contactul ohmic continuu din spatele CS oxidul de pe suprafața n^+ a plachetei de Si format în timpul depunerii stratului ITO a fost eliminat prin tratarea în HF timp de 1 minut.

h) Contactele ohmice ale structurii ITO/ n -Si/ n^+ -Si au fost obținute prin metoda evaporării termice în vid a argintului. Contactul continuu din spate a structurii a fost realizat prin evaporarea argintului direct pe suprafața n^+ iar contactul frontal în formă de grilă a fost obținut prin utilizarea măștilor speciale.

Pentru a determina cum acționează procedeul de formare a joncțiunii ITO/ n -Si asupra interfeței a fost realizată investigarea secțiunii transversale ale joncțiunii ITO/ n -Si prin utilizarea microscopiei cu transmisie electronică de rezoluție înaltă (TEM). Aceste imagini au fost obținute la centrul de cercetare științifică SINTEF Norvegia, pentru ce aducem sincere mulțumiri colegilor acestui centru.

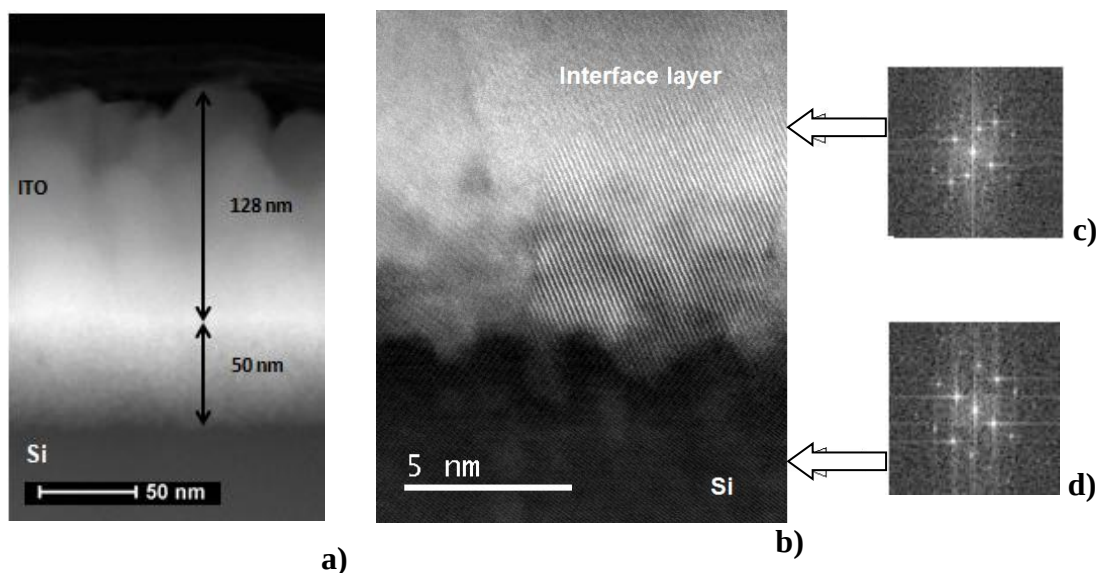


Fig. 2.13. Imaginile secțiunii transversale a) SEM, b) TEM a structurii ITO/ n -Si/ n^+ -Si cu placheta de Si corodată chimic, c) lauegrama stratului intermediar, d) lauegrama substratului de siliciu.

Din figura 2.13a) 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. 2.13b) 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). Stratul poros s-a format, posibil, 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 figura 2.13c și 2.13d), care demonstrează că, structura stratului intermediar este identică cu structura materialului absorbant și prin studiul pierderii caracteristice a energiei electronilor (EELS) care demonstrează că spectrul prezentat în Fig. 2.14a este identic cu spectrul tabelar a siliciului, iar spectrul prezentat în 2.14b nu este caracteristic unui careva strat de oxid.

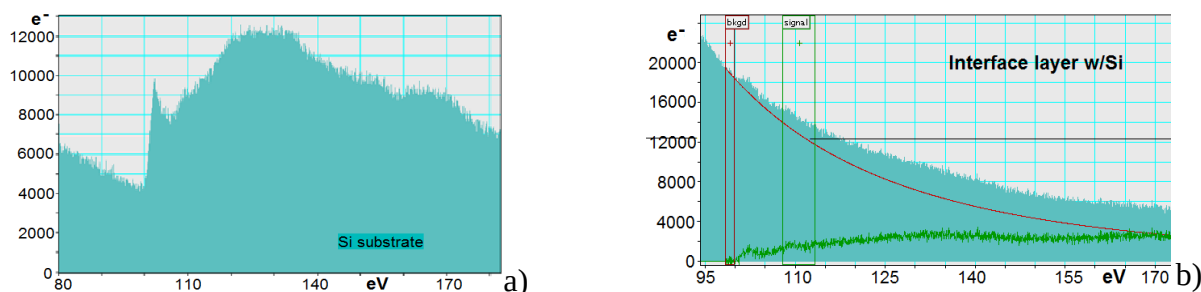


Fig. 2.14 Spectrul pierderii caracteristice a energiei electronilor în componentele structurii ITO/n-Si/ $\text{n}^+\text{-Si}$, substrat a) și stratul intermediar b).

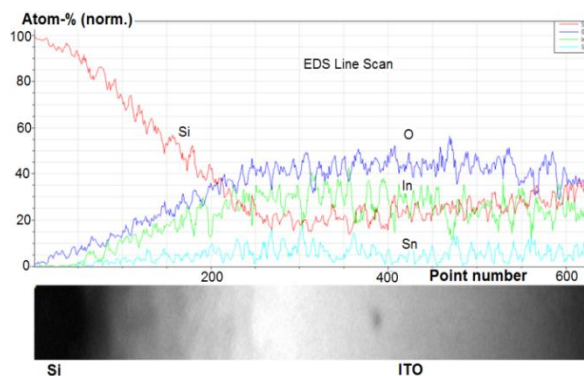


Fig. 2.15 Distribuția elementelor chimice la interfața structurii ITO/n-Si.

În figura 2.15 este prezentată distribuția elementelor chimice la interfața structurii ITO/n-Si obținută prin spectroscopia dispersiei energetice a razelor X (EDS). Analiza acestor spectre 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 [94].

Analiza rezultatelor 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 $\text{Ag/n}^+\text{ITO/n-Si/n}^+\text{-Si/Ag}$ obținute prin metoda descrisă, prezintă structuri cu barieră Schottky. În continuare acest tip de probe vor fi numite ITO/n-Si (Schottky).

Structurile ITO/n-Si cu suprafața plachetelor de siliciu modificată, astfel fac parte din categoria CS în baza barierei Schottky. Modificarea acestor suprafețe a fost realizată cu scopul de a micșora pierderile optice cauzate de reflexia luminii de la suprafața structurilor solare ITO/n-Si, care conform [12] reprezintă circa 8-10% din radiația incidentă pe suprafața celulelor solare. Aceste pierderi sunt cauzate de reflexia sporită de la suprafața plană a celulelor solare și pot fi minimizate prin texturarea lor. În cazul celulelor solare ITO/n-Si pentru micșorarea reflexiei a radiației incidente de la suprafața acestora și majorarea ariei active a joncțiunii a fost realizată texturarea plachetelor de siliciu. Una din cele mai potrivite metode de texturizare s-a dovedit a fi texturarea chimică.

Pentru a mări aria activă a CS și de a reduce pierderile optice cauzate de reflexia luminii, suprafețele plachetelor de Si până la depunerea straturilor ITO au fost expuse corodării anizotropice. Corodarea a fost efectuată prin două metode: pentru a obține suprafețe rugoase și suprafețe texturate regulat prin formarea piramidelor inversate pe suprafața plachetei de Si. În ambele cazuri, prelucrarea suprafețelor plachetelor de siliciu pe care ulterior au fost depuse straturile ITO a fost efectuată în felul următor: degresarea plachetelor de siliciu timp de 15-20 minute în soluția $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:8) încălzită până la temperatura de 70-80°C, spălarea în acid fluorhidric timp de două minute, corodarea chimică și spălarea finală în apă distilată.

În primul caz, corodarea a avut loc fără formarea unor caracteristici ordonate pe suprafața plachetei de siliciu. Figura 2.16 a) prezintă topografia suprafeței plachetei de siliciu care este structurată neregulat cu înălțimea variabilă (2-3μm) a neregularităților. Pentru formarea suprafețelor texturate prin formarea piramidelor inversate cu dimensiunea bazei de 4×4μm pe suprafața plană a plachetei de siliciu au fost întreprinse următoarele acțiuni: depunerea printr-un

fascicol de electroni a unui strat de SiO_2 de grosimea $0,1\mu\text{m}$, depunerea pe stratul SiO_2 a unui film subțire de fotorezist și iradierea acestuia cu lumină ultravioletă printr-o mască specială, eliminarea fotorezistului expus iradierii și eliminarea stratului SiO_x în regiunile deschise, eliminarea fotorezistului rămas. Corodarea anizotropică a plachetei de siliciu are loc prin deschizăturile formate în stratul de SiO_x . Timpul de procesare a plachetelor de siliciu în soluția apoasă de KOH cu concentrația de 50% constituie 60-80 secunde. Rezultatul corodării selective este prezentat în figura 2.16b. Așa cum se vede din imagine piramidele inversate au laturile bazei de dimensiunea $2,5\mu\text{m}$ și o adâncime de $1,3-1,6\mu\text{m}$.

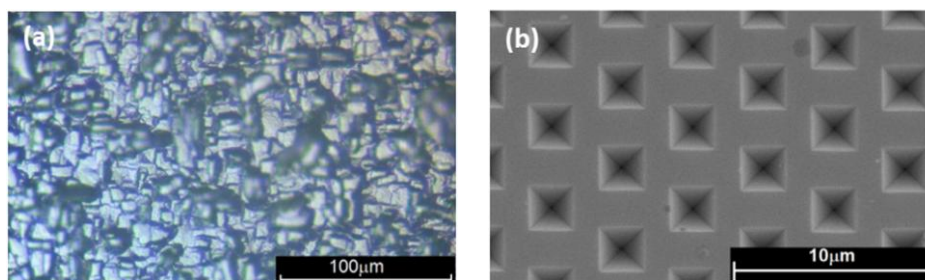


Fig. 2.16. Topologia suprafeței plachetei de Si (a) suprafața rugoasă (b) suprafața texturată.

Obținerea structurilor fotovoltaice $\text{Ag}/\text{n}^+\text{ITO}/\text{n-Si}/\text{n}^+\text{-Si}/\text{Ag}$ cu suprafața modificată, capabile să converteze energia solară în energie electrică, diferă de metodologia de obținerea a CS descrisă la începutul paragrafului prin utilizarea corodanților alcalini.

Obținerea celulelor solare ITO/n-Si în baza structurilor SIS

Bariera de potențial în structurile ITO/n-Si se formează datorită diferenței afinității electronice în siliciu și a lucrului de extracție a electronului în ITO. În acord cu teoria Mott-Schottky, cunoscând valoarea acestor constante, rezultă că înălțimea maximă a barierei de potențial la contactarea acestor materiale trebuie să fie de 0.95eV .

Este cunoscut că înălțimea energetică a barierei de potențial la interfața structurii metal/semiconductor poate fi majorată prin formarea la această interfață a unui strat oxid. Rezultatele investigației interfeței structurilor ITO/n-Si prezentate anterior demonstrează, că procedeul de obținere a acestor structuri prin metoda descrisă nu conduce la formarea stratului SiO_x la interfața obiectelor menționate. Stratul izolator în structurile SIS joacă un rol important deoarece puternic influențează asupra parametrilor celulelor solare în baza acestor structuri, îndeosebi asupra valorilor a tensiunii de circuit deschis (V_{oc}) și a densității curentului de saturație (J_0).

Urmărind scopul de a obține stratul oxid SiO_x la interfața structurii ITO/n-Si a fost elaborat procedeul care conține următoarele trepte tehnologice. Drept componentă de bază sunt

folosite plachetele de siliciu cu o latură puternic dopată n^+ , utilizate în industria fotovoltaică pentru fabricarea celulelor solare tradiționale. Aceste plachete de grosime 180 – 200 μm orientate în planul cristalografic (100) sunt de conductibilitate electronică, de rezistență specifică $\rho=1,56\Omega\cdot\text{cm}$ și cu concentrația electronilor $n=3,1\cdot 10^{15}\text{cm}^{-3}$. Latura puternic dopată (la adâncimea $\sim 1 - 2\mu\text{m}$) se caracterizează prin rezistivitatea $R_{\square}=55 - 60\Omega/\square$. Apoi se efectuează procedura de pregătire a suprafeței laturii opuse pentru formarea joncțiunii $n\text{-Si}/\text{SiO}_x/\text{ITO}$ prin succesiunea următoarelor acțiuni. Se pune în funcțiune instalația de obținere a straturilor subțiri ITO, care este înzestrată cu sistemul de pulverizare și sistemul de încălzire a plachetei de siliciu. Între timp placheta de siliciu se degresează în soluția $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:8) timp de 20 minute la temperatura $\sim 80^\circ\text{C}$. Apoi în timp de 1 – 2 minute se acufundă în acid fluorhidric, care nu reacționează cu siliciu, însă elimină de pe suprafețele plachetei toți oxizii. 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_x uniform extra subțire de dimensiuni $\sim 1\text{nm}$. La sfârșitul procedurii de oxidare se efectuează procesul de pulverizare timp de ~ 3 minute a soluției pregătite din precursori $\text{InCl}_3+3\text{H}_2\text{O}$; $\text{SnCl}_4+5\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ în proporție 9:1:20. Ca rezultat se formează un strat subțire ITO de grosimi 120 – 150nm și joncțiunea de tip SIS $\text{ITO}/\text{SiO}_x/n\text{-Si}/n^+\text{-Si}$, situată la adâncimea grosimii stratului ITO. Contactele ohmice în formă de strat continuu metalic pe stratul puternic dopat n^+ și a grilei metalice de contact pe suprafața frontală a structurii se confecționau prin evaporare termică în vid a Ag folosind măști speciale.

În figura 2.17 sunt prezentate imaginile (TEM) și (SEM) a secțiunii transversale a structurii ITO/Si.

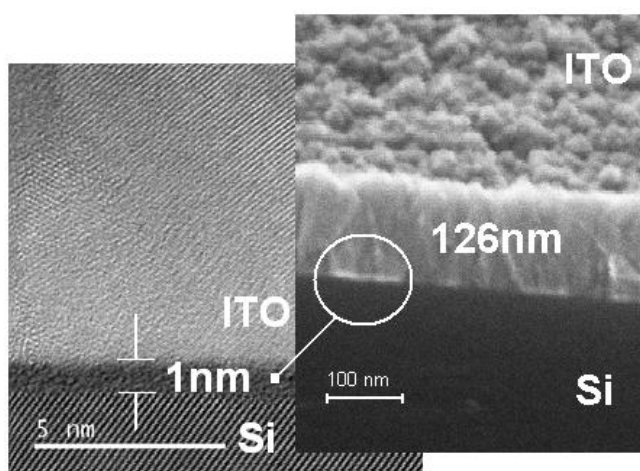


Fig. 2.17. Imaginile secțiunii transversale (SEM) a structurii ITO/n-Si.

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 nanometrice.

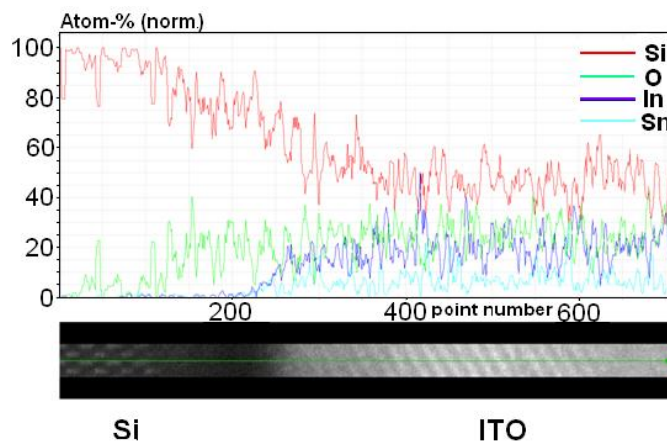


Fig. 2.18 Distribuția elementelor chimice la interfața structurii ITO/n-Si.

Pentru a determina componența acestui strat a fost cercetată distribuția elementelor chimice a structurii ITO/n-Si prin dispersia energetică a razelor X (EDS) (figura 2.18). În figura 2.18 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, probabil, 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 [94].

În figura 2.19 este prezentat spectrul pierderilor energetice caracteristice a electronilor (EELS) materialelor ce intră în componența structurii. Din figură observăm că, caracteristica pierderilor energetice sunt specifice elementelor chimice Si și SiO_x .

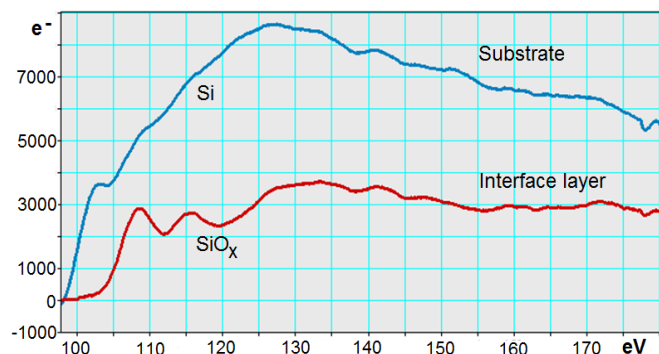


Fig. 2.19 Spectrul pierderilor energetice caracteristice electronilor (EELS) la cercetarea componentelor structurii ITO/n-Si.

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 plăchetei de Si până la începutul procesului de pulverizare a soluțiilor etilice a clorurilor de In și Sn cu scopul obținerii stratului ITO.

Așadar, studiul structurilor în cauză prin metoda pierderii caracteristice a energiei electronilor (EELS) confirmă prezența stratului SiO_x . Prezența stratului oxid la interfața joncțiunii ITO/n-Si caracterizează structura dată ca joncțiune de tip semiconductor/izolator/semiconductor ITO/ SiO_x /n-Si/ n^+ -Si. În continuare acest tip de structuri vor fi numite ITO/n-Si (SIS).

2.5 Obținerea celulelor solare în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si_3N_4 /p-Si

Straturile SiC și Si_3N_4 de dimensiuni nanometrice au fost obținute prin metode identice. În ambele cazuri a fost folosită dispersarea magnetronică a țintelor solide de SiC și Si_3N_4 în atmosferă de argon. Depunerea straturilor subțiri a fost realizată pe plăchete de siliciu de conductibilitate p, orientarea cristalografică (100), rezistivitatea specifică $20\text{Ohm}\cdot\text{cm}$. Plăchetele 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. Pe componenta frontală a fost depusă grila de Ag utilizând măști speciale, iar în calitate de contact ohmic pentru p-Si a fost utilizat Cu.

Compoziția straturilor obținute (SiC și Si_3N_4) 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^+ cu lungimea de undă 532nm. Spectrul Raman a stratului obținut de SiC este prezentat în figura 2.20.

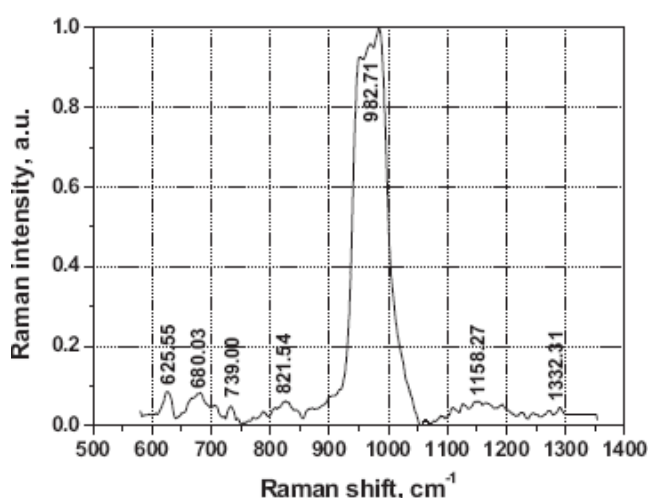


Fig. 2.20. Spectrul Raman a nanostratului SiC obținut prin dispersarea magnetronică.

Din imagine observăm că spectrul Raman posedă o bandă dominantă în regiunea 982cm^{-1} , caracteristică regiunii spectrale apropiată frecvenței modelor caracteristice pentru SiC [95]. În cazul cercetării straturilor subțiri de Si_3N_4 , maximul spectrului Raman corespunde cu rețeaua cubică a Si_3N_4 [96].

Utilizarea cu succes a structurilor multistrat depinde de capacitatea de a controla morfologia și structura la fiecare interfață. Proprietățile morfologice a straturilor subțiri de SiC au fost studiate utilizând microscopul de forță atomică (AFM) (NTEGRA Aura, NT-MDT) în atmosferă controlată sau vid scăzut. Analiza cantitativă a rezultatelor obținute din caracterizarea straturilor subțiri prin AFM a fost realizată prin metoda analizei rugozității descrisă în [95]. Procesarea computațională a imaginilor AFM a fost realizată cu ajutorul softului "Image Analzsis P9 (NT-MDT)"

Grosimea straturilor subțiri SiC au fost determinată la granița abruptă a acestora prin scanarea AFM a suprafeței. În figura 2.21 este prezentat un exemplu al profilului stratului SiC.

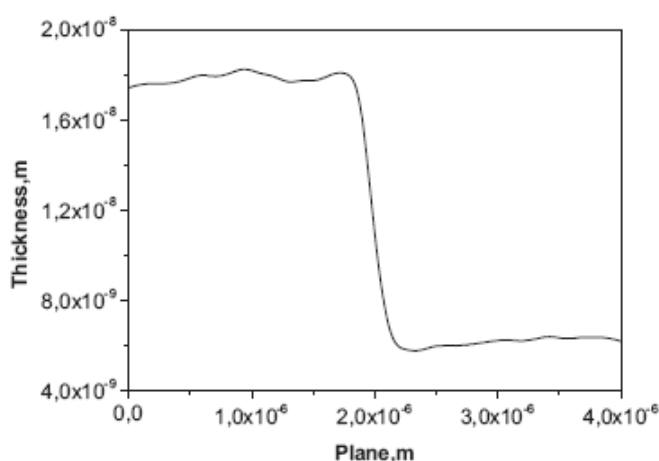


Fig. 2.21. Profilul stratului SiC obținut utilizând mijloacele tehnologice AFM.

Caracteristicile morfologice ale straturilor SiC au fost investigate în funcție de grosimea straturilor SiC. În figura 2.22 este prezentată morfologia suprafețelor straturilor SiC cu grosimea cuprinsă între 2 și 56nm.

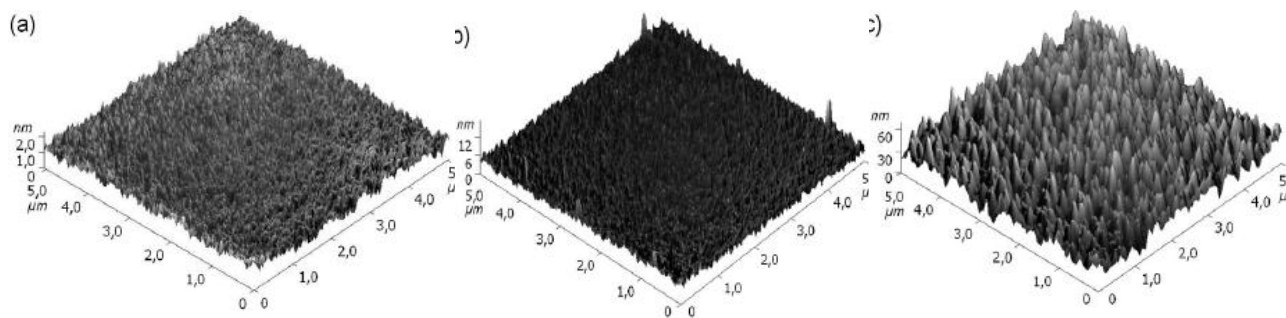


Fig. 2.22. Morfologia suprafeței a straturilor SiC cu diferite grosimi.

Din imagine observăm că, morfologia straturilor depinde de grosimea lor iar, înălțimea irregularităților variază în limitele: 1-2nm pentru straturile de grosimea de 2nm; 3-5nm pentru straturile de grosimea de 6nm; și 25-35nm pentru straturile de grosimea 56nm.

Structura straturilor SiC și Si₃N₄ 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 figura 2.23 a). Din modelul difracției au fost observate inele difuze ale difracției cu careva pete neclare, caracteristice fazei amorfe iar petele neclare indică prezența fazelor cristaline. În plus prezența inelelor de difracție indică absența dominantă a orientăției straturilor subțiri depuse pe placheta de Si.

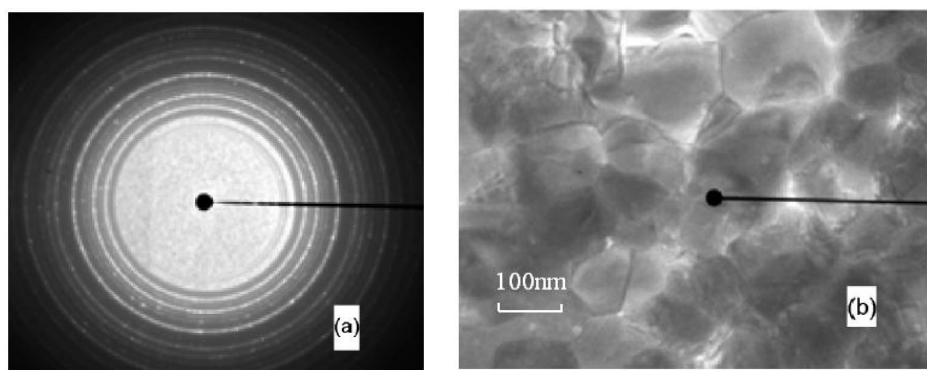


Fig. 2.23. a) modelul difracțional, b) imaginea TEM a secțiunii transversale a stratului SiC.

Din figura 2.23 b) 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 Si₃N₄ obținute pe placheta de Si, la fel ca și straturile SiC posedă o structură mixtă, fiind observate faza microcristalină și faza amorfă [96].

2.6. Concluzii la capitolul 2

În urma lucrărilor efectuate pentru obținerea structurilor fotovoltaice în baza heterojoncțiunilor ITO/n-Si obținute prin pulverizarea soluțiilor chimice a clorurilor de indiu și staniu și a heterojoncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si obținute prin dispersare magnetronică pot fi făcute următoarele concluzii.

1. A fost elaborat procedeul tehnologic de obținere a straturilor subțiri ITO utilizând mijloacele tehnicii spray-piroliză. Avantajul principal al acestui procedeu este posibilitatea de a obține interfața structurilor de tip SIS cu un strat oxid nativ fără a utiliza soluțiile chimice ce reacționează cu suprafața componentei de bază.
2. A fost elaborat procedeul de obținere a straturilor subțiri de SiC și Si₃N₄ prin dispersarea magnetronică a țințelor solide în atmosferă de argon.
3. Straturile ITO, obținute prin pulverizarea soluțiilor etilice a clorurilor de In și Sn la presiunea gazului purtător de 0,1 atmosfere în exces presiunii atmosferice normale și temperatura de 450°C cu viteza de depunere de ~100nm/min., sunt policristaline. Cristalitele ITO au forma unor coloane tetraedrice cu dimensiunea laturilor de 50-100nm situate perpendicular pe suprafața plachetei de Si, înălțimea cristalitelor este comparabilă cu grosimea stratului ITO. Rețeaua cristalină a materialului ITO este de tip cubică cu constanta rețelei cristaline de 10.12 Å. Atomii de In și Sn în straturile ITO sunt distribuiți omogen. Raportul [Sn]/[In] de-a lungul suprafețelor plane și texturate a Si rămâne constant cu excepția regiunilor adâncimii maxime a piramidelor inversate (obținute pentru diminuarea reflexiei radiației incidente), unde raportul Sn către In ușor descrește. Dispersarea soluției etilice InCl₃+3H₂O:SnCl₄+5H₂O:C₂H₅OH (9:1:20) a rezultat în obținerea straturilor ITO cu parametrii electrici măsurați la temperatura camerei: conductibilitatea $\sigma=4,7 \cdot 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, concentrația purtătorilor de sarcină (electronilor) $n=1,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, mobilitatea electronilor $\mu=27 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Investigarea proprietăților optice a demonstrat că transparența stratului ITO este cuprinsă între valorile 65-86% în regiunea spectrului radiației solare de 330-800nm, cu lărgimea energetică a benzii interzise de 3,52eV.
4. Cercetarea proprietăților structurale ale straturilor subțiri SiC și Si₃N₄ a demonstrat prezența fazei amorfe cu incluziuni de micro cristalite în compoziția straturilor obținute.
5. Au fost investigate particularitățile de formare a stratului SiO_x pe suprafața plachetelor de siliciu. Metodele cele mai potrivite de obținere a stratului SiO_x s-au dovedit a fi tratarea chimică și termică a plachetelor de Si.
6. Au fost obținute structurile fotovoltaice în baza joncțiunilor ITO/n-Si pe plachetele de siliciu supuse tratării chimice în soluția acizilor HNO₃ și HF. Din investigațiile TEM și EDS ale

structurilor ITO/n-Si s-a dovedit că la granița de separare a plachetei de siliciului și a stratului ITO persistă un strat puternic deteriorat de grosimi până la 50nm de structură identică materialului componente de bază. Investigarea structurilor prin metodele EELS și EDS nu a fost identificat careva strat oxid la interfața de contact ITO/n-Si sau acesta are un caracter intermitent. Absența stratului oxid la interfața ITO/n-Si caracterizează structurile date ca structuri de tip Schottky.

7. Structurile fotovoltaice în baza joncțiunilor ITO/n-Si au fost obținute prin procedeul elaborat care utilizează soluții chimice ce nu reacționează cu suprafața plachetei de Si. Imediat după pregătirea suprafeței, aceasta a fost supusă tratării termice timp de 10 minute la temperatura 450°C și exact la finisarea acestui proces s-a efectuat depunerea stratului ITO. Prin investigațiile TEM, EDS și EELS s-a identificat că la interfața structurii s-a format stratul intermediar de oxid de siliciu continuu de grosimea ~1nm. Stratul oxid la interfața joncțiunii ITO/n-Si caracterizează structura dată ca joncțiune ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si de tip SIS.

8. Au fost obținute structurile fotovoltaice Ag/SiC/p-Si/Cu și Ag/Si₃N₄/p-Si/Cu în baza straturilor subțiri de SiC și Si₃N₄ depuse pe placheta de Si de conductibilitate p prin dispersare magnetronică a țintelor solide.

3. Proprietățile electrice ale structurilor fotovoltaice ITO/n-Si

3.1 Caracteristicile curent-tensiune ale joncțiunilor ITO/n-Si de tip Schottky

Structurile fotovoltaice ITO/n-Si au fost obținute prin pulverizarea soluțiilor etilice a clorurilor de In și Sn pe plachetele de siliciu supuse corodării chimice (procedeul de tratare chimică a siliciului este descris detaliat în capitolul anterior). Deoarece la interfața structurii menționate nu a fost identificat un oarecare strat oxid, ea poate fi numită joncțiune de tip Schottky. În continuare vom analiza proprietățile joncțiunii ITO/n-Si din punct de vedere al teoriei Schottky.

Pentru a determina tranziția purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial vom folosi teoria emisiei termoelectronice, luând în considerație că grosimea stratului de săracire este mult mai mică decât lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină ($d_s \ll L_n$).

Calculul curentului prin structura M-S se face la fel ca în cazul diodei cu joncțiune p-n. Din caracteristicile curent-tensiune la polarizare directă a structurii ITO/n-Si se observă că caracteristicile sunt similare cu cele ale joncțiunii p-n, iar curentul prin structură poate fi determinat de relația:

$$I = I_s \exp \frac{qU}{nkT} - 1 \quad (3.1)$$

$$\text{unde } I_s = \frac{qn_0\bar{V}}{4} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Aici, I_s este curentul de saturație, n_0 este concentrația electronilor în semiconductor iar $\bar{V}$ este viteza termică medie a electronilor în semiconductor.

Caracteristicile curent-tensiune a joncțiunilor ITO/n-Si au fost măsurate prin metoda voltmetru-ampmetru pentru curent continuu.

Principiul de măsurare a caracteristicilor curent-tensiune constă în conectarea a structurilor cercetate în serie cu o rezistență exactă. Tensiunea ce cade pe rezistență este folosită la calculul curentului ce trece prin circuit (proba+rezistență). În timpul experimentului tensiunea se schimbă în intervalul de tensiuni de la -1V până la 1V cu pasul măsurătorilor de 0,02V efectuat fiecare la o sută milisecunde conform parametrilor introduși în programul de dirijare.

Măsurările au fost efectuate la diferite temperaturi, în condiții de întuneric. Domeniul de temperaturi variază de la 293 până la 363K, care reprezintă mediul de funcționare al celulelor solare.

În figura 3.1 sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune a structurii ITO/n-Si de tip Schottky măsurată prin metoda voltmetru-ampmetru pentru curent continuu la polarizare directă în condiții de întuneric și diverse temperaturi ale probei.

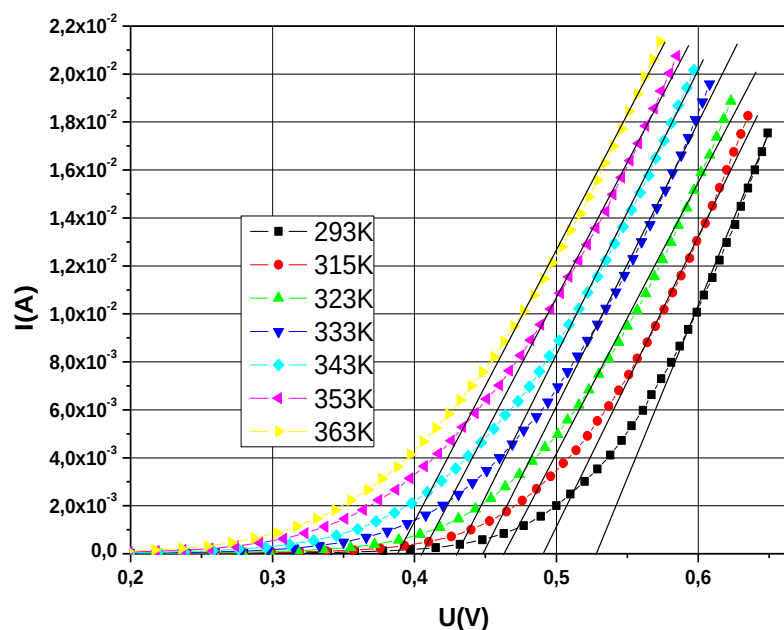


Fig.3.1. Caracteristicile curent-tensiune ale structurii Ag/ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag polarizată direct la întuneric și diverse temperaturi.

La creșterea temperaturii potențialul de difuzie se micșorează din cauza redistribuirii purtătorilor de sarcină (electronii tind să ocupe nivele energetice mai înalte) și, din acest motiv, curentul prin structură crește. Având dependența curentului de tensiune la polarizare directă, valoarea potențialului de difuzie a fost determinat prin extrapolarea regiunilor liniare ale caracteristicilor I-U, unde este respectată legea lui Ohm. Valorile potențialului de difuzie obținute în intervalul de temperaturi 293-363K sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Valorile potențialului de difuzie în funcție de temperatură.

T, K	293	315	323	333	343	353	363
U_D , V	0,528	0,492	0,463	0,449	0,429	0,406	0,389

În figura 3.2 este prezentată dependența potențialului de difuzie a structurii Ag/ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag de temperatura probei în timpul măsurării. Din figură se observă că valoarea potențialului de difuzie U_D este invers proporțională cu temperatura mediului. Coeficientul variației cu temperatura a potențialului de difuzie, determinat din dependența prezentată în figura 3.3, este egal cu $20 \cdot 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, ce aproximativ corespunde cu coeficientul de variație termică a benzii interzise a siliciului $4,73 \cdot 10^{-4} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$, iar valoarea U_D la temperatura 0K este de 1,12V.

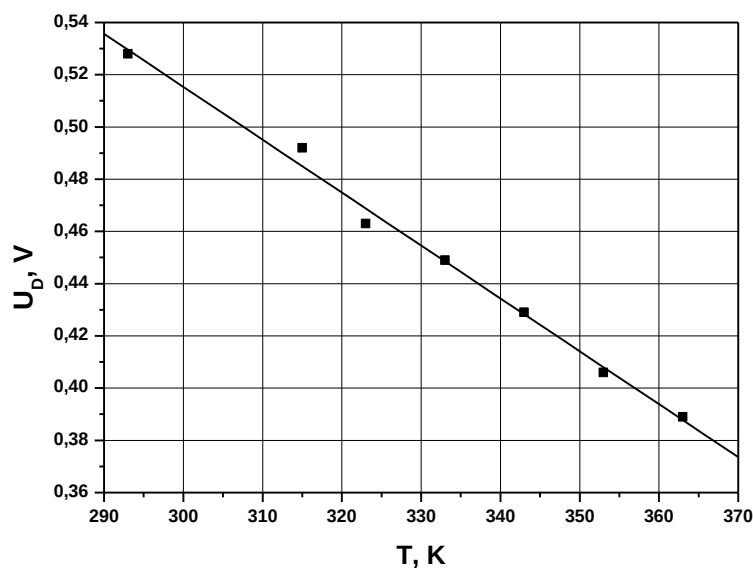


Fig. 3.2. Variația potențialului de difuzie a structurii Ag/ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag la creșterea temperaturii.

În figura 3.3. este prezentată dependența curentului prin joncțiunea ITO/n-Si la întuneric și polarizare directă de tensiunea aplicată din exterior.

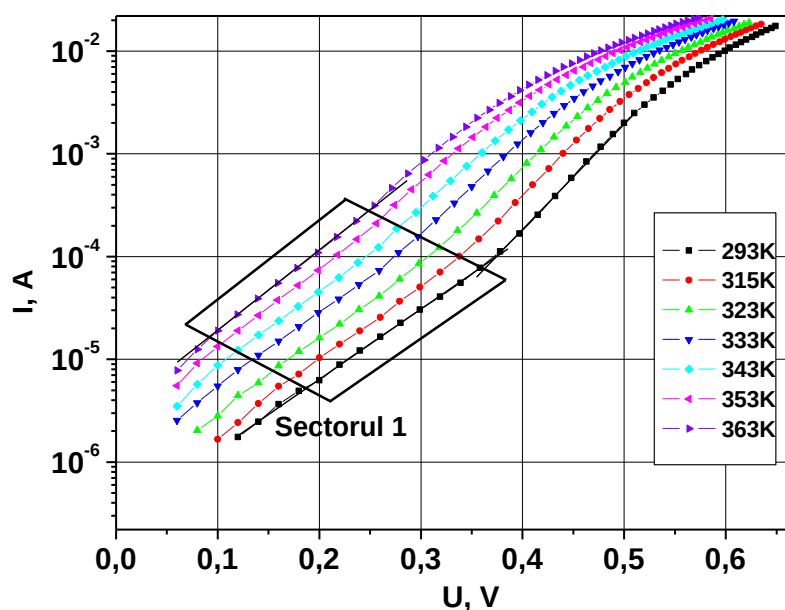


Fig.3.3. Caracteristicile curent-tensiune la întuneric ale structurii ITO/n-Si la diverse temperaturi (pentru mecanismul de tunelare a barierei de potențial).

Aspectul general al dependențelor curent–tensiune din Fig.3.3 în intervalul de temperaturi 293-363K se caracterizează prin prezența evidențiată a două pante de modificare a curentului cu creșterea tensiunii. În regiunea 1 panta dependenței curentului prin bariera de potențial de tensiunea aplicată rămâne constantă, deci nu se schimbă la modificarea temperaturii. Conform [29] în acest caz trecerea purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial se efectuează prin

procesele de tunelare în regiunea sarcinii spațiale. Electronii, situați în banda de conducție (vezi figura 3.4) a siliciului, sub acțiunea câmpului electric exterior formează un flux de purtători de sarcină majoritari liberi direcționat spre banda de conducție ITO. Energia potențială a electronilor cu creșterea tensiunii se majorează și apare posibilitatea de trecere a acestora prin bariera de potențial de la interfața structurii Ag/ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag prin multiple procese de tunelare.

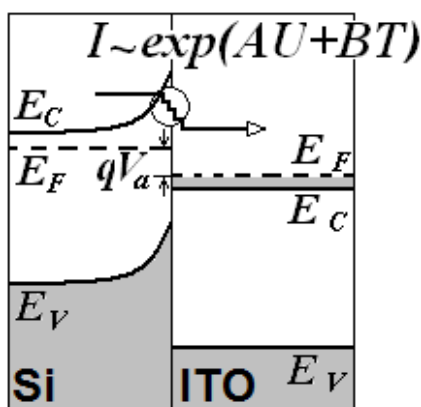


Fig. 3.4. Ilustrarea mecanismului de tunelare a barierei de potențial ITO/n-Si de către purtătorii de sarcină.

Curentul prin barierei de potențial din punct de vedere matematic este descris de relația:

$$I = I_0 \exp \left(\frac{qV_a}{kT} \right) \exp(AV) \quad (3.3)$$

unde A și B sunt constante, care nu depind respectiv de temperatură și de tensiune. Valoarea numerică a mărimii fizice A în relația (3.3) determinată din dependențele $\ln I = f(U)$ figura 3.3 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 $0,045 K^{-1}$.

În [29] constanta A este determinată de relația:

$$A = 8\pi/3h (m_e^* \epsilon_s S/N_d)^{1/2} \quad (3.4)$$

unde m_e^* – este masa efectivă a electronului în Si, ϵ_s – permeabilitatea dielectrică a siliciului, iar S caracterizează schimbul relativ al energiei electronului după fiecare treaptă al procesului de tunelare, deci $1/S$ nu este altceva decât numărul de trepte de tunelare.

Determinând valoarea numerică a constantei A , nu e greu de calculat, folosind expresia (3.4), numărul treptelor de tunelare $1/S$, deoarece celelalte mărimi fizice sunt constante fundamentale sau parametri fizici ai siliciului. Calculele efectuate demonstrează că numărul proceselor de tunelare la trecerea electronilor din banda de conducție a Si în banda de conducție ITO este de cca. 10^4 .

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⁺-Si/Ag se schimbă (vezi în Fig.3.5, sectorul 2).

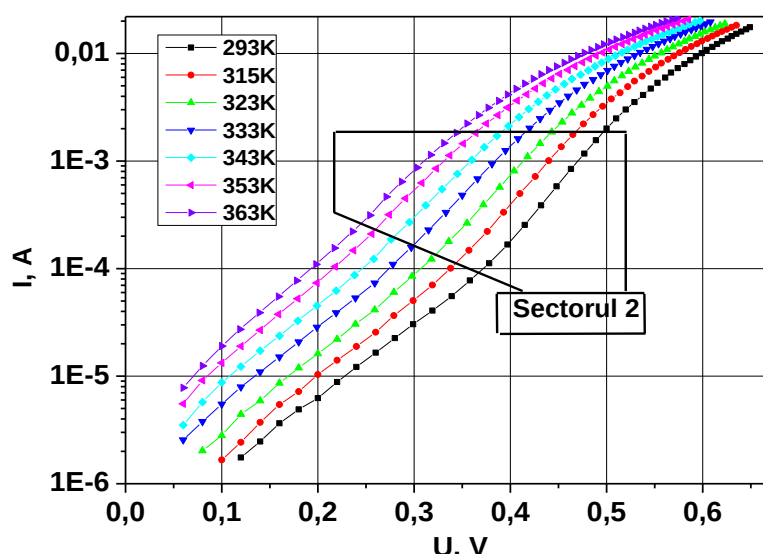


Fig. 3.5. Caracteristicile curent-tensiune la întineric ale structurii ITO/n-Si la diverse temperaturi.

Pantele dependențelor curent – tensiune se modifică la variația temperaturii ce se certifică prin valoarea constantă a parametrului n din relația (3.1), care este de 1,5 pentru tot intervalul de temperaturi în care s-au efectuat măsurătorile. Acest rezultat indică începutul emisiei electronilor din siliciu în ITO pe deasupra barierei de potențial (figura 3.6).

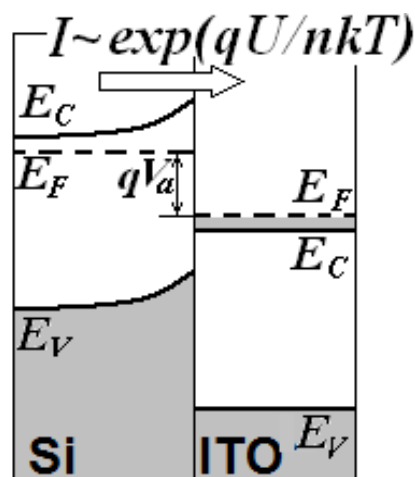


Fig. 3.6. Ilustrarea mecanismului de emisie a purtătorilor de sarcină prin ITO/n-Si.

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, EELS, prezentate în Capitolul 2.

În figura 3.7 este prezentată dependența curentului de saturație (determinat prin extrapolarea curbelor din sectorul 2 a figurii 3.5 până la intersecția cu axa curenților) de temperatura la care au fost efectuate măsurătorile. Din această dependență, utilizând relația (3.2), a fost determinată înălțimea energetică a barierei de potențial (ϕ_B), care s-a dovedit a fi 0,72eV.

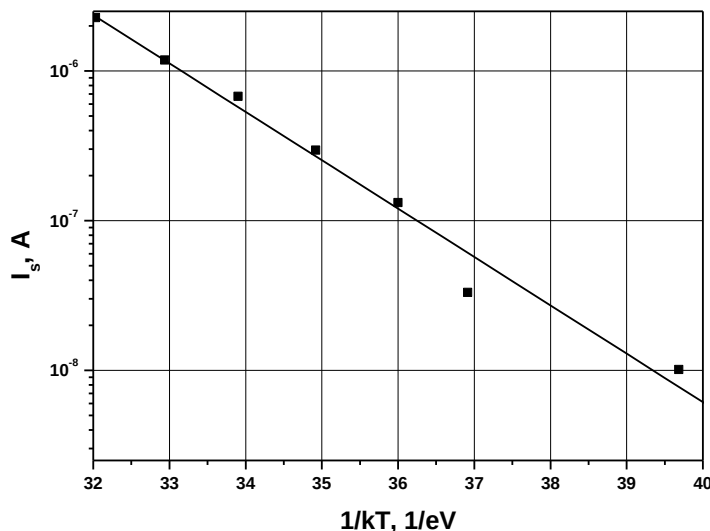


Fig.3.7. Dependenta curentului de saturație de valoarea $1/kT$.

În Figura 3.8 sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune pentru structurile Ag/ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag (Schottky) la polarizare inversă. În acest caz datorită creșterii rezistenței stratului sărăcit, bariera de potențial a joncțiunii ITO/n-Si devine netransparentă pentru purtătorii de sarcină. Reiese că, curentul prin structură la polarizare inversă este determinat de curenții de scurgere care se supun relației $I=U^\gamma$ unde coeficientul γ are valorile ~ 1 .

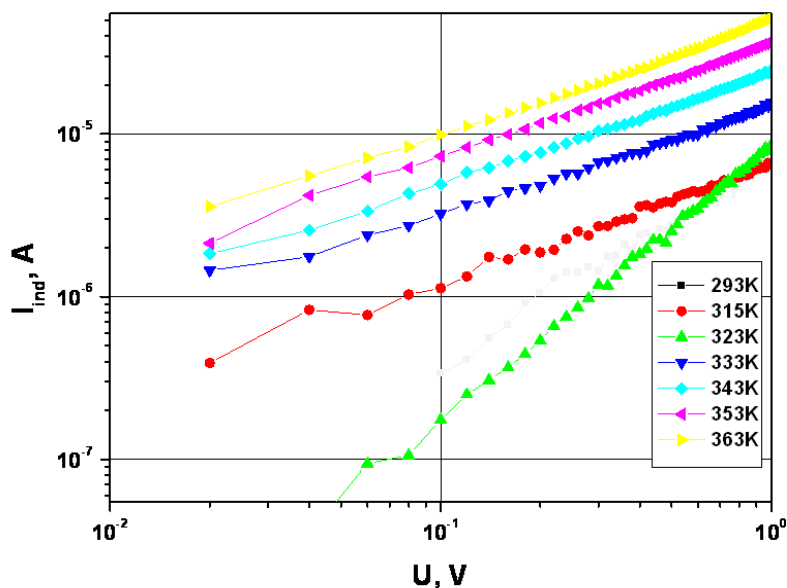


Fig. 3.8. Caracteristica curent-tensiune la întuneric, a structurii Ag/n⁺ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag la polarizare inversă în scară logaritmică.

3.2 Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor ITO/n-Si (SIS)

Intensificarea cercetărilor asupra structurilor fotovoltaice în baza joncțiunilor SIS au început atunci când eficiența celulelor solare în baza contactului Schottky rareori atingea valoarea de 10% în ciuda prezicelor de 22%. Cercetările experimentale menționate în [97] afirmă că prezența unui strat izolator de grosimea 10-100Å la interfața contactului între metal și semiconductor este capabil să majoreze eficiența de conversie a acestor structuri, însă problema constă în elaborarea metodei de obținere a straturilor continui de dimensiuni nanometrice.

Structurile fotovoltaice în baza joncțiunilor ITO/SiO_x/n-Si (SIS) sunt identice structurilor de tip MIS (metal/izolator/semiconductor), deoarece în structurile SIS semiconductorul oxid posedă o conductibilitate electrică comparabilă cu cea a metalelor. Stratul ITO joacă rolul metalului în structurile SIS cu un important avantaj de a fi transparent pentru domeniul vizibil al spectrului radiației solare. Similaritatea structurilor SIS și MIS permite descrierea proceselor fizice în structurile cercetate ITO/SiO_x/n-Si prin relațiile teoriei bine cunoscute a fizicii contactului metal-semiconductor.

În cazul dat, sunt cercetate structurile ITO/SiO_x/n-Si obținute utilizând tehnica spray-piroliză. Stratul SiO_x a fost obținut prin oxidarea termică a plachetei de siliciu imediat după procesele de degresare și eliberare de oxidul nativ. Oxidarea termică a fost efectuată prin menținerea plachetelor de siliciu la temperatura de 450°C timp de 10 minute.

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 figura 3.9 sunt prezentate dependențele curentului de tensiune ale structurii ITO/SiO_x/n-Si la întuneric și diferite temperaturi.

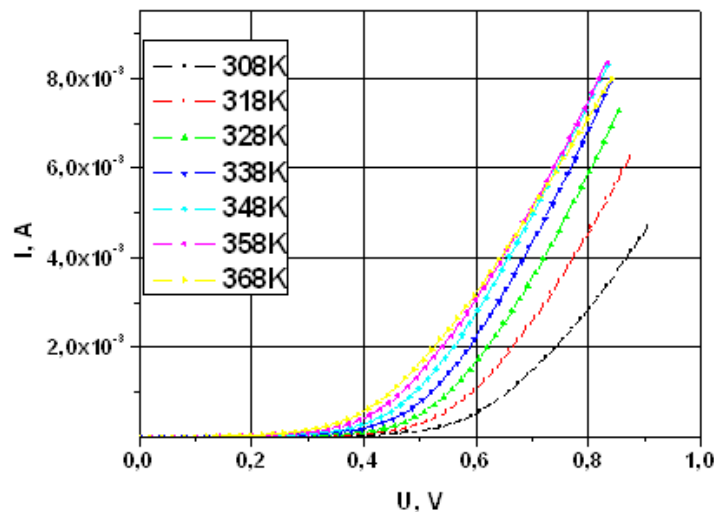


Fig. 3.9. Caracteristica curent-tensiune la întuneric a structurii Ag/ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si/Ag.

Potențialul de difuzie a structurii ITO/n-Si (SIS) se comportă în mod similar cu potențialul de difuzie al structurilor ITO/n-Si (Schottky), însă valoarea acestuia diferă pentru aceeași temperatură de măsurare. Valorile potențialului de difuzie al structurii Ag/ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si/Ag în intervalul de temperaturi 308-368K sunt prezentate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Valorile potențialului de difuzie în funcție de temperatură.

T, K	308	318	328	338	348	358	368
U _D , V	0,62	0,588	0,554	0,528	0,494	0,454	0,423

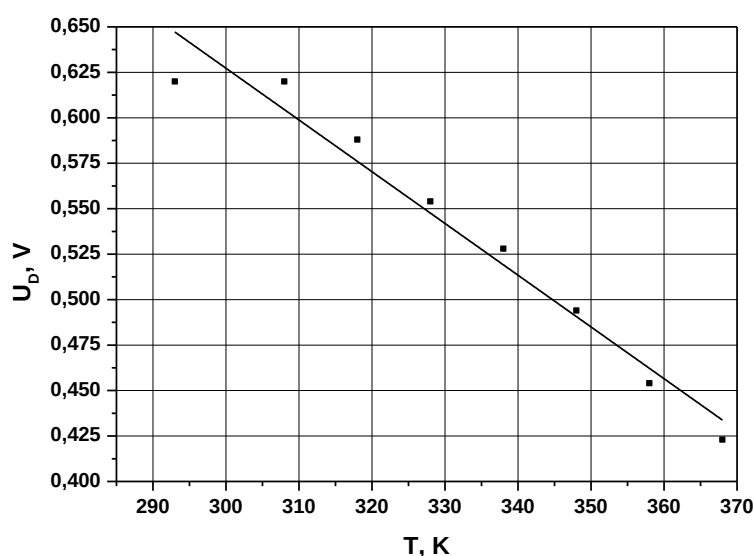


Fig. 3.10. Variația potențialului de difuzie a structurii Ag/ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si/Ag la creșterea temperaturii.

Valoarea potențialului de difuzie a structurilor Ag/ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si/Ag la temperatura 0K este de 1,49V. Coeficientul variației cu temperatura a potențialului de difuzie este egal cu $30 \cdot 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$.

La fel ca și în cazul probelor ITO/n-Si (Schottky), caracteristicile curent-tensiune în scară semi-logaritmică ale structurilor ITO/SiO_x/n-Si trebuie să prezinte niște dependențe liniare. Într-adevăr caracteristicile prezentate în figura 3.11 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 3.3.

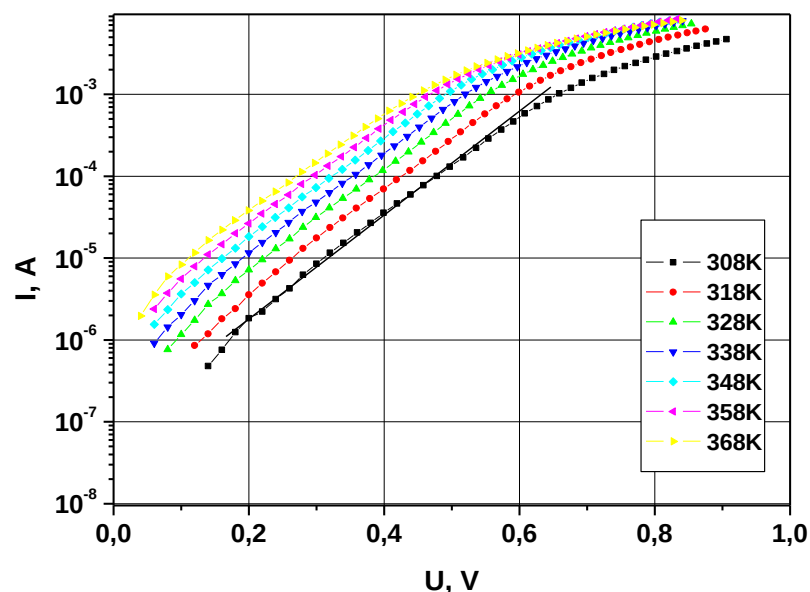


Fig. 3.11. Caracteristicile curent-tensiune la întineric ale structurii ITO/SiO_x/n-Si la diverse temperaturi.

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 și absența emisiei electronilor peste barieră, explică prezența stratului oxid la interfața ITO/n-Si [98, 99]. Din diagrama energetică de benzi figura 3.12 observăm că, electronii din banda de conducție a Si pot pătrunde în banda de conducție a ITO numai prin procesele de tunelare.

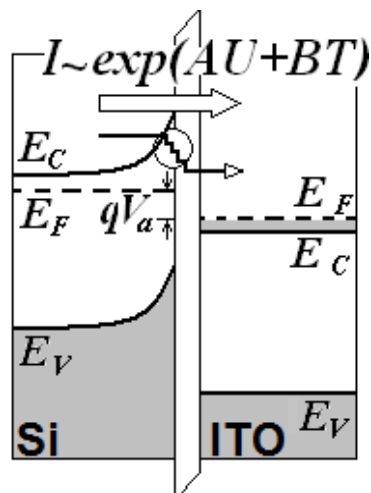


Fig. 3.12. Ilustrarea mecanismului de tunelare a barierei de potențial ITO/SiO_x/n-Si de către purtătorii de sarcină.

Cercetarea caracteristicilor curent-tensiune a structurii polarizate inversă a demonstrat că, dependența curentului de tensiune este similară dependenței în cazul structurii ITO/n-Si de tip

Schottky. Tranziția curentului prin structură în ambele cazuri este determinată de relația $I=U^\gamma$, iar valoarea lui γ este ~ 1 , de unde reiese că, curentul prin structurile ITO/n-Si (Schottky) și (SIS) este determinat de curenții de scurgere.

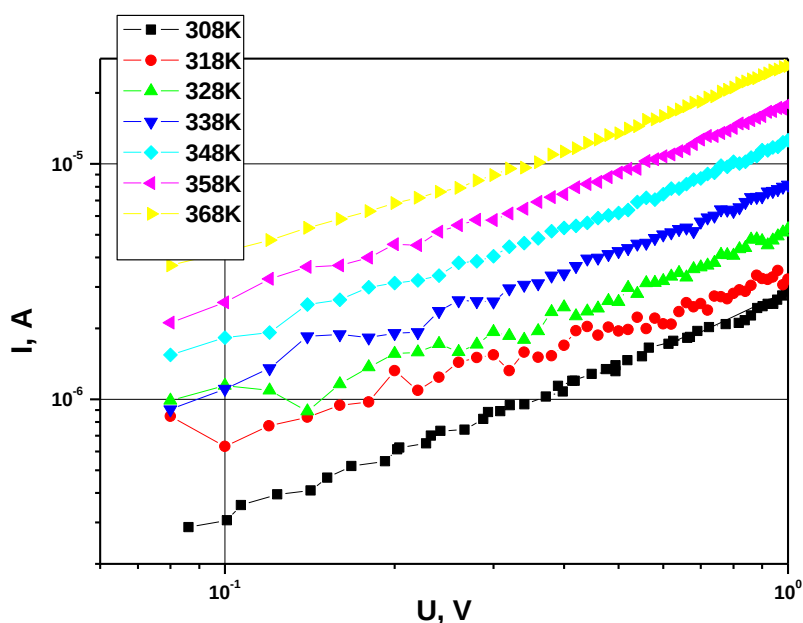


Fig. 3.13. Caracteristica curent-tensiune la întineric, a structurii Ag/ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si/Ag la polarizare inversă în scară logaritmică.

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 figura 3.14.

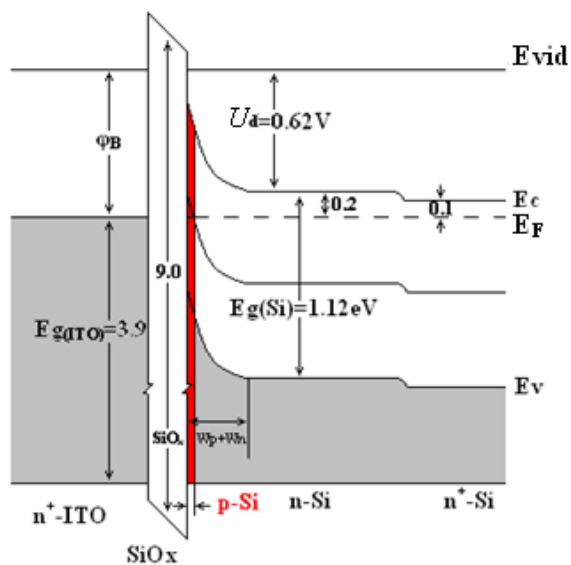


Fig. 3.14. Diagrama benzilor energetice a structurii ITO/n-Si de tip SIS.

Din figură se observă 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.

3.3 Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor Ag/SiC/p-Si/Cu și Ag/Si₃N₄/p-Si/Cu de tip MIS

Parametrii electrici ale joncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si au fost determinați utilizând metode și condiții similare în care au fost măsurate și cercetate dependențele curentului de tensiune a structurilor de tip Schottky și de tip SIS în baza joncțiunilor ITO/n-Si. Caracteristicile curent-tensiune ale joncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si la temperatura camerei (~300K) în condiții de întuneric sunt prezentate în figura 3.15. Din dependențele curentului de tensiune a joncțiunilor cercetate, prezentate în figura 3.15a) și b) au fost determinate valorile potențialului de difuzie ale joncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si.

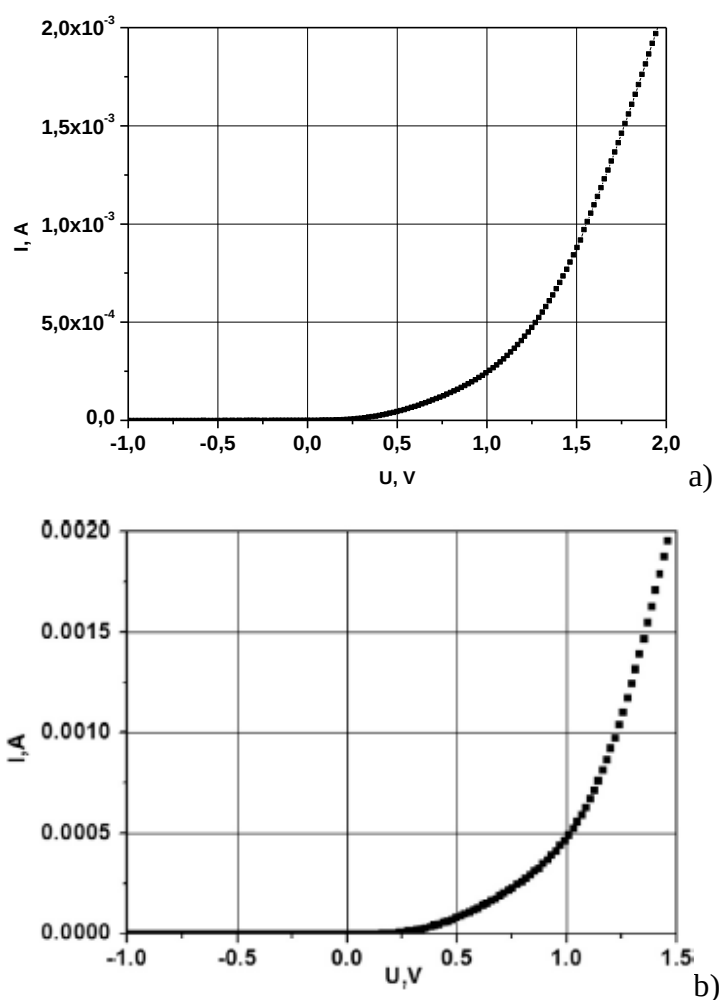


Fig. 3.15. Caracteristica curent-tensiune a structurilor: a) Ag/SiC/p-Si/Cu și b) Ag/Si₃N₄/p-Si/Cu.

Valorile potențialului de difuzie pentru structurile Ag/SiC/p-Si/Cu și Ag/Si₃N₄/p-Si/Cu s-a dovedit a fi 0,9-1,0 eV [95, 96]. 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 afirmațiile anterioare, 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 Si₃N₄/p-Si sunt caracterizate ca structuri fotovoltaice cu canale inversate.

Din investigarea dependențelor curent-tensiune, la diverse temperaturi, ale joncțiunilor SiC/p-Si, Si₃N₄/p-Si reconstruite în coordonate semilogaritmice, prezentate în figura 3.16 a) și b), au demonstrat prezența unui singur mecanism predominant de tranziție a purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial.

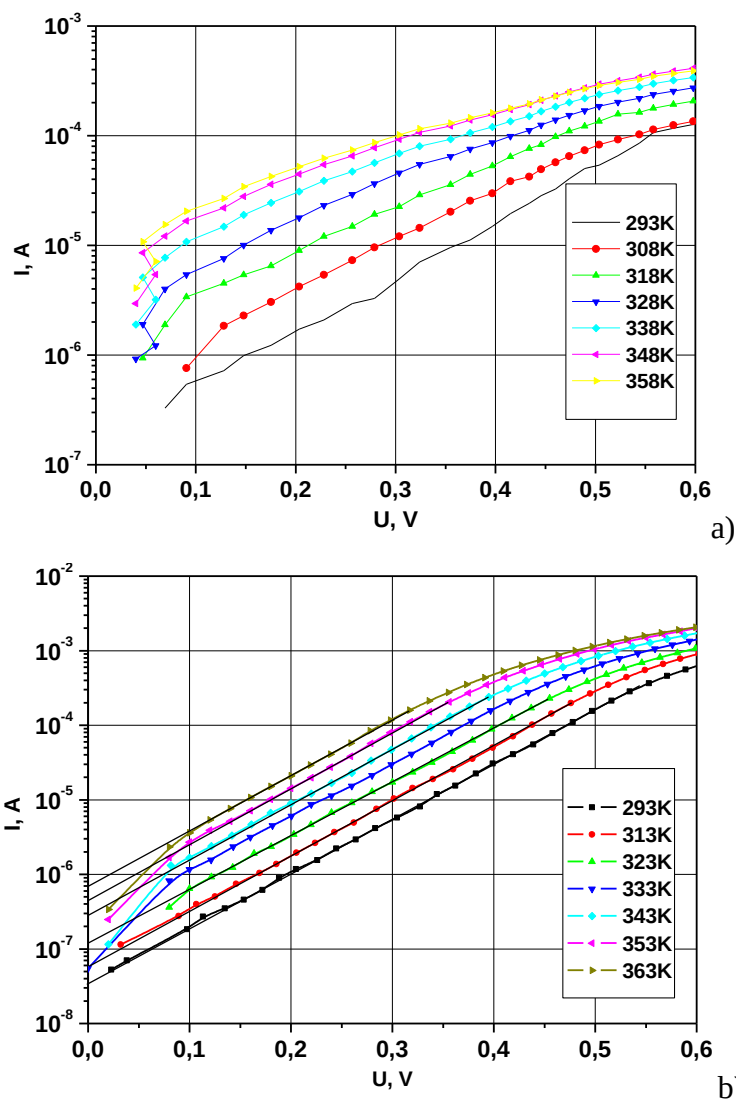


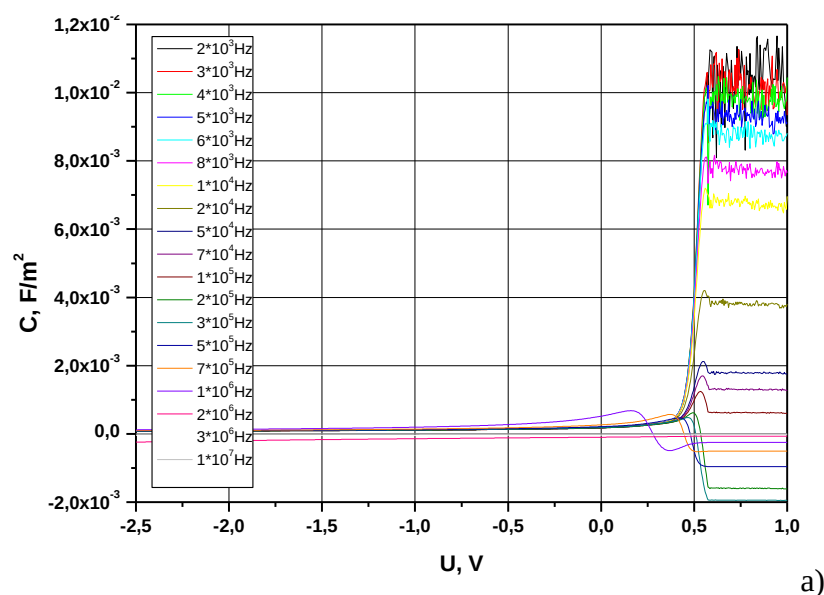
Fig. 3.16. Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor a) Ag/SiC/p-Si/Cu și b) Ag/p-Si₃N₄/p-Si/Cu la întuneric și diverse temperaturi.

Mecanismul de tranziție al purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial identificat în structurile SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si 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-Si₃N₄/p-Si/Cu rolul oxidului este îndeplinit de straturile subțiri de SiC și Si₃N₄. Curentul prin structurile investigate este descris de relația (3.3), iar coeficienții A și B au valorile 17V⁻¹ și respectiv 0,0448 K⁻¹, numărul treptelor de recombinare 1/S a purtătorilor de sarcină determinat din relația (3.4) este de ordinul 10⁴.

3.4 Dependența capacități-tensiune ale structurilor ITO/n-Si de tip Schottky și de tip SIS.

Parametrii electrofizici ai structurilor ITO/n-Si ca: grosimea stratului oxid la interfața de contact a siliciului și semiconductorului oxid (ITO), potențialul de difuzie, concentrația purtătorilor de sarcină în Si, lărgimea regiunii de sarcină spațială, densitatea stărilor de suprafață la granițele de separare a ITO/n-Si și Si/SiO_x, au fost determinați la măsurarea și cercetarea capacității structurilor fotovoltaice menționate.

Capacitatea structurilor ITO/n-Si de tip Schottky și de tip SIS a fost măsurată la temperatura camerei în intervalul frecvențelor 2·10³-1·10⁷Hz, dependențele capacității ale structurilor cercetate de tensiunea aplicată sunt prezentate în figura 3.17a) și b).



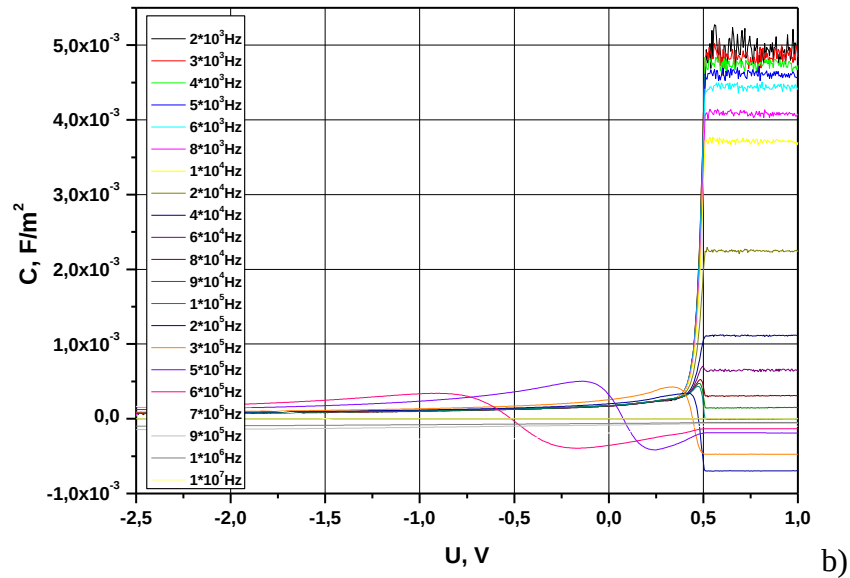


Fig. 3.17. Caracteristicile capacitatie-tensiune ale jonctiunilor ITO/n-Si de tip a) Schottky și b) SIS, în intervalul frecvențelor $2 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^7$ Hz.

Capacitatea structurilor cercetate (Schottky și SIS) în dependență de tensiunea aplicată, măsurate în condiții similare se comportă asemenea unui condensator cu plăcile plan paralele. În condiții de polarizare directă, creșterea intensivă a capacității este explicată prin faptul că, tensiunea aplicată compensează regiunea de sarcină spațială, astfel micșorând distanța dintre plăcile condensatorului. La tensiuni când benzile energetice se consideră plane, distanța dintre plăcile condensatorului este determinată doar de grosimea stratului intermediar, capacitatea structurilor atinge valorile maxime. Cunoscând relația pentru capacitatea condensatorului avem posibilitatea de a determina grosimea stratului intermediar.

$$\frac{C}{S} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{d} \quad (3.5)$$

unde d este grosimea stratului intermediar, ϵ_0 și ϵ_s sunt constanta dielectrică a vidului și permitivitatea dielectrică a Si ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m, $\epsilon_s = 12$), S -suprafața structurii ($S_{SIS} = 4,2 \text{ cm}^2$, $S_{Schottky} = 0,75 \text{ cm}^2$), C -capacitatea structurii.

În cazul dat capacitatea regiunii de sarcină spațială este neglijată iar capacitatea structurii este determinată numai de grosimea stratului intermediar care la rândul său nu depinde de tensiunea aplicată. La frecvența de 2 kHz (figura 3.17) capacitatea structurii ITO/n-Si de tip Schottky este de $C_d/S = 1,07 \cdot 10^{-2}$ F/m² și respectiv $5 \cdot 10^{-3}$ F/m² pentru structurile ITO/n-Si de tip SIS, de aici reiese că, grosimea stratului intermediar al structurii de tip Schottky este de ~ 10 nm, iar grosimea stratului oxid (SiO_x) al structurilor ITO/n-Si (SIS), format prin menținerea plachetelor de Si la temperatura 450°C timp de 10 minute, este ~ 4 nm. La polarizare indirectă

capacitatea structurilor tinde la zero datorită lărgirii regiunii de sarcină spațială, care este asociată cu distanța între plăci a condensatorului.

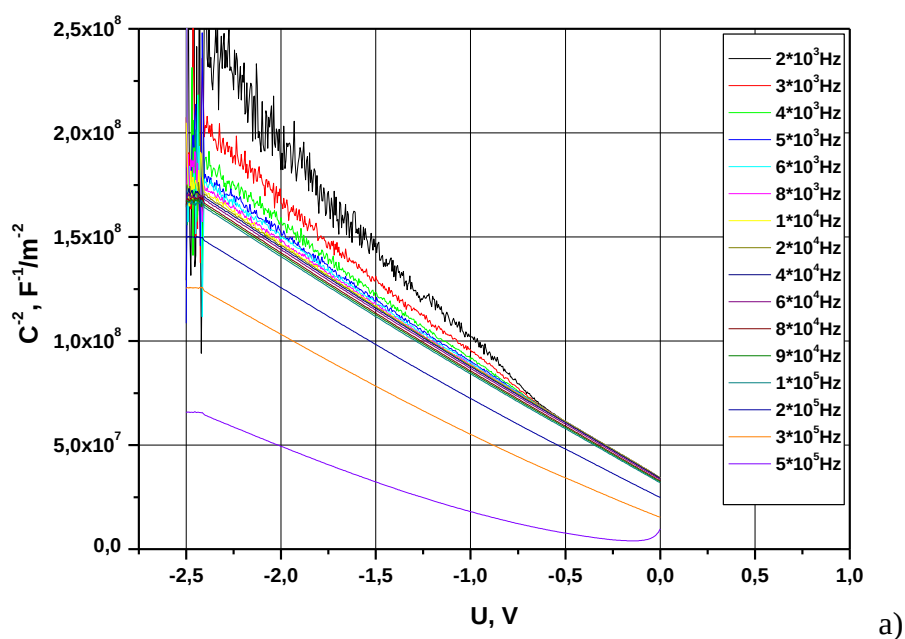
În [100] este menționat că, dependența $1/C^2=f(U)$ a structurilor similare structurilor ITO/n-Si prezintă o dependență liniară față de tensiunea aplicată din exterior, iar intersectarea lor cu axa tensiunilor determină valoarea potențialului de difuzie U_d al joncțiunii.

Într-adevăr, caracteristicile $1/C^2=f(U)$ la diferite frecvențe ale structurilor ITO/n-Si de tip Schottky și SIS prezentate în figura 3.18 sunt liniare și intersectarea 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. Panta caracteristicii $1/C^2=f(U)$ pentru semiconductorul de conductibilitate electronica este determinată de relația:

$$tg\alpha = \frac{2}{q\varepsilon_s N_d} \quad (3.6)$$

Unde q este sarcina electrică elementară, ε_s -permitivitatea dielectrică a semiconductorului, N_d -concentrația donatorilor.

Astfel din relația 3.6 se determină concentrația impurităților în componenta activă a CS în baza joncțiunilor ITO/n-Si. Din imaginile prezentate în figura 3.18 observăm că, dependența reprezintă o singură pantă pe întreg interval tensiunilor aplicate, de unde rezultă că concentrația determinată a impurităților de $2,1-2,4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ în componenta de bază al CS studiate este distribuită uniform și nu deviază semnificativ de la valoarea prezentată în pașaportul tehnic al semiconductorului ($3,1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$).



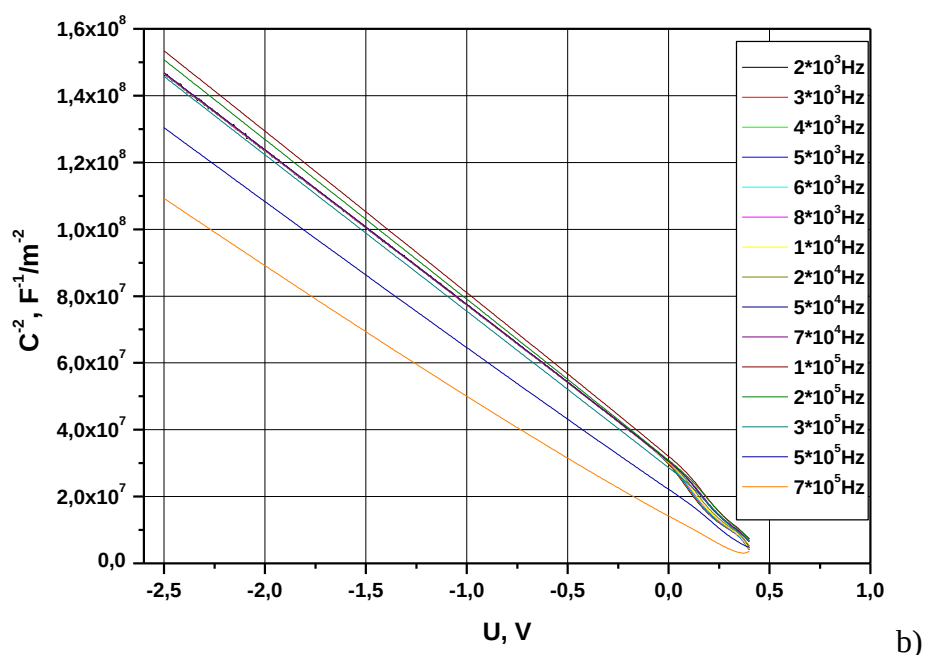


Fig. 3.18 Caracteristicile capacitate-tensiune ale joncțiunilor ITO/n-Si, a) de tip Schottky b) de tip SIS, în intervalul frecvențelor $2 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^7$ Hz.

Cunoscând valorile potențialului de difuzie și concentrația impurităților în siliciu, determinate din caracteristica $1/C^2 = f(U)$ avem posibilitatea de a determina lărgimea regiunii de sarcină spațială, utilizând relația:

$$W = \frac{2\varepsilon_S V_D}{qN_D} \quad (3.7)$$

Pentru structurile ITO/n-Si de tip Schottky lărgimea regiunii de sarcină spațială este egală cu $0,57\mu\text{m}$ și cu $0,63\mu\text{m}$ pentru structurile ITO/n-Si de tip SIS.

Analizând figura 3.17 observăm, că o dată cu creșterea frecvențelor semnalului aplicat din exterior capacitatea structurilor scade. Acest comportament este explicat în [101] unde este menționat că, capacitatea structurilor depinde de faptul dacă concentrația purtătorilor de sarcină reușește să urmărească semnalele tensiunii alternative aplicate, cu ajutorul căruia a fost realizată măsurarea capacității. Efectul de oscilare a purtătorilor de sarcină are loc numai la frecvențe relativ joase, atunci când viteza proceselor de generare recombinare este suficientă, astfel încât densitatea purtătorilor de sarcină să varieze în aceeași fază cu semnalul tensiunii alternative.

Din analiza caracteristicilor capacitate-tensiune s-a determinat că, în regiunea tensiunilor de $\sim 0,5\text{V}$, începând cu o frecvență anumită (20KHz pentru structurile Schottky și 40KHz pentru structurile SIS) dependența capacitate-tensiune posedă un maximum, care conform [102] este probabil 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 capacității în funcție de tensiune. Pentru a evita dificultățile survenite au fost măsurate dependențele admitanței de tensiunea aplicată la diverse frecvențe. În figura 3.19 sunt prezentate dependențele conductanței a structurilor ITO/n-Si de tip Schottky și de tip SIS de tensiunea aplicată. Din figură observăm că, conductanța structurilor cercetate crește cu majorarea frecvențelor. Dependența conductanței de tensiune a structurilor ITO/n-Si de tip Schottky demonstrează prezența regimurilor de acumulare, sărăcire, inversiune slabă și inversiune puternică. În cazul structurilor ITO/n-Si de tip SIS se observă doar regimul de acumulare și sărăcire.

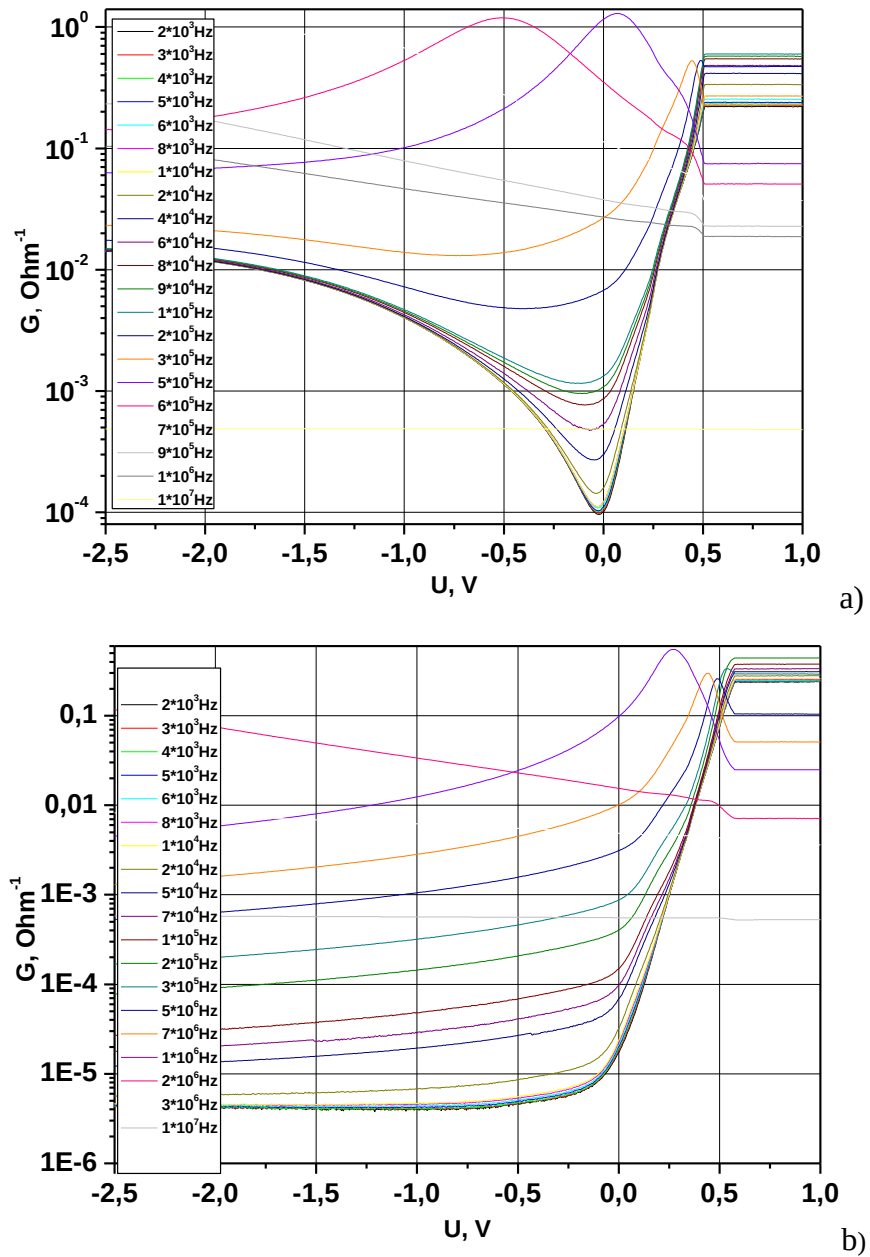


Fig. 3.19. Dependența admitanței a joncțiunilor ITO/n-Si de tip a) Schottky și b) SIS de tensiunea aplicată.

Conform modelului de analiză a capacității joncțiunilor similare joncțiunilor ITO/n-Si descrisă în [101], pentru a determina densitatea stărilor de suprafață se cercetează în majoritatea cazurilor dependența admitanței de frecvență, la tensiuni fixe. Această dependență este descrisă de relația:

$$\frac{G}{\omega} = \frac{C_S \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3.6)$$

unde C_S – este capacitatea stărilor de suprafață; τ – timpul de reîncărcare, caracteristic capcanelor de suprafață; $\omega = 2\pi f$ (f – frecvența tensiunii alternative).

În figura 3.20 este prezentată dependența admitanței a structurilor cercetate de frecvență la diferite tensiuni fixe.

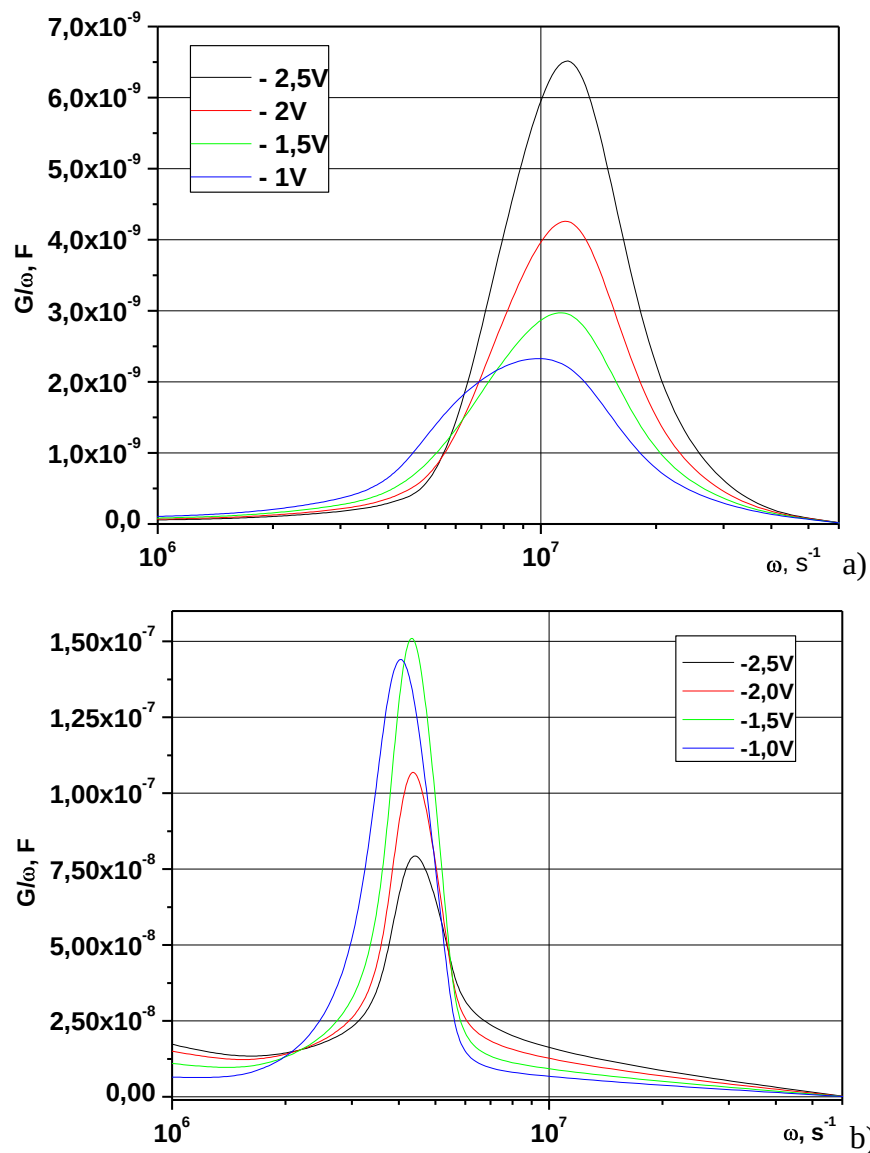


Fig. 3.20. Dependența admitanța a joncțiunilor ITO/n-Si de tip a) Schottky și b) SIS în funcție de frecvență la tensiuni fixe.

Din figură observăm că, dependența G/ω în funcție de frecvență prezintă o dependență descrisă de un maximum. Din formula 3.6 reiese că, când $\omega=\tau^{-1}$ maximum dependenței $G/\omega=f(\omega)$ este egal cu $C_S/2$. De aici reiese că capacitatea stărilor de suprafață pentru structurile ITO/n-Si de tip Schottky variază de la 1,17 pînă la $3,25 \cdot 10^{-9} \text{F}$, iar în cazul structurilor de tip SIS capacitatea stărilor de suprafață este cuprinsă între valorile $3,95 \cdot 10^{-8}$ - $0,75 \cdot 10^{-7} \text{F}$ în dependență de tensiunea aplicată.

Cunoscând capacitatea stărilor de suprafață C_S ale structurilor cercetate și suprafața joncțiunii S, este ușor de determinat densitatea acestora.

$$D_{SS} = \frac{C_S}{qS}, \quad (3.7)$$

Utilizând relația 3.7, a fost determinată densitatea stărilor de suprafață, care s-a dovedit a fi de ordinul $1,2\text{-}2,2 \cdot 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ pentru structurile de tip Schottky și $3,5\text{-}9,8 \cdot 10^9 \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ pentru structurile de tip SIS [103]. 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.

3.5 Concluzii la capitolul 3

Cercetarea proprietăților electrice ale structurilor ITO/n-Si de tip Schottky și SIS, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si au permis formularea următoarelor concluzii:

1. Investigarea dependențelor curent-tensiune a confirmat posibilitatea de obținere în baza joncțiunilor ITO/n-Si a structurilor de tip Schottky sau de tip SIS prin metodele elaborate de formare a interfețelor acestora. Valorile determinate a potențialului de difuzie a structurilor cercetate caracterizează joncțiunile ITO/n-Si de tip SIS, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si ca joncțiuni cu canale inversate.
2. Mecanismele de transport al purtătorilor de sarcină electrică prin bariera de potențial au fost determinate din cercetarea caracteristicilor curent-tensiune ale structurilor investigate. Pentru structurile de tip Schottky, au fost determinate mecanismele de transport predominante: recombinarea prin trepte până la tensiunile aplicate de 0,4V și emisia peste bariera de potențial la tensiuni mai mari de 0,4V. Pentru structurile ITO/n-Si de tip SIS, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si a fost identificat numai mecanismul de tunelare prin trepte a purtătorilor de sarcină prin bariera de potențial. Prezența unui singur mecanism de transport în structurile ITO/n-Si de tip SIS se datorează interfeței ce include un strat subțire continuu de oxid SiO_x de grosime ~1nm. În cazul joncțiunilor de tip MIS (Ag/SiC/p-Si/Cu și Ag/Si₃N₄/p-Si/Cu), rolul stratului izolator este îndeplinit însuși de componentele SiC și Si₃N₄.
3. Curentul prin joncțiunile ITO/n-Si de tip Schottky și SIS, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si la polarizare indirectă este determinat de curenții de scurgere.
4. Din investigarea caracteristicilor capacitate-tensiune au fost determinați parametrii electrofizici:
 - pentru structurile de tip Schottky: grosimea stratului intermediar de 10nm, potențialul de difuzie (U_d) 0,53V, concentrația impurităților în componenta de bază (N_D) $2,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, lărgimea regiunii de sarcină spațială (W) 0,57μm, densitatea stărilor de suprafață (D_{ss}) $1,2 - 2,2 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$;
 - pentru structurile de tip SIS: grosimea stratului intermediar de 4nm, potențialul de difuzie (U_d) 0,64V, concentrația impurităților în componenta de bază (N_D) $2,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, lărgimea regiunii de sarcină spațială (W) 0,63μm, densitatea stărilor de suprafață (D_{ss}) $3,5 - 9,8 \cdot 10^9 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

4. Proprietățile fotoelectrice ale structurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si

4.1 Celule solare în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si

Celulele solare în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si, cu canale inversate, au fost obținute prin dispersarea magnetronică a țințelor solide de SiC și Si₃N₄ pe placheta de siliciu de conductibilitate p (100) tratată preventiv (procedeul de pregătire a plachetelor de Si pentru obținerea joncțiunilor este descrisă în capitolul 2, paragraful 2.5). Contactele ohmice ale celulelor solare au fost obținute prin evaporarea termică în vid a Ag și Cu.

Unul din avantajele structurilor menționate constă în reducerea cantității materialului utilizat pentru formarea joncțiunii. Pe lângă faptul că, pentru obținerea CS deja se utilizează plachete de Si de grosimi reduse (grosimi comparabile cu lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină), pentru formarea joncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si placheta de Si este adusă în contact cu straturile SiC și Si₃N₄ de grosimi nanometrice. În caz particular, CS în baza joncțiunii SiC/p-Si pot fi exploatate în medii cu nivel înalt al radiației incidente și temperaturi mari, iar straturile Si₃N₄ se utilizează la obținerea suprafețelor cu viteză de recombinare redusă.

În figura 4.1 și 4.2 sunt prezentate caracteristicile de sarcină a CS Ag/SiC/p-Si/Cu și Ag/Si₃N₄/p-Si/Cu testate în condiții standard AM1.5 (1000W/m², 25°C) asigurate de simulatorul de radiație solară ST-1000.

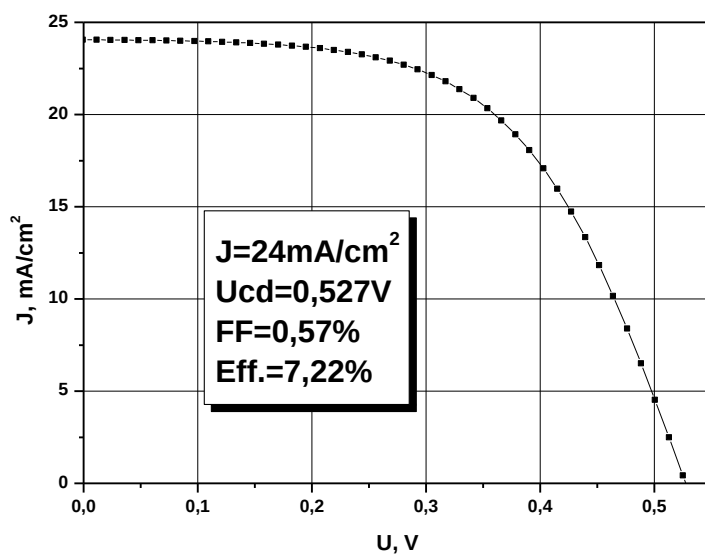


Fig. 4.1. Caracteristicile de sarcină a celulei solare Ag/SiC/p-Si/Cu.

Rezultatele prezentate, demonstrează perspectiva de înlocuire a SiC de tip cristalin, care la moment este suficient de costisitor cu SiC amorf obținut prin metode mai simple și non agresive pentru mediu ambiant.

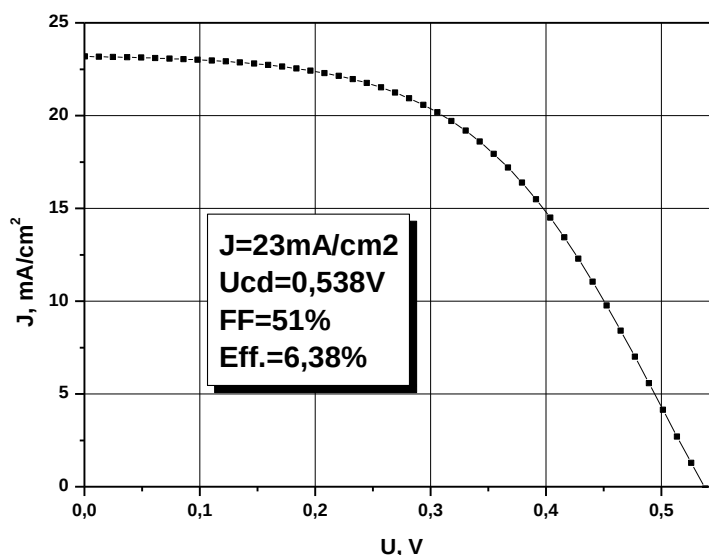


Fig. 4.2. Caracteristicile de sarcină a celulei solare Ag/Si₃N₄/p-Si/Cu.

Rezultatele preliminare privind parametrii celulelor solare în baza joncțiunilor SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si, obținute prin dispersare magnetronică, sunt prezentate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Parametrii fotovoltaici principali a structurilor Ag/SiC/p-Si/Cu, și Ag/Si₃N₄/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 ₃ N ₄ /p-Si/Cu	24.05	0.527	57	7.22

În figura 4.3 este prezentată distribuția spectrală a sensibilității a CS în baza joncțiunii SiC/p-Si. Analiza spectrului fotosensibilității a CS Ag/SiC/p-Si/Cu a demonstrat că, regiunea unde au loc procesele de generare-separare a purtătorilor de sarcină și regiunea de conductibilitate inversată este situată în Si.

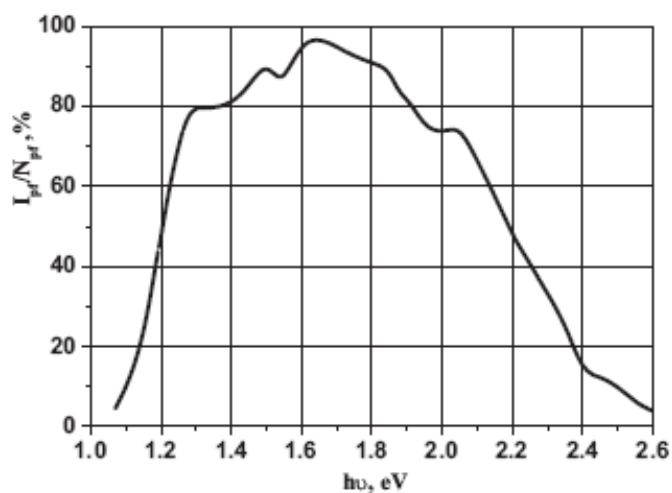


Fig. 4.3. Distribuția spectrală a sensibilității a structurii Ag/SiC/p-Si/Cu.

4.2 Dependența proprietăților fotovoltaice a structurilor ITO/n-Si de parametri fizici ai componentelor structurii

Dependența parametrilor fotovoltaici ai structurilor ITO/n-Si de grosimea stratului ITO

Cantitatea de radiație solară absorbită în componenta activă a CS ITO/n-Si, în mare parte este determinată de grosimea și transparența componentei frontale. Pentru a determina cum se comportă eficiența CS ce au diferite grosimi a stratului ITO, au fost obținute o serie de probe cu diferite grosimi ale componentei frontale (vezi paragraful 2.3, Capitolul 2). Pentru a determina grosimea potrivită a stratului ITO pentru CS ITO/n-Si, a fost măsurată eficiența acestora în condiții standard asigurate de simulatorul de radiație solară ST1000. Dependența eficienței celulelor solare ITO/n-Si de grosimea stratului ITO este prezentată în figura 4.4.

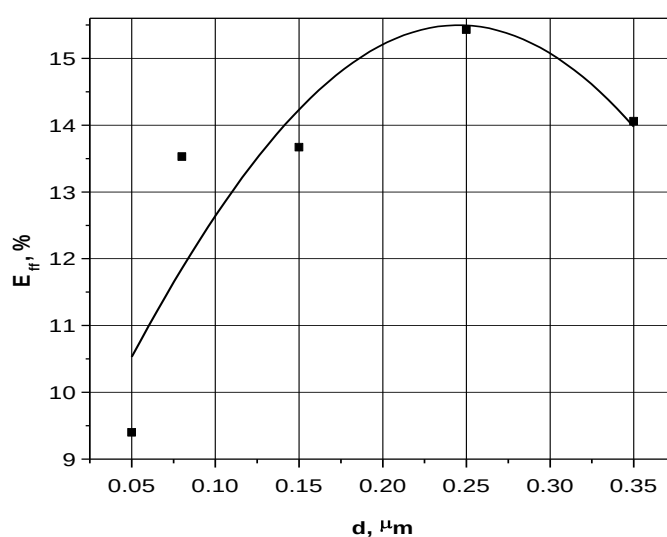


Fig. 4.4. Dependența eficacității elementelor fotovoltaice de grosimea straturilor ITO.

Din figura 4.4 observăm, că eficiența de conversie maximă o posedă probele a căror grosime a stratului ITO este cuprinsă între 0.2 – 0.3 μm [104]. În continuare, straturile ITO de aceste grosimi vor fi obținute pentru fabricarea CS ITO/n-Si utilizând tehnica spray-piroliză.

Investigarea proprietăților optice a straturilor ITO a demonstrat că, transparența acestora în regiunea vizibilă a spectrului radiației solare variază de la 60 până la 86% (vezi paragraful 2.3 capitolul 2). Pe lângă transparența înaltă a straturilor ITO, care este potrivită pentru utilizarea în calitate de componentă frontală a celulelor solare, un avantaj destul de important prezintă topografia suprafeței straturilor ITO. Cum a fost menționat în capitolul 2, suprafața straturilor ITO sunt nanostructurate, iar suprafețele structurate diminuează reflexia radiației incidente în dependență de dimensiunile piramelor tetraedrice. În figura 4.5 a) este prezentată distribuția spectrală a coeficientului de reflexie a plachetelor de Si și a stratului ITO de grosimea $\sim 0,3 \mu\text{m}$ depus pe placheta de Si. Din analiza figurii observăm că, aportul principal în micșorarea reflexiei

Îl are fenomenul de interferență al razelor de lumină reflectate de la suprafața ITO și de la interfața ITO/Si. Contribuția suprafeței nanostructurate a straturilor ITO de grosimea $\sim 0,49\mu\text{m}$ cu un grad de structurare mai pronunțat în micșorarea reflexiei luminii incidente este demonstrată în figura 4.5b. Din figură observăm că, în acest caz, maximele interferenței a razelor de lumină incidente nu ating nivelul maxim de reflexie a straturilor ITO de grosimi $\sim 0,2\mu\text{m}$ ce înseamnă că, în același timp cu efectul de interferență are loc și efectul de diminuare a reflexiei datorită suprafeței nanostructurate.

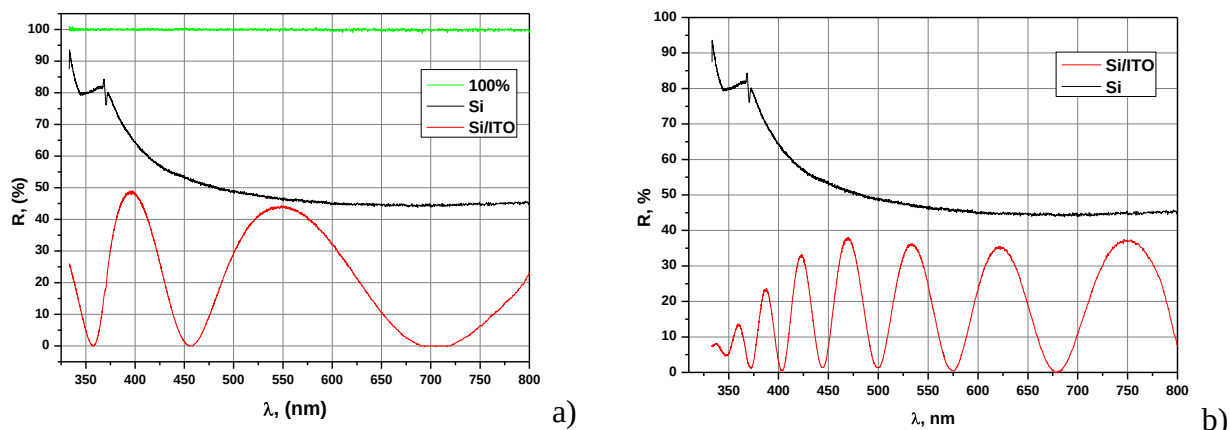


Figura 4.5 Distribuția spectrală a coeficientului de reflexie a Si și structurii Si+ITO grosimea stratului ITO este a) $0,2\mu\text{m}$, b) $0,49\mu\text{m}$.

Dependența parametrilor fotovoltaici ai structurilor ITO/n-Si de parametrii electrofizici ai plachetei de siliciu

Dependența parametrilor fotovoltaici ai structurilor ITO/n-Si de parametri electrofizici ai siliciului e de așteptat să fie cea mai puternică, deoarece siliciu este principala componentă a structurii, fiind absorbantul radiației solare și fiind regiunea, unde au loc principalele procese fizice ce asigură conversia fotovoltaică a acestei iradierii. În [12] se analizează dependența eficienței structurilor menționate de concentrația purtătorilor de sarcină și de alți parametri ai siliciului dar numai se constată dependența acestora de lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină generați de fluxul de lumină incident. Cu cât valoarea numerică a lungimii de difuzie este mai mare, cu atât mai largă este regiunea de generare și separare a purtătorilor de sarcină.

Pentru a determina dependența eficienței a structurilor ITO/n-Si de grosimea plachetei de siliciu s-a procedat în felul următor. Au fost selectate plachetele de siliciu, utilizate în experimentele deja descrise (n-Si, $\rho = 4,5\Omega\cdot\text{cm}$, orientarea cristalografică a suprafeței de lucru (100)), însă de diverse grosimi standard - $525\mu\text{m}$, $375\mu\text{m}$, $150\mu\text{m}$ și ultima de grosime $100\mu\text{m}$, obținută prin tratare chimică. Rezistivitatea specifică a Si de $4,5\Omega\cdot\text{cm}$ a fost selectată special,

astfel încât să asigure corectitudinea experimentului. Utilizarea Si cu rezistivitatea specifică mai mare decât a materialului utilizat, poate duce la majorarea lărgimii regiunii de sarcină spațială, însă aceasta prin definiție presupune micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină, ceea ce are ca efect micșorarea curenților generați de către dispozitiv. Din considerentele expuse anterior, reiese necesitatea selectării valorilor optime ale parametrilor enumerați. Pentru structurile ITO/n-Si este preferențială utilizarea siliciului de conductibilitate electronică cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1-5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

În baza plachetelor cu parametrii enumerați anterior au fost formate structurile ITO/n-Si, caracteristicile de sarcină a cărora, măsurate în condiții standarde AM1,5, sunt prezentate în Fig.4.6.

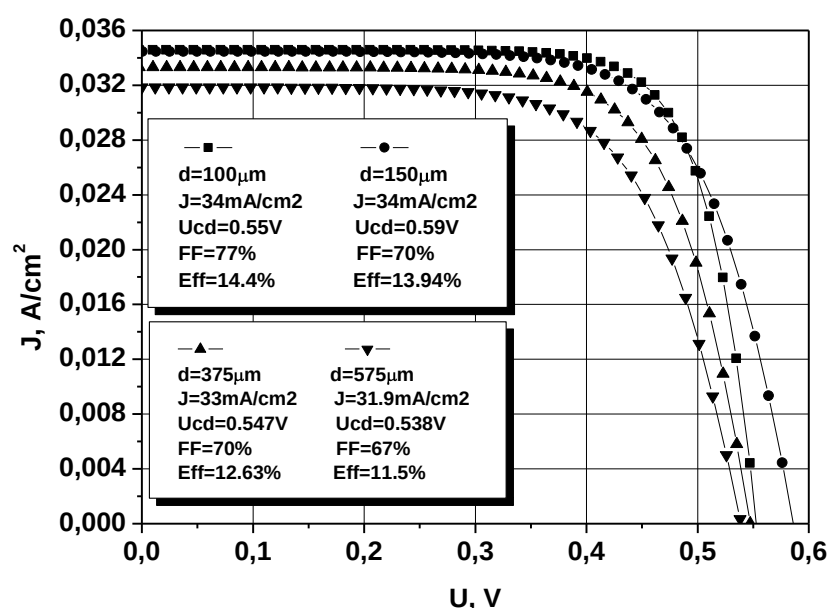


Fig. 4.6. Caracteristicile de sarcină ale structurii Ag/n⁺ITO/n-Si/Ag cu diferite grosimi ale siliciului.

Din Fig. 4.6 prezentată observăm că cu micșorarea grosimii plachetelor de siliciu, utilizate în formarea joncțiunii ITO/n-Si, eficiența de conversie a acestora se majorează. Majorarea sigură a eficienței de conversie se observă la micșorarea grosimii plachetei de siliciu până la 150 μm și mai lentă la grosimea plachetei mai subțire de această valoare. Acest rezultat demonstrează că lungimea de difuzie în plachetele de siliciu utilizate este de o valoare în intervalul de 100 – 150 μm, probabil, mai aproape de valoarea 150 μm. Rezultatul obținut demonstrează necesitatea de utilizare în formarea joncțiunilor cu destinație fotovoltaică a plachetelor de siliciu de grosimi egale, sau mai mici, decât lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină de neechilibru pentru a evita recombinarea acestora în volumul semiconductorului fără a contribui la procedeul de conversie.

Dependența parametrilor fotovoltaici ai structurilor ITO/n-Si de starea suprafeței plachetelor de siliciu

Deja este cunoscut că, eficiența de conversie a celulelor solare bazate pe heterojuncțiuni în mare parte depinde de calitatea interfeței (calitatea joncțiunii) între materialele semiconductoare. În cazul celulelor solare Ag/ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag, calitatea joncțiunii depinde de starea suprafeței de contact a plachetelor 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. Ajustarea suprafețelor se efectuează prin diferite metode de profilare, în majoritatea cazurilor profilarea suprafețelor de lucru se efectuează prin corodarea chimică.

În figura 4.7 sunt prezentate caracteristicile de sarcină a patru tipuri de probe la obținerea cărora suprafețele plachetelor de siliciu au fost tratate în mod diferit. Primul tip de probe a fost obținut în baza plachetelor de siliciu doar degresate, al doilea - în baza de plachete tratate în corodantul HNO₃:HF timp de 75 secunde, al treilea - în baza plachetelor corodate în timp numai de 15 secunde și al patrulea - în baza plachetelor de Si degresate și tratate în acid fluorhidric timp de 2 minute. Proprietățile fotovoltaice au fost măsurate în condiții standard AM 1,5. Toate probele au valori similare a curentului de scurt circuit (J_{SC}) și a tensiunii circuitului deschis (U_{CD}), dar foarte mult diferă prin valorile factorului de umplere (FF) a caracteristicilor. Acest coeficient este mai mic (40%) la probele de primul tip, în mod evident, din cauza rezistenței serie mare, datorită stratului de oxid de pe suprafața plachetelor de siliciu ne înlăturat. Corodarea adâncă a plachetei de Si (lotul 2 de probe) permite de a scăpa de stratul de oxid, însă, ca urmare a acestei tratări pe suprafață apare un număr suplimentar de centre de recombinare [105] ce reduce rezistența șunt a joncțiunii până la 190 Ohm, care afectează, de asemenea, valoarea factorului de umplere (56,5%), deși nu la fel de mult ca rezistența serie. Corodarea tranzitorie (a treia serie de probe) îmbunătățește semnificativ factorul de umplere a caracteristicii de sarcină, care devine egal cu 70%, dar din cauza tratării chimice pe suprafața siliciului sau format centre de recombinare, ce astfel limitează valoarea maximă a acestuia.

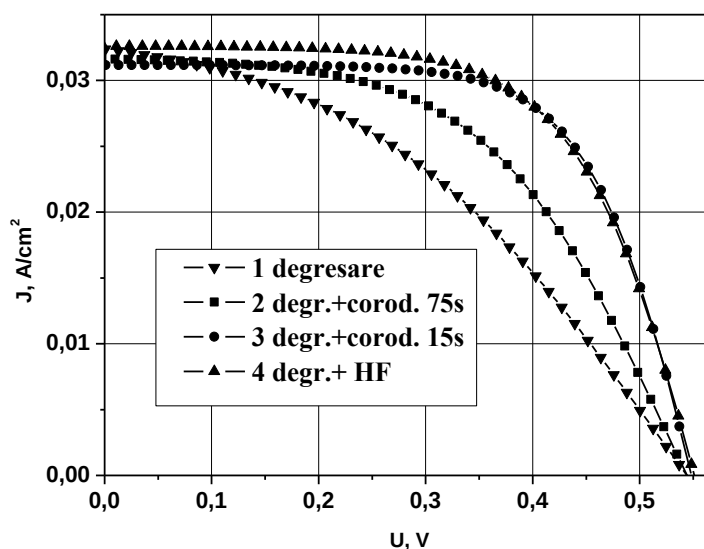


Fig. 4.7. Caracteristicile de sarcină a CS ITO/n-Si în dependență de starea suprafeței a Si.

Eficiența maximă (12%) o posedă ultimul element a cărei barieră de potențial a fost formată prin depunerea stratului de ITO pe suprafața plană a siliciului, preliminar eliberată de stratul de oxid prin spălarea în acid fluorhidric. Acest fapt demonstrează că în cazul heterojuncțiunilor, starea suprafețelor materialelor ce sunt aduse în contact joacă un rol important în formarea barierelor de potențial efective. Astfel încât granița de separare a heterojuncțiunii coincide cu suprafața materialelor aduse în contact, suprafețele acestor materiale trebuie să fie ideale înainte și după procesul de depunere. Analizând detaliat figura 4.7 observăm că, valorile curentului de scurt circuit și valorile tensiunii circuitului deschis, sunt aproximativ egale pentru toate probele a cărei caracteristică de sarcină este prezentată în figură. De aici reiese că, în condițiile de obținere enumerate anterior, nu are loc formarea concomitentă a unui strat oxid la interfață în procesul de depunere a stratului ITO pe placheta de siliciu [106].

Din relația (4.1) reiese că, formarea straturilor subțiri de SiO_x de ordinul nanometrilor pe suprafața poleită și curățată minuțios a plachetei de siliciu duce nu numai la majorarea barierei de potențial dar și la micșorarea curentului de saturație I_0 , care are ca efect majorarea tensiunii circuitului deschis, ulterior sar majora eficiența de conversie a celulelor solare.

$$U_{cd} = \frac{kT}{q} \ln \frac{J_f}{J_0} \quad (4.1)$$

Pentru a determina cum influențează prezența stratului oxid asupra parametrilor fotovoltaici, au fost obținută și cercetată caracteristica de sarcină a CS în baza joncțiunilor ITO/ SiO_x /n-Si numită CS de tip SIS. În cazul dat, stratul de oxid nativ SiO_x (condițiile de obținere a stratului oxid vezi în capitolul. 2, paragraful 2,4) este considerat ca componentă intermediară a structurii ITO/n-Si (SIS), numită interfața joncțiunii și are rolul de a departaja

neregularitățile suprafețelor contactate. În figura 4.8 este prezentată caracteristica de sarcină a structurii ITO/n-Si (SIS) cu un strat oxid uniform de dimensiunea $\sim 1\text{nm}$ la interfața de contact a Si și ITO [94].

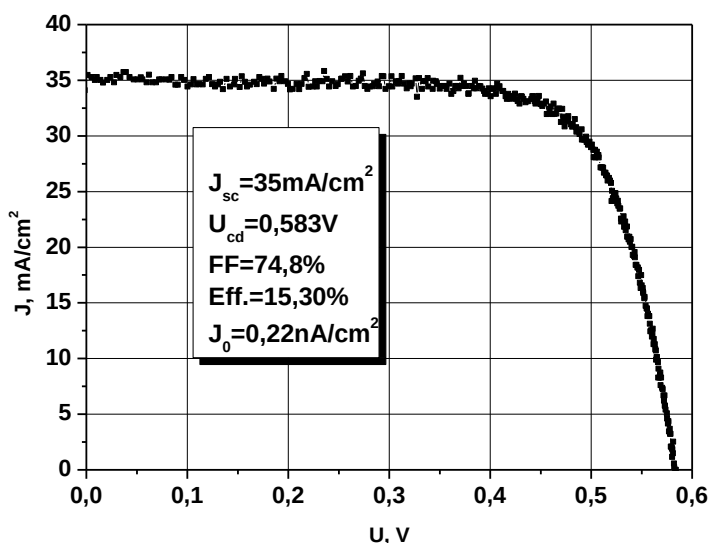


Fig. 4.8. Caracteristicile de sarcină a celulelor solare ITO/n-Si (SIS).

Din analiza figurii constatăm că, stratul izolator de dimensiuni nanometrice duce nu numai la obținerea CS cu canale inversate dar și la majorarea parametrilor cum sunt: tensiunea circuitului deschis ($U_{cd}=0.583\text{V}$), factorul de umplere ($FF=74.8\%$) și respectiv eficiența de conversie ($Eff.=15.3\%$) a CS ITO/n-Si (SIS) în comparație cu CS de tip Schottky.

Din considerentele expuse anterior, constatăm că, pentru obținerea CS de eficiență rezonabilă este preferențial de utilizat metodologia obținerii CS cu canale inversate în baza joncțiunii ITO/n-Si de tip SIS.

4.3 Celule solare bifaciale în baza joncțiunilor ITO/n-Si

O creștere suplimentară a eficienței de conversie a CS poate fi realizată prin implementarea conceptului de CS cu sensibilitate bilaterală. CS de acest tip se caracterizează prin formarea contactelor ohmice, în formă de grilă, pe ambele suprafețe ale dispozitivului. Avantajul principal al CS de acest tip constă în conversia concomitentă a luminii incidente pe ambele suprafețe a dispozitivului. În plus lipsa contactului metalic continuu permite tranziția radiației IR prin CS fără ca temperatura acesteia să se majoreze semnificativ. Celulele solare cu sensibilitate bilaterală tradițional conțin două joncțiuni. Prima, de bază heteropolară, în care are loc absorbția luminii, generarea purtătorilor de sarcină de neechilibru și separarea acestora. A doua joncțiune (homopolară) servește pentru reflectarea purtătorilor de sarcină minoritari de neechilibru, direcționarea lor spre prima joncțiune pentru a fi separați, antrenarea purtătorilor de sarcină majoritari de neechilibru și direcționarea lor spre borna dispozitivului, și în final pentru înlesnirea

obținerii contactului Ohmic. Celulele solare de sensibilitate bilaterală în baza joncțiunii ITO/n-Si, obținute și studiate în prezenta lucrare, diferă de cele tradiționale prin faptul că ambele joncțiuni (prima de bază ITO/n-Si și a doua n-Si/n⁺-Si) sunt homopolare ce favorizează procedeul de obținere a acestora, care devine mai simplu și, deci, mai puțin costisitor.

În [40] 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, cum este demonstrat în prezenta lucrare (cazul celulelor solare cu sensibilitate unilaterală), 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, aceleași procedee au fost inițiate și pentru celulele solare cu sensibilitate bilaterală.

Anterior a fost accentuat, că eficiența structurilor ITO/n-Si are o creștere pronunțată cu micșorarea grosimii materialului absorbant până la 150μm, din acest moment eficiența acestora intră într-un regim de saturație. Din aceste considerente, reiese că grosimea stratului absorbant nu trebuie să depășească valoarea de 150μm. Deoarece, pentru fabricarea celulelor solare ITO/n-Si au fost utilizate plachetele de siliciu cu parametrii fizici: diametrul 100mm și grosimea lor 525μm, grosimea necesară (~100μm) a fost ajustată prin corodarea plachetelor de siliciu în amestecul acizilor HNO₃ și HF. Astfel, ajustarea grosimii plachetei de Si prin corodarea multiplă și depunerea imediată a stratului ITO a dus la obținerea CS de sensibilitate bilaterală în baza contactului Schottky. Caracteristica de sarcină a celulei solare cu sensibilitate bilaterală Ag/n⁺ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag cu parametri optimizați ai componentelor (grosimea stratului ITO ~0,2μm, grosimea plachetei de siliciu cu joncțiunea n/n⁺ ~100μm) este prezentată în Fig. 4.9.

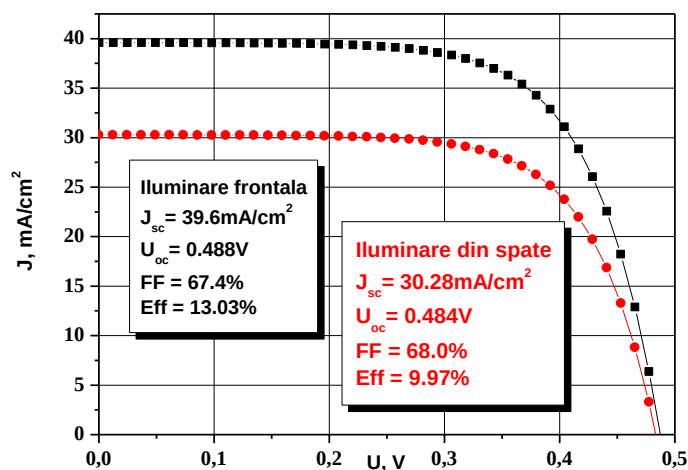


Fig. 4.9. Caracteristica de sarcină a celulei solare cu sensibilitate bilaterală în baza joncțiunii de tip Schottky Ag/n⁺ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag, cu grosimea plachetei de siliciu ~100μm.

La momentul actual, din analiza rezultatelor obținute a fost determinat că, rolul principal ce determină eficiența conversiei fotovoltaice îi revine următorilor parametri fizici ai structurii: calitatea materialului absorbant, orientarea cristalografică a suprafeței, concentrația purtătorilor de sarcină, timpul de viață și lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină minoritari, rezistivitatea specifică, starea interfeței joncțiunii, grosimea optimă a componentei frontale. Toate aceste considerații sunt dovedite prin obținerea unei celule solare unde materialul absorbant în cazul dat siliciu are următoarele caracteristici: lungimea de difuzie este de aproximativ 200 μ m, orientarea cristalografică a suprafeței de lucru (100), concentrația electronilor 10¹⁵cm⁻³, suprafața absorbantului a fost reprofilată prin tratarea chimică selectivă folosind utilajul și metodele fotolitografice astfel încât a fost obținut un relief uniform de piramide inversate (vezi Fig.2.10). Caracteristicile de sarcină a CS obținute în baza siliciului cu parametrii electrofizici nominalizați și parametrii fotovoltaici ale acesteia sunt prezentați în figura 4.10.

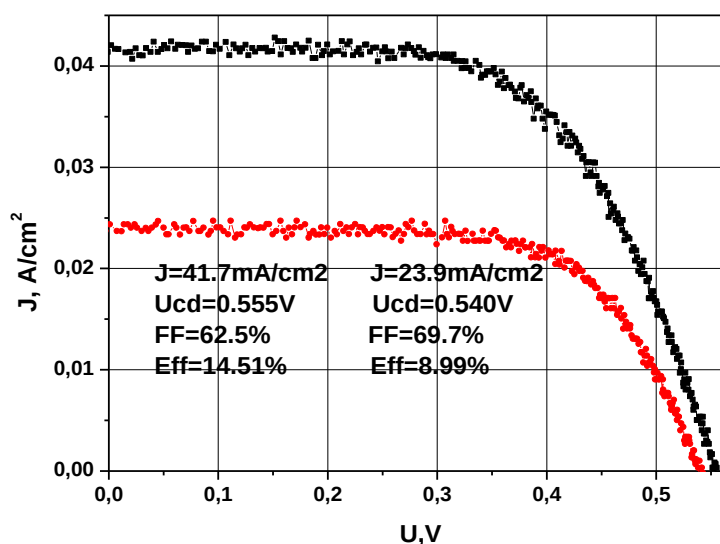


Fig. 4.10. Caracteristica de sarcină a CS de sensibilitate bilaterală, cu parametrii optimizați, în baza contactului Schottky Ag/n⁺ITO/n-Si/n⁺-Si/Ag.

Din caracteristica de sarcină, prezentată în Fig. 4.9, 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 aproximativ 2%. În figura 4.10 este demonstrat că, eficiența structurii la iluminarea frontală constituie 14,15% și 11,14% la iluminarea verso.

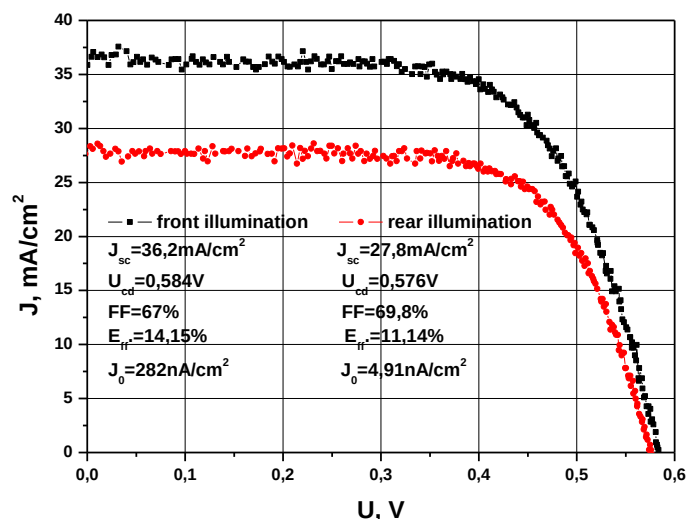


Fig. 4.10. Caracteristicile de sarcină a celulei solare bilaterale în baza joncțiunii ITO/n-Si de tip SIS.

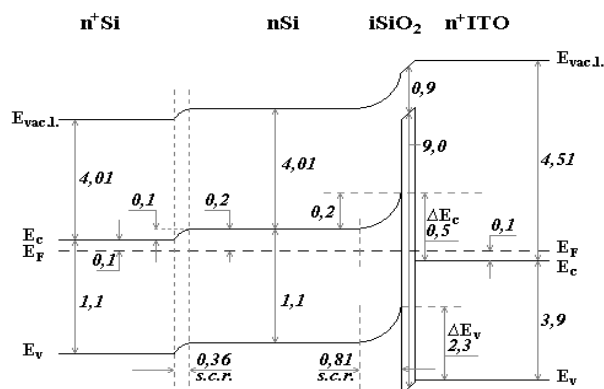
Analizând rezultatele obținute și rezultatele vizate în primul Capitol ce se referă la eficiențele celulelor solare ITO/n-Si reflectate în revistele de specialitate, constatăm că, parametrii fotovoltaici prezentați în teza curentă ai structurilor investigate depășesc valorile parametrilor fotovoltaici 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.

Diagrama energetică a structurii $Ag/n^+ITO/SiO_x/n-Si/n^+-Si/Ag$ de fotosensibilitate bilaterală

Folosind constantele fizice ale materialelor utilizate în obținerea joncțiunilor ITO/n-Si (SIS) selectate din literatură de specialitate (tabelul 4.2) a fost construit modelul teoretic al benzilor energetice prezentat în figura 4.11.

Tabelul 4.2. Constantele fizice ale componentelor structurii ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si.

Materialul/	E_g , eV	χ , eV	E_F , eV
ITO	3,9	4,5	+0,1
SiO _x	9,0	0,9	4,5
n-Si	1,12	4,01	0,2
n ⁺ -Si	1,12	4,01	0,1



Comparând diagrama benzilor energetice prezentată în figura 4.11 cu diagrama benzilor energetice construită în baza parametrilor determinați prin investigarea proprietăților electrice ale structurilor ITO/n-Si (SIS) figura 4.12, observăm o deviere între valorile parametrilor evaluați teoretic și obținuți experimental. Potențialul de difuzie prezis teoretic este de 0,2V, iar obținut practic este de 0,62V; înălțimea energetică a barierei de potențial (ϕ_B) așteptată să fie numai de 0,4eV, însă măsurătorile practice demonstrează valoarea de 0,82eV. Aceste discordanțe se datorează prezenței stratului oxid continuu de dimensiuni nanometrice obținut la interfața structurii ITO/n-Si prin metoda propusă în prezenta lucrare. Prezența acestui strat determină condițiile de formare a regiunii de conductibilitate inversată (vezi figura 4.12). Într-adevăr, rezultatele experimentale demonstrează că în volumul siliciului din regiunea adiacentă de interfața contactului se formează joncțiunea p-n fizică, care și asigură eficiența destul de înaltă a celulelor solare în baza joncțiunilor cercetate.

Celula solară bilaterală propusă funcționează în modul următor. Radiația solară, ce cade pe suprafața frontală a celulei solare bilaterale, trece prin partea neacoperită a CS de grila de contact și nimereste pe suprafața stratului ITO. Fotonii cu energia mai mică decât banda interzisă a stratului ITO, precum și a stratului SiO_x , nu sunt absorbiți și nimeresc pe suprafața plăchetei de siliciu cu conductibilitate electronică. Radiația cu energia fotonilor în intervalul 1,1...3,7eV este absorbită în acest material, ceea ce duce la generarea perechilor electron-gol. Purtătorii de sarcină generați sunt separați spațial de către câmpul electric al joncțiunii ITO/ SiO_x /n-Si, regiunea de sarcină spațială a căreia este complet amplasată în n-Si. Electronii sunt antrenați de către câmpul electric al acestei joncțiuni, și a joncțiunii n-Si/n⁺-Si, formate pe altă latură a plăchetei de siliciu cu conductibilitate electronică, și se deplasează către grila metalică de contact din spate, pe când golurile tunelează prin stratul subțire SiO_x , recombina cu purtătorii majoritari în stratul ITO și încarcă pozitiv grila metalică frontală de contact. Prin urmare, la iluminare între grilele metalice de contact ale celulei solare bilaterale propuse apare o diferență de potențial.

Același efect apare și la iluminarea celulei solare bilaterale din spate. Radiația solară, care trece în acest caz prin grila metalică de contact din spate, prin joncțiunea posterioare Si/n-Si și volumul plăchetei n-Si, ajunge până la regiunea de sarcină spațială a joncțiunii ITO/ SiO_x /n-Si, este absorbită și generează perechile electron-gol. Purtătorii de sarcină generați sunt separați spațial de către câmpul electric al joncțiunii ITO/ SiO_x /n-Si și mai departe se deplasează spre grilele metalice de contact, cum deja a fost descris mai sus. Din considerentele expuse reiese că, la iluminarea simultană a ambelor suprafețe a CS, procesul de generare, separare și colectare a purtătorilor de sarcină de neechilibru este unu și același ceea ce are ca consecință majorarea eficienței.

4.4 Distribuția spectrală a sensibilității structurilor $\text{Ag/n}^+\text{ITO/SiO}_x/\text{n-Si/n}^+\text{-Si/Ag}$ și fiabilitatea acestora.

După cum a fost menționat în notele teoretice materialul utilizat în calitate de componentă frontală posedă o lărgime a benzii interzise mai mare de cât a componentei de bază și servește ca fereastră optică. Joncțiunea obținută permite generarea și separarea perechilor electron-gol de la λ_{prag} a materialului cu banda interzisă îngustă și va continua până când energia fotonilor va deveni mai mare decât banda interzisă largă a componentei frontale.

Distribuția spectrală a fotosensibilității celulelor solare $\text{Ag/n}^+\text{ITO/SiO}_x/\text{n-Si/n}^+\text{-Si/Ag}$ este prezentată în figura 4.13. Foto răspunsul acestora se constată în intervalul de energii corespunzătoare valorilor energetice ale benzilor interzise a siliciului și a oxidului de indiu și staniu. La energia 1,1eV a fluxului de lumină incident pe ambele suprafețe (sau numai pe una din

acestea) ale dispozitivului se începe absorbția luminii în siliciu, se generează purtătorii de sarcină de neechilibru, separarea acestora de câmpul electric al joncțiunii ITO/n-Si și, ca consecință, apare semnalul electric. Acest semnal se constată până la energia fluxului luminos de 3,75eV, care având energia mai mare decât valoarea energetică a benzii interzise a oxidului ITO, se absoarbe într-o regiune foarte îngustă a suprafeței acestuia, nu pătrunde în siliciu ce cauzează dispariția semnalului electric.

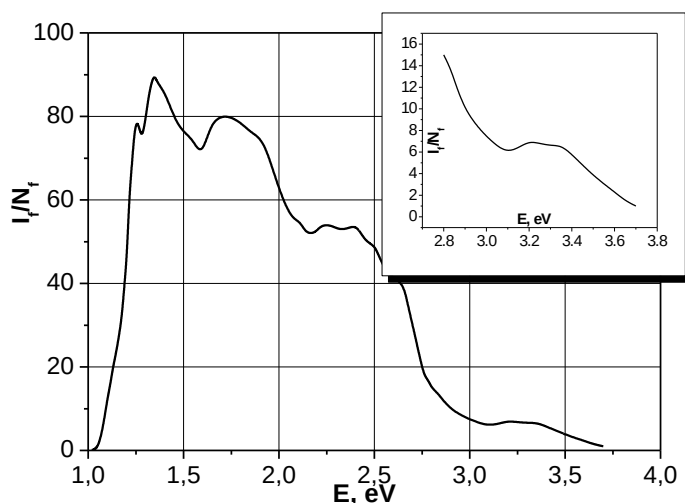


Fig. 4.13. Distribuția spectrală a sensibilității a structurii Ag /n⁺ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si/Ag.

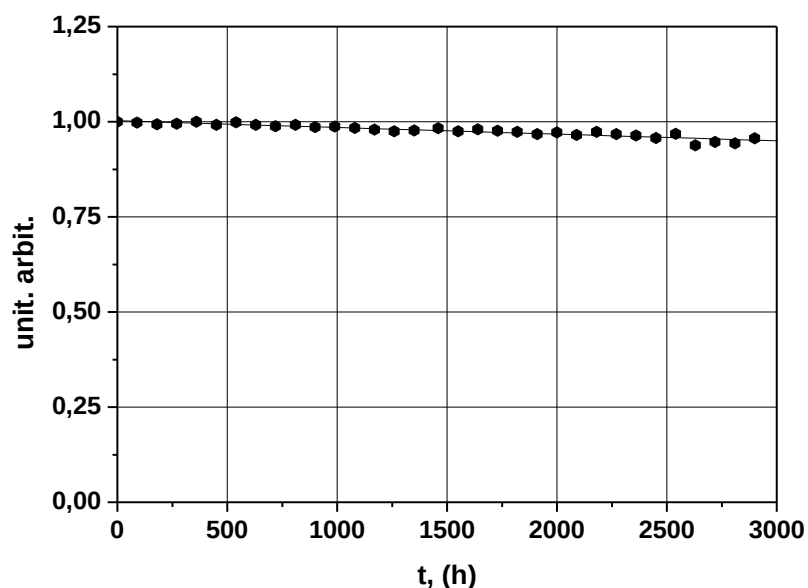
În Fig. 4.13 este inserată și imaginea mărită a distribuției spectrale a celulei solare Ag/n⁺ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si/Ag în regiunea ultravioletă a spectrului radiației solare. Se poate constata că structurile cercetate pot servi ca bază pentru elaborarea senzorilor de radiație UV.

Fiabilitatea celulelor solare în baza joncțiunilor ITO/n-Si

Astăzi durata de exploatare a panourilor fotovoltaice comerciale este estimată de la 25 la 30 de ani. Performanța celulelor solare cu timpul scade din cauza unor circumstanțe inevitabile: expunerea la radiația ultravioletă și ciclurile meteorologice. Producătorii realizează acest lucru, astfel încât panourile solare vin cu o putere de ieșire sau garanție de performanță care de obicei garantează o producție de 80% la 25 de ani. Companiile din grupul de studiu NREL (“Photovoltaic Degradation Rates—An Analytical Review”), au descoperit că panourile solare degradează în jurul valorii de la 0,5% până la 3% în fiecare an, cu excepția tuturor problemelor legate de echipament [107].

În cazul nostru, a fost determinată variația eficienței CS Ag/n⁺ITO/SiO_x/n-Si/n⁺-Si/Ag aflate în mediul ambiant în condiții de laborator. Eficiența structurilor ITO/n-Si au fost măsurată în condițiile standard AM1,5 obținute cu ajutorul simulatorului de radiație solară ST1000 (Rusia). Măsurătorile au fost efectuate și înregistrate pe parcursul a patru luni (~3000 de ore).

Dependența eficienței în unități arbitrare în funcție de durata de exploatare a probei este prezentată în figura 4.14.



4.5 Concluzii la Capitolul 4

Pentru a spori eficiența celulelor solare ITO/n-Si a fost efectuată o serie de lucrări pentru determinarea parametrilor fizici optimi ce permit funcționarea eficientă a dispozitivelor investigate. În urma cercetărilor efectuate, pot fi formulate următoarele concluzii.

1. Investigarea proprietăților fotovoltaice a structurilor cu canale inversate în baza joncțiunilor Ag/SiC/p-Si/Cu și b) Ag/Si₃N₄/p-Si/Cu au demonstrat o eficiență de 7,22% pentru primul tip de structure și 6,38% pentru cele secunde.
2. A fost analizată variația eficienței celulelor solare ITO/n-Si în dependență de parametrii fizici ai componentelor (ITO, Si) a structurii cercetate. În rezultatul acestor lucrări s-a determinat, că, eficiență rezonabilă poate fi obținută la utilizarea stratului ITO cu parametrii: concentrația purtătorilor de sarcină de $1,1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$, conductibilitatea de $4,7 \cdot 10^3 \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, mobilitatea electronilor $27 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ și grosimea stratului ITO de $\sim 250 \text{nm}$. Placheta de siliciu cu parametrii $\rho = 1,56 \text{Ohm} \cdot \text{cm}$, concentrația $N = 3,1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$, mobilitatea electronilor $\mu = 1290 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, conductibilitatea electrică $\sigma = 0,64 \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, trebuie să fie de grosimea comparabilă cu lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină în Si ($\sim 200 \mu\text{m}$).
3. Obținerea CS în baza plachetelor de Si, suprafața căreia a fost tratată în mod diferit a demonstrat: utilizarea corodanților chimici HF+HNO₃ duc la micșorarea semnificativă a factorului de umplere și respectiv a eficienței de conversie a dispozitivelor; eficiența CS, pe placheta de Si a căruia stratul ITO a fost depus imediat după procesul de degresare, este diminuată datorită stratului oxid de grosime necontrolată; eficiența de conversie de 12% este prezentată de structura a cărei plachetă de siliciu a fost supusă numai procesului de degresare și eliminării stratului de oxid nativ; utilizarea metodologiei de obținere a CS în baza joncțiunii ITO/n-Si de tip SIS cu canale inversate a permis obținerea eficienței de conversie 15,3% eficiență record pentru CS de acest tip.
4. Obținerea CS de sensibilitate bilaterală în baza contactului Schottky au permis obținerea eficienței sumară de conversie de 23% pentru structurile cu grosimea plachetei de Si de $\sim 100 \mu\text{m}$ și 23,5% pentru structurile a căror plachetă de Si a fost structurizată regulat prin corodarea chimică selectivă. Eficiența sumară record de 25,29% a fost obținută pentru CS de sensibilitate bilaterală în baza joncțiunii ITO/n-Si de tip SIS.
5. În baza rezultatelor obținute, la investigația proprietăților electrice și fotoelectrice ale joncțiunilor $n^+ \text{ITO}/\text{SiO}_x/\text{n-Si}/n^+ \text{-Si}$ și a constantelor fizice ale materialelor utilizate pentru obținerea acesteia, a fost construită și explicată diagrama benzilor energetice pentru CS de sensibilitate bilaterală $\text{Ag}/n^+ \text{ITO}/\text{SiO}_x/\text{n-Si}/n^+ \text{-Si}/\text{Ag}$.

6. Măsurarea distribuției spectrale a sensibilității structurilor $\text{Ag/n}^+\text{ITO/SiO}_x/\text{n-Si/n}^+\text{-Si/Ag}$ au demonstrat că, structura obținută de eficiență 15,3% este sensibilă în regiunea 1,1-3,75eV. Sensibilitatea în regiunea ultravioletă a spectrului radiației solare poate servi ca bază pentru elaborarea senzorilor de radiație UV.
7. Din analiza fiabilității structurilor $\text{Ag/n}^+\text{ITO/SiO}_x/\text{n-Si/Ag}$ a fost observat că eficiența structurilor de acest tip posedă o degradare nesemnificativă estimată la 4% pe parcursul perioadei de ~2000 ore. Această degradare poate fi explicată prin lipsa încapsulării și interacțiunii directe cu mediul ambiant.

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 paralelipiede de o înălțime a grosimii peliculei și dimensiuni laterale de până la 200 nm, vârful cărora este format din piramide cu o înălțime de ~ 50 nm. 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 $\sim 50 \text{nm}$. Nu a fost observat vre-un oarecare strat oxid (de exemplu, SiO_x), care se presupunea să se formeze datorită condițiilor de obținere a joncțiunilor [94].

4. În premieră este elaborat procedeul de obținere a joncțiunilor ITO/n-Si, la interfața cărora se formează un strat oxid de dimensiuni nanometrice [94, 106]. 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 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 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{p-Si}$ au fost obținute prin depunerea pe suprafața plachetelor de siliciu de tip p orientate cristalografic (100) și de rezistivitate specifică $2 \text{Ohm} \cdot \text{cm}$

a straturilor subțiri cu dimensiuni de câțiva nanometri prin dispersarea magnetronică a țintelor solide de SiC sau Si₃N₄ în atmosferă de argon (HFNRMS) [95, 96].

6. Studiul proprietăților electrice și fotovoltaice determină joncțiunile ITO/SiO_x/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si ca joncțiuni cu strat/canal inversat (joncțiune fizică p-n) situat în siliciu în regiunea apropiată de interfața joncțiunii [95, 96, 98]. Utilizarea rezultatelor obținute au permis fabricarea în baza joncțiunilor ITO/SiO_x/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 secunde [91].

7. Prin investigarea proprietăților electrice, fotoelectrice, optice, structurale, morfologice și topologice ale heterostructurilor ITO/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/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_x/n-Si, SiC/p-Si și Si₃N₄/p-Si se recomandă utilizarea metodologiei elaborate de fabricare a celulelor solare cu canale inversate.
- Eficiența celulelor solare de clasa low-cost ITO/SiO_x/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 [91].
- Distribuția spectrală a fotosensibilității celulelor solare ITO/SiO_x/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 [106].

Sunt recunoscător destinului, că pe parcursul efectuării teze de doctor, am activat în colectivul fondatorului școlii de „Fizica Fenomenelor de Contact” domnului academician Alexei Simashevici. Sunt profund recunoscător academicianului Alexei Simașchevici pentru îndrumare și încurajare în activitățile mele științifice.

Un merit deosebit în elaborarea tezei de doctor îl are conducătorul științific Dl. Profesor Dormidont Șerban, căruia îi aduc sincerele mulțumiri pentru ghidarea tactică în procesul de formare a tezei și dezvoltarea capacităților mele în calitate de cercetător științific.

Mulțumesc dr. Bruc Leonid, c.ș. Meșalchin Alexei și întregului colectiv al Laboratorului Materiale pentru Fotovoltaică și Fotonică pentru ajutorul și suportul acordat la îndeplinirea obiectivelor tezei.

Mulțumesc coautorilor publicațiilor mele științifice, aportul căroră a contribuit esențial la publicarea acestora și realizarea tezei de doctor.

Bibliografie

- [1] Chapin D., Fuller C., Pearson G. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. Appl. Phys.*, 1954, Vol. 25, No.5, pp.676-677, ISSN 0021-8979.
- [2] Green M., Blakers A., Wenham S., Narayanan S., Willison M., Taouk M., Szpitalak T. Improvements in Silicon Solar Cell Efficiency, Proc. 18th IEEE PVSC Las Vegas 1985, p.61.
- [3] Willeke G., The Crystalline Silicon Solar Cell – History, Achievements and Perspectives. Proc. of 19th European PVSEC, Paris, 2004, pp.383-386.
- [4] Green M. The path to 25% silicon solar cells efficiency: History of the silicon cell evolution, *Prog.Photovoltaics: Res. Appl.*, 2009, v.17, pp.183-189.
- [5] Alferov Zh., Andreev V., Kagan M., Protasov I., and Trofim V., 1970, “Solar-energy converters based on p-n Al_xGa_{12x}As-GaAs heterojunctions,” *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 4, 2378 (*Sov. Phys. Semicond.* 4, 2047 (1971))]
- [6] John Vidal (13 December 2015). "Paris Climate Agreement ‘May Signal End of Fossil Fuel Era’". *The Guardian*. Retrieved 16 December 2015.
- [7] Anderson R., Photocurrent suppression in heterojunctions solar cells. *Appl.Phys.Lett.* 1975, Vol.27, No.12, pp.691-694, ISSN 0003-6951
- [8] Mizrah T., Adler D. Operation of ITO-Si heterojunction solar cells. *Appl.Phys.Lett.*, 1976, Vol.29, No.8, pp.682-684, ISSN 0003-6951.
- [9] Du Bow J., Burk D. and Sites J. Efficient photovoltaic heterojunctions of indium tin oxides on silicon, *Appl.Physics Letters*, 1976, v.29, N.8, pp.494-496.
- [10] 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.
- [11] 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
- [12] Simashkevich A., Sherban D., Bruc L., Solar cells on the base of semiconductor-insulator-semiconductor structures, in the book „Solar cells – silicon wafer-based technologies”,edited by L.A.Kosyachenko, published by INTECH, Croatia, 2011 cap.14,, pp.299-332

- [13] Simashkevich A., Sherban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E., & Usatii Iu. Spray-deposited ITO/nSi solar cells with enlarged area. *Moldavian Journal of Physical Sciences*, 2004, Vol.3, No.3-4, pp.334-339, ISSN 1810-648X.
- [14] Simashkevich A., Serban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E., & Usatii Iu. Spray deposited ITO/nSi solar cells with enlarged area, *Proc. of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2005, pp.980-982, ISBN 3-936338-19-1.
- [15] Kobayashi H., Ishida T., Nakato Y., & Tsubomura H. Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium tin oxide/Si junction. *J.Appl.Phys.*, 1991, Vol.69, No.3, pp.1736-1743, ISSN 0021-8979.
- [16] Kobayashi H., Kogetsu Y., Ishida T., Nakato Y. Increases in photovoltage of “Indium tin oxide/silicon oxide /mat-textured n-Silicon” junction solar cells by silicon preoxidation and annealing prcesses, *J.Appl.Phys.*, 1993, Vol.74, No.7, pp.4756-4781, ISSN 0021-8979.
- [17] Wishwakarma S., Rahmatullah R. & Prasad H.C. Low cost SnO₂:P/SiO₂/n-Si (textured) heterojunction solar cells. *J.Phys.D:Appl.Phys.*, 1993, v.26, No.6, pp.959-962, ISSN 0022-3727.
- [18] Simashkevich A., Sherban D., Bruk L., Harea E., & Usatii Iu. Efficient ITO/nSi solar cells with silicon textured surface. *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 2011, Vol.47, No.3, pp.79-84, ISSN 0013-5739.
- [19] Shewchun J., Burk D., Singh R., Spitzer M. & Dubow J. The semiconductor-insulator-semiconductor (indium tin oxide on silicon) solar cells: characteristics and loss mechanisms. *J.Appl.Phys.* 1979, Vol.50, No.10, pp.6524-6533, ISSN 0021-8979.
- [20] Har-Lavan R., Cahen D. 40 years of inversion layer solar cells: from MOS to conducting polymer/inorganic hybrids, *IEEE Journal of photovoltaics*, v. 3, N4, pp.1443-1459.
- [21] DuBow J., Burk D., Sites R. Solar cells of indium tin oxide on silicon, *IEEE Electron Device*. 1975, MTG, Tech., Dig. pp.230-232,
- [22] Kato H., Fujimoto J., Kanda T., Yoshida A., Arizumi T., SnO₂-nSi Photosensitive Diodes, *Phys. Stat. Solidi(a)*, 1975, v.32,pp.255-261.
- [23] Manificier J., Szepessy L. Efficient sprayed In₂O₃:Sn *n*-type heterojunction solar cell, *Appl.Phys.Letters*, 1977, v.31, N7,pp.459-462.
- [24] Feng T., Ghosh A., Fishman C. Efficient electron beam deposited ITO-nSi solar cells, *J.Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, No7, pp.4972-4974.
- [25] Feng T., Fishman C., Ghosh A. 13th IEEE Photovoltaic Specialits Conference Record (IEEE New York, 1978). p.519

- [26] Calderer J., Manificier C., Szepessy L., Darolles M., Perotin M. Caracterization des cellules solaires silicium(n) – In_2O_3 (dope Sn) preparees par une methode de vaporiation, *Revue de physique appliquee*, 1979, v.14, N3, pp.485-490.
- [27] Nagatomo T., Endo M., Omoto O. Fabrication and caracterization of $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ solar cells, *Jap.J.of Appl.Phys.*, 1979, v.18, N6, pp.1103-1109.
- [28] Ashok S., Sharma P., Fonash S. Spray-deposited ITO-Silicon SIS heterojunction solar cells, *IEEE Transactions on electron devices*, 1980, v.ED27,N4.
- [29] Riben A., Feucht D. Electrical transport in nGe/pGaAs heterojunctions, *J.Electron.*, 1966, v.20, pp.583-599.
- [30] Varma S., Rao V., Kar S. Electrical characteristics of silicon –tin oxide heterojunctions prepared by chemical vapor deposition, *J.Appl. Phys.*, 1984, vol.56, No`0, pp.2812-2822.
- [31] Nagatomo T., Nagaki Y., Amano Y., Omoto O. A comparison of spray-deposited ITO/nSi and SnO_2/Si solar cells, *Proc.of 3rdf Photovoltaic Science and engineering Conference in Japan.*, *Jap.J.of Appl.Phys.*, 1982, v.21, Supplement 21-2, pp.121-124.
- [32] Vishwakarma S., Rahmatullah, Prasad H. Low cost $\text{SnO}_2/\text{P/SiO}_2/\text{n-Si}$ (textured) heterojonction solar cells. *J.Phys.D:Appl.Phys.*, 1993, v.26, pp.959962.
- [33] Shewchun J., Burk D., Spitzer M. MIS and SIS Solar Ccells, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1980, vol.ED27, No 4, pp.705-716.
- [34] Ghosh A., Fishman C., Feng T. SnO_2/Si Solar Cells – Heterostructure on Schottky-barrier or MIS-type Device, *J.Appl. Phys.*, 1978, vol.49, No6, pp.3490-3498.
- [35] Kobayashi H., Ishida T., Tsubomura H. Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium oxide/Si junctions. *J.Appl. Phys.*, 1991, vol. 69, No3, pp.1736-1743.
- [36] Kobayashi H., Kogetsu Y., Ishida T., Nakato Y. Increases in photovoltage of „Indium tin oxide/silicon oxide/mat-textured n-silcon“ junction solar cells by silicon preoxidation and annealng processes, *J.Appl. Phys.*, 1993, vol 74, No7, pp.4756-4761.
- [37] Kobayashi H., Ishida T., Nakato Y., Mori H. Mechanism of carrier transport though a silicon oxide layer for indium tin oxide/silicon oxide/silicon solar cells, *J.Appl. Phys.*, 1995, vol 78, No6, pp.393139393.
- [38] Kobayashi H., Tashibana S., Yamanaka K., Nakato Y., Yoneda K. Improvement of indium-tin oxide/silicon oxide/n-Si junction solar cell characteristics by cyanide treatmentns, *J.Appl. Phys.*, 1997, vol.81, No11, pp.7630-7634.

- [39] Vasu V., Subrahmanyam A. Carrier transport mechanism in indium tin oxide (ITO) /silicon heterojunctions: effect of chlorine, *Appl. Physics A*, 2005, v. 80, N4, pp.823-827.
- [40] Simashkevich A., Sherban D., Bruc L. ITO/nSi solar cells: voltage dependent charge transport mechanism, *Proc. of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009, pp.2230-2232, ISBN 3-936338-19-1.
- [41] Dengyuan Song, Baozeng Guo, Electrical properties and carrier transport mechanism of n-ZnO/SiO_x/nSi isotype heterojunctions with native or thermal oxide layers, *J. Physics D: Appl. Phys.*, 2009, v.42, 025103 (8pp.).
- [42] Godfrey R., Green M. High efficiency silicon MIS solar cells – design and experimental results, *IEEE Transactions on electron devices* S, 1980, v.ED-27, N.4, pp.737-745.
- [43] Kim H., Horwitz J., Pique A., Gilmore C. and Chrissey D. “Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition,” *Appl. Phys. A*, 1999, vol. 69, no. 7, pp. S447–S450, Dec.
- [44] Sugiyama K., Ishii H., Ouchi Y. and Seki K. “Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies,” *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, no. 1, pp. 295–298.
- [45] Jain V., Purohit R. and Sharma B. “Efficiency calculations of various heterostructure solar cells with n/indium tin oxide/ as the top wide band gap semiconductor,” *Solar Cells*, 1982, vol. 6, pp. 335–342, Sep.
- [46] 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.
- [47] Kwok K., Ng, H.C.Card, A comparison of majority- and minority-carrier silicon MIS solar cells. *IEEE Transactions on electron devices* S, 1980, v.ED-27, N.4, pp.716-724.
- [48] Vasu V. and Subrahmanyam A. “Photovoltaic properties of indium tin oxide (ITO)/silicon junctions prepared by spray pyrolysis-dependence on oxidation time,” *Semiconductor Sci. Technol.*, 1992, vol. 7, pp. 320–323.
- [49] Shida T., Kouno H., Kobayashi H. and Nakato Y. “Dependence of photovoltages of spray deposited indium tin oxide/silicon oxide/silicon junction solar cells on spray solvents,” *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 5, pp. 1357–1361.
- [50] Malik O., De la Hidalga-W J., Zúñiga-I C. and Ruiz-T G. “Efficient ITO-Si solar cells and power modules fabricated with a low temperature technology: Results and perspectives,” *J. Non-Crystalline Solids*, 2008, vol. 354, no. 19–25, pp. 2472–2477.

- [51] Green M., King F. and Shewchun J. "Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photovoltaic energy conversion-I. Theory," *Solid-State Electron.*, 1974, vol. 17, pp. 551-561.
- [52] Shewchun J., Green M. and King F. "Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photovoltaic energy conversion-II. Experiment," *Solid-State Electron.*, 1974, vol.17, pp. 563-573.
- [53] Green M. and Godfrey R. "MIS solar cell-General theory and new experimental results for silicon," *Appl. Phys. Lett.*, 1976, vol. 29, no. 9, pp. 610-612.
- [54] Salter G. and Thomas R. "Silicon solar cells using natural inversion layers found in thermally-oxidized psilicon," *Solid-State Electron.*, 1977, vol. 20, pp. 95-104.
- [63] E.Harea, A.Simashkevich, D.Sherban, L.Bruk, Yu.Usaty, Efficient ITO-nSi solar cells with a mechano-chemical textured silicon surface, Proc.of the Conf. Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods, 2011, Huelva, Spain.
- [64] A.Simashkevich, D.Sherban, L.Bruk, E.Kharya, Yu.Usaty, Efficient ITO-nSi Solar Cells with a textured silicon surface, Surface Engineering and Applied Chemistry, v.47, N 3, pp.266-271, 2011.
- [65] L. Gagara, L. Gorcheac, C. Radu, S. Radu, D. Sherban, A. Simashkevich, "Photovoltaic converters of Solar Energy on the base of SIS structures", Proc. of the Int. Conf. "Euro Sun 96", vol. 2, DGS-Sonnenenergie Verlags_GmH, Munchen, 1996, pp.665-669.
- [66] A. Simashkevich, Do Quoc Hung, E. Bobeico, L. Gorcheac, D. Sherban, "Solar cells based on SIS structures", Proc of the 3rd Int. Workshop on Material Science, part.1, Hanoi National University Publishing House, 1999, pp.56-59.
- [67] H.Mori, Radiation energy transducing device, US Patent 3.278.811, Oct. 1966(priority Oct. 1960)
- [68] A.K.Zaitseva, O.P.Fedoseeva, Study of possibility of bifacial silicon solar cell application, *Teploenergetika*, 1961, #3, p.89
- [69] A.Cuevas, The early history of bifacial solar cells, Proc. of 20th European Solar Energy Conference, 2005, Barcelona, Spain, pp.801-805.
- [70] I.Chambouleyron, Y.Chevalier, Silicon double solar cell, Proc. Of 1-st European Com. Conf. on Photovoltaic Solar Energy, Luxembourg, 1977, Reidel , Boston, 1978, pp.967-976.

- [71] A.Luque, J.M.Ruiz, A.Cuevas, J.Eguren, M.Gomez-Agost, Double-sided solar cells to improve static Com. Conf. on Photovoltaic Solar Energy, Luxembourg, 1977, Reidel, Boston, 1978, pp.269-277.concentration, Proc. of 1st European
- [72] A.Cuevas, J.Sangrador, A.Luque, J.M.Ruiz, G.Sala, High-efficiency transcells and vertical multijunction cells for double-sided concentrated illumination, Proc. Second E.C. Photovoltaic solar energy conf, Berlin, 1979, pp.808-816.
- [73] A.Cuevas, A.Luque, J.M.Ruiz, A n^+pn^+ double-sided solar cell for optimal static concentration, Proc. 14th IEEE Photovoltaic Spec. conf., San Diego, 1980, pp.76-81.
- [74] H.Ohtsuka, M.Sakamoto, K.Tsutsui, Y.Yazava, Bifacial silicon solar cell with 21,3% frontefficiency and 19,8% rear efficiency, Progress in Photovoltaics, 2000, v.8, pp.385-390.
- [75] N.M.Borodina, V.V.Zadde, A.K.Zaitseva, A.P.Landsman, D,S,Strebkov, V.I.Strel'tsova, V.A.Unishkov, Generator fotoelectric din semiconductori, Patent URSS # 434872, 1970.
- [76] N.M.Borodina, T.M.Golovner, V.V.Zadde, A.K.Zaitseva,A.P.Landsman,V.I.Strel'tsova, Operation of a thin silicon photoconverter under illumination on both sides, Applied solar energy, 1975, #6, pp.81-86.
- [77] A.Cuevas, A.Luque, J.Eguren, J.del Alamo, High efficiency back-surface-field solar cells, Solar cells, 1981, v.3,pp.337-340
- [78] A.Moehlecke, I.ZanESCO, A.Luque, Practical high efficiency bifacial solar cells, Proc. First World Conf. on Photovoltaic energy conversion, Hawaii, 1994, pp.1663-1666
- [79] L.Perez, J.Coello, I.Freire, K.Varner, R.Lago, G.Bueno, C. del Canizo, A.Luque, Global processes for the fabrication of low cost bifacial solar cells, Proc.of 20-th Photovoltaic Solar Energy Conf.,Barcelona, 2005, pp.891-894.
- [80] T.Uematsu, K.Tsutsui, Y.Yazava, T.Warabisako, I.Araki, Y.Eguchi, T.Joge, Development of bifacial PV cells for new applications of flate-plate modules, Solar Energy Materials and solar cells, 2003, v.75, pp.557-566.
- [81] Y.Chevalier, I.Chambouleyron, Getting more power out of silicon, Proc. 1st European Com. Conf. on Photovoltaic solar energy, Luxembourg, 1977, Reidel, Boston, 1978, pp.977-986
- [82] K.Jaeger, R.Hezel, Bifacial MIS inversion layer solar cell based on low temperature silicon surface passivation, Proc. 19-th IEEE Photov. Spec. Conf.,New Orlean, 1987, pp. 388-391.
- [83] A.Hubner, A.Aberlee, R.Hezel, Novel cost-effective bifacial A silicon solar cells with 19,4% front and 18,1% rear efficiency, Appl. Phys. Letters, v.70, N.8, pp.1008-1010, 1997

- [84] P. J.Verlinden, R.A.Sinton, K.Wickham, R.A.Crane, R.M.Swanson, Backside- contact silicon solar cells with improved efficiency for the '96 World Solar challenge, Proc.of 14th European PVSEC, Barcelona, 1997, pp.891-894.
- [85] Z.Zhou, P.J.Verlinden, , R.A.Crane, R.M.Swanson, R.A.Sinton, 21,9% efficient silicon bifacial solar cells, Proc. of 26th PVSC, Anaheim, CA,1997, pp.287-290
- [86] A. Simashkevich, D.Sherban, P.Morvillo, E.Bobeico, L.Bruk, Iu.Usatii, Bifacial solar cells based on isotype junctions, Proc. of 22th European Solar Energy Conference, 2007, Milan, Italy, pp.484-486.
- [87] L.Bruk, V.Fedorov, D.Sherban, A.Simashkevich, I.Usatii, E.Bobeico, P.Morvillo, Izotype bifacial solar cells obtained by ITO spray pyrolysis, Materials Science and Engineering B, v.159-160,pp.282-285, 2009
- [88] R.Hezel, Novel applications of bifacial solar cells, Progress in photovoltaic. Research and applications, v.11, pp.549-556, 2003
- [89] Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Б. Закс, А.М. Ситников, О.И. Солодуха, М.З. Шварц, Солнечный элемент из кремния n-типа, двусторонний, Концентраторный, Физика и техника полупроводников, 2012, том 46, вып. 9 стр. 1217-1223.
- [90] M. A. GREEN and A. W. BLAKERS, Advantages of metal-insulator-semiconductor structure for silicon solar cells, *Solar Cells*, 8 (1983) pp. 3 – 16.
- [91] 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).
- [92] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum.. Vol. 16, 1983.
- [93] **Curmei Nicolai**, Particularitățile formării stratului intermediar SiO₂ 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
- [94] 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

- [95] 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.
- [96] 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. Rodriguez. Silicon solar cells based on pSi/nSi₃N₄ nanolayers. *Results in Physics*, Volume 6, 2016, Pages 39–40, doi:10.1016/j.rinp.2016.01.003.
- [97] J. Shewchun, R. Singh. M. A. Green. Theory of metal – insulator - semiconductor solar cells. *Journal of Applied Physics*, Vol. 48, No. 2, February 1977, pp. 765-760.
- [98] **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.
- [99] **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
- [100] Э. Х. Родерик, Контакты металл-полупроводник, Радио и связь, Москва, 1982г, 208с.
- [101] С.Зи, Физика полупроводниковых приборов, т.1, изд. Мир, Москва, 1984, 455с
- [102] Группа авторов под редакций А. В. РЖАНОВ, Свойства структур металл-диэлектрик-полупроводник, изд. Наука, Москва 1976, 280с.
- [103] **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. 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 25-28, 2018, Chisinau, Moldova, p.318, ISBN 978-9975-142-35-9.
- [104] **Nicolai Curmei**, Eficiența structurii ITO/SiO₂/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.
- [105] P. J., Holmes Practical Applications of Chemical Etching, в книге: The Electrochemistry of semiconductors, Holmes P. J. (editor), chap. 8, Acad. Press, Lnd. – N. Y., 1962, p. 329-377.
- [106] А. Симашкевич, Д. Шербан, М. Караман, М. Русу, Л. Брук, **Н. Курмей**. Фотовольтаические структуры ITO/SiO_x/n-Si повышенной эффективности, *Электронная обработка материалов*, 52(3), 2016, стр. 53-57.
- [107] <https://www.nrel.gov/docs/fy12osti/51664.pdf>

ANEXE

Lista publicațiilor la tema tezei de doctor

Articole în reviste cu factor de impact

1. 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.
2. 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 Pages 35–41, [doi:10.1016/j.tsf.2016.04.047](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.047).
3. 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. Rodriguez. Silicon solar cells based on pSi/nSi₃N₄ nanolayers. *Results in Physics*, Volume 6, 2016, Pages 39–40, doi:10.1016/j.rinp.2016.01.003.

Articole în alte reviste din străinătate

1. Simashkevich, A.; Sherban, D.; Caraman, M.; Rusu, M.; Bruc, L.; **Curmei, N.** Photovoltaic structures ITO/SiO_x/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)

1. **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

1. **Curmei Nicolai**, Particularitățile formării stratului intermediar SiO₂ 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.
2. 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.
3. **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.

4. **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.
5. **Nicolai Curmei,** EFICIENȚA STRUCTURII ITO/SiO₂/n-Si în DEPENDENȚĂ de PARAMETRII COMPONENTELOR ACESTEIA. Conferința Științifică Internațională a Doctoranzilor „TENDINȚE CONTEMPORANE ALE DEZVOLTĂRII ȘTIINȚEI: VIZIUNI ALE TINERELOR CERCETĂTORI” Chișinău 2015, p.34.
6. 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.
7. V. Zakhvalinskii, E. Piliuk, I. Goncharov, V. Rodrigues, A. Simashkevich, D. Sherban, L. Bruc, **N. Curmei,** M. Rusu. Si₃N₄-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.
8. 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 ИТО/SiO₂/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.
9. В.С. Захвалинский, Е.А. Пилюк, 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.
10. **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.
11. 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.

12. 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

1. **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.
2. **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.
3. 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.
4. 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.
5. Simashevici, D. Serban, L. Bruc, **N. Curmei**, V. Fedorov. Photovoltaic n+-ITO/SiO₂/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.
6. A.Simashevici, D. Serban, L.Bruc, **N. Curmei**. Methods to increase ITO-SiO₂-nSi solar cells efficiency. Abstracts Conference MSCMP 2012, september 10-14, 2012, Chisinau, Moldova, p.126.

Nume, Prenume	Curmei Nicolai
Afilieră și adresă oficială	Institutul de Fizică Aplicată, Laboratorul “Materiale pentru Fotovoltaică și Fonică”. str. Academia 5, MD 2028, Chișinău, Republica Moldova. Tel. +(373)22 73 80 54, fax. +(373)2273 81 49
Telefon	Mobile: +373(695) 56 250
E-mail	ncurmei@gmail.com
Naționalitate	Republica Moldova
Data nașterii	6 iulie 1989

EDUCAȚIE

2014-2017	Doctorand la Universitatea de Stat „Dimitrie Cantemir”, str. Academiei 3/2, MD-2028 Chișinău, Republica Moldova tel.: (+37322)738016
2012-2014	Master în Științe exacte, seria diplomei AMC nr. 000008653 Specialitatea Fizica și Ingineria Semiconductorilor Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova, str. Alexei Mateevici 60, bl. 4, Chișinău, MD-2009 Republica Moldova
2007-2012	Licențiat în Inginerie și Activități Inginerești, seria diplomei ALII nr. 000086354 Specialitatea Energetica Netradițională Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova, str. Alexei Mateevici 60, bl. 4, Chișinău, MD-2009 Republica Moldova
1996-2007	Școala medie de cultură generală, s. Vălcineț, r-ul. Călărași

EXPERIENȚĂ PROFESIONALĂ

Octombrie 2014 –	Cercetător Științific
Prezent	Laboratorul “Materiale pentru Fotovoltaică și Fonică”, Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei, 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova, tel.: +(373) 22 738150, fax: +(373) 22 738149 e-mail: director@phys.asm.md
Iulie 2012 -	Cercetător științific inferior

Octombrie 2014 Laboratorul “ Materiale și Structuri pentru Energetica Solară”, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei, 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova
tel.: +(373) 22 738150, fax: +(373) 22 738149
e-mail: director@phys.asm.md

Noiembrie 2010 - **Inginer categoria 1**

Iulie 2012 Laboratorul “ Materiale și Structuri pentru Energetica Solară”, Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei, 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova,
tel.: +(373) 22 738150, fax: +(373) 22 738149
e-mail: director@phys.asm.md

PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE DE CERCETARE ȘI DEZVOLTARE

Perioada	Tipul proiectului	Denumirea proiectului
2017 - 2021	Proiect internațional H2020-MSCA-RISE-2017, cu cifrul 777968, acronim - INFINITE-CELL	Proiectul H2020-MSCA-RISE-2017-777968 Cooperarea internațională pentru dezvoltarea celulelor solare rentabile de nouă generație tandem kesterit/c-Si de starturi subțiri.
2017 - 2019	Proiect internațional, finanțat de STCU, cu cifrul 6224	Proiectul STCU 6224 Proprietățile fizice și fotelectrocatalitice ale compusului $(Ag,Cu)_2ZnSn(S,Se)_4$ pentru dispozitive fotovoltaiice ecologice și fotelectrocatalitice.
2015 - 2016	Proiect bilateral, finanțat de CSȘDT (AȘM) și STCU, cu cifrul 15.820.16.03.08.STCU/5985	Proiectul CSSDT-STCU 5985 Cu_2ZnSnS_4 pentru convertoare ecologice a energiei regenerabile.
2015 - 2018	Proiect instituțional, finanțat de CSȘDT, cu cifrul 15.817.02.04A, acronim- FOTOVOLTAICAFOTONICA	Proiectul CSSDT 15.817.02.04A Sintetizarea și caracterizarea materialelor semiconductoare calcogenice multicomponente noi pentru aplicații în fotovoltaiică și fotonică.

PREMII, MENȚIUNI, DISTINCȚII, TITLURI ONORIFICE ETC.

Bursa de excelență acordată de Federația Mondială a Savanților, domeniul Energie, 2016-2017

Bursa nominală (pe domenii) ”Sergiu Rădăuțanu”, 2016-2017

CUNOAȘTEREA LIMBILOR

Limba maternă

Română

Limbi străine

Limba Rusă

Utilizator competent

Limba engleză

Utilizator moderat

Activitatea de bază:

Fizica semiconductorilor, Știința Materialelor.

Activități suplimentare:

Elaborarea tehnologiilor de obținere a straturilor subțiri ai compușilor materialelor, cercetarea proprietăților electrofizice ale materialelor semiconductoare și a structurilor, elaborarea celulelor solare.

DECLARAȚIE

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

Nicolai Curmei

Semnătura

Data: 26 Octombrie 2018