



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Fizică
Școala Doctorală de Fizică



Ana-Maria RĂDUȚĂ (FLOREA)

CONTRIBUȚII LA STUDIUL FILMELOR SUBȚIRI DIN COMPUȘI $A_{II}-B_{VI}$ PENTRU APLICAȚII ÎN ELECTRONICĂ ȘI
OPTOELECTRONICĂ

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific
Prof. Univ. Dr. Emerit Ștefan ANTOHE

București, 2025

Mulțumiri

Îi mulțumesc domnului *Prof. Univ. Emerit Dr. Ștefan ANTOHE* pentru acceptarea mea ca doctorand și pentru sprijinul constant, care au constituit elemente fundamentale în finalizarea cu succes a acestei etape importante. Sunt profund recunoscătoare pentru devotamentul și efortul depus în pregătirea și îndrumarea mea, cât și pentru deschiderea unor noi orizonturi intelectuale.

Cuvinte de recunoștință și apreciere pentru toate sfaturile solide pe care le-am primit în tot parcursul meu ca student, masterand și mai apoi ca doctorand îi datorez domnului *Decan Prof. Univ. Dr. Lucian ION*. Mulțumiri alese doresc să transmit membrilor comisiei de îndrumare pentru disponibilitate, dar și pentru ajutorul necondiționat. Sincere mulțumiri adresez doamnei *Prof. Univ. Dr. Daniela Dragoman*, pentru sprijinul, amabilitatea și onoarea de a colabora pe tot parcursul ciclului doctoral.

Toată experiența minunată, care a început încă din vremea ciclului de licență și iată a culminat cu acest parcurs doctoral, nu ar fi fost posibilă fără învățăturile valoroase dobândite în mijlocul colectivului din cadrul *Centrului de Cercetare și Dezvoltare pentru Materiale și Dispozitive Electronice și Optoelectronice (MDEO)*, al Facultății de Fizică, de la Universitatea din București. Alese mulțumiri adresez domnului *Conf. Univ. Dr. Adrian RADU* și domnului *Lect. Univ. Dr. Bogdan BIȚĂ* pentru sfaturile prețioase și tot sprijinul acordat. Domnișoarei *Conf. Univ. Dr. Sorina IFTIMIE* îi mulțumesc pentru tot efortul și timpul pe care l-a investit pentru a mă susține în realizarea studiilor experimentale, iar domnului *Prof. Univ. Dr. Ing. Habil. Vlad Andrei ANTOHE* pentru toate sfaturile pertinente primite din partea domniei sale.

De asemenea, aș dori să le mulțumesc colegilor din Departamentul de Optospintronică din cadrul *Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Optoelectronică - INOE 2000*, pentru discuțiile valoroase și încurajările din ultima perioadă, cu mențiuni speciale către: *CS I Dr. Cristiana Eugenia Ana GRIGORESCU*, *CS I Dr. Ing. Ileana Cristina VASILIU*, *CS II Dr. Ștefan-Marian IORDACHE*, *CS III Dr. Ana-Maria IORDACHE* și *Asistent Drd. Ștefan CĂRĂMIZOIU*.

În drumul către această realizare, nu pot să nu recunosc contribuția esențială a familiei mele, a părinților și surorii mele. Fiecare cuvânt de încurajare, fiecare gest de sprijin și dragostea necondiționată au fost ghidul meu în tot acest timp. Îi mulțumesc soțului meu, pentru toată încrederea acordată și pentru înțelegerea neîncetată. Doresc să exprim o profundă recunoștință față de profesorii și colegii care m-au inspirat și ghidat, transformându-mi pasiunea pentru știință într-o călătorie plină de învățare și dezvoltare.

În încheiere, doresc să adresez sincere mulțumiri tuturor celor care m-au sprijinit pe parcursul întregii mele formări, contribuind astfel la finalizarea acestei etape importante.

Cuprins

Mulțumiri	3
Prefață	7
State of the art	9
Capitolul I	11
I. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor semiconductori $A_{II}-B_{VI}$ pe bază de Zn și Cd (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe)	11
1.1. Proprietăți fizice și chimice ale sulfurii de zinc (ZnS)	11
1.2. Proprietăți fizice și chimice ale selenurii de zinc (ZnSe).....	11
1.3. Proprietăți fizice și chimice ale telururii de zinc (ZnTe).....	11
1.4. Proprietăți fizice și chimice ale telururii de cadmiu (CdTe)	11
1.5. Proprietăți fizice și chimice ale sulfurii de cadmiu (CdS)	12
1.6. Aplicații ale compușilor semiconductori $A_{II}-B_{VI}$ pe bază de Zn și Cd.....	12
Capitolul al II-lea	13
II. Metode de preparare a filmelor subțiri din compuși $A_{II}-B_{VI}$ pentru aplicații în electronică și optoelectronică	13
2.1. Depunerea straturilor subțiri prin pulverizare catodică	13
2.2. Depunerea straturilor subțiri prin evaporare termică în vid	14
Capitolul al III-lea	15
III. Tehnici de caracterizare a filmelor subțiri din compuși $A_{II}-B_{VI}$	15
3.1. Caracterizarea structurală. Difrakția razelor X pe structuri cristaline	15
3.2. Caracterizarea morfologică a filmelor subțiri	15
3.2.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	15
3.2.2. Microscopia de forță atomică (AFM)	16
3.3. Caracterizarea optică a straturilor subțiri. Spectroscopia UV-VIS-NIR.....	16
3.4. Răspunsul fotovoltaic într-o celulă solară cu joncțiune p-n	17
Capitolul al IV-lea	18
4.1. Efectele tratamentului termic asupra proprietăților fizice ale filmelor subțiri de ITO crescute prin pulverizare catodică în regim RF	18
4.1.1. Proceduri experimentale de obținere a filmelor subțiri	19
4.1.2. Rezultate și discuții	19

4.2. Prepararea și caracterizarea straturilor subțiri din compuși semiconductori A_{II}-B_{VI} folosite ca „straturi fereastră” în celulele solare având ca absorbant un strat de CdTe	22
4.2.1. Fabricarea și caracterizarea straturilor subțiri de ZnS și ZnSe	22
4.2.2. Caracterizarea structurilor fotovoltaice multistrat. Efectul iradierii cu protoni	31
4.3. Prepararea și caracterizarea filmelor subțiri de CdTe depuse prin pulverizare RF pentru aplicații fotovoltaice	33
4.3.1. Prepararea și caracterizarea filmelor subțiri de CdTe depuse prin pulverizare catodică în regim RF	33
4.3.2. Rezultate și discuții	34
4.3.2.1. Analiza proprietăților structurale prin XRD	34
4.3.2.2. Studiul proprietăților morfologice prin SEM.....	36
4.3.2.3. Analiza topografică a suprafeței prin AFM	37
4.3.2.4. Studiul proprietăților optice ale filmelor de CdTe, prin spectroscopie UV-VIS	39
4.3.2.5. Caracterizările electrice ale structurii sandwich “Ag/CdTe/Al”	41
4.4. Efectul electrodului de contact (de spate) asupra performanțelor celulelor fotovoltaice ultrasubțiri bazate pe heterojoncțiunea CdS/CdTe	44
4.4.1. Detalii experimentale	44
4.4.2. Rezultate și discuții	46
Concluzii generale.....	52
Bibliografie.....	54
Lista lucrărilor publicate și participări la conferințe	57

Prefață

Lucrarea cu titlul ***“Contribuții la studiul filmelor subțiri din compuși A_{II}-B_{VI} pentru aplicații în electronică și optoelectronică”***, a fost elaborată în urma stagiului doctoral, desfășurat în cadrul Centrului de Cercetare-Dezvoltare pentru Materiale și Dispozitive Electronice și Optoelectronice al Facultății de Fizică, Universitatea din București și a avut ca obiectiv principal studii legate de fabricarea, caracterizarea și optimizarea dispozitivelor electronice și optoelectronice bazate pe filme subțiri semiconductoare din materiale anorganice. Obiectivul principal al tezei de doctorat este studiul unor materiale din clasa compușilor A_{II}-B_{VI}, care să conțină alt metal substituent cadmiului, în special pentru straturile fereastră folosite în celulele solare și alte aplicații tehnologice. Aceste obiective includ investigarea proprietăților structurale, morfologice, optice și electrice ale filmelor subțiri de ZnS și ZnSe, precum și fabricarea și caracterizarea structurilor fotovoltaiice cu heterojoncțiuni bazate pe astfel de materiale. Scopul final este acela de a găsi condiții de fabricare care să optimizeze eficiența de conversie a energiei solare, extinzând regiunea de răspuns spectral, pentru îmbunătățirea calității interfețelor dintre straturile componente ale celulelor solare.

În primul capitol, cu titlul ***“Proprietăți fizico-chimice ale compușilor semiconductori A_{II}-B_{VI} pe bază de zinc și cadmiu (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe)”***, este realizată o revizuire detaliată a structurii și proprietăților fizice și chimice ale compușilor utilizați.

Cel de-al doilea capitol ***“Metode de preparare a filmelor subțiri din compuși A_{II}-B_{VI} pentru aplicații în electronică și optoelectronică”***, abordează în detaliu principiile de bază ale proceselor de tip PVD utilizate în această teză de doctorat, precum evaporarea termică în vid și pulverizarea catodică în regim magnetron RF. În capitolul al treilea, ***“Tehnici de caracterizare a filmelor subțiri din compuși A_{II}-B_{VI}”***, sunt prezentate metodele de caracterizare utilizate pentru evaluarea proprietăților filmelor subțiri. Printre acestea se numără microscopia electronică cu baleiaj (SEM), care permite observarea morfologiei și a topografiei suprafeței, difracția de raze X (XRD), utilizată pentru determinarea structurii cristaline și a orientării cristaline a materialelor, microscopia cu forță atomică (AFM), care oferă informații detaliate despre topografia suprafeței și proprietățile mecanice la scară nanometrică și spectroscopia UV-Vis, utilizată pentru a obține informații despre compoziția și grosimea filmelor subțiri.

Studiile experimentale realizate în ultimul capitol al lucrării s-au concentrat pe diferite subiecte, după cum urmează: în primul subcapitol ***“Efectele tratamentului termic asupra proprietăților fizice ale filmelor subțiri de ITO crescute prin pulverizare catodică în regim RF”*** au fost investigate efectele tratamentului termic asupra caracteristicilor fizice și chimice ale straturilor subțiri de ITO, cu accent pe modificările aduse proprietăților optice, conductivității electrice și structurii cristaline. În subcapitolul ***“Prepararea și caracterizarea straturilor subțiri din compuși semiconductori A_{II}-B_{VI} folosite ca „straturi fereastră” în celulele solare având ca absorbant un strat de CdTe”***, sunt descrise etapele de pregătire și caracterizare a structurilor fotovoltaiice multistrat, bazate pe filme subțiri din semiconductori anorganici II-VI, precum ZnS, ZnSe și CdTe, cu scopul de a obține eficiență maximă în conversia energiei solare, precum și efectul iradierii structurilor cu protoni. Controlul puterii de lucru în procesul de depunere prin pulverizare RF, studiat în ***“Prepararea și caracterizarea filmelor subțiri de CdTe depuse prin pulverizare RF pentru aplicații fotovoltaiice”*** influențează proprietățile fizice ale filmelor subțiri de CdTe, inclusiv morfologia, structura cristalină și conductivitatea electrică, toate acestea fiind critice pentru performanța și stabilitatea celulelor solare cu CdTe. În cele din urmă, subcapitolul ***“Efectul electrodului de contact (de spate) asupra performanțelor celulelor fotovoltaiice ultrasubțiri bazate pe heterojoncțiunea CdS/CdTe”*** prezintă un studiu al influenței electrodului de spate asupra eficienței și performanțelor celulelor fotovoltaiice. Teza de doctorat se încheie cu prezentarea concluziilor generale și lista contribuțiilor proprii.

State of the art

Necesitatea găsirii unor surse de energie alternative, a condus de-a lungul timpului la îndreptarea atenției către energie solară. În acest context, tot mai multe grupuri științifice din domeniu și-au îndreptat atenția spre fabricarea și caracterizarea de noi materiale semiconductoare cu proprietăți electrice și optice specifice, care să permită dezvoltarea unor dispozitive cu performanțe cât mai ridicate și cu preț cât mai scăzut. Toate acestea au determinat creșterea în timp a interesului pentru studiul straturilor subțiri din materiale semiconductoare anorganice și organice.

Din prima categorie, de mare interes sunt compușii semiconductori $A_{II}-B_{VI}$, printre care se află CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe și ZnTe. Dacă ne referim la celulele solare de generația a II-a, după liderul generației care este compusul quaternar CIGS (Cu, In, Ga, Se) și care permite realizarea structurilor de celulă solară cu eficiență de peste 23%, celulele solare bazate pe heterojoncțiunea CdS/CdTe au atins astăzi eficiențe de peste 22% [1]. Aceasta se datorează proprietăților fizice și chimice a celor două componente: sulfura de cadmiu (CdS) folosită ca electrod de fereastră cu mobilitate de peste $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ și cu o valoare a lărgimii benzii interzisă de 2.4 eV, cât și a proprietăților stratului de bază folosit ca absorbant, reprezentat de telurura de cadmiu (CdTe), descrisă de o valoare a lărgimii benzii interzisă de 1.4 eV și un coeficient de absorbție de peste 10^5 cm^{-1} pentru o regiune largă din spectrul solar. În plus, aceste structuri de celulă solară sunt folosite cu succes în aplicațiile spațiale datorită rezistenței crescute la fondul de radiații cosmice destul de puternic. Un dezavantaj major al acestor compuși este legat de toxicitatea cadmiului, fiind clasificat ca un element neprietenos pentru mediu și chiar cancerigen pentru corpul uman.

Având în vedere cele descrise mai sus, un obiectiv important al acestei teze a fost studiul unor noi materiale din clasa compușilor $A_{II}-B_{VI}$ care să conțină un alt metal decât Cd, cel puțin pentru straturile fereastră folosite în celulele solare și evident pentru alte aplicații, cum sunt cele legate de senzori de radiații. În acest domeniu, alternativa celulelor fotovoltaice bazate pe materiale organice și/sau anorganice atrage foarte mult atenția.

Mai mult decât atât, materialele calcogenice au avantajul unor proceduri de depunere foarte ușoare, prin diferite metode, cum ar fi: evaporarea termică în vid (TVE), pulverizarea catodică, electrodepunerea, etc. Compușii semiconductori pe bază de calcogeni metalici, ce includ printre altele selenura de zinc (ZnSe), sulfura de zinc (ZnS), telurura de zinc (ZnTe), sulfura de cadmiu (CdS) și telurura de cadmiu (CdTe), sunt candidați potriviți pentru dispozitivele optoelectronice, dintre care putem menționa celulele fotovoltaice, diodele emițătoare de lumină (LED), sau detectorii optici, datorită proprietăților lor fizice remarcabile, precum: bandă interzisă directă, coeficienți de absorbție largi dar și stabilitatea chimică, termică și mecanică bună. Datorită proprietăților sale unice, CdTe este un material ideal pentru realizarea celulelor fotovoltaice sau a detectorilor nucleari. În ultimii ani, heterostructurile formate din sulfură de cadmiu/telurură de cadmiu (CdS/CdTe) au fost intens studiate, datorită faptului că sunt foarte potrivite atât pentru aplicații terestre cât și spațiale. Recent, o atenție deosebită a fost îndreptată asupra unei clase specifice de materiale, numite în general materiale mono-zinc calcogenice, datorită abundenței lor și a toxicității reduse. Selenura de zinc (ZnSe) este unul dintre materialele propuse pentru a înlocui stratul fereastră de CdS din structura celulelor solare CIGS sau CdTe. ZnSe este un material foarte interesant în domeniul optoelectronicii deoarece are proprietăți electronice și structurale interesante. În particular, acest material are o transmitanță mare în regiunea infraroșie a spectrului electromagnetic. Fiind un semiconductor de tip-n, ZnSe poate cristaliza în structură wurtzit sau cubică (blendă de zinc). De interes pentru aplicațiile optoelectronice sunt și compușii ternari, în special $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$, datorită lărgimii benzii

interzise și a conductivității electrice, care pot fi ușor controlați printr-o variere a fracțiunii de oxigen. Performanțele fotovoltaice ale acestor tipuri de dispozitive, pot fi îmbunătățite printr-o cale simplă, mai exact aceea de a modifica arhitectura structurilor convenționale, prin folosirea diferitelor tipuri de materiale și implicit a metodelor de depunere necesare pentru prepararea filmelor subțiri.

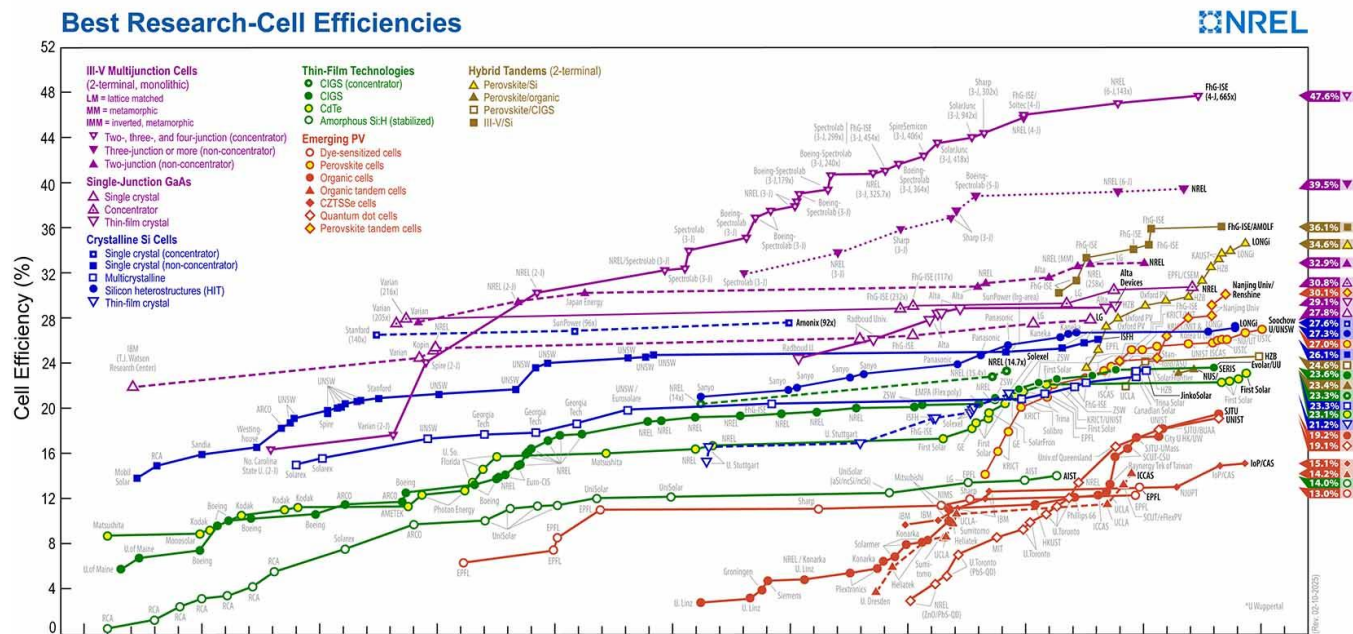


Figura 1.1. Harta valorilor eficiențelor de conversie înregistrate de NREL din anul 1976 până în prezent [1].

Capitolul I

I. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor semiconductori $A_{II}-B_{VI}$ pe bază de Zn și Cd (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe)

În acest capitol sunt prezentate proprietățile fizice și chimice ale compușilor semiconductori $A_{II}-B_{VI}$ studiați în lucrarea de față. În faza cea mai stabilă, compușii semiconductori $A_{II}-B_{VI}$ care prezintă structură cristalină cubică sunt: sulfura de zinc (ZnS), selenura de zinc (ZnSe), precum și telurura de cadmiu (CdTe). De cealaltă parte, regăsim sulfura de cadmiu (CdS), care cristalizează în condiții normale, în structură hexagonală wurtzit [2], fapt ce reiese din figura 1.2.

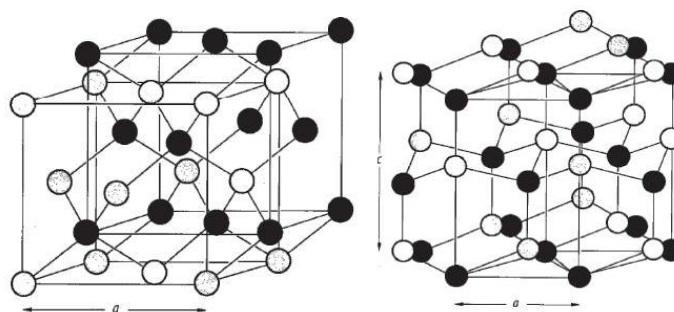


Figura 1.2. Structuri cristaline dominante în compușii semiconductori $A_{II}-B_{VI}$ – blendă de zinc (stânga) și wurtzit (dreapta) [2].

1.1. Proprietăți fizice și chimice ale sulfurii de zinc (ZnS)

Sulfura de zinc (ZnS) reprezintă compusul anorganic cel mai intens studiat de-a lungul timpului, fiind cunoscut ca un compus transparent, folosit cu precădere în aplicații din domeniul opticii vizibile și de infraroșu, ca strat fereastră. Cea mai stabilă formă a sulfurii de zinc este cea cubică (tip blendă de zinc), apropiată de cea a diamantului.

1.2. Proprietăți fizice și chimice ale selenurii de zinc (ZnSe)

Un alt compus semiconductor de tip $A_{II}-B_{VI}$ des utilizat în realizarea dispozitivelor optice neliniare, a LCD-urilor (Liquid Crystal Display), diodelor emițătoare de lumină (LED), laserilor, porților logice sau a tranzistorilor, este ZnSe, datorită proprietăților sale electronice și structurale. În structurile fotovoltaice obținute în cadrul acestei teze de doctorat, selenura de zinc este introdusă ca un substituent al compuşilor cu cadmiu, cum este cazul sulfurii de cadmiu.

1.3. Proprietăți fizice și chimice ale telururii de zinc (ZnTe)

Telurura de zinc constituie un alt compus folosit pentru realizarea straturilor subțiri în arhitectura structurilor fotovoltaice cu heterojuncțiune [3]. Dintre proprietățile electronice și structurale deosebite am putea enumera banda interzisă directă de aproximativ 2.26 eV, ușurința cu care poate fi dopat p precum și structura cristalină cubică, de tip blendă de zinc, similară cu cea a diamantului.

1.4. Proprietăți fizice și chimice ale telururii de cadmiu (CdTe)

CdTe este de departe cel mai folosit compus din familia semiconductorilor $A_{II}-B_{VI}$, datorită lărgimii benzii interzise de aproximativ 1.45 eV la temperatura camerei, care se potrivește perfect cu

radiația solară medie, dar și pentru valorile mari ale coeficientului de absorbție (10^4 - 10^5 cm⁻¹). Ca rezultat, marginea de absorbție permite absorbția unei cantități foarte mari de lumină (mai mult de 90%), în doar câțiva micrometri de material [4, 5].

1.5. Proprietăți fizice și chimice ale sulfurii de cadmiu (CdS)

Un alt material semiconductor care s-a bucurat de atenție de-a lungul studiilor realizate în cadrul acestei teze a fost sulfura de cadmiu (CdS), care poate cristaliza în diferite structuri, cea mai comună fiind structura hexagonală de tip wurtzit. Importanța sa este pusă în evidență de proprietățile termice și chimice excelente, de o valoare a lărgimii benzii interzise (2.24 eV la 300K) și un maxim al peak-ului de absorbție la 514 nm, care indică potențialul acestui material de a absorbi lumina vizibilă și UV la valori ale lungimii de undă mai mici decât 514 nm [6].

1.6. Aplicații ale compușilor semiconductori A_{II}-B_{VI} pe bază de Zn și Cd

Compușii de tipul CdX sau ZnX (X- elementele calcogene S, Se) își găsesc aplicabilitatea într-o gamă foarte largă de domenii, precum cea a celulelor solare și tranzistorilor cu filme subțiri, detectori optici și cei de radiație ionizată, sau la realizarea altor dispozitive optoelectronice importante, din categoria cărora fac parte dispozitivele emițătoare de lumină (LED) [7-16]. Aplicațiile ce aparțin opticii vizibile și infraroșii, dintre care se pot enumera lentilele, oglinzile și ferestrele optice, sunt doar câteva dintre cele mai reprezentative pentru compușii investigați în cadrul tezei, datorită rezistenței la șocuri termice puternice. Sulfura de zinc este adesea folosită la realizarea detectorilor de radiație alfa, în timp ce ZnSe sau CdTe (într-un aliaj cu o cantitate mică de Zn) sunt folosiți la realizarea detectorilor de raze X sau gamma. Totodată, ZnSe activată cu Te este foarte potrivită pentru realizarea fotodiodelor, datorită faptului că este un scintilator cu peak-ul de emisie la 640 nm. Cu toate acestea, categoria de compuși semiconductori anorganici A_{II}-B_{VI} este folosită cu succes la o varietate mult mai largă de aplicații, structurile fotovoltaice pe bază de filme subțiri fiind cele mai atractive aplicații. Fără îndoială, structurile care folosesc CdTe ca strat absorbant în configurația unor astfel de aplicații optoelectronice, sunt unele dintre cele mai în măsură să se dueleze cu tehnologia structurilor fotovoltaice bazate pe clasicul siliciu, în special datorită costurilor de producere reduse. Eficiența unor astfel de celule a cunoscut de-a lungul timpului o creștere continuă, atingând valori de 19.6% pentru celulele cu CdTe, foarte apropiate cu cele înregistrate pentru celulele pe bază de CIGS-uri, fiind considerate a fi liderul generației a doua de celule solare.

Din acest motiv, teza de doctorat are la bază trei obiective importante, care să pună în evidență numeroasele caracteristici și proprietăți ale compușilor semiconductori studiați:

- Studiul unor noi materiale din clasa compușilor A_{II}-B_{VI} care să conțină un alt metal decât Cd (datorită toxicității), cel puțin pentru straturile fereastră folosite în celulele solare și evident pentru alte aplicații cum sunt cele legate de senzori de radiații - dintre acestea, o atenție deosebită va fi acordată studiului filmelor subțiri de ZnS și ZnSe.*
- Găsirea condițiilor de fabricare optime pentru straturile subțiri bazate pe compuși A_{II}-B_{VI}, care să asigure creșterea eficienței de conversie printr-o extindere a regiunii de răspuns spectral a efectului fotovoltaic în zona -UV-VIS apropiat.*
- Îmbunătățirea calității interfețelor strat fereastră/ strat absorbant, electrod/strat fereastră, strat absorbant/electrod.*

Capitolul al II-lea

II. Metode de preparare a filmelor subțiri din compuși $A_{II}-B_{VI}$ pentru aplicații în electronică și optoelectronică

2.1. Depunerea straturilor subțiri prin pulverizare catodică

a) *Pulverizarea catodică în regim DC (curent continuu)*

Pulverizarea de tip DC presupune introducerea în incinta vidată a unui gaz inert, de regulă este folosit argonul, obținându-se presiunea de lucru dorită. În această configurație, electrodul catodic este ținta de pulverizat, iar substratul plasat pe anod, este de regulă legat la masă. Între cei doi electrozi se aplică o tensiune cuprinsă între 1-10 kV, iar pulverizarea țintei începe când ionii de gaz bombardează catodul. În urma acestui proces vor rezulta atomi neutri și ioni ai materialului de depus, cei din urmă fiind accelerați sub acțiunea câmpului electric din interiorul incintei, până la substrat.

b) *Pulverizarea catodică în regim RF (radio-frecvență)*

Deși pulverizarea catodică DC reprezintă cea mai simplă metodă de depunere a filmelor subțiri, atunci când se dorește obținerea unor filme din ținte izolatoare, soluția constă în folosirea unui sistem de tip RF (radio-frecvență), prin aplicarea unui curent alternativ de înaltă frecvență (10-200 MHz). Presiunea de lucru este joasă (1-15 mTorr), suficientă pentru a menține descărcarea luminescentă. Avantajul major al acestei metode este dat de randamentul de ionizare, cu mult crescut față de cel corespunzător metodei de depunere în regim DC. Electronii contribuie la un număr mare de ciocniri cu atomii gazului inert, în timp ce la depunerea în regim DC o parte din electronii secundari se pierd în anod.

c) *Pulverizarea magnetron*

Principiul de bază al acestei metode de depunere este unul foarte simplu. În timpul procesului de pulverizare, ținta (reprezentată de materialul ce urmează a fi depus) este menținută la un potențial negativ și bombardată cu ioni de Ar pozitivi (sau alte gaze inerte) creați în plasmă. Etapa următoare implică ciocniri ionizate ale electronilor cu atomii gazului de lucru (Ar, în cele mai multe cazuri). Electronii rezultați se îndepărtează de suprafața țintei pe o distanță egală cu raza Larmor, iar ionii de Ar sunt accelerați spre catod. Accelerația ionilor spre catod determină astfel emisia de electroni secundari, încălzirea catodului și intensificarea pulverizării materialului țintei spre anod.

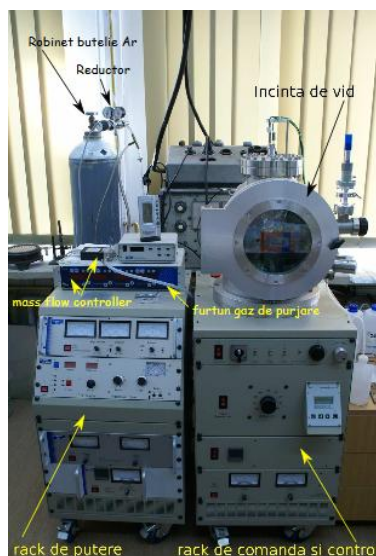


Figura 1.3. Instalația tehnologică din cadrul Centrului de Cercetare-Dezvoltare pentru Materiale și Dispozitive Electronice și Optoelectronice (MDEO) folosită pentru pulverizarea catodică magnetron.

2.2. Depunerea straturilor subțiri prin evaporare termică în vid

Una dintre cele mai vechi tehnici de depunere a filmelor subțiri este evaporarea termică în vid, un proces care urmărește două etape principale: evaporarea termică a substanței și condensarea acesteia pe un substrat. Procesul de evaporare-condensare depinde la rândul său de următorii parametri: distanța suport-evaporator, densitatea fascicului (atomic sau molecular), mobilitatea atomilor pe suprafața suportului, temperatura critică de condensare sau efectul câmpurilor electrice și magnetice aplicate.

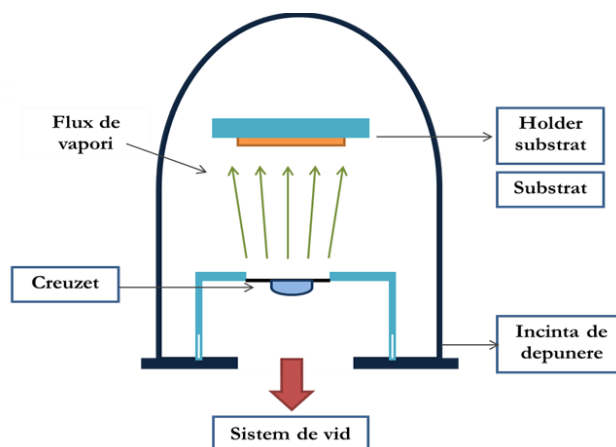


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a incintei de depunere corespunzătoare tehnicii de evaporare termică în vid.

Capitolul al III-lea

III. Tehnici de caracterizare a filmelor subțiri din compuși A_{II}-B_{VI}

3.1. Caracterizarea structurală. Difracția razelor X pe structuri cristaline

Studiul fenomenului de difracție cu raze X care interacționează cu atomii unui cristal reprezintă fundamentul în obținerea informațiilor legate de structura cristalină a materialelor studiate, precum și a altor mărimi caracteristici acestor structuri, dintre acestea amintind orientarea preferențială și dimensiunea cristalitelor, defectele structurale sau microtensiunile celulei elementare.

Pentru experimentele de difracție de raze X realizate în cadrul Centrului de Cercetare și Dezvoltare pentru Materiale și Dispozitive Electronice și Optoelectronice s-a folosit un difractometru de înaltă rezoluție (model D8 Discover-Bruker AXS GmbH) cu trei axe (θ , φ , χ), echipat cu un tub de raze X cu anticatod de Cu. Optica de intrare și ieșire complexă a implicat utilizarea unor oglinzi și sisteme de fante, astfel că la ieșire s-a obținut un fascicul monocromatic paralel, cu radiația $Cu_{K\alpha_1}$, cu grosimea de 0.33 mm și lărgimea de 2.5 cm.

Cele trei tipuri de experimente realizate au fost clasificate, în funcție de informația dorită, astfel:

- Difracție de raze X în geometrie Bragg-Brentano theta-theta (XRD);
- Difracție de raze X în incidență razantă (GIXRD);
- Reflectometrie de raze X (XRR).



Figura 3.1. Difractometrul Bruker D8 Discover folosit pentru analiza structurală în cadrul Centrului MDEO [17].

3.2. Caracterizarea morfologică a filmelor subțiri

3.2.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Microscopia electronică de baleiaj reprezintă una celor mai populare tehnici de caracterizare morfologică și implică baleierea unui fascicul de electroni accelerați, care în urma procesului de interacție cu proba, generează multiple tipuri de semnale. În cazul SEM-ului, la un anumit moment de timp, fasciculul emergent poate să conțină doar o informație locală (un pixel) din imagine, tocmai de aceea reproducerea imaginii finale se face prin baleierea fasciculului de electroni pe întreaga suprafață a probei de studiat. Microscopul electronic de baleiaj utilizat în cadrul prezentei lucrări a fost VEGA TESCAN, prezentat în figura 3.9.



Figura 3.2. Microscopul electronic de baleiaj Vega TESCO din cadrul Centrului de Cercetare MDEO.

3.2.2. Microscopia de forță atomică (AFM)

A doua tehnică de analiză morfologică folosită în cadrul acestei teze este microscopia de forță atomică, care a căpătat o importanță deosebită în categoria tehnicilor de analiză topografică a materialelor, prin eliminarea limitării fundamentale adusă de STM, aceea în care substratul trebuie să fie suficient de conductiv pentru a suporta un curent de tunel și ușurința operării în medii diferite, fie că vorbim de soluții apoase, solvenți, aer, vid, sau alte gaze. Funcționarea unui astfel de microscop se bazează pe scanarea unei suprafețe cu ajutorul unui vârf foarte ascuțit, sprijinit la capătul unui cantilever, ale cărui deflecții sunt atent monitorizate.

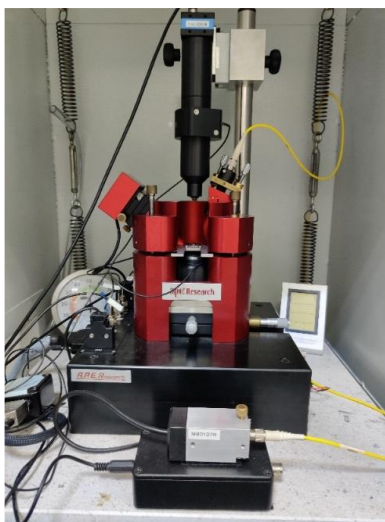


Figura 3.3. Microscopul de forță atomică (AFM), A.P.E. Research, cu module C-AFM, PFM, STM și facilități de nanolitografie, folosit pentru investigațiile topografice ale suprafețelor straturilor subțiri din cadrul Laboratorului de Nanotehnologii de la Centrul MDEO.

3.3. Caracterizarea optică a straturilor subțiri. Spectroscopia UV-VIS-NIR

Studiul proprietăților optice și fotoelectrice în straturi subțiri oferă informații cu privire la structura, compoziția și proprietățile fizico-chimice ale materialelor. Fiind o tehnică nedistructivă, rapidă, ușor de

folosit și accesibilă din punct de vedere al costurilor, metoda optică este necesară pentru investigarea proprietăților mai sus menționate. În general, radiația luminoasă care atinge suprafața unui mediu, poate suporta trei fenomene: reflexie, transmisie și absorbție. Dintre acestea, pentru realizarea spectrelor UV-Vis și interpretarea unei măsurări, o importanță o are absorbția radiației electromagnetice în volumul materialului. În cazul semiconductoarelor anorganici, cu benzi aliniate, principalul mecanism de absorbție este cel al absorbției fundamentale, prin care un electron trece din BV în BC, prin crearea unei perechi electron-gol. Studiul absorbției intrinseci la tranziții directe, permite extragerea lărgimii benzii interzise. Pentru a putea studia acest tip de absorbție, trebuie să luăm în considerare configurația benzilor energetice. Figura 3.14 prezintă spectrofotometrul folosit în cadrul centrului MDEO, precum și lanțul de măsură conceput pentru trasarea spectrelor de absorbție.

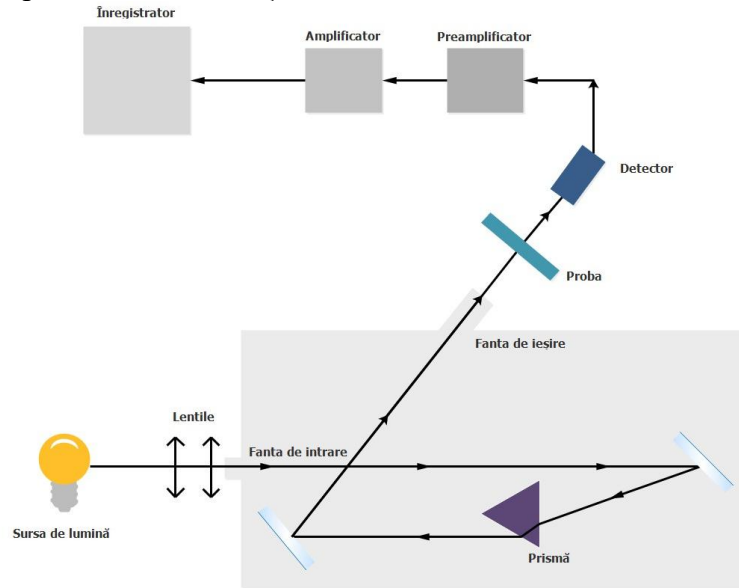


Figura 3.4. Lanțul de măsură experimental, folosit pentru caracterizarea optică a straturilor subțiri cu spectrofotometrul UV-VIS-NIR [18].

3.4. Răspunsul fotovoltaic într-o celulă solară cu joncțiune p-n

Atunci când discutăm despre o structură fotovoltaică, un parametru cantitativ important este eficiența cuantică externă (EQE), definită ca raportul dintre perechile de electroni-goluri colectate la electrozi și numărul de fotoni incidenti, măsurat în condiții de scurtcircuit. În condiții de iluminare, cu lumină monocromatică, expresia EQE , pentru o lungime de undă λ , se scrie astfel:

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e}{n_f} = \frac{\frac{I(\lambda)t}{q}}{\frac{P(\lambda)t\lambda}{hc}} = \frac{I(\lambda)hc}{P(\lambda)\lambda q} \quad (1)$$

Unde n_e este numărul de electroni, iar n_f este numărul de fotoni incidenti, cu următoarele formule:

$$n_e = \frac{I(\lambda)t}{q} \quad (2)$$

$$n_f = \frac{P(\lambda)t\lambda}{hc} \quad (3)$$

În relația 2, $I(\lambda)$ este curentul de scurtcircuit, q este sarcina electronului, iar $P(\lambda)$ reprezintă puterea luminii monocromatice incidente, cu expresia $P(\lambda) = \Phi(\lambda)S$, în care $\Phi(\lambda)$ este fluxul fotonilor incidenti

și S suprafața activă a probei. Pentru a obține un flux incident cât mai exact, detectorul powermetrului va fi plasat exact în locul măsurării probei. Pentru această etapă experimentală, montajul a fost alcătuit dintr-o sursă de lumină cu fasciculul direcționat către un monocromator, o sursă "KEITHLEY" folosită ca microampermetru pentru măsurarea curentului I_f și un powermetru necesar pentru etalonarea sistemului.

În figura 3.17 este prezentată caracteristica curent-tensiune (I-V) a unei celule solare, la întuneric, cât și în condiții de iluminare. La iluminare, structura se polarizează cu tensiunea în gol V_{oc} , iar J_{sc} reprezintă fotocurentul. Astfel, în prezența luminii, prin structură va trece un curent de densitate j , cu puterea maximă negativă (din punct de vedere termodinamic avem de-a face cu un generator de energie). Dacă puterea radiației incidente este P_{inc} , iar puterea maximă debitată de celulă este P_m , atunci eficiența de conversie a celulei se poate defini după cum urmează:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} = \frac{F_F V_{oc} I_{sc}}{P_{inc}} \quad (4)$$

în care F_F este factorul de umplere al celulei, descris prin relația 5:

$$F_F = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (5)$$

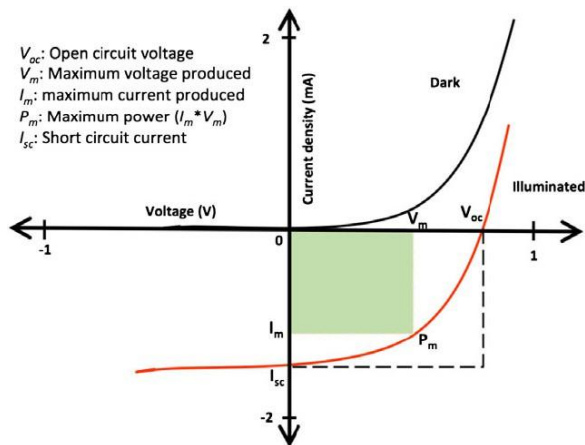


Figura 3.5. Caracteristicile schematice curent-tensiune ale unei celule solare, la întuneric și iluminare [19].

Capitolul al IV-lea

4.1. Efectele tratamentului termic asupra proprietăților fizice ale filmelor subțiri de ITO crescute prin pulverizare catodică în regim RF

Primul studiu experimental realizat în cadrul tezei de doctorat a avut ca principal obiectiv investigarea efectelor tratamentului termic asupra proprietăților fizice ale filmelor subțiri de oxid de staniu și indiu (ITO), depuse prin pulverizare catodică în regim RF. Rezultatele experimentale prezentate în acest studiu au fost publicate în lucrarea “Radu, A., Locovei, C., Antohe, V. A., Socol, M., Coman, D., Manica, M., Dumitru, A., Dan, L., Radu, C., **Raduta, A. M.**, Ion, L., Iftimie, S., & Antohe, S. (2020). Effects Of Annealing On The Physical Properties Of ITO Thin Films Grown By Radio Frequency Magnetron Sputtering. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 15(3), 679–687. <https://doi.org/10.15251/djnb.2020.153.679>” [20].

4.1.1. Proceduri experimentale de obținere a filmelor subțiri

Filmele subțiri de ITO au fost depuse prin pulverizare magnetron în regim de radio-frecvență (RF) pe substraturi de sticlă optică, în atmosferă de argon, folosind un set-up TECTRA. Parametrii de fabricare, împreună cu grosimile evaluate sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 1. Parametrii de lucru, grosimea evaluată și tipul de tratament termic al filmelor subțiri de ITO fabricate prin pulverizare magnetron RF [20].

Proba	Presiunea de lucru (Pa)	Puterea de lucru (W)	Timpul de depunere (min)	Temperatura de incalzire (°C)	Tipul de tratament	Grosimea (nm)
Proba 1	0.86	60	10	-	-	37
Proba 2		80		-	-	47
Proba 3		100		-	-	88
Proba 4				100	In-situ	83
Proba 5				200		81
Proba 6				300		86
Proba 7				400		90
Proba 8				200	Ex-situ	81
Proba 9				300		80
Proba 10				400		83

Grosimea filmelor subțiri a fost determinată prin reflectometrie cu raze X (XRR) folosind un difractometru Bruker D8 Discover ($\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$). Același echipament a fost folosit pentru a caracteriza structural probele, prin difracție de raze X la incidență razantă (GIXRD), la un unghi de incidență de 0.7° . Investigațiile morfologice au fost efectuate cu microscopie electronică de baleiaj utilizând Microscopul electronic Tescan Vega XMU-II și microscopie de forță atomică (AFM) folosind un echipament A.P.E. Research, în modul tapping, din dotarea centrului MDEO, înființat în 2006 și condus de coordonatorul tezei mele, Dl Prof. Univ. Dr. Emerit Ștefan ANTOHE.

Spectrele de transmisie optică au fost obținute în domeniul spectral de 300 nm-1100 nm, în aer, folosind un spectrofotometru Perkin Elmer Lambda 750. Comportamentul electric al filmelor subțiri de ITO a fost analizat prin măsurători van der Pauw, în intervalele de temperatură de 300 K – 10 K folosind un echipament criogenic Janis cu recircularea heliului, funcționând până la o temperatură de 2 K.

4.1.2. Rezultate și discuții

Difractogramele de raze X la incidență razantă ale filmelor subțiri fabricate sunt expuse în Figura 4.1.1. Se poate observa cu ușurință că probele 1, 2 și 3, care nu au fost supuse niciunui tratament termic, sunt amorfe. Prin creșterea temperaturii substratului, caracteristica amorfă nu a fost înlăturată, dar poate fi detectată o cristalizare ușoară. În cazul probelor 8, 9 și 10 pentru care tratamentul *ex-situ* a fost efectuat la 200°C , 300°C , respectiv 400°C , s-au identificat peak-urile (222) și (400), care indică orientarea preferențială a cristalitelor pe planele (111) și (100). Maximul (222) este asociat cu atomii legați de oxigen situați în filmele subțiri de ITO, în timp ce vacanțele de oxigen sunt preferențiale pentru a ocupa planul (400) [21-23]. În tabelul 4 sunt prezentați parametrii AFM calculați, rădăcina pătratică medie (RMS), rugozitatea medie (R_A) și coeficientul de asimetrie - skewness (S_{sk}).

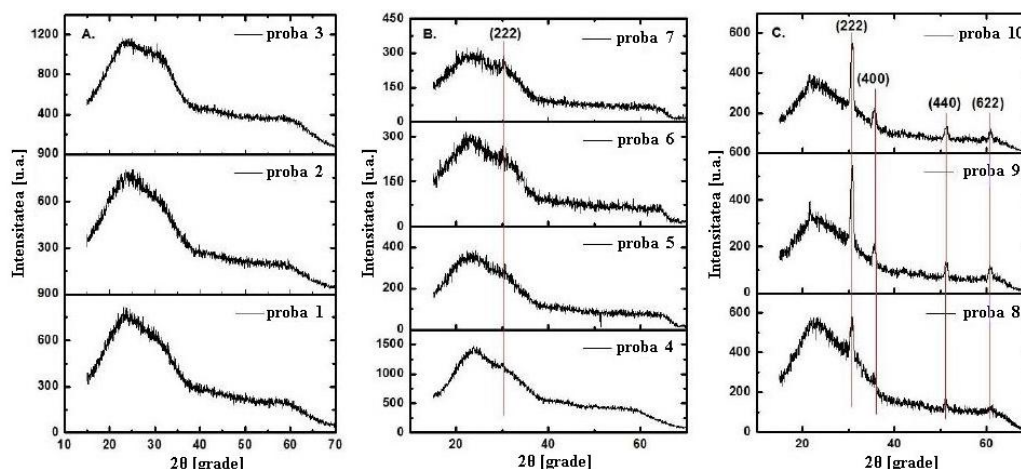


Figura 4.1.1. Difractogramele de raze X la incidență razantă (GIXRD) ale filmelor subțiri de ITO fabricate. (A) Pentru probele 1, 2 și 3 fără tratament termic. (B) Pentru probele 4, 5, 6 și 7, tratamentul in-situ a fost realizat prin încălzirea substratului la 100°C, 200°C, 300°C și 400°C. (C) Pentru probele 8, 9 și 10, tratamentul ex-situ realizat în aer, la 200°C, 300°C și 400°C [20].

Tabelul 2. Valorile determinate ale rădăcinii pătratică medie (RMS), rugozității medie (R_a) și skewness (Ssk) pentru filmele subțiri de ITO fabricate [20].

Proba	Grosimea (nm)	Rădăcina pătratică medie (nm)	Rugozitatea medie (nm)	Skewness (nm)	Temperatura de încălzire (°C)		Tipul de tratament termic
Proba 1	37	1.7	1.3	0.4	-	-	
Proba 2	47	2.5	2.0	0.7	-	-	
Proba 3	88	3.1	2.5	0.2	-	-	
Proba 4	83	4.3	4.2	2.5	100	In-situ	
Proba 5	81	4.7	4.6	0.2	200		
Proba 6	86	1.6	2.4	1.9	300		
Proba 7	90	1.8	1.8	-2.2	400		
Proba 8	81	3.8	3.4	-.1	200	Ex-situ	
Proba 9	80	1.8	2.0	-0.9	300		
Proba 10	83	3.3	2.3	-1.2	400		

Topografia suprafeței probelor de ITO analizată cu AFM, cât și imaginile SEM cu vedere de sus (top-view) sunt prezentate în figura 4.1.2. Suprafața probelor de ITO preparate este uniformă și netedă, demonstrând că pulverizarea magnetron este o tehnică potrivită pentru creșterea filmelor subțiri. Se poate observa o ușoară creștere a RMS și R_a cu creșterea puterii de lucru în cazul acelor probe pentru care nu a fost realizat niciun tratament termic, ca urmare a creșterii coeficientului de stacking (stivuire/așezare) cu creșterea energiei cinetice a ionilor care se ciocnesc. Un fapt interesant a fost observat pentru probele 8, 9 și 10 pentru care parametrul skewness a devenit mai negativ cu creșterea temperaturii de încălzire.

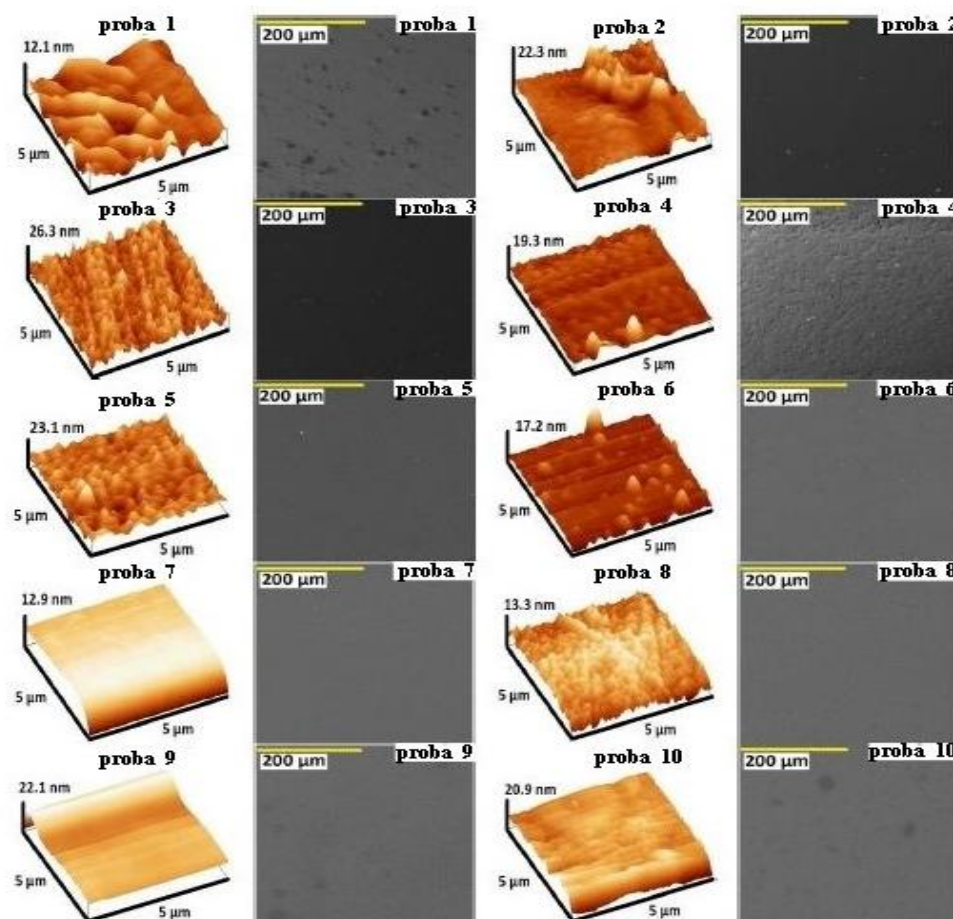


Figura 4.1.2. Imaginile topografice 3D ale suprafeței filmelor subțiri de ITO și imaginile SEM (top-view) [20].

Din figura 4.1.3 se poate observa faptul că transmitanța optică medie este mai mare de 75% în domeniul vizibil. Pentru probele 8, 9 și 10, se observă o creștere ușoară a transmisiei optice. Comportamentul electric al structurilor de ITO preparate a fost analizat prin măsurători van der Pauw de la temperatura camerei (RT) la 10K (vezi Figura 4.1.4).

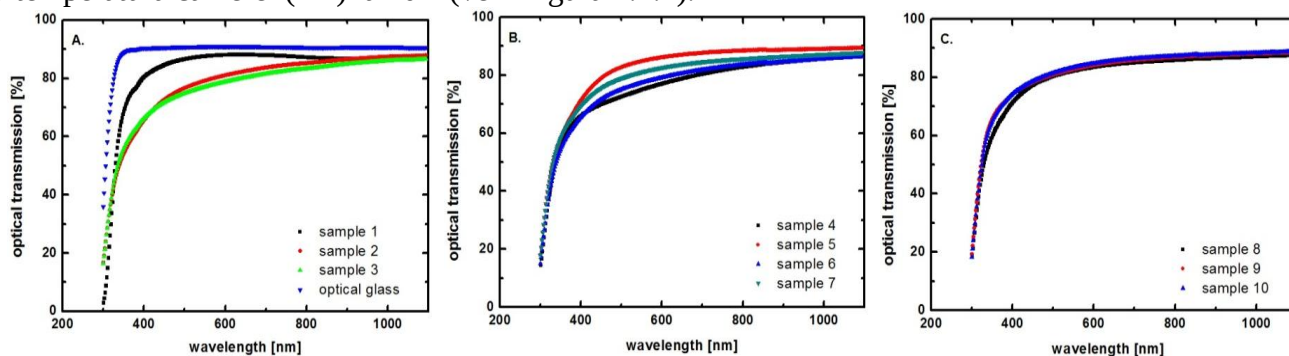


Figura 4.1.3. Spectrele de transmisie optică ale filmelor subțiri de ITO. În scopul comparației, este prezentat spectrul de transmisie al substratului de sticlă optică (curba albastră din primul grafic)[20].

Rezistivitatea electrică a fost determinată dintr-un număr total de 8 măsurători, realizate în jurul periferiei filmului subțire, folosind formulele rezistivităților electrice de volum. Se poate observa cu ușurință că există o diferență semnificativă între probele preparate și acelea care au fost tratate *ex-situ*, în sensul în care conductivitatea electrică crește cu creșterea temperaturii de încălzire. Un rezultat interesant a fost înregistrat în cazul probei 4, pentru care valorile conductivității electrice sunt foarte bune, similare cu cele determinate pentru proba 9 pentru care temperatura de încălzire a fost de 300°C, *ex-situ*. Pentru proba 4, temperatura de încălzire a fost de 100°C, *in-situ*. Presupunerea noastră este aceea că atomii de staniu (Sn) din rețeaua de oxid de indiu au fost activați, iar acest lucru a dus la o creștere generală a conductivității electrice.

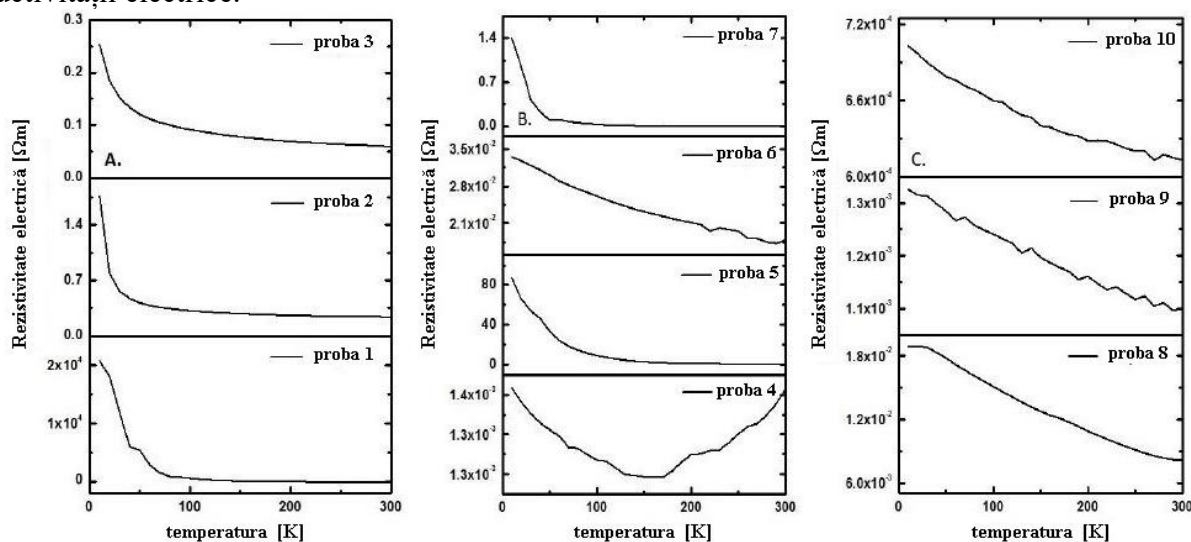


Figura 4.1.4. Rezistivitatea electrică a filmelor subțiri de ITO fabricate determinată prin măsurători van de Pauw în intervalul de temperatură RT-10 K [20].

4.2. Prepararea și caracterizarea straturilor subțiri din compuși semiconductori A_{II}-B_{VI} folosite ca „straturi fereastră” în celulele solare având ca absorbant un strat de CdTe

După studiul electrodului transparent și conductor, ITO, în cazul nostru, utilizat ca electrod frontal expus iluminării într-o structură de tip superstrat, următorul pas în realizarea acestui tip de structură, care are ca absorbant principal un strat de CdTe, cu conducție de tip-p, îl constituie studiul unor filme subțiri cu conducție de tip-n, care să fie folosite ca strat de fereastră într-o heterojuncțiune cu un film de CdTe ca absorbant de bază. În acest sens, în această secțiune vor fi prezentate rezultatele obținute din prepararea și caracterizarea filmelor subțiri de ZnS și ZnSe, care ulterior au fost testate în structuri multistrat de tipul ZnS/ZnSe/CdTe, pentru aplicații spațiale.

Rezultatele prezentate în acest studiu au constituit subiectul lucrării “Toma, O., Ion, L., Iftimie, S., Antohe, V., Radu, A., **Raduta, A.**, Manica, D., & Antohe, S. (2019). Physical properties of rf-sputtered ZnS and ZnSe thin films used for double-heterojunction ZnS/ZnSe/CdTe photovoltaic structures. Applied Surface Science, 478, 831–839. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.032>” [24].

4.2.1. Fabricarea și caracterizarea straturilor subțiri de ZnS și ZnSe

Depunerile efectuate anterior în laboratoarele de preparare de filme subțiri ale centrului MDEO pentru filmele subțiri de CdS, CdTe și ZnTe, au condus la realizarea acestui studiu, în care s-a optat pentru depunerea filmelor de ZnSe și ZnS prin tehnica de pulverizare catodică în regim de radio-frecvență (RF-

MS), în timp ce stratul de CdTe a fost depus prin evaporare termică în vid (TVE). Tabelul 5 prezintă parametrii de creștere pentru filmele și structurile fabricate.

Tabelul 3. Valorile parametrilor de depunere ai filmelor componente, ale structurii ZnS/ZnSe/CdTe investigate și grosimea filmelor, determinată experimental [24].

Film	Metoda de depunere	Substrat	Presiunea de lucru (Pa)	Puterea aplicată (W)	Temperatura substratului (°C)	Grosimea (nm)
ZnSe ₁	RF-MS	sticlă optică, sticlă optică acoperită cu ITO	0.86	90	220	46
ZnSe ₂	RF-MS	sticlă optică, sticlă optică acoperită cu ITO	0.86	90	220	71
ZnSe ₃	RF-MS	sticlă optică, sticlă optică acoperită cu ITO	0.86	90	220	163
ZnS ₁	RF-MS	sticlă optică, sticlă optică acoperită cu ITO	0.86	100	220	58
ZnS ₂	RF-MS	sticlă optică, sticlă optică acoperită cu ITO	0.86	100	220	76
ZnS ₃	RF-MS	sticlă optică, sticlă optică acoperită cu ITO	0.86	100	220	92
CdTe	TVE	sticlă optică, ITO/ZnSe, ITO/ZnS/ZnSe	-	-	270	2500-6000

Proprietățile structurale au fost investigate prin difracție de raze X la incidență razantă (GIXRD). Figura 4.2.1 și 4.2.2. prezintă spectrele GIXRD înregistrate în cazul filmelor de ZnS, ZnSe și CdTe depuse pe sticlă optică, respectiv spectrul GIXRD înregistrat pentru structura multistrat ITO/ZnS/ZnSe. Filmele de ZnS depuse pe sticlă optică în condițiile din tabelul 5 sunt nanostructurate, cu o textură care corespunde orientării paralele cu suprafața a planelor cristaline (111) (Fig. 4.2.1 stânga). Filmele de ZnSe nu prezintă organizare structurală, acestea fiind amorfe. În cazul structurilor multistrat însă, toate filmele componente prezintă organizare structurală (Fig. 4.2.2), ca urmare a nucleației inițiale pe substrat, având o structură policristalină definită.

Informațiile cantitative legate de structura cristalină a filmelor de ZnS au fost obținute scanând cu pas $\Delta\theta = 0.005^\circ$, regiunea maximului de difracție (111), în geometrie Bragg-Brentano theta-theta (Fig. 4.2.3). Rezultatele experimentale au fost analizate prin fit cu profile Voigt (linia albastră în Fig. 4.2.3). După corecția de lărgire instrumentală, lărgimile integrale β_G și β_L ale componentelor Gauss și Lorentz ale profilului Voigt au fost utilizate pentru extragerea informațiilor privind lungimea de coerență cristalină D_{ef} (dimensiunea cristalitelor) și micro-stresul $\langle\epsilon^2\rangle^{1/2}$ indus de tensiunile mecanice dezvoltate la nivel microscopic pe durata creșterii filmelor.

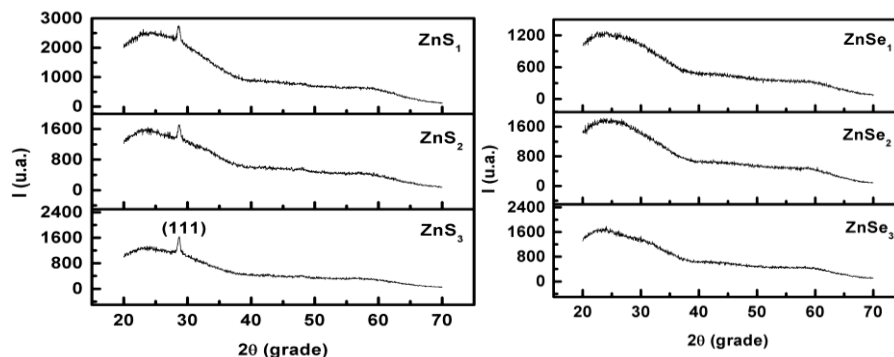


Figura 4.2.1. Spectrele de difracție GIXRD înregistrate în cazul filmelor ZnS (stânga) și ZnSe (dreapta) din Tabelul 5 [24].

Profilul Voigt obținut prin fit este reprezentat în figura 4.2.3 cu linie albastră. Diferența reziduală dintre datele experimentale și profilul teoretic este reprezentată în partea de jos a graficelor maximului (111). Figura 4.2.3(d) reprezintă peak-ul (111) al filmului de ZnS după ce a fost supus unei sesiuni de iradiere cu protoni cu energia de 3 MeV, la o fluență de 10^{13} cm^{-2} . Valorile obținute pentru parametrii de structură cristalină au fost colectate în Tabelul 6. Pe lângă tensiunile mecanice microscopice, există și tensiuni la nivel macroscopic, caracterizate de stresul macroscopic $\Delta a/a_0$, în care $a_0 = 5.417 \text{ Å}$ este constanta de rețea a structurii cubice ZnS ideale, conform PDF2 71-5975 [24].

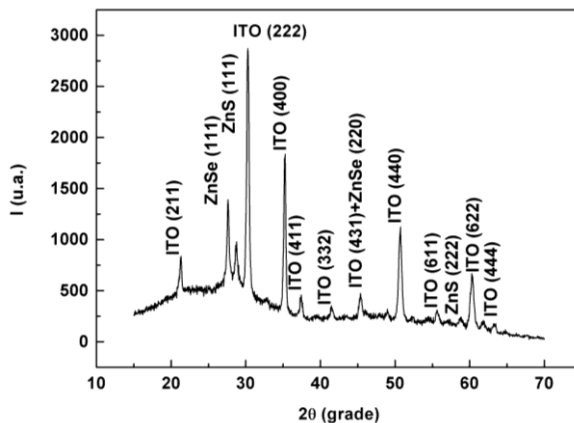


Figura 4.2.2. Spectrul de difracție GIXRD al structurii multistrat ITO/ZnS/ZnSe [24].

Tabelul 4. Parametrii de structură cristalină ai filmelor subțiri de ZnS [24].

Film	$2\theta_0$ (°)	a (Å)	D_{ef} (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$	$ \Delta a/a_0 $
ZnS ₁ /sticlă	28.54	5.413	11.9	9.1×10^{-3}	7.38×10^{-4}
ZnS ₂ /sticlă	28.68	5.387	17.0	6.3×10^{-3}	5.54×10^{-3}
ZnS ₃ /sticlă	28.66	5.390	15.1	7.1×10^{-3}	4.98×10^{-3}
ZnS ₃ /sticlă*	28.70	5.383	13.2	8.1×10^{-3}	6.28×10^{-3}

* după iradierea cu protoni în condițiile menționate în text.

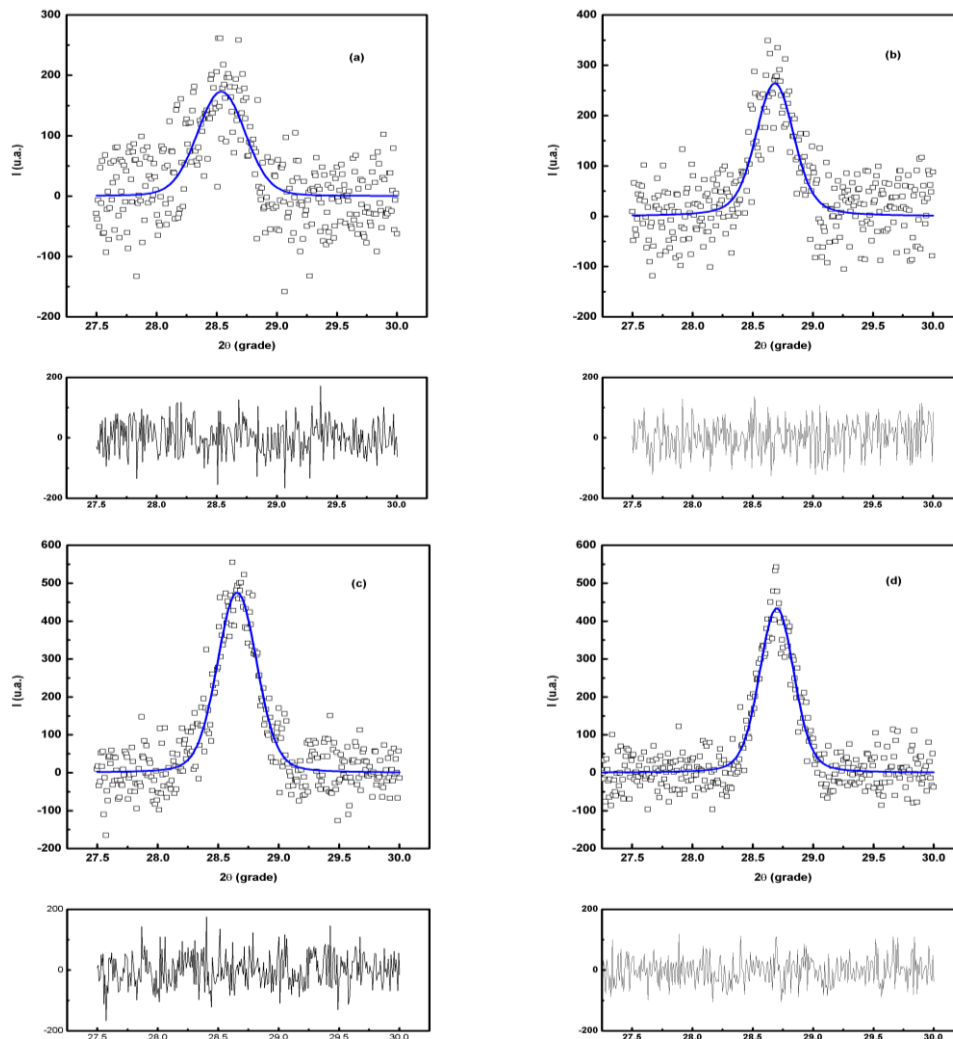


Figura 4.2.3. Maximul de difracție (111) înregistrat în cazul filmelor ZnS_1 (a), ZnS_2 (b), ZnS_3 (c) și ZnS_3 după iradiere cu protoni (energie 3 MeV, fluență 10^{13} cm^{-2}) (d) în geometrie Bragg-Brentano theta-theta [24].

Deformările mecanice sunt mici, atât la nivel microscopic cât și la nivel macroscopic, iar lungimile de coerență cristalină sunt comparabile pentru filmele studiate. Se observă că efectul iradierii cu protoni este de reducere a dimensiunii nanocristalitelor și creștere a tensiunilor mecanice în film. Aceste rezultate sunt consecința defectelor în cascadă induse în structura cristalină a filmelor, de protonii de energie mare incidenți, deci a creșterii gradului de dezordine structurală. Maximele marcate cu * în figura 4.2.4 sunt dubluri ale maximelor de difracție intense vecine, asociate radiației reziduale $\text{CuK}\alpha_1$.

Filmele de CdTe sunt policristaline și prezintă texturare, având planele cristaline (111) așezate predominant paralel cu suprafața lor. Structura maximului (111) a acestui film, înregistrată înainte și după iradierea cu protoni, este prezentată în figura 4.2.5.

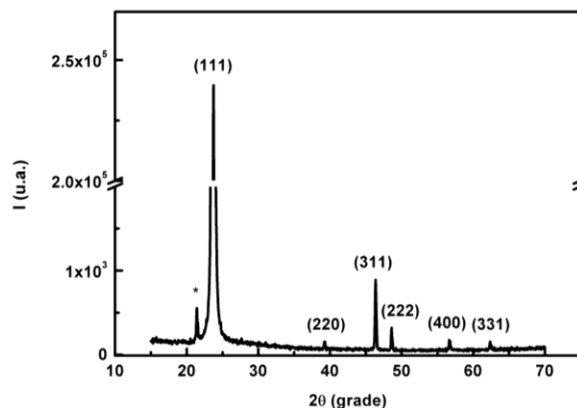


Figura 4.2.4. Spectrul de difracție de raze X, înregistrat în geometrie Bragg-Brentano theta-theta pentru un film de CdTe/sticlă cu grosimea de 6.4 μm [24].

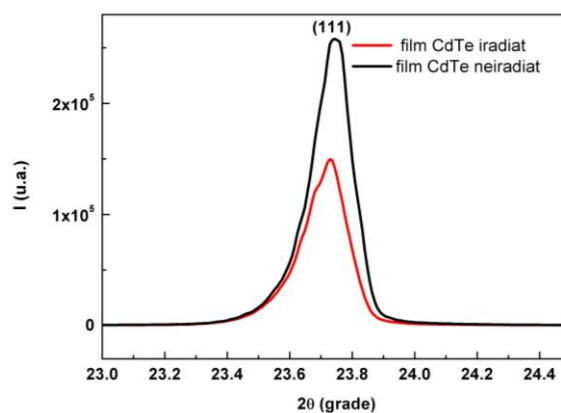


Figura 4.2.5. Structura maximului de difracție de raze X (111) a filmului CdTe/sticlă (6.4 mm) [24].

Ca și în cazul filmelor de ZnS, iradierea are ca efect creșterea dezordinii structurale, reflectată în reducerea semnificativă a înălțimii peak-ului și creșterea lărgimii lui integrale. Rezultatele cantitative, obținute prin fit cu profile Voigt (Figura 4.2.6), sunt colectate în tabelul 7.

Tabelul 5. Parametrii de structură cristalină ai filmelor subțiri de CdTe [24].

Film	$D_{\text{ef}}^{(1)}$ (nm)	$D_{\text{ef}}^{(2)}$ (nm)	$\langle \varepsilon_1^2 \rangle^{1/2}$	$\langle \varepsilon_2^2 \rangle^{1/2}$	Observații
CdTe/sticlă	46.9	339.1	2.8×10^{-3}	2.8×10^{-3}	înainte de iradiere
CdTe/sticlă	37.4	303.8	3.5×10^{-3}	3.2×10^{-3}	după iradierea cu protoni (3 MeV, 10^{13} cm^{-2})

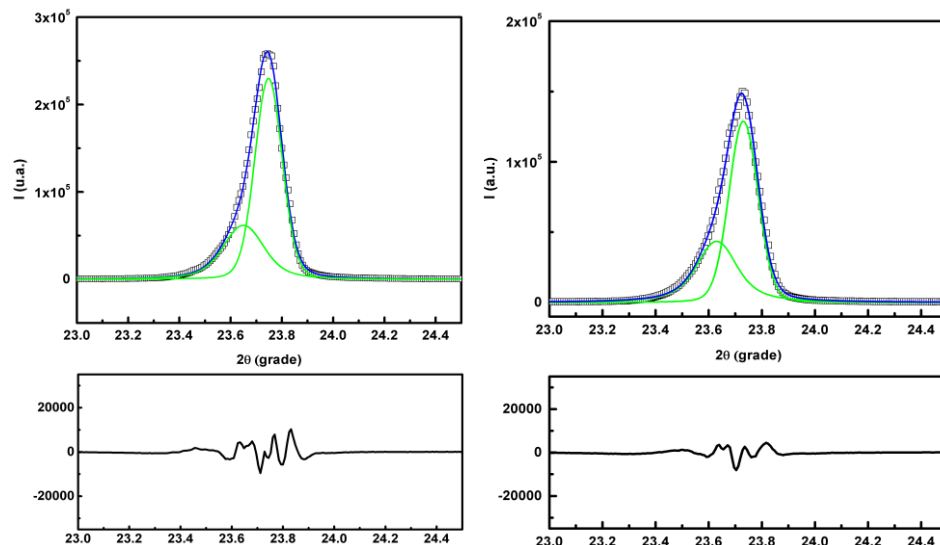


Figura 4.2.6. Deconvoluția maximului de difracție de raze X (111) al filmului CdTe/sticlă (6.4 mm) [24].

Grosimea filmelor de ZnS și ZnSe și informații legate de rugozitatea suprafețelor au fost obținute prin măsurări de reflectometrie de raze X (a se vedea în Figura 4.2.7), datele experimentale fiind interpretate cu un formalism de tip Parratt [25]. Rugozitatea de suprafață este cuprinsă în intervalul 1.7-2.4 nm pentru toate filmele studiate, ceea ce atestă o bună calitate a suprafeței, rezultat al selecției corespunzătoare a valorilor parametrilor determinanți pentru procesul de creștere.

Suprafața filmelor a fost analizată prin microscopie electronică cu scanare (SEM). Figura 4.2.8 prezintă imagini SEM ale suprafețelor filmelor de ZnS, ZnSe și CdTe la diferite mărimi. Filmele prezintă o suprafață netedă, fără picături, confirmând rezultatele obținute anterior prin reflectometrie de raze X. Filmul ZnS₁/sticlă are o densitate mai mare de defecte pe suprafață în regiunea analizată (zona centrală a depunerii). În toate cazurile poate fi observată structura de grăunți, cu dimensiuni de la câteva zeci de nm în cazul ZnS, la 200-400 nm în cazul ZnSe și CdTe (de menționat că filmele de ZnSe și CdTe analizate aici au grosimi mai mari). Structura suprafeței filmelor este tipică pentru mecanismul de creștere Stranski-Krastanov.

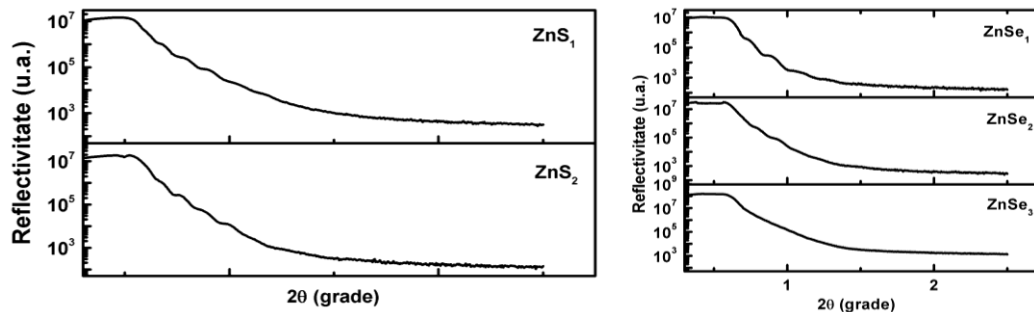


Figura 4.2.7. Curbele de reflectometrie de raze X (XRR) obținute în cazul filmelor de ZnS și ZnSe depuse pe sticlă optică [24].

Tabelul 6. Parametrii morfologici (grosimea și rugozitatea de suprafață) ai filmelor de ZnS și ZnSe, obținuți din reflectometria de raze X [24].

Film	d (nm)	σ (nm)
ZnS ₁	58	2.2
ZnS ₂	76	2.4
ZnS ₃	92	2.4
ZnSe ₁	46	1.8
ZnSe ₂	71	1.7
ZnSe ₃	163	2.1

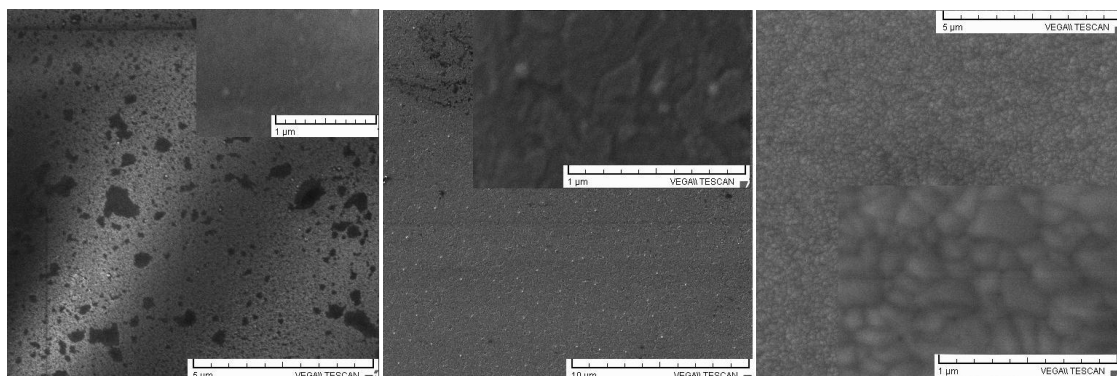


Figura 4.2.8. Imagini SEM ale suprafeței filmelor ZnS₁/sticlă, ZnSe₃/sticlă și CdTe/sticlă (6.4 μm). În inset sunt prezentate imagini obținute în aceeași regiune la mărituri mai mari [24].

Imaginea SEM a secțiunii transversale a structurii multistrat fabricate, de tip ITO/ZnS/ZnSe/CdTe/Au:Cu, este prezentată în figura 4.2.9. Se remarcă structura columnară și grăunții cristalini bine structurați ai stratului de CdTe, în structura multistrat. Imaginile SEM confirmă valorile obținute pentru dimensiunile cristalitelor din analizele profilului maximelor de difracție de raze X.

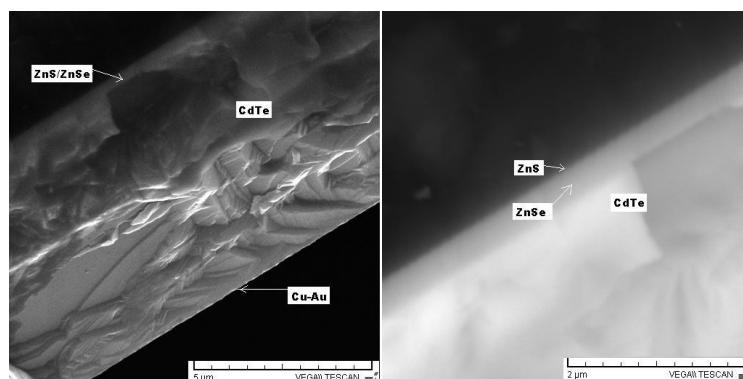


Figura 4.2.9. Imagini SEM ale secțiunii transversale a unei structuri multistrat ITO/ZnS/ZnSe/CdTe/Cu:Cu, înregistrate cu detectorul de electroni secundari (stânga), respectiv cu detectorul de electroni retroîmprăștiați (dreapta) [24].

Proprietățile optice ale filmelor de ZnX (X=S,Se) depuse pe sticlă optică au fost caracterizate prin spectroscopie de transmisie și de absorbție Vis-UV, iar spectrele au fost înregistrate la temperatura ambiantă. Figura 4.2.10 prezintă spectrele de absorbție obținute în cazul filmelor de ZnSe în regiunea spectrală 1100-200 nm (stânga), respectiv în regiunea pragului de absorbție intrinsecă (dreapta).

Tabelul 7. Lărgimea benzii interzise a filmelor subțiri ZnX/sticlă (X=S, Se) [24].

Film	E_g (eV)
ZnSe ₁ /sticlă	2.31
ZnSe ₂ /sticlă	2.33
ZnSe ₃ /sticlă	2.75
ZnS ₁ /sticlă	3.10
ZnS ₂ /sticlă	3.36
ZnS ₃ /sticlă	3.65

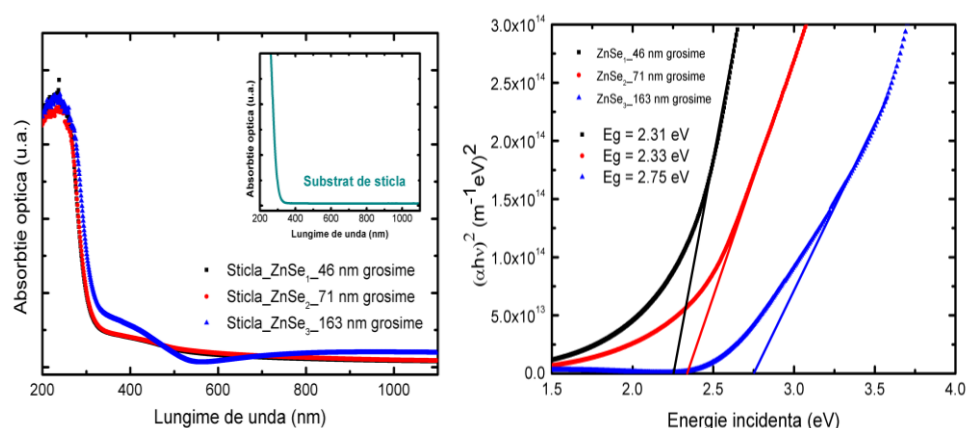


Figura 4.2.10. Spectrele de absorbție optică înregistrate în cazul filmelor de ZnSe depuse pe sticlă optică, în funcție de lungimea de undă a fotonilor incidenți (stânga) și reprezentarea grafică în vecinătatea pragului de absorbție fundamentală (dreapta) [24].

Spectrele de transmisie optică ale filmelor de ZnSe și ZnS depuse pe sticlă optică sunt prezentate în figura 4.3.11. De observat transmisia de peste 60% a filmelor mai subțiri ZnSe₁ și ZnSe₂ în regiunea NIR-Vis a spectrului. Variația transmisiei filmului ZnSe₃ în regiunea vizibilă este datorată efectelor de interferență. Filmele de ZnS au o transmisie de peste 65% în intervalul spectral 1100-400 nm.

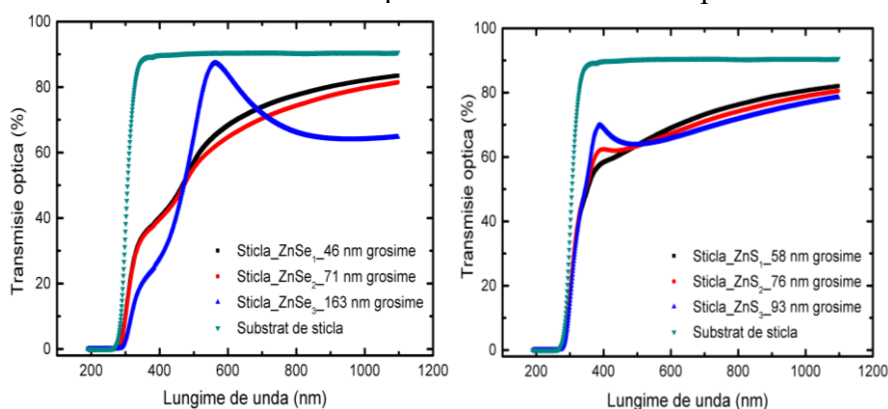


Figura 4.2.11. Spectrele de transmisie optică ale filmelor de ZnX (X = S, Se) depuse pe sticlă optică [24].

Figura 4.2.12 prezintă spectrele de absorbție optică ale filmelor ZnS/sticlă, iar figura 4.2.13 înfățișează aceleași spectre de absorbție înregistrate pentru un film de CdTe/sticlă.

Pentru a înțelege mai bine efectul iradierii cu protoni (3 MeV , 10^{13} cm^{-2}) asupra răspunsului fotovoltaic al structurilor multistrat, a fost efectuat un studiu asupra modului în care iradierea afectează proprietățile optice ale straturilor componente. Rezultatele sunt prezentate comparativ, înainte și după iradiere, în figurile 4.2.14 – 4.2.18.

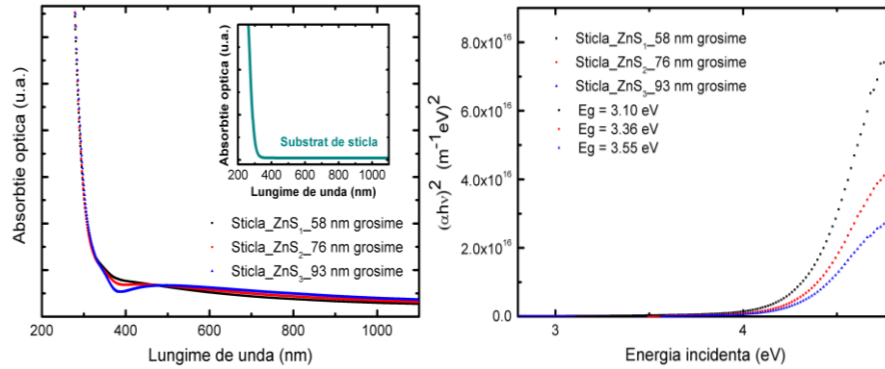


Figura 4.2.12. Spectrele de absorbție optică înregistrate în cazul filmelor de ZnS/sticlă, în funcție de lungimea de undă a fotonilor incidenți (stânga) și reprezentarea grafică în vecinătatea pragului de absorbție (dreapta) [24].

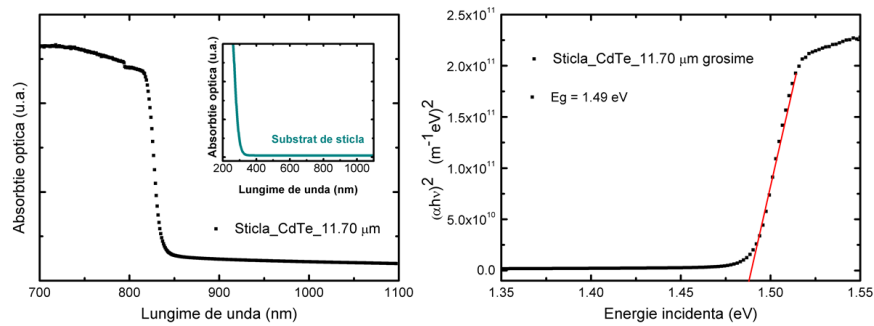


Figura 4.2.13. Spectrele de absorbție optică înregistrate în cazul unui film de CdTe/sticlă, în funcție de lungimea de undă a fotonilor incidenți (stânga) și reprezentarea grafică în vecinătatea pragului de absorbție (dreapta). Valoarea determinată experimental a lărgimii benzii interzise este indicată pe graficul din dreapta [24].

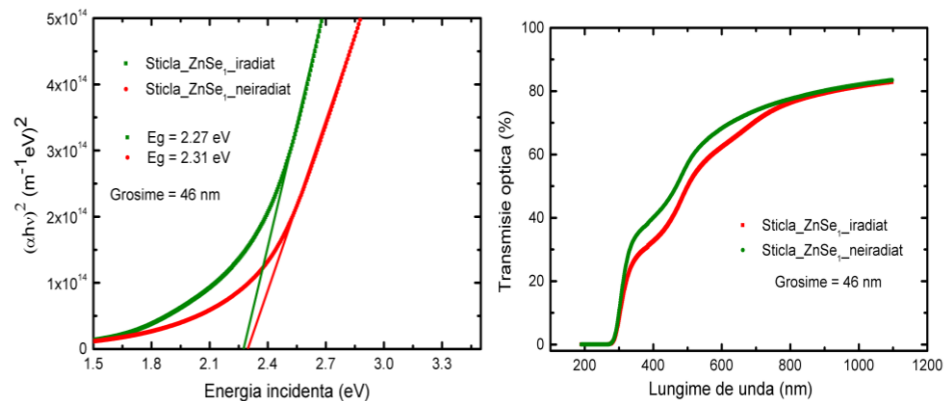


Figura 4.2.14. Efectul iradierii cu protoni (3 MeV , 10^{13} cm^{-2}) asupra absorbției optice fundamentale (stânga), respectiv transmisiei optice a filmului ZnSe/sticlă [24].

Se constată o reducere a lărgimii benzii interzise în cazul filmelor de ZnSe și ZnS, și o variație mai puțin semnificativă în cazul filmului de CdTe (mult mai gros), datorată creșterii dezordinii structurale induse de cascada de defecte introduse în urma iradierii cu protoni de energie mare. Spectrul de transmisie al filmului de CdTe este practic neschimbat în urma iradierii cu protoni în condițiile precizate anterior.

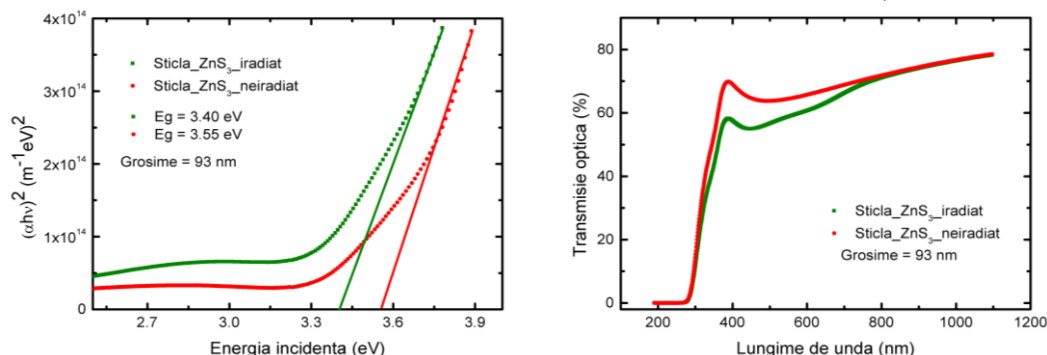


Figura 4.2.15. Efectul iradierii cu protoni (3 MeV , 10^{13} cm^{-2}) asupra absorbției optice fundamentale (stânga), respectiv transmisiei optice a filmului ZnS/sticlă [24].

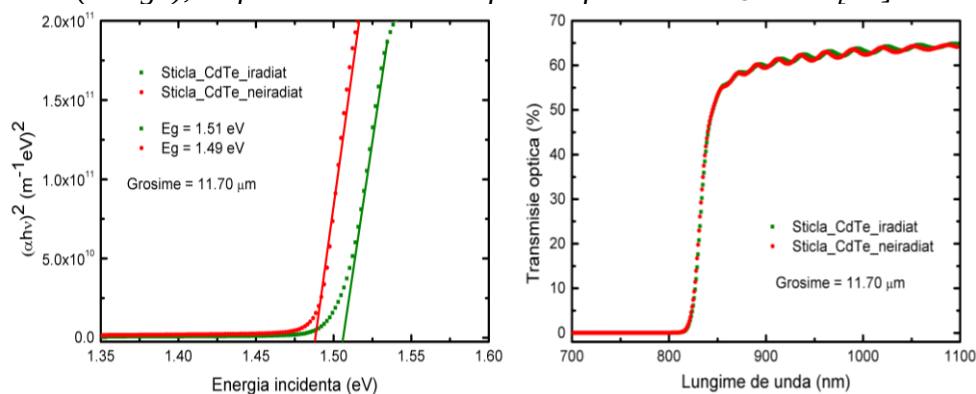


Figura 4.2.16. Efectul iradierii cu protoni (3 MeV , 10^{13} cm^{-2}) asupra absorbției optice fundamentale (stânga), respectiv a transmisiei optice a filmului CdTe/sticlă [24].

4.2.2. Caracterizarea structurilor fotovoltaice multistrat. Efectul iradierii cu protoni

Au fost fabricate structuri multistrat cu diferite combinații ale grosimii filmelor analizate anterior. Din punct de vedere electric, cel mai bun răspuns l-a avut structura multistrat cu configurația Sticlă/ITO/ZnS₃/ZnSe₁/CdTe/Cu:Au. Pentru spectrul de acțiune al structurii fotovoltaice cu dublă heterojuncțiune ZnS₃/ZnSe₁/CdTe (vezi figura 4.2.17), înainte și după iradierea cu protoni, se observă un răspuns spectral între 550 nm și 850 nm, datorat purtătorilor de sarcină fotogenerați în regiunea de sarcină spațială a heterojuncțiunii ZnSe/CdTe, precum și între 400 nm și 550 nm datorat purtătorilor de sarcină fotogenerați în regiunea de sarcină spațială a heterojuncțiunii ZnS/ZnSe. Experimentele ce au implicat iradierea cu protoni (3 MeV , 10^{13} cm^{-2}) și particule alfa (500 keV , 10^{12} cm^{-2}) au fost realizate la acceleratorul Tandetron de 3 MV , în cadrul IFIN-HH. Răspunsul spectral al structurii ITO/ZnS₂/ZnSe₃/CdTe/Cu:Au este asociat cu precădere joncțiunii din față (ZnS/ZnSe). Această structură a fost selectată aici pentru a ilustra efectul mai slab al iradierii: densitatea centrilor de captură legați de defectele structurale introduse în vecinătatea acestei joncțiuni este mai mică, deoarece iradierea s-a efectuat prin electrodul de spate.

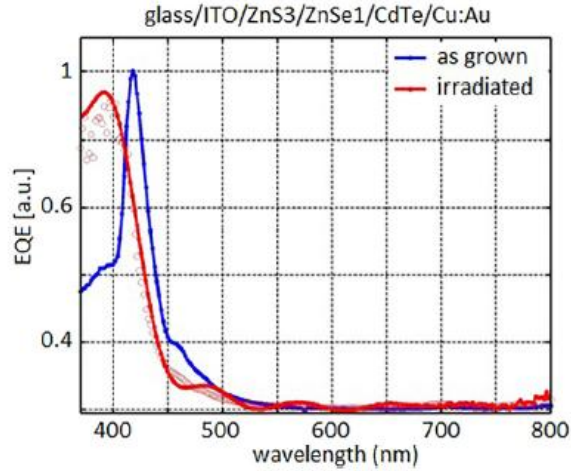


Figura 4.2.17. Spectrele EQE pentru structura fotovoltaică cu dublă joncțiune sticlă/ITO/ZnS₃/ZnSe₁/CdTe/Cu:Au, înainte și după iradierea cu protoni (energie de 3 MeV, fluență de 10^{13} cm^{-2}) [24].

Spectrele de acțiune EQE sunt schimbate semnificativ după iradierea cu protoni. Mai mult, valorile lor medii sunt semnificativ diferite: 35% înainte de iradiere și 3% după iradierea cu protoni. Caracteristicile I-V măsurate în regim de fotoelement la iluminare în condiții AM 1.5 (100 mW/cm^2) pentru dubla heterojoncțiune ZnS/ZnSe/CdTe, înainte și după iradierea cu protoni, sunt prezentate în Figura 4.2.18. Valorile J_{sc} , V_{oc} și P_{max} sunt puternic afectate după iradierea cu protoni. Astfel, valoarea lui V_{oc} scade, iar puterea maximă de ieșire se reduce semnificativ. Presupunem că acest comportament este asociat cu creșterea defectelor punctiforme care acționează ca centrii de recombinare în stratul absorbant de CdTe.

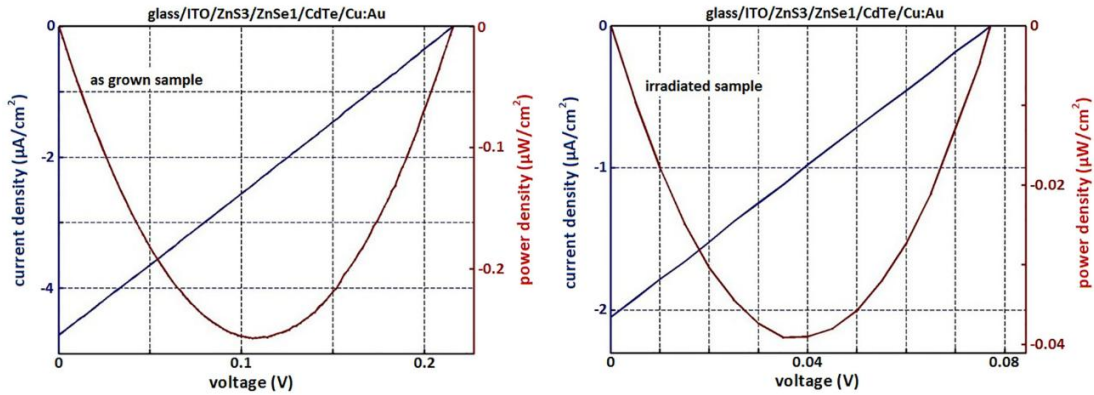


Figura 4.2.18. Caracteristica I-V măsurate în condițiile standard AM 1.5, în cadranul IV, pentru structura fotovoltaică cu dublă joncțiune sticlă/ITO/ZnS₃/ZnSe₁/CdTe/Cu:Au, înainte (partea stângă) și după (partea dreaptă) de iradierea cu protoni (de energie de 3 MeV, fluență de 10^{13} cm^{-2}). Suprafața activă a probelor pregătite a fost de $0,4 \text{ cm}^2$ [24].

Tabelul 8. Evaluarea parametrilor caracteristici ai structurii fotovoltaice, înainte și după iradierea cu protoni (în condițiile menționate în text) [24].

Proba	Înainte iradierii			
	$J_{sc}(\mu\text{A/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF(%)	$P_{max}(\mu\text{W/cm}^2)$
	4.80	0.22	25	0.26

Sticlă/ITO/ZnS ₃ /ZnSe ₁ /CdTe/Cu:Au	După iradiere			
	J _{sc} (μA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF(%)	P _{max} (μW/cm ²)
	2.20	0.08	22	0.04

4.3. Prepararea și caracterizarea filmelor subțiri de CdTe depuse prin pulverizare RF pentru aplicații fotovoltaice

Așa cum deja am anunțat anterior, obiectivul central al tezei îl constituie studiul unor noi arhitecturi de celule solare bazate pe absorbantul principal din CdTe, descris printr-o bandă interzisă foarte potrivită absorbției fotonilor din regiunea UV-Vis a spectrului solar. Ca urmare, după studiul filmelor subțiri de tip TCO și a filmelor potrivite ca strat de fereastră, acum este rândul studiilor de optimizare a absorbantului de bază în astfel de structuri. Rezultatele prezentate în această secțiune au fost publicate în lucrarea “**Răduță, A., Panaitescu, A., Manica, M., Iftimie, S., Antohe, V., Toma, O., Radu, A., Ion, L., Sucnea, M. P., & Antohe, Ș. (2024). Effect of deposition working power on physical properties of RF-Sputtered CdTe thin films for photovoltaic applications. Nanomaterials, 14(6), 535. <https://doi.org/10.3390/nano14060535>.**” [26].

4.3.1. Prepararea și caracterizarea filmelor subțiri de CdTe depuse prin pulverizare catodică în regim RF

Filmele subțiri nanostructurate de CdTe au fost depuse pe substraturi de tip-p de Si (dopate cu Br), cu o rezistivitate de 5 mΩ/sq. și orientare cristalină (111), dar și pe sticlă optică. În timpul procesului de depunere, substraturile au fost încălzite la o temperatură de 220°C. Gazul de lucru în instalația de depunere a fost argon pur, iar presiunea camerei a fost menținută la 0,46 Pa în timpul procesului de depunere. Pentru a elimina impuritățile, ținta de CdTe a fost bombardată cu ioni de argon timp de 10–15 minute. Parametrii utilizați pentru depunerea filmelor subțiri nanostructurate de CdTe au fost următorii: distanța între țintă și substrat de 9 cm, puterea RF variind între 70 W și 100 W și un timp de depunere de 30 minute. Astfel, au fost obținute filme cu diferite grosimi. Ulterior, filmele subțiri nanostructurate de CdTe au fost supuse unui tratament termic la 450 °C cu o rată de încălzire de 5°C/minut, în flux de azot, într-un cuptor Nabertherm.

Proprietățile structurale ale filmelor subțiri au fost investigate prin GIXRD. Topografia suprafețelor a fost analizată prin AFM, în mod non-contact. Investigațiile morfologice ale filmelor subțiri nanostructurate de CdTe au fost efectuate prin microscopie electronică cu scanare (SEM). Prelucrarea imaginilor SEM în secțiune transversală a permis evaluarea grosimilor tuturor probelor, comparate ulterior cu cele obținute din spectrele de transmisie optică. Transmitanța și absorbția optică a filmelor de CdTe au fost determinate în domeniul de lungimi de undă 400-1800 nm, în aer și la temperatura camerei. În plus, caracteristicile curent-tensiune ale structurii Ag/CdTe/Al la diferite temperaturi au fost utilizate pentru investigarea proprietăților electrice. Figura 4.3.1 prezintă reprezentarea schematică a structurii Ag/CdTe/Al.

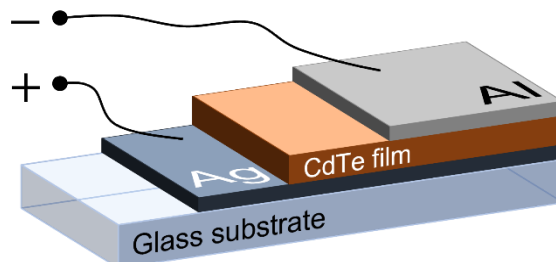


Figura 4.3.1. Reprezentarea schematică a structurii Ag/CdTe/Al [26].

4.3.2. Rezultate și discuții

4.3.2.1. Analiza proprietăților structurale prin XRD

Proprietățile structurale ale filmelor subțiri nanostructurate de CdTe depuse pe substraturi de Si de tip-p, la diferite puteri RF, au fost examinate inițial prin utilizarea difracției de raze X cu incidență razantă, toate măsurătorile GIXRD fiind efectuate la un unghi de 2° , după cum se poate observa în figura 4.5.2. Intensitatea difractată a fost scanată în intervalul 2θ între 20° și 60° , cu un pas de $0.02^\circ/s$, la temperatura camerei. Filmele sunt policristaline, cu orientare preferențială pe planele cristalografice (111) paralele cu suprafața. Cel mai pronunțat peak se observă la $2\theta = 23.7^\circ$, iar celelalte peak-uri specifice ale CdTe-ului cubic se identifică la unghiurile de $2\theta = 39.06^\circ$ și $2\theta = 46.16^\circ$, corespunzând reflexiilor de pe planele (220) și (311).

Direcția predominantă de creștere a nanocristalitelor de CdTe pe planul (111), observată în spectrele GIXRD, poate fi explicată prin energia de suprafață mai redusă pe acest plan în comparație cu planele (220) și (311). Această diferență ar putea fi rezultatul unei difuzii crescute a atomilor în substrat [27]. Pe măsură ce puterea RF crește, se observă o creștere vizibilă a intensității peak-ului (111), indicând o îmbunătățire a cristalinității filmelor de CdTe. În același timp, vârfurile asociate cu planele cristaline (220) și (311) înregistrează o diminuare. Intensitatea peak-ului de difracție corespunzător orientării (111) crește semnificativ odată cu creșterea puterii RF până la 90 W, acest comportament fiind legat de o cristalinătate mai bună a probei, scăzând la 100 W. Efectul apare datorită îmbunătățirii mobilității electronice și creșterii energiei cinetice a atomilor care ajung pe suprafață. Se remarcă apariția unui peak asociat fazei de $\text{Cd}_x\text{TeO}_{1-x}$ la $2\theta = 22.36^\circ$.

Proprietățile microcristaline ale filmelor subțiri nanostructurate de CdTe au fost investigate prin analize de profil ale peak-ului cu reflexia (111) în geometria Bragg–Brentano theta–theta. Rezultatele experimentale și profilele liniilor obținute prin prelucrare analitică folosind profile Voigt sunt prezentate în Figura 4.3.3. Au fost determinați parametri asociați calității cristalinității filmelor subțiri nanostructurate de CdTe, cum ar fi lungimea de coerență cristalină (dimensiunea cristalitelor - D_{eff}) și micro-stresul $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ indus de tensiunile mecanice dezvoltate la nivel microscopic în timpul creșterii filmului.

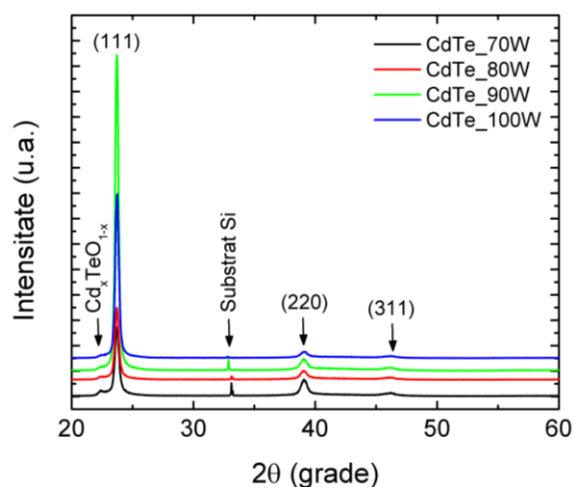


Figura 4.3.2. Modele GIXRD ale filmelor subțiri de CdTe depuse la diferite puteri RF [26].

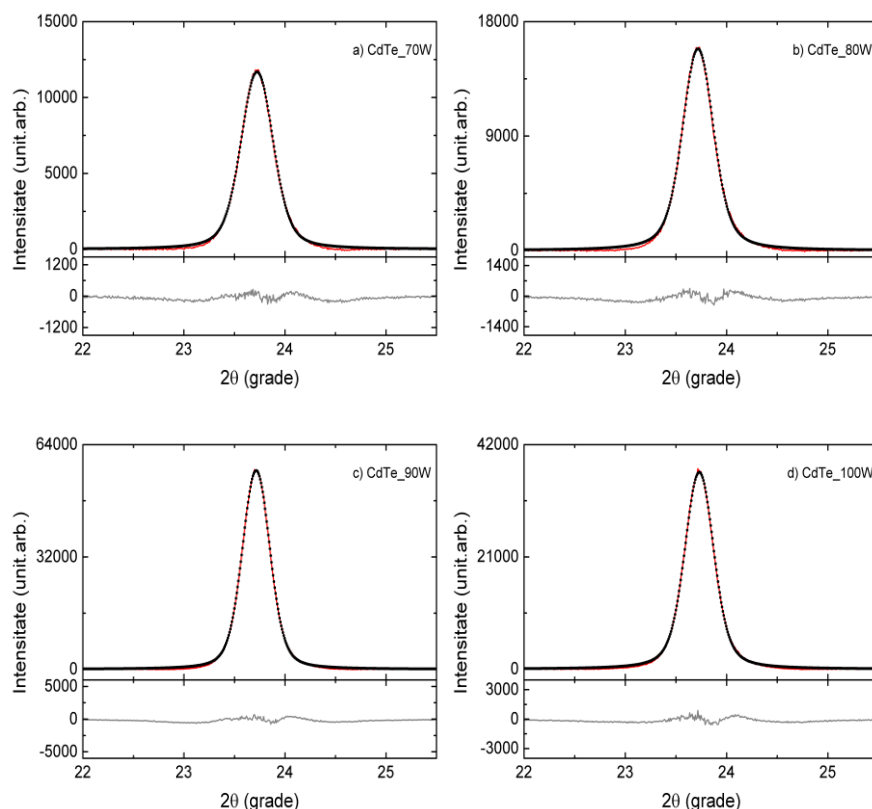


Figura 4.3.3. Profilele Voigt ale peak-ului de difracție (111) corespunzător a) CdTe_70W, b) CdTe_80W, c) CdTe_90W și d) CdTe_100W, depuse prin pulverizare cu magnetron RF pe un substrat de siliciu tip p. Acestea au fost înregistrate în geometria Bragg-Brentato theta-theta. Datele experimentale au fost procesate folosind funcția Voigt, iar reziduurile asociate sunt indicate în partea de jos a graficului [26].

Se aștepta ca dimensiunea medie a cristalitelor să crească odată cu creșterea puterii RF pentru filmele subțiri nanostructurate de CdTe depuse pe substrat de Si tip-p, dar în cazul probelor actuale, s-a observat o variație aleatoare. Valorile parametrului de rețea a pentru faza cubică variază între 6.489 și 6.493 Å și sunt prezentate în Tabelul 11. Toate aceste filme prezintă valori relativ reduse ale micro-stresului, ceea ce sugerează că filmele ar putea fi supuse tensiunii în planul paralel cu suprafața substratului. Aceste rezultate sunt o consecință a stresului intern asupra cristalitelor și ar putea fi, de asemenea, rezultatul diferențelor în coeficienții de dilatare termică ai sticlei. Se observă, de asemenea, din Tabelul 11, că cele mai mari dimensiuni medii ale cristalitelor și cele mai scăzute valori ale micro-stresului corespund filmelor de CdTe depuse la puterea RF de 90 W.

Tabelul 9. Parametrii structurali ai filmelor subțiri de CdTe fabricate pe substrat de siliciu de tip-p prin pulverizare magnetron în regim de RF înainte de tratamentul termic [26].

Proba	$D_{ef}^{(111)}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$	a (Å)
CdTe_70W	66	$5.1 \cdot 10^{-3}$	6.491
CdTe_80W	58	$4.7 \cdot 10^{-3}$	6.492
CdTe_90W	89	$4.5 \cdot 10^{-3}$	6.493
CdTe_100W	68	$4.5 \cdot 10^{-3}$	6.489

4.3.2.2. Studiul proprietăților morfologice prin SEM

Investigațiile morfologice ale filmelor subțiri nanostructurate de CdTe depuse prin RF–MS pe substraturi de Si de tip-p au fost, de asemenea, efectuate prin analiza în secțiune transversală SEM în modul SE. Figura 4.3.4 evidențiază faptul că toate filmele subțiri nanostructurate de CdTe depuse la diferite puteri RF de lucru sunt compacte, cu o creștere uniformă pe substrat.

Valorile obținute pentru fiecare grosime măsurată se situează între 583 nm și 983 nm, fiind apropiate de valorile estimate din datele spectroscopiei optice de transmisie, așa cum se observă în tabelul 12.

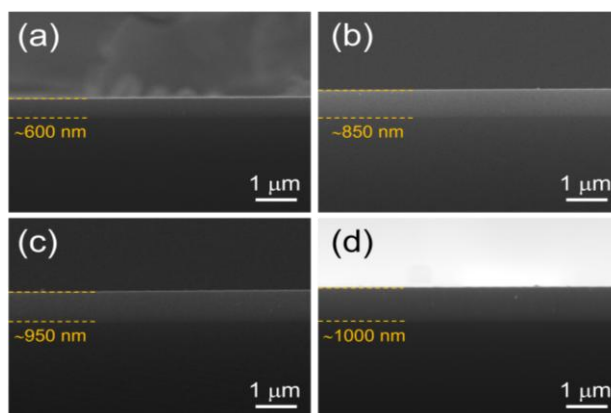


Figura 4.3.4. Imaginile în secțiune transversală cu microscop electronic de baleiaj (SEM) ale filmelor subțiri de CdTe pulverizate pe substrat de siliciu de tip p timp de 30 de minute, la următoarele puteri de radiofrecvență de lucru: (a) CdTe_70W; (b) CdTe_80W; (c) CdTe_90W și (d) CdTe_100W. Sunt indicate de asemenea măsurătorile corespunzătoare ale grosimii estimative SEM pentru filmele subțiri de CdTe [26].

Tabelul 10. Valorile măsurate ale grosimii filmelor subțiri de CdTe, depuse pe substrat de Si de tip-p, folosind analiza secțiunilor transversale [26].

Proba	Grosimea măsurată (nm)
CdTe_70W	583 ± 74
CdTe_80W	874 ± 22
CdTe_90W	958 ± 34
CdTe_100W	983 ± 21

Rata de creștere a filmului și, implicit, grosimea acestuia, cresc odată cu creșterea puterii RF [28]. Dependența grosimii filmelor subțiri nanostructurate de CdTe de puterea RF în timpul depunerii, din analiza imagistică SEM în secțiune transversală este reprezentată în Figura 4.3.5. Valorile grosimii filmelor subțiri tind să crească odată cu puterea RF, conform așteptărilor, iar acest lucru se datorează în primul rând creșterii energiei cinetice și a vitezei particulelor, conducând la o rată de depunere mai mare. Se observă o ușoară saturație la 90W și 100W, asociată cu energia excesiv de mare a ionilor injectați în țintă, care duce la pierderea în energie și în densitate a ionilor de argon prin implantarea lor în țintă.

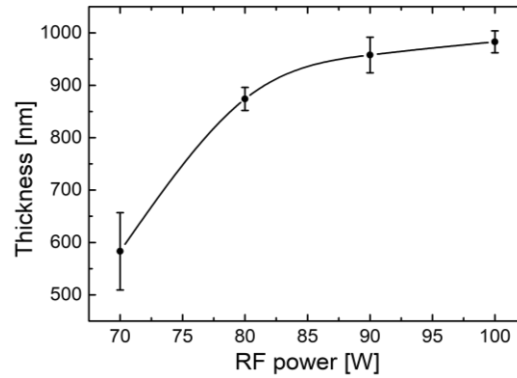
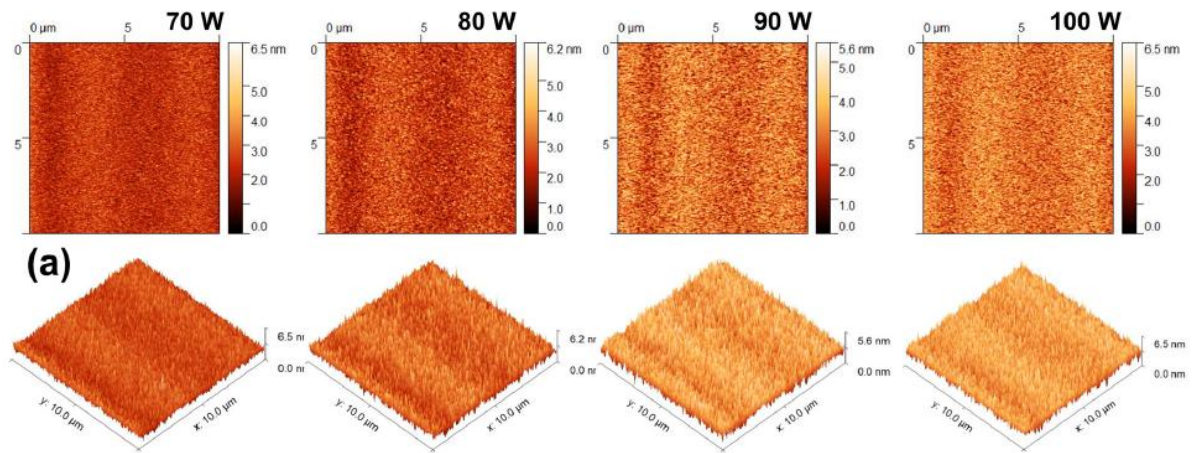


Figura 4.3.5. Variația grosimii filmului subțire de CdTe ca funcție de puterea RF a plasmei, în condițiile de fabricare specificate în text [26].

4.3.2.3. Analiza topografică a suprafeței prin AFM

Investigațiile morfologice în secțiune transversală SEM au fost combinate cu tehnica AFM pentru a obține o imagine completă asupra suprafețelor filmelor subțiri nanostructurate de CdTe. Topografiile de suprafață ale filmelor subțiri au fost analizate prin AFM, în modul non-contact. În figura 4.3.6 sunt prezentate imaginile AFM 2D și 3D ale topografiei de suprafață a filmelor subțiri nanostructurate de CdTe, la trei arii diferite de scanare: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (rândul superior), $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (rândul din mijloc) și $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (rândul inferior). Filmele obținute prezintă o suprafață netedă cu valori nu foarte mari ale rugozității (de ordinul unităților), atât la arii mici de scanare, cât și la arii mai mari de scanare (Figura 4.3.6).



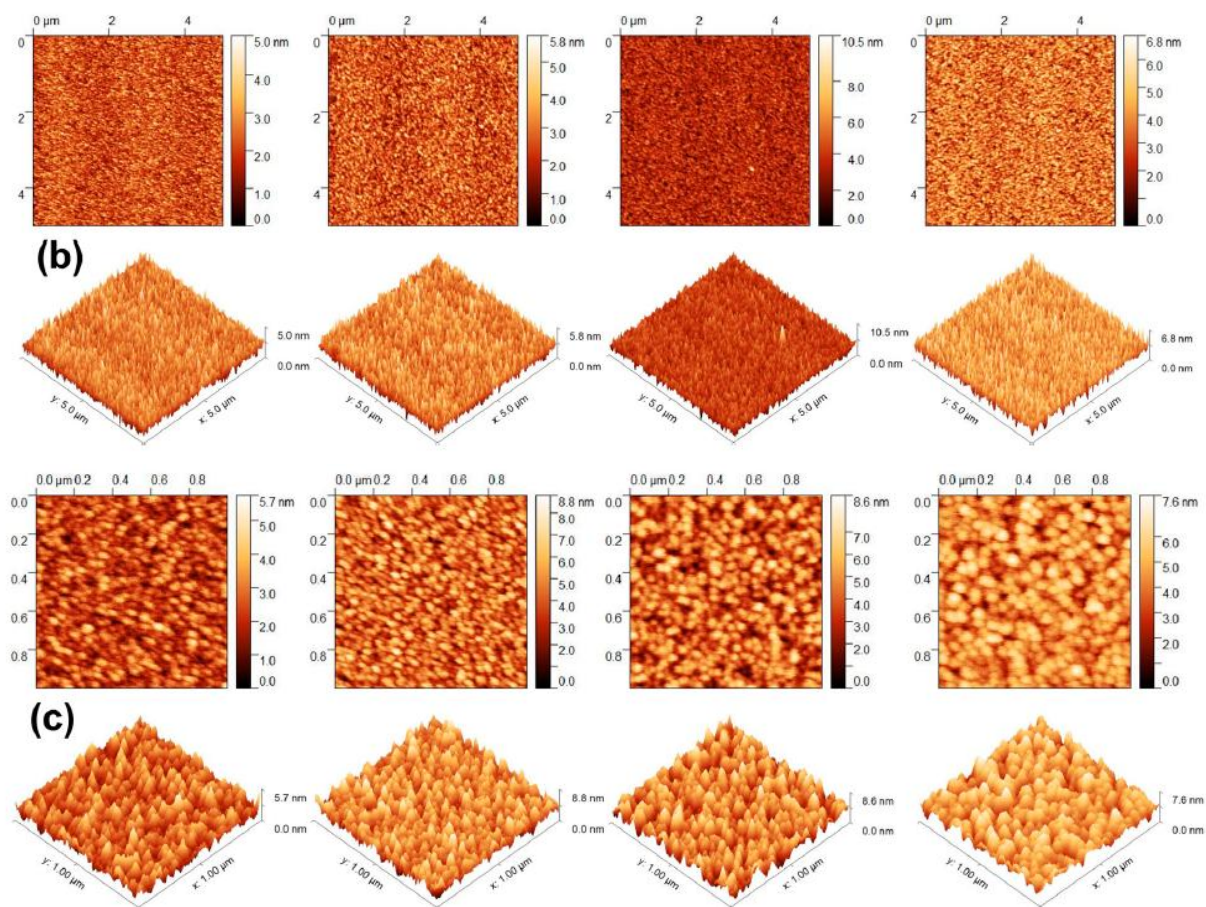


Figura 4.3.6. Imaginile topografice folosind microscopia cu forță atomică (AFM) în 2D și 3D, ale filmelor subțiri nanostructurate de CdTe depuse la diferite puteri RF, pentru zonele scanate de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (a), $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b) și $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (c) [26].

Au fost evaluați câțiva dintre cei mai importanți parametri ai suprafeței, dintre care amintim: rugozitatea suprafeței și parametrii statistici - parametrul de asimetrie Sskuize (Ssk), respectiv parametrul statistic Kurtosis (Sku). Valorile rugozității medii (RMS) pentru toate filmele subțiri nanostructurate de CdTe depuse pe substraturi de Si de tip-p, la diferite puteri de lucru sunt relativ scăzute și cresc odată cu creșterea puterii RF (Tabelul 13). Acest comportament a fost observat din graficul rugozității medii în funcție de puterea RF (Figura 4.3.7).

Tabelul 11. Parametrii morfologici ai suprafeței pentru filmele subțiri nanostructurate de CdTe depuse prin RF-MS, în care RMS indică rugozitatea medie, iar Ssk și Sku reprezintă coeficienții statistici de caracterizare a suprafeței [26].

Proba Aria	CdTe_70 W			CdTe_80 W			CdTe_90 W			CdTe_100 W		
	RMS (nm)	Ssk	Sku	RMS (nm)	Ssk	Sku	RMS (nm)	Ssk	Sku	RMS (nm)	Ssk	Sku
1x1 μm^2	0.622	0.145	-0.08	0.847	0.254	0.074	1.063	-0.144	-0.112	1.331	0.055	-0.399
5x5 μm^2	0.581	0.300	0.155	0.231	0.231	0.114	0.876	0.093	0.285	1.007	0.163	0.190
10x10 μm^2	0.521	0.171	0.109	0.137	0.137	0.056	0.664	0.009	0.223	0.739	-0.001	-0.007

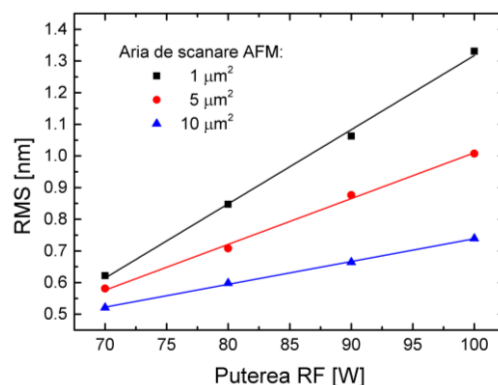


Figura 4.3.7. Variația rugozității medii pătrățice (RMS) în funcție de puterea RF utilizată la depunerea filmelor subțiri nanostructurate de CdTe. Această investigație include analize efectuate în trei zone de scanare distincte: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ reprezentate de triunghiuri albastre, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ indicate de cercuri roșii și $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ indicate de pătrate negre [26].

Filmele subțiri nanostructurate de CdTe obținute folosind diferite puteri RF prezintă valori scăzute ale rugozității de suprafață RMS, chiar și la cea mai mică arie de scanare, valori de ordinul nanometrilor și a zecimilor de nanometri. Variația RMS cu diferitele puteri RF pentru filmele subțiri nanostructurate de CdTe, în cele trei zone scanate, este reprezentată în Figura 4.3.7. Este evident că RMS-ul crește odată cu creșterea puterii RF. Astfel, se poate observa că pe măsură ce aria de scanare scade, toate filmele își păstrează omogenitatea și uniformitatea suprafeței, cu o rugozitate destul de scăzută. Conform imaginilor AFM, cea mai bună distribuție a vârfulor/văilor corespunde filmului crescut la puterea de 90 W. Această observație este în concordanță cu observațiile XRD.

4.3.2.4. Studiul proprietăților optice ale filmelor de CdTe, prin spectroscopie UV-VIS

Proprietățile optice ale filmelor subțiri nanostructurate de CdTe depuse pe substraturi de sticlă optică au fost examinate prin spectroscopie de transmisie și absorbție optică. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei. Spectrele de transmisie optică au fost înregistrate într-un interval de lungimi de undă cuprins între 400 și 1800 nm și sunt ilustrate în Figura 4.3.8. În regiunea 800–1800 nm, se observă valori de transmisie mai mari de 65%, confirmând proprietățile excelente de transmisie și indicând potențialul lor pentru a fi folosite ca strat absorbant.

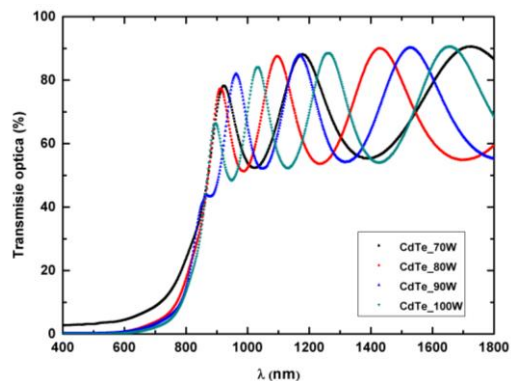


Figura 4.3.8. Spectrul de transmisie optică al filmului subțire de CdTe depus pe substrat de sticlă optică [26].

Valorile corespunzătoare grosimilor fiecărui film subțire de CdTe sunt reprezentate în Figura 4.3.9, în care se observă o bună concordanță între grosimile măsurate optic și cele evaluate din imaginile SEM

în secțiune transversală. Din spectrele de absorbție, au fost calculate valorile benzii interzise corespunzătoare materialului filmelor subțiri nanostructurate de CdTe, folosind reprezentarea Tauc.

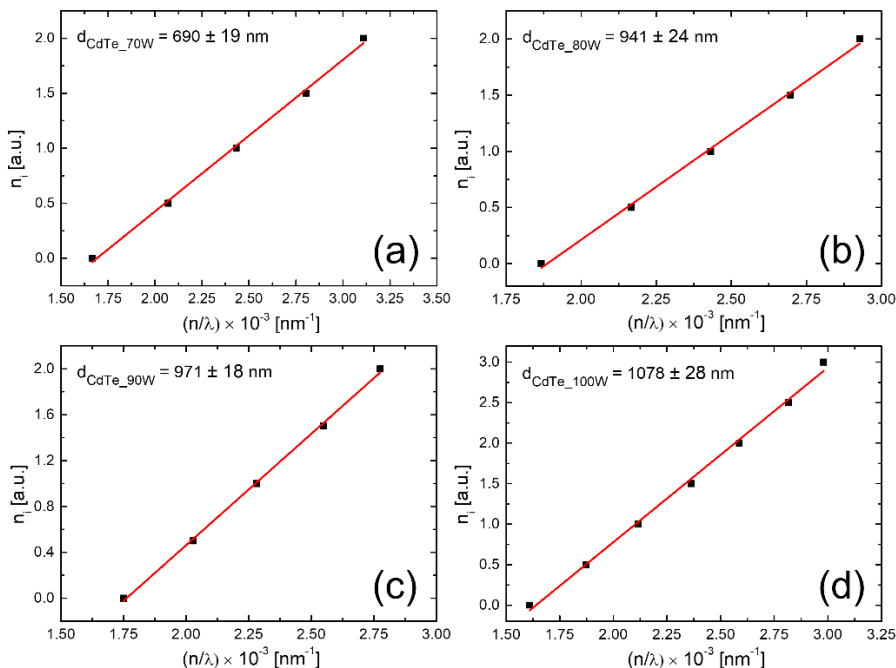


Figura 4.3.9. Determinarea grosimii stratului subțire de CdTe, pulverizat pe substrat de sticlă optică la 4 puteri RF ale plasmei de 70 W (a), 80 W (b), 90 W (c) and 100 W (d) [26].

Mai exact, lărgimea benzii interzise s-a determinat prin extragerea porțiunii liniare a graficului $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ pentru a obține $\alpha = 0$, rezultatele fiind prezentate în Figura 4.3.10. Observăm că, în ciuda variației grosimii filmului, E_g rămâne constant, situându-se în intervalul 1.44–1.49 eV, fiind apropiat de valorile anterioare raportate în literatură. Acest lucru sugerează că proprietățile optice ale filmului sunt stabile în ciuda modificării grosimii lor. [29].

Tabelul 12. Valorile energiilor benzii optice interzise pentru filmele subțiri de CdTe depuse pe sticlă optică [26].

Proba	Grosimea (nm)	E_g (eV)
CdTe_70W/sticlă optică	736 ± 15	1.44
CdTe_80W/ sticlă optică	941 ± 25	1.49
CdTe_90W/ sticlă optică	971 ± 18	1.47
CdTe_1000W/ sticlă optică	1078 ± 28	1.49

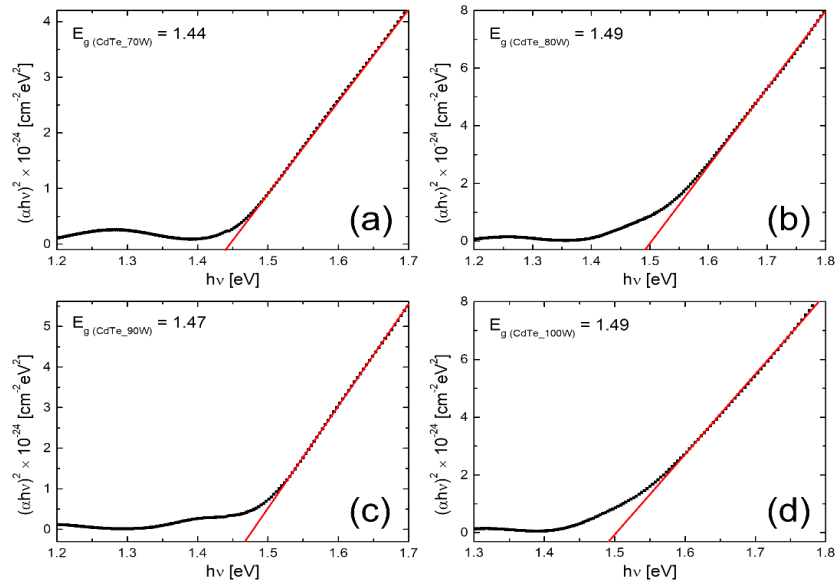


Figura 4.3.10. Dependența $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ pentru filmele de CdTe depuse pe sticlă optică la diferite puteri RF [26].

4.3.2.5. Caracterizările electrice ale structurii sandwich “Ag/CdTe/Al”

Mecanismul de transport al purtătorilor de sarcină prin structura tip "sandwich" Ag/CdTe/Al, realizată cu filmul subțire de CdTe depus prin pulverizare RF-MS, la o putere de 90W, a fost investigat prin trasarea caracteristicile I-U (vezi Figura 4.3.11), respectiv J-U (densitate de curent-tensiune) în scară logaritmică la polarizare directă (figura 4.3.12). Se disting două regiuni, prin două drepte cu pante diferite, fiecare legată de un mecanism de transport al purtătorilor de sarcină. Pentru prima regiune, la niveluri scăzute de injecție (tensiuni aplicate scăzute), panta dreptei a fost aproximativ egală cu 0,93. În această situație, este evident că predomină un mecanism de conducție ohmică, asigurat de purtătorii de sarcină de echilibru. Pentru niveluri de injecție ridicate (tensiuni ridicate), peste tensiunea de tranziție definită ($U_{\Omega-SCLC} = 0,53$ V), panta este aproape de 3 (mai exact 2,96), indicând un mecanism de conducție bazat pe Curenți Limitați de Sarcină Spațială (SCLC) în prezența unei distribuții exponențiale a stărilor de captură. Ultimul mecanism de conducție este întâlnit în mod obișnuit în materiale semiconductoare cu o mobilitate mică a purtătorilor de sarcină, având astfel o rezistență mare, de obicei compuși $A_{II}-B_{VI}$ cum ar fi CdS [31], ZnTe [32] și CdTe [33]. Fitarea datelor experimentale s-a realizat plecând de la relațiile care descriu aceste mecanisme de conducție [34, 35].

La tensiuni scăzute, caracteristica densității curent-tensiune este liniară și urmează legea lui Ohm:

$$J_{ohmic} = p_0 q \mu \frac{U}{d} = q \mu N_V \frac{U}{d} e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \quad (6)$$

În ecuația 6, p_0 este concentrația purtătorilor de sarcină liberi activați termic, la echilibru, q reprezintă sarcina elementară, μ este mobilitatea gurilor, U este tensiunea aplicată, d grosimea filmului subțire de CdTe. Densitatea efectivă de stări în banda de valență este dată de N_V , iar diferența dintre nivelul Fermi de echilibru și banda de valență este dată de $E_F - E_V$. T reprezintă temperatura absolută, în vreme ce k_B este constanta Boltzmann. Tranziția de la regimul conducției ohmice, la cel descris de o distribuție de stări de captură, prin curenți limitați de sarcină spațială (CLSS) se realizează peste o tensiune specifică ($U_{\Omega-SCLC} = 0.53$ V).

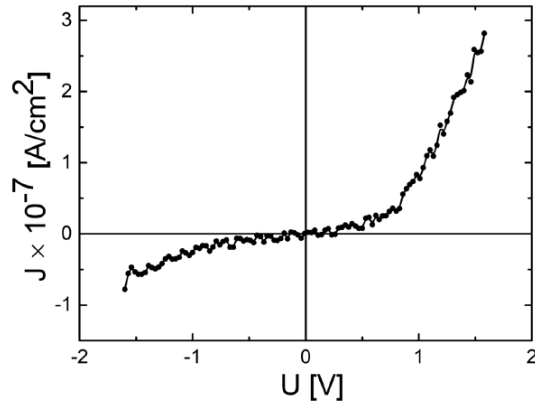


Figura 4.3.11. Caracteristica densitate de curent- tensiune (J - V) ambipolară a structurii sandwich “Ag/CdTe/Al” la întineric, înregistrată la temperatura $T= 316K$ [26].

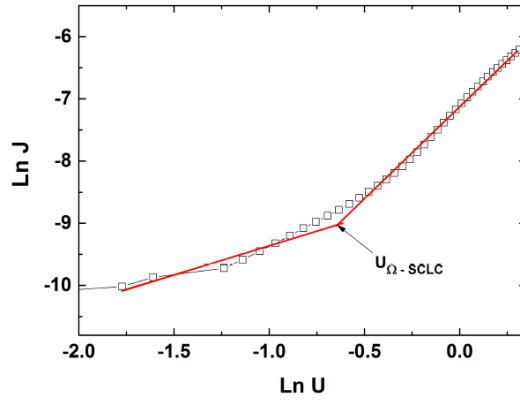


Figura 4.3.12. Caracteristica în scară logaritmică $\ln J$ vs $\ln U$, pentru structura Ag/CdTe/Al la polarizare directă și punerea în evidență a celor două regiuni liniare, specifice mecanismelor de conducție dominante. Cele două tipuri de mecanisme sunt separate de tensiunea de tranziție [26].

Relația care descrie distribuția exponențială de stări de captură în banda interzisă a stratului de CdTe este:

$$\rho(E) = \frac{N_t}{k_B T_C} e^{-\frac{E}{k_B T_C}} \quad (7)$$

în care N_t reprezintă numărul de stări de captură din unitatea de volum, pe unitatea de energie, iar E reprezintă adâncimea nivelurilor de captură în raport cu banda de conducție. Densitatea de curent, la nivele mari de injecție (tensiuni cuprinse între 0.6-1.25 V), este dată de ecuația 8, astfel:

$$J_{SCLC-exp} = q\mu N_V \frac{\epsilon^\gamma}{(qN_t)^\gamma} \frac{U^{\gamma+1}}{d^{2\gamma+1}} \quad (8)$$

unde ϵ indică constanta dielectrică a CdTe, iar $\gamma=T_C/T$ este raportul dintre temperatura caracteristică și temperatura ambientală. Se poate observa clar în Figura 4.3.12 că între 0,15 și 0,5 V mecanismul de conducție ohmică devine dominant, iar deasupra tensiunii de tranziție (stabilită la 0,53 V), între 0,6 și 1,25 V, transportul prin structura Ag/CdTe/Al se bazează pe CLSS în prezența distribuției exponențiale a stărilor de captură. Atunci când se aplică o polarizare inversă (al treilea cadran din Figura 4.5.11),

mecanismul dominant de transport prin structura Ag/CdTe/Al este bazat pe efectul Schottky. În această situație, densitatea curentului poate fi scrisă sub forma:

$$J_s = A^* T^2 e^{-\frac{\Phi}{k_B T}} e^{\frac{\beta_S \sqrt{U}}{k_B T \sqrt{w}}} = J_{s0} e^{\frac{\beta_S \sqrt{U}}{k_B T \sqrt{w}}} \quad (9)$$

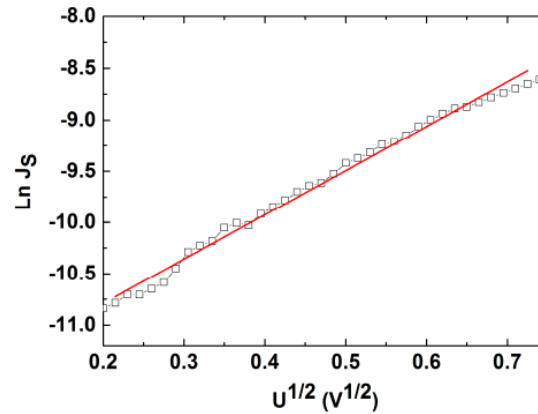


Figura 4.3.13. Caracteristica logaritmică J_s funcție de $U^{1/2}$ la polarizare inversă, pentru determinarea stratului de baraj w [26].

unde A^* reprezintă constanta Richardson pentru semiconductori $A^* = \frac{4\pi q m^* K^2}{h^3}$, $\beta_S = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$ este coeficientul Schottky, w este regiunea de sărăcire, iar Φ reprezintă înălțimea barierei Schottky. Figura 4.3.13 ilustrează dependența logaritmică a densității curentului de saturație față de tensiunea la polarizare inversă înregistrată la 316K și permite evaluarea lărgimii stratului de baraj w , care în acest caz a fost 10 nm. Pentru a determina înălțimea barierei Schottky, de la interfața Al/CdTe, responsabilă de asimetria caracteristicii J-U din Fig. 4.3.11, am măsurat caracteristicile J-U la polarizare inversă, pentru câteva temperaturi în intervalul (316K, 364K), așa cum este prezentat în Figura 4.3.14a. Astfel, dacă se cunoaște coeficientul Schottky β_S , din pantele dreptelor din figura 4.3.14a se poate determina lărgimea stratului de baraj w ($w = \frac{\beta_S^2}{(k_B T \cdot \text{tg} \alpha)^2}$). Figura 4.3.14b evidențiază dependența liniară a $\ln(J_{s0}/T^2)$ vs. $(10^3/T)$ pentru toate cele patru temperaturi, permițând astfel determinarea barierei Schottky la interfața Al/CdTe, pentru care am obținut valoarea de 0.47 eV.

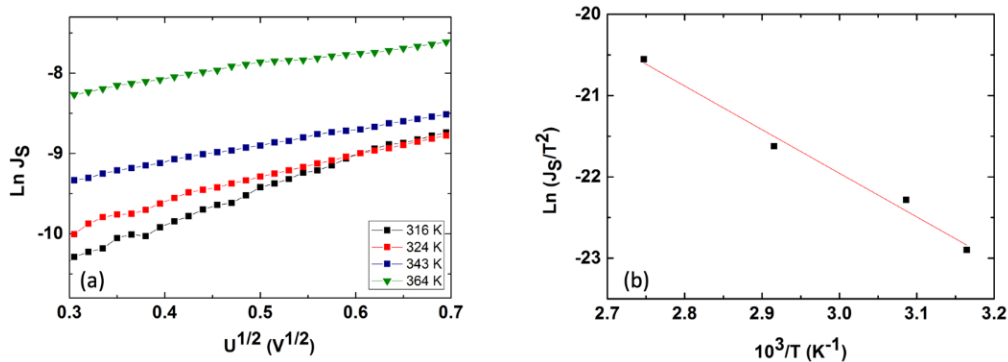


Figura 4.3.14. (a) Caracteristicile J_s vs. $U^{1/2}$ în scară logaritmică, înregistrate la temperaturi diferite. Bariera Schottky pentru interfața Al/CdTe, $\Phi = 0.47$ eV, a fost evaluată prin (b) dependența $\ln\left(\frac{J_{s0}}{T^2}\right)$ vs. $\left(\frac{10^3}{T}\right)$ [26].

Semnalăm prezența unei diferențe între valoarea determinată experimental a înălțimii barierei $\Phi = 0.47$ eV de la interfața Al/CdTe în comparație cu valoarea teoretică a barierei Schottky, calculată cu formula de mai jos:

$$\chi_{CdTe} + E_{g\ CdTe} - \Phi_{Al} \cong 3.7\ eV + 1.4\ eV - 4.3\ eV \cong 0.8\ eV \quad (10)$$

Această diferență poate fi explicată luând în considerare prezența unor stări de suprafață la interfața dintre cele două materiale. De exemplu, prezența unor impurități donoare la interfață duce la creșterea concentrației de electroni la interfață, deci la apropierea benzii de conducție de nivelul Fermi la interfață în raport cu poziția ei în regiunea neutră, astfel încât bariera Schottky ($\Phi = \Phi_{Al} - \chi_{CdTe}$) va scădea.

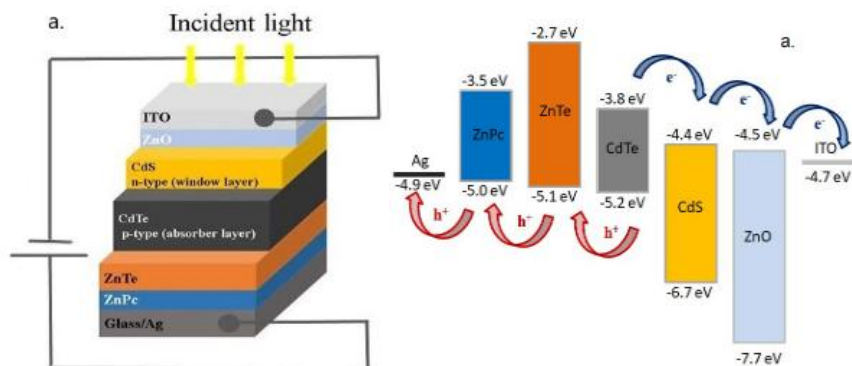
4.4. Efectul electrodului de contact (de spate) asupra performanțelor celulelor fotovoltaice ultrasubțiri bazate pe heterojuncțiunea CdS/CdTe

În cadrul acestei secțiuni este prezentată analiza contactului de spate cel mai potrivit, care să asigure o colectare eficientă a gurilor rezultate în procesele de fotogenerare. Studiul comparativ s-a realizat între două structuri fotovoltaice multistrat sub-micrometrice, bazate pe compuși A_{II}–B_{VI}, utilizând diferite structuri pentru realizarea electrodului de spate, Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO și ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO, depuse pe substraturi de sticlă optică, imbinând tehnica de pulverizare catodică în regim RF, cu evaporarea termică în vid. Rezultatele obținute în această secțiune a tezei au fost publicate în lucrarea “Raduta, A., Panaitescu, A., Radu, A., Ion, L., Antohe, V., Toma, O., Iftimie, S., & Antohe, S. (2023). Effect of the back contact electrode on the performances of the ultra-thin photovoltaic cells based on the CdS/CdTe heterojunction. Chalcogenide Letters, 871–882. <https://doi.org/10.15251/cl.2023.2012.871>” [35].

4.4.1. Detalii experimentale

Reprezentarea schematică și diagrama benzilor energetice ale dispozitivelor fotovoltaice Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO și Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ITO sunt prezentate în Figura 4.4.1.

Pentru dispozitivul Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO, cu excepția filmelor de Ag și ZnPc care au fost depuse prin evaporare termică, toate celelalte straturi componente (ZnTe, CdTe, CdS și ZnO) au fost obținute exclusiv prin tehnica RF-MS. Infrastructura de laborator și materialele folosite în acest studiu aparțin Laboratorului de “Straturi subțiri” al Centrului MDEO.



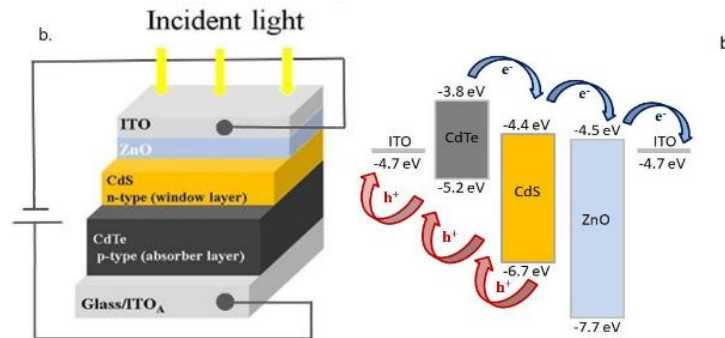


Figura 4.4.1. Reprezentarea schematică și diagrama benzilor energetice pentru **(a)** Structura fotovoltaică Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO și **(b)** Structura fotovoltaică Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

Prezența stratului de ZnO, deus înaintea stratului de ITO, creează o barieră energetică neglijabilă pentru electroni, dar o barieră înaltă pentru goluri la interfața cu CdS [36], facilitând colectarea electronilor. În cazul structurii Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO, pentru îmbunătățirea colectării golurilor au fost folosite două straturi cu conducție de tip-p, ZnPc și ZnTe. Cu toate că au fost create interfețe suplimentare, bariera energetică pentru goluri a fost continuu redusă începând de la absorbantul principal CdTe, asigurând o bună colectare a golurilor. Valorile utilizate pentru lucrul termodinamic de extracție al electrozilor și pentru banda interzisă a materialelor anorganice, împreună cu orbitalii moleculari (LUMO și HOMO) corespunzători materialelor organice, au fost preluate din literatură, din studii care discută arhitecturi similare, ITO și ZnO [36], Ag [31, 37, 38], CdS [39], CdTe [40], ZnTe [31, 37, 41], și ZnPc [42]. Pe de altă parte, în cazul structurii Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO, cu excepția substraturilor de sticlă acoperite cu ITO_A disponibile comercial, toate straturile au fost pregătite prin tehnica RF-MS în aceleași condiții ca filmele folosite în structurile Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO.

În tabelul 15 sunt prezentate condițiile de depunere, împreună cu grosimea tuturor filmelor subțiri componente. Grosimea straturilor subțiri a fost adaptată având în vedere alte studii similare din literatură. Pe baza rezultatelor obținute în [20], am mărit grosimea filmului de ITO și, pentru a nu extinde prea mult grosimea electrodului de colectare a electronilor, am considerat aceeași grosime pentru stratul de ZnO. Grosimea de ZnTe a fost configurată având în vedere studiul prezentat în [43], iar o referință pentru grosimea filmului de CdS poate fi găsită în [44]. Deoarece contactul de spate a fost adaptat ca o arhitectură multistrat, respectiv Ag/ZnPc/ZnTe, iar grosimea straturilor de ZnTe și Ag a fost setată (contactul metalic a fost proiectat să aibă aceeași grosime ca electrodul conductor transparent), pentru a nu crește prea mult rezistența serie a întregului dispozitiv odată cu grosimea, s-a considerat că filmul tampon ZnPc să fie jumătate din celelalte două componente ale HTLE. De obicei, grosimea stratului absorbant de CdTe pentru astfel de dispozitive este cuprinsă între 1-3 μm . Pentru realizarea heterojuncțiunii CdS/CdTe ultra-subțire, am decis să reducem în mod semnificativ grosimea acestuia la jumătate din 1 μm . O referință relevantă este [45]. Desigur, procesul de optimizare implică studii suplimentare, după cum este sugerat în [46, 47].

Tabelul 13. Detaliile de fabricare ale filmelor ultra-subțiri de Ag, ZnPc, ZnTe, CdTe, CdS și ITO, pentru dispozitivele fotovoltaice construite Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO și Sticlă/ITO/Ag/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

Film ultra-subțire	Ag	ZnPc	ZnTe	CdTe	CdS	ZnO	ITO
Metoda de depunere	TVE	TVE	RF-MS	RF-MS	RF-MS	RF-MS	RF-MS
Temperatură sursă (°C)	1000	325	-	-	-	-	-
Temperatură substrat (°C)	100	50	200	230	230	RT	RT
Presiune de lucru (Pa)	4×10^{-3}	4×10^{-3}	2.5	8.6	8.6	6.3	8.6
Putere de lucru (W)	-	-	50	35	35	50	80
Rata de depunere (Å/sec)	20	5	-	-	-	-	-
Timp de depunere (min)	1	2	10	60	20	45	30
Grosimea (nm)	100 - QCM	60 - QCM	100 - QCM	563 - OT	51 - XRR	50 - QCM	100 - QCM

QCM - monitor cu cristal de cuarț; OT - spectroscopie de transmisie optică; XRR - reflectometrie cu raze X;

Comportamentul electric al dispozitivelor fotovoltaice fabricate a fost analizat prin caracteristicile curent-tensiune (I-V) în întuneric. Am determinat cei mai importanți parametri interni: rezistențele serie R_s și șunt R_{sh} , curentul invers de saturație I_0 și factorul de idealitate n al diodei. Mai mult, caracteristicile I-V la iluminare în condiții AM 1.5 (densitatea incidentă a puterii egală cu 100 mW/cm^2) au fost trasate și folosite la determinarea parametrilor tipici în regim de fotoelement, precum: tensiunea la circuit deschis V_{oc} , densitatea curentului de scurtcircuit J_{sc} , puterea maximă de ieșire P_{max} și factorul de umplere FF . Substraturile folosite au fost de sticlă optică cu lățimea de 11 mm și lungimea de 21 mm, iar suprafața activă a dispozitivelor fotovoltaice fabricate a fost de 0.4 cm^2 . Configurația experimentală a constat dintr-un echipament Keithley Source Meter 2400, iar pentru caracteristicile I-V la iluminare am folosit un simulator solar Newport Oriel, controlate cu ajutorul unui computer. Măsurătorile au fost efectuate în aer, la temperatura camerei.

4.4.2. Rezultate și discuții

A. Rezultatele electrice și foto-electrice ale structurii în configurație Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO

Caracteristicile curent-tensiune în întuneric evidențiază un comportament non-liniar și asimetric (a se vedea Figurile 4.4.2a, c). Pentru evaluarea valorilor rezistențelor șunt și serie, s-a luat în considerare un model eficient, bazat pe ecuația modificată Shockley-Read:

$$I = I_0 \left\{ e^{\left| \frac{q(V-IR_s)}{nk_B T} \right|} - 1 \right\} + \frac{V-IR_s}{R_{sh}} \quad (11)$$

în care I_0 reprezintă curentul de saturație, n este factorul de idealitate al diodei, R_s este rezistența serie, iar R_{sh} este rezistența șunt a structurii.

Graficul semilogaritm al caracteristicilor I-V la polarizare directă, în întuneric, este prezentat în Figura 4.4.2b. Din partea liniară a graficului $\ln(I_{\text{întuneric}})$ vs. V , a fost obținută panta ($\beta = q/(nk_B T) = 12.06$), rezultând pentru factorul de idealitate valoarea $n = 3.19$. Intersecția liniei drepte cu axa curentului a dat valoarea $I_0 = 3.24 \times 10^{-8} \text{ A}$ pentru curentul de saturație. Pentru a crește precizia evaluării acestor parametri,

trebuie eliminat efectul rezistențelor R_s și R_{sh} . Valorile acestor două rezistențe s-au determinat din analiza dependenței rezistenței diferențiale R_0 de curentul invers de saturație, la polarizare directă.

Conform ecuației (49), graficul R_0 vs. $1/I_{\text{intuneric}}$ poate fi împărțit în două regiuni: regiunea curenților mari și regiunea curenților mici. Din prima regiune liniară extrapolată, s-a evaluat valoarea parametrului de idealitate n , care din panta graficului a fost 2.671. S-au determinat R_s , care în acest caz a fost 30 k Ω , iar R_{sh} 1.53 M Ω . Pentru a îmbunătăți liniaritatea dependenței $\ln(I)$ vs. V și pentru a determina valorile parametrilor n și I_0 cu o precizie mai mare, efectul rezistenței serie R_s a fost eliminat prin următoarea schimbare de variabilă: $Y = V - IR_s$. Folosind noua variabilă și considerând Y ca fiind căderea de tensiune strict pe stratul de baraj al heterojuncțiunii, ecuația (11) devine:

$$(12) \quad I = I_0 [e^{\beta Y} - 1] + \frac{Y}{R_{sh}}$$

Astfel, prin trasarea graficului $\ln(I)$ vs. Y , se poate obține o altă aproximare pentru n și I_0 , așa cum este arătat în figura 4.4.2d. Prin această nouă aproximare, regiunea liniară se extinde de la 0.07 V la 0.3 V. Eliminând efectele induse de rezistența serie, valorile obținute pentru n și I_0 au fost 2.685 și 2.54×10^{-8} A. Ultimul pas pentru a obține valori foarte precise pentru n și I_0 este graficul semilogaritmice al curentului real, care străbate stratul de baraj, $I - Y/R_{sh}$ în funcție de Y , care respectă ecuația modificată Shockley-Read (vezi Figura 4.4.3).

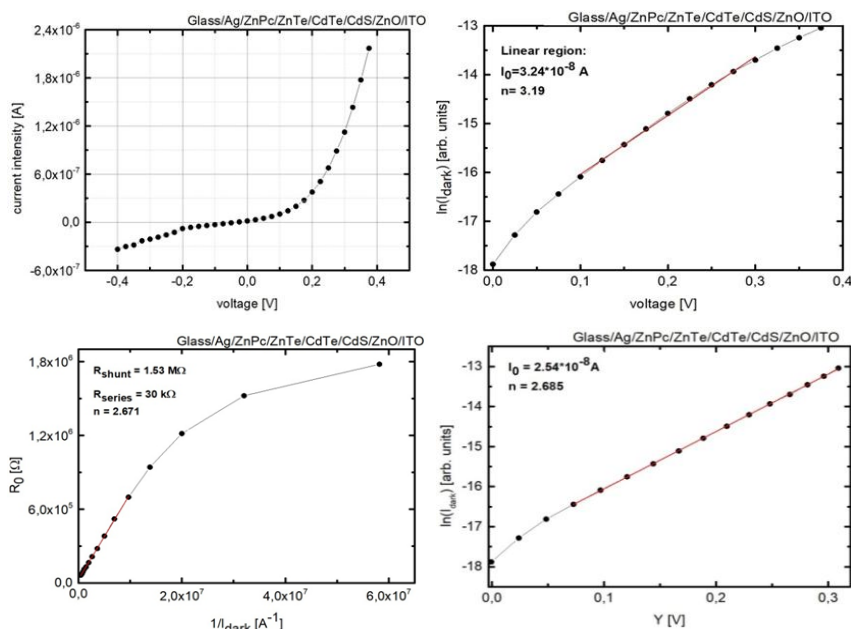


Figura 4.4.2. (a) Caracteristicile curent-tensiune în întuneric pentru structura fotovoltaică Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO, **(b)** Caracteristicile la întuneric, la polarizare directă într-un grafic semilogaritmice al structurii fotovoltaice Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO; prima evaluare pentru n - factorul de idealitate al diodei și I_0 - curentul invers de saturație, **(c)** Graficul R_0 vs. $1/I_{\text{intuneric}}$ corespunzător structurii fotovoltaice Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO; evaluarea parametrilor n , R_s și R_{sh} , **(d)** Dependența $\ln(I_{\text{intuneric}})$ vs. Y pentru structura fotovoltaică Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO pentru noua variabilă $Y = V - IR_s$ [35].

Din regiunea liniară extinsă (0.05-0.3V) din figura 4.4.3, au fost determinate valorile parametrilor n și I_0 ca fiind 2.1 și 7.53×10^{-9} A. Se poate observa cu ușurință că, după eliminarea efectelor rezistenței serie, cât și al celei șunt, liniaritatea în graficul din figura 4.4.2 s-a extins, permițând o evaluare mai bună a parametrilor. Spectrul de acțiune al structurii în configurație Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO este prezentat în figura 4.4.4.

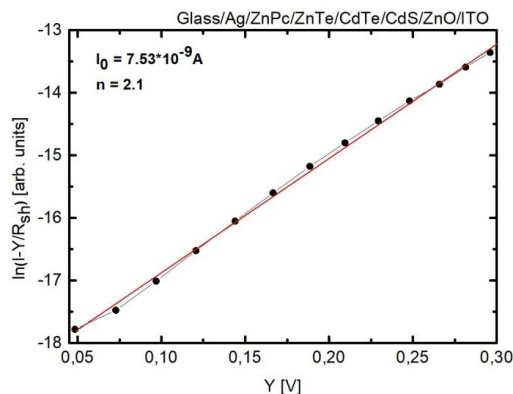


Figura 4.4.3. Graficul semilogaritm $\ln\left(1 - \frac{Y}{R_{sh}}\right)$ vs. Y al curentului de întineric, la polarizare directă, corespunzător structurii Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

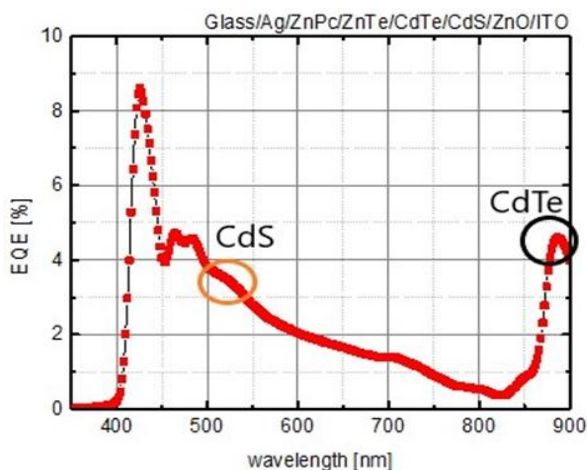


Figura 4.4.4. Spectrul de acțiune al structurii în configurație Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

Maximele corespunzătoare principalilor compuși care contribuie la fotogenerare, CdTe ca strat absorbant și CdS ca strat de fereastră au fost detectate ușor, dar răspunsul fotovoltaic datorat heterojuncțiunii CdS/CdTe este slab. Existența unui “umăr” în locul unui maxim individual în jurul valorii de 540 nm poate fi legată de prezența filmului subțire ZnTe, care are lărgimea benzii interzise 2.27 eV, sugerând și contribuția sa la fotogenerare. Din păcate, răspunsul fotovoltaic este slab din cauza unei colectări slabe a purtătorilor fotogenerați: electroni la electrozii superiori ZnO/ITO și goluri la electrozii de spate, din Ag. Caracteristicile curent-tensiune la iluminare, în condiții AM 1.5 (vezi figura 4.4.5) confirmă comportamentul indicat de spectrele de acțiune.

Tabelul 14. Parametrii tipici în regim de fotoelement pentru structura în configurație Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

Proba	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	P_{max} (μW)	FF (%)
Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO	400	73.6	5.8	20

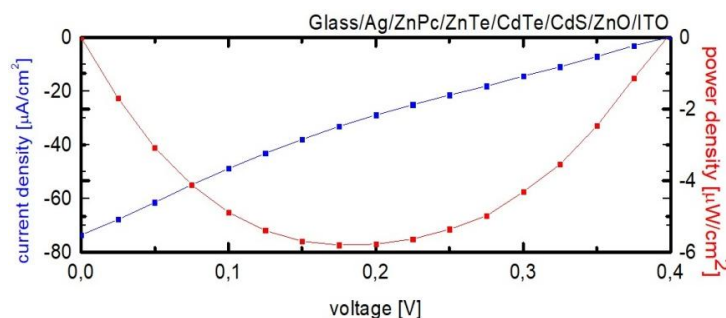


Figura 4.4.5. Caracteristicile densității curentului - tensiune (linia albastră) și densității puterii - tensiune (linia roșie) în condiții AM 1.5 pentru dispozitivul fotovoltaic Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

B. Rezultatele electrice și foto-electrice ale structurii în configurație Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO

În cazul structurii fotovoltaice Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO, pentru evaluarea parametrilor n , I_0 , R_s , R_{sh} , s-a aplicat același protocol ca în cazul structurii Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO. Caracteristicile curent-tensiune (I-V) în întuneric, pentru ambele polarizări, sunt prezentate în figura 4.4.6.

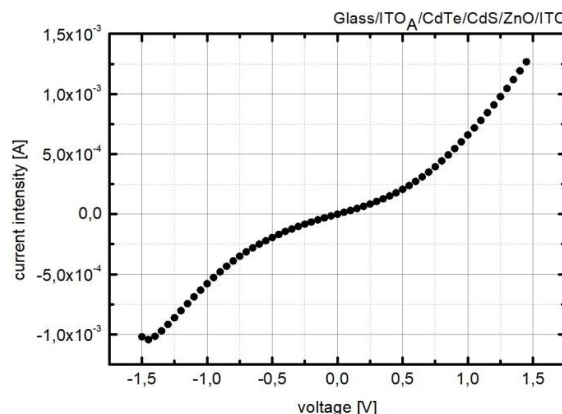


Figura 4.4.6. Caracteristica I-V în întuneric a structurii Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO înregistrată la temperatura camerei - polarizare directă și inversă [35].

După cum se poate observa ușor, asimetria foarte mică a caracteristicii I-V sugerează o valoare redusă a rezistenței șunt a celulei. Pentru o comparație riguroasă cu structura descrisă anterior, utilizând ecuația modificată Shockley-Read, au fost determinate valorile parametrilor n , I_0 , R_s și R_{sh} urmând protocolul descris mai sus. În tabelul 17 sunt prezentate valorile parametrilor electrice evaluați.

Tabelul 15. Valorile parametrilor electrici tipici care caracterizează structurile Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO și Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO. Graficul f_1 reprezintă $\ln(I)=f(U)$. Graficul f_2 reprezintă $\ln(I)=f(Y)$. Graficul f_3 reprezintă $\ln(I-Y/R_{sh})=f(Y)$ [35].

Proba	R_s ($k\Omega$)	R_{sh} ($M\Omega$)	I_0 (μA)	n
Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO	3	1.53	$0.0324 - f_1$	$3.19 - f_1$
			$0.0254 - f_2$	$2.68 - f_2$
			$0.00753 - f_3$	$2.1 - f_3$
Sticlă/ITO _A /CdTe/CdS/ZnO/ITO	0.48	0.003	$3.23 - f_1$	$10.5 - f_1$
			$3.78 - f_2$	$9.58 - f_2$
			$0.7 - f_3$	$6.68 - f_3$

Pentru structura în configurație Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO, valorile rezistențelor serie și șunt sunt cu aproximativ unul, respectiv trei ordine de mărime mai mari, datorită unui număr crescut de interfețe față de structura Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO. Factorul de idealitate al diodei și curentul invers de saturație au valori mai mari pentru proba Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO, explicând în acest fel asimetria slabă a caracteristicii I-V. Comportamentul electric al acestei structuri în întuneric este susținut de răspunsul său spectral, prezentat în Figura 4.4.7.

Spectrul de acțiune ale structurii Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO evidențiază în mod clar pragul lungimii de undă pentru tranzițiile optice directe pentru CdTe și CdS și, per total, o valoare crescută a eficienței cuantice externe, evaluată pentru intervalul din domeniul vizibil al spectrului solar. Comportamentul fotoelectric al structurii Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO este prezentat în Figura 4.4.8, în timp ce parametrii specifici sunt colectați în Tabelul 18.

Rezultatele prezentate sugerează că arhitectura electrozilor care asigură transportul golurilor și colectarea acestora joacă un rol important în performanțele fotovoltaice ale dispozitivelor fabricate. Electrocul multi-strat Ag/ZnPc/ZnTe a crescut considerabil rezistența șunt a probelor, în comparație cu electrocul de ITO, dar a crescut și rezistența serie, conducând la o scădere a factorului de umplere.

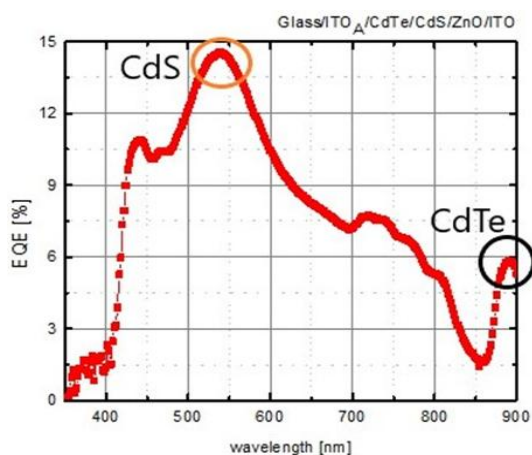


Figura 4.4.7. Spectrul de acțiune al structurii în configurație Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

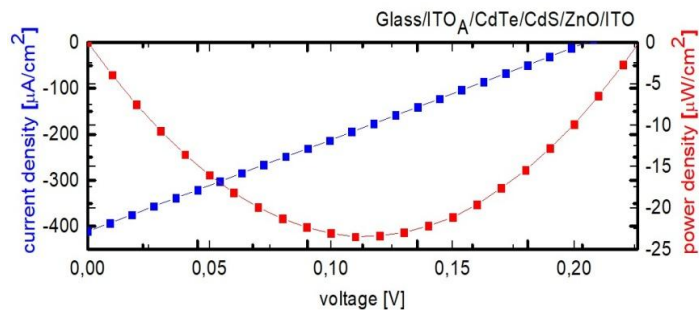


Figura 4.4.8. Caracteristicile densitate de curent-tensiune (linia albastră) și densitate de putere-tensiune (linia roșie), la iluminare, în condiții AM 1.5 pentru structura în configurație Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

Tabelul 16. Valorile parametrilor tipici în regim de fotoelement pentru structura Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO [35].

Proba	V _{oc} (mV)	J _{sc} (μA/cm ²)	P _{max} (μW)	FF (%)
Sticlă/ITO _A /CdTe/CdS/ZnO/ITO	230	411	23.5	25

Concluzii generale

1. Concluzii privind efectele tratamentului termic asupra proprietăților fizice ale filmelor subțiri de ITO crescute prin pulverizare catodică în regim RF

- După cum era de așteptat, a crescut numărul vacanțelor de oxigen pentru filmele subțiri de ITO supuse tratamentului termic *ex-situ*. De asemenea, pentru toate probele tratate s-a observat creșterea numărului de atomi de oxigen legați, cu creșterea temperaturii de încălzire.
- Nu s-au observat modificări semnificative pentru probele netratate și cele tratate termic în ceea ce privește transmisia optică.
- În cazul probelor de ITO supuse tratamentului *ex-situ*, prin evaluarea parametrului skewness din măsurătorile AFM s-a observat că planaritatea suprafeței se îmbunătățește cu creșterea temperaturii.
- Creșterea numărului vacanțelor de oxigen a condus la o creștere semnificativă a conductivității electrice, chiar și cu 5 ordine de mărime. S-a demonstrat că tratamentul *ex-situ* a dus la o mai bună cristalinitate, planaritate a suprafeței și conductivitate electrică în ceea ce privește probele netrate și cele tratate *in-situ*.

2. Concluzii privind prepararea și caracterizarea straturilor subțiri din compuși semiconductori AII-BVI folosite ca „straturi fereastră” în celulele solare având ca absorbant un strat de CdTe

- S-au preparat și caracterizat filmele subțiri de ZnX (X=S, Se) și CdTe, în vederea utilizării lor la realizarea unor structuri de celulă solară de tip superstrat.
- Caracterizările XRD au demonstrat că filmele subțiri de ZnX (X=S, Se) depuse prin RF-MS au structuri cubice, filmele fiind puternic texturate. S-a observat o tendință slabă de creștere a dimensiunilor cristalitelor odată cu creșterea grosimii filmelor. Iradierea cu protoni duce la creșterea gradului de dezordine structurală și, prin urmare, la scăderea zonelor de coerență cristalină (a dimensiunii nanocristalitelor), în timp ce stresul mecanic a crescut.
- Studiile morfologice au indicat că filmele investigate prezintă suprafețe netede, uniforme și fără picături nestructurate. Valorile benzii interzise optice au crescut odată cu creșterea grosimii filmului, în acord cu scăderea dimensiunii cristalitelor anunțată mai sus, în deplină concordanță cu efectele de confinare cuantică.
- Spectrele de acțiune (EQE în funcție de lungimea de undă) au demonstrat o extindere semnificativă a regiunii de răspuns spectral a structurilor multistrat de tip ITO/ZnS/ZnSe/CdTe, către lungimi de undă mici (UV). După iradierea cu protoni, răspunsul fotovoltaic este redus datorită unei creșteri semnificative a densității de defecte (stări de captură) induse de iradierea cu protoni în regiunile de sarcină spațială ale structurilor.
- Studiile de îmbătrânire în fond ridicat de radiație, simulate prin iradiere cu particule alfa și protoni au arătat că spectrul de acțiune al EQE este alterat semnificativ. Explicația este legată de reducerea timpului de viață al purtătorilor de sarcină fotogenerați ca urmare a introducerii de defecte, acționând în calitate de centri de recombinare și de captură în regiunile de sarcină spațială ale heterojuncțiunilor.

3. Concluzii privind prepararea și caracterizarea filmelor subțiri de CdTe depuse prin pulverizare RF pentru aplicații fotovoltaice

- Studiul actual prezintă o analiză a efectului puterii RF asupra caracteristicilor morfologice, structurale, optice și electrice ale filmelor subțiri nanostructurate de CdTe obținute prin tehnica de pulverizare RF-MS. Filmele subțiri au fost produse prin varierea puterii de depunere între 70 W și 100 W.
- Analiza structurală a arătat că toate probele sunt policristaline cu o texturare bună și o orientare preferențială cu planele cristalografice (111) paralele la suprafață. S-au fost determinat parametri

structurali tipici, precum dimensiunea cristalitelor, micro-stresul și constanta de rețea. S-a observat o tendință de creștere a dimensiunii cristalitelor corelată cu creșterea puterii de pulverizare RF.

- Investigațiile SEM ale filmelor subțiri nanostructurate de CdTe au permis estimarea grosimilor corespunzătoare (583 nm pentru CdTe depus la 70W, 874 nm pentru proba depusă la 80W, 958 nm pentru CdTe depus la 90W și 983 nm pentru cel depus la 100 W).
- S-au obținut valori relativ scăzute ale parametrului de rugozitate RMS , observându-se o tendință de creștere liniară a acestuia corelată cu creșterea puterii de pulverizare RF.
- Transparența de peste 65% în regiunea 800–1800 nm indică faptul că materialul obținut în aceste condiții specifice poate fi utilizat cu succes ca strat absorbant în diferite structuri optoelectronice. În plus, din spectrele de transmisie au fost estimate și valorile grosimilor fiecărui film subțire de CdTe (690 nm la 70 W, 941 nm la 80 W, 971 nm la 90 W și 1078 nm la 100 W). S-a observat o bună concordanță cu cele determinate prin analiza SEM în secțiune transversală.
- Spectrele de absorbție au permis evaluarea lărgimii benzii interzise experimentală a CdTe din tehnica de reprezentare Tauc. S-au obținut valori de 1.44 eV pentru proba depusă la 70 W, 1.47 eV pentru cel la 90 W și 1.49 eV pentru cele de la 80 W și 100 W, care sunt în concordanță cu literatura de specialitate.
- Structurile „sandwich” de tipul Ag/CdTe/Al au fost caracterizate electric prin măsurarea caracteristicilor I-V la diferite temperaturi în intervalul 300-400 K.
- La polarizarea directă, mecanismele de conducție dominante identificate au fost conducția ohmică la nivele mici de injecție (între 0.15 V și 0.5 V) și peste o tensiune de tranziție de 0.56 V, la nivele mai mari de injecție (0.6–1.25 V), mecanismul de conducție dominant devine cel al Curenților Limitați de Sarcină Spațială în prezența unei distribuții exponențiale de stări de captură.
- La polarizarea inversă, emisia termică peste barieră a purtătorilor de sarcină majoritari (golurile în cazul acestui material) asistată de câmp (mecanismul Schottky) a fost identificat ca mecanism de transport. S-au determinat grosimea stratului de baraj (~ 10 nm) și înălțimea barierei Schottky $\Phi \approx 0.47$ eV.
- Concluzia generală este că filmele subțiri de CdTe depuse la 90 W prezintă cele mai bune caracteristici pentru a fi utilizate ca strat absorbant în celulele solare submicrometrice.

4. Concluzii privind studiul efectului electrodului de contact (de spate) asupra performanțelor celulelor fotovoltaice ultrasubțiri bazate pe heterojoncțiunea CdS/CdTe.

- Plecând de la două arhitecturi ale electrozilor de colectare și transport al golurilor, Ag/ZnPc/ZnTe și ITO, păstrând configurația ZnO/ITO ca electrod de față de transport a electronilor, s-au fabricat două structuri în configurație Sticlă/Ag/ZnPc/ZnTe/CdTe/CdS/ZnO/ITO și Sticlă/ITO_A/CdTe/CdS/ZnO/ITO, bazate pe heterojoncțiune ultra-subțire CdTe/CdS.
- Factorul de idealitate al diodei n și curentul invers de saturație I_0 au fost determinați cu o precizie ridicată, eliminând efectele induse de rezistențele serie și sunt.
- S-a arătat că un strat de transport al golurilor având configurația Ag/ZnPc/ZnTe asigură o valoare crescută a lui R_{sh} . În același timp, contribuie la creșterea lui R_s și implicit, la scăderea parametrilor fotoelectrici, în principal a factorului de umplere.
- Pe de altă parte, utilizarea unui strat individual de ITO ca și contact de spate, direct pe filmul absorbant de CdTe, creează interfața ITO/CdTe care determină o valoare foarte mică a lui R_{sh} și, de asemenea, scade parametrii fotoelectrici, îndeosebi tensiunea la circuit deschis, care este puternic afectată.

Bibliografie

- 1.
2. Otfried Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer.
3. Manica, D., Antohe, V., Moldovan, A., Pascu, R., Iftimie, S., Ion, L., Suchea, M. P., & Antohe, Ș. (2021). Thickness effect on some physical properties of RF sputtered ZNTE thin films for potential photovoltaic applications. *Nanomaterials*, 11(9), 2286. <https://doi.org/10.3390/nano11092286>.
4. Al-Mebir, A. A., Harrison, P., Kadhim, A., Zeng, G., & Wu, J. (2016). Effect of In Situ Thermal annealing on structural, optical, and electrical properties of CDS/CDTE thin film solar cells fabricated by pulsed laser deposition. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2016, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2016/8068396>.
5. Rahman, M. F., Hossain, J., Kuddus, A., Tabassum, S., Rubel, M. H. K., Rahman, M. M., Moriya, Y., Shirai, H., & Ismail, A. B. M. (2020). A novel CdTe ink-assisted direct synthesis of CdTe thin films for the solution-processed CdTe solar cells. *Journal of Materials Science*, 55(18), 7715–7730. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04578-7>.
6. Dalhat, M. H., & Ahmad, A. (2021). Removal of pesticides from water and wastewater by solar-driven photocatalysis. In Elsevier eBooks (pp. 435–458). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85583-9.00012-0>.
7. N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, Canevari, *Thin Solid Films*, 361-362, 327 (2000).
8. A. Hartley, S. J. C. Irvine, D.P. Halliday, M. D. G. Potter, *Thin Solid Films* 387, 89 (2001).
9. O. Virgil-Galán, A. Arias-Carbajal, R. Mendoza-Pérez, G. Santana-Rodríguez, J. Sastre-Hernández, J. C. Alonso, E. Moreno-García, G. Contreras-Puente, A. Morales-Acevedo, *Semicond. Sci. Technol.* 20, 819 (2005).
10. W. Xuanzhi, *Solar energy*, 77(6), 803, (2004).
11. R. Bazavan, O. Ghenescu, M. Ghenescu, D. Crisan, A. Radu, L. Ion, S. Antohe, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* Vol. 10, No. 11, November 2008, p. 3048 – 3050.
12. O. Toma, R. Pascu, M. Dinescu, C. Besleaga, T. L. Mitran, N. Scarisoreanu, S. Antohe, *Chalcogenide Letters* 8(9), 541(2011).
13. K. Han, S. Yoon, W. J. Chung, *International Journal of Applied Glass Science* 6(2), 103 (2015).
14. S. Iftimie, C. Tazlaoanu, A. Radu, R. Constantineanu, C. Vancea, N. Korganci, L. Ion, S. Antohe, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 9(1), 213 (2014).
15. Z. P. Weng, S. S. Ma, H. Zhu, Z. Y. Ye, T. Y. Shu, J. Zhou, X. Z. Wu, H. Z. Wu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 179, 276 (2018).
16. M. R. Karim, M. T. Raza, Z. A. Othman, H. A. Alturaif, N. Amin, *Chalcogenide Letters* 14 (10), 425 (2017).
17. Adrian Radu, *Tehnici de investigare structurală și morfologică bazate pe împrăștierea razelor X, Îndrumar de laborator*, 2020, Editura GRANADA, ISBN 978-606-997-039-3.
18. S. Iftimie, *Metode de caracterizare optică a straturilor subțiri semiconductoare*, seminar MDEO, Facultatea de Fizică, Universitatea din București, <https://www.mdeo.eu/MDEO/Studenti/Main.php>.
19. Stephen, M., Genevičius, K., Juška, G., Arlauskas, K., & Hiorns, R. C. (2016). Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells. *Polymer International*, 66(1), 13–25. <https://doi.org/10.1002/pi.5274>.
20. Radu, A., Locovei, C., Antohe, V. A., Socol, M., Coman, D., Manica, M., Dumitru, A., Dan, L., Radu, C., Raduta, A. M., Ion, L., Iftimie, S., & Antohe, S. (2020). EFFECTS OF ANNEALING ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF ITO THIN FILMS GROWN BY RADIO FREQUENCY MAGNETRON

SPUTTERING. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 15(3), 679–687. <https://doi.org/10.15251/djnb.2020.153.679>.

21. M. Shakiba, A. Kosarian, E. Farshidi, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28(1), 787 (2017).

22. H. Koseoglu, F. Turkoglu, M. Kurt, M. D. Yaman, F. G. Akca, G. Aygun, L. Ozyuzer, Vacuum 120, 8 (2015).

23. S. I. Jun, T. E. McKnight, M. L. Simpson, P. D. Rack, Thin Solid Films 476(1), 59 (2005).

24. Toma, O., Ion, L., Iftimie, S., Antohe, V., Radu, A., Raduta, A., Manica, D., & Antohe, S. (2019). Physical properties of rf-sputtered ZnS and ZnSe thin films used for double-heterojunction ZnS/ZnSe/CdTe photovoltaic structures. Applied Surface Science, 478, 831–839. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.032>.

25. Parratt, L. G. (1954). Surface studies of solids by total reflection of X-Rays. Physical Review, 95(2), 359–369. <https://doi.org/10.1103/physrev.95.359>.

26. Răduță, A., Panaitescu, A., Manica, M., Iftimie, S., Antohe, V., Toma, O., Radu, A., Ion, L., Sucnea, M. P., & Antohe, Ș. (2024). Effect of deposition working power on physical properties of RF-Sputtered CdTe thin films for photovoltaic applications. Nanomaterials, 14(6), 535. <https://doi.org/10.3390/nano14060535>.

27. D. Bonnet, Cadmium telluride solar cells, in Clean Electricity from Photovoltaics, M. Archer and R. Hill (Eds.), Imperial College Press, London (2001).

28. Zghaibeh, M., Okonkwo, P. C., Emori, W., Ahmed, T., Mohamed, A., Aliyu, M., & Ogunleye, G. J. (2022). CdTe solar cells fabrication and examination techniques: a focused review. International Journal of Green Energy, 20(5), 555–570. <https://doi.org/10.1080/15435075.2022.2126943>.

29. Kamel, N. S., Aadim, K. A., & Kadhim, A. (2023). Study of the characterization of CdTe thin films prepared by the pulsed laser deposition technique with different laser energies. Advances in Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology, 14(2), 025015. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/acd683>.

30. Ruxandra, V., & Antohe, S. (1998). The effect of the electron irradiation on the electrical properties of thin polycrystalline CdS layers. Journal of Applied Physics, 84(2), 727–733. <https://doi.org/10.1063/1.368129>.

31. Panaitescu, A., Antohe, I., Răduță, A., Iftimie, S., Antohe, Ș., Mihăilescu, C. N., & Antohe, V. (2022). Morphological, optical, and electrical properties of RF-sputtered zinc telluride thin films for electronic and optoelectronic applications. AIP Advances, 12(11). <https://doi.org/10.1063/5.0116999>.

32. Toma, O., Ion, L., Girtan, M., & Antohe, S. (2014). Optical, morphological and electrical studies of thermally vacuum evaporated CdTe thin films for photovoltaic applications. Solar Energy, 108, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.06.031>.

33. Bhattacharya, P.; Bose, D.N. Pulsed laser deposition of CdTe thin films for heterojunction on silicon. Semicond. Sci. Tech. 1999, 6, 384–394.

34. Lampert, M. A., & Mark, P. (1970). Current injection in solids. <http://cds.cern.ch/record/112986>.

35. Raduta, A., Panaitescu, A., Radu, A., Ion, L., Antohe, V., Toma, O., Iftimie, S., & Antohe, S. (2023). Effect of the back contact electrode on the performances of the ultra-thin photovoltaic cells based on the CdS/CdTe heterojunction. Chalcogenide Letters, 871–882. <https://doi.org/10.15251/cl.2023.2012.871>.

36. Hori, T., Moritou, H., Fukuoka, N., Sakamoto, J., Fujii, A., & Ozaki, M. (2010). Photovoltaic properties in interpenetrating heterojunction organic solar cells utilizing MOO3 and ZNO charge transport buffer layers. Materials, 3(11), 4915–4921. <https://doi.org/10.3390/ma3114915>.

37. Panaitescu, A., & Antohe, V. (2023). Study of optical and electrical properties of RF-Sputtered ZNSE/ZNTE heterojunctions for sensing Applications. *Coatings*, 13(1), 208. <https://doi.org/10.3390/coatings13010208>.
38. Michaelson, H. B. (1977). The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11), 4729–4733. <https://doi.org/10.1063/1.323539>.
39. Whittles, T. J., Veal, T. D., Savory, C. N., Welch, A. W., De Souza Lucas, F. W., Gibbon, J. T., Birkett, M., Potter, R. J., Scanlon, D. O., Zakutayev, A., & Dhanak, V. R. (2017). Core levels, band alignments, and Valence-Band states in CUSBS2 for solar cell applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(48), 41916–41926. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14208>.
40. Oladeji, I. O., Chow, L., Ferekides, C. S., Viswanathan, V., & Zhao, Z. (2000). Metal/CdTe/CdS/Cd_{1-x}Zn_xS/TCO/glass: A new CdTe thin film solar cell structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61(2), 203–211. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(99\)00114-2](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(99)00114-2).
41. Shalaan, E., Ibrahim, E., Al-Marzouki, F., & Al-Dossari, M. (2020). Observation of mixed types of energy gaps in some II–VI semiconductors nanostructured films: towards enhanced solar cell performance. *Applied Physics A*, 126(11). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04045-9>.
42. Zhao, S., & Wang, D. X. (2017). Analysis of operating characteristics of ZnPc organic thin film transistor. *Optical and Quantum Electronics*, 49(8). <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1095-3>.
43. Suthar, D., Himanshu, N., Patel, S. L., Chander, S., Kannan, M. D., & Dhaka, M. S. (2021). Thickness and annealing evolution to physical properties of e-beam evaporated ZnTe thin films as a rear contact for CdTe solar cells. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 32(14), 19070–19082. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06424-1>.
44. Toma, O., Ion, L., Iftimie, S., Radu, A., & Antohe, S. (2016). Structural, morphological and optical properties of rf – Sputtered CdS thin films. *Materials & Design*, 100, 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.117>.
45. Munshi, A. H., Kephart, J. M., Abbas, A., Shimpi, T. M., Barth, K. L., Walls, J. M., & Sampath, W. S. (2017). Polycrystalline CdTe photovoltaics with efficiency over 18% through improved absorber passivation and current collection. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.031>.
46. Gorji, N. E., Reggiani, U., & Sandrolini, L. (2015). Numerical analysis of degradation kinetics in CdTe thin films. *Solar Energy*, 118, 611–621. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.05.041>.
47. Toma O.; Pascu R.; Dinescu M.; Besleaga, C ; Mitran, TL ; Scarisoreanu, N ; Antohe, S ., Chalcogenide Letters, 8(9), 541-548, (2011).

Lista lucrărilor publicate și participări la conferințe

Lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI relevante pentru subiectul tezei de doctorat, cu un punctaj total AIS = 2.777 și un punctaj total IF = 20.764.

1. **Răduță, A.-M.**; Panaitescu, A.-M.; Manica, M.; Iftimie, S.; Antohe, V.-A.; Toma, O.; Radu, A.; Ion, L.; Suche, M.P.; Antohe, Ș. Effect of Deposition Working Power on Physical Properties of RF-Sputtered CdTe Thin Films for Photovoltaic Applications. *Nanomaterials* 2024, 14, 535, <https://doi.org/10.3390/nano14060535>, (AIS = **0.712**, IF = **5.3**).
2. **Raduta, A. M.**, et al. "Effect of the back contact electrode on the performances of the ultra-thin photovoltaic cells based on the CdS/CdTe heterojunction." *Chalcogenide Letters* 20.12 (2023), (AIS = **0.101**, IF = **1.0**).
3. Ana-Maria Panaitescu, Iulia Antohe, **Ana-Maria Răduță**, Sorina Iftimie, Ștefan Antohe, Cristian Nicolae Mihăilescu, Vlad-Andrei Antohe; Morphological, optical, and electrical properties of RF-sputtered zinc telluride thin films for electronic and optoelectronic applications. *AIP Advances* 1 November 2022; 12 (11): 115013, <https://doi.org/10.1063/5.0116999>, (AIS = **0.323**, IF = **1.6**).
4. Toma, O.; Antohe, V.-A.; Panaitescu, A.-M.; Iftimie, S.; **Răduță, A.-M.**; Radu, A.; Ion, L.; Antohe, Ș. Effect of RF Power on the Physical Properties of Sputtered ZnSe Nanostructured Thin Films for Photovoltaic Applications. *Nanomaterials* 2021, 11, 2841, <https://doi.org/10.3390/nano11112841>, (AIS = **0.738**, IF = **5.719**).
5. Radu, Adrian & Locovei, Claudiu & Antohe, Vlad & Socol, Marcela & Coman, D. & Manica, M. & Dumitru, Anca & Dan, L. & Radu, Cristian & **Raduta, Ana-Maria** & Ion, L. & Iftimie, S. & Antohe, Ștefan, (2020), Effects of annealing on the physical properties of ITO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 15, 679-687, 10.15251/DJNB.2020.153.679, (AIS = **0.131**, IF = **0.963**).
6. Toma, O., Ion, L., Iftimie, S., Antohe, V. A., Radu, A., **Raduta, A. M.**, ... & Antohe, S. (2019). Physical properties of rf-sputtered ZnS and ZnSe thin films used for double-heterojunction ZnS/ZnSe/CdTe photovoltaic structures. *Applied Surface Science*, 478, 831-839, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.032>, (AIS = **0.772**, IF = **6.182**).

Alte articole publicate pe parcursul studiilor doctorale

7. Iftimie, S.; **Răduță, A.-M.**; Dragoman, D. Characterization of Monochromatic Aberrated Metalenses in Terms of Intensity-Based Moments. *Nanomaterials* 2021, 11, 1805. <https://doi.org/10.3390/nano11071805>, (AIS = **0.738**, IF = **5.719**).

Participări la conferințe naționale și internaționale:

1. Physical properties of submicrometric RF-sputtered CdTe thin films for photovoltaic, **Ana-Maria Florea (Raduta)**, Ana-Maria Iordache, Ștefan Caramizoiu, Ana-Maria Panaitescu, Marina Manica, Sorina Iftimie, Vlad-Andrei Antohe, Ovidiu Toma, Adrian Radu, Lucian Ion, Mirela Petruta Suche, Ștefan Antohe, ROCAM 2024, X Jubilee Conference, 15 – 18 Iulie 2024, București, Romania (prezentare orală).
2. GreHSen - Ultrasensitive gas sensor array for greenhouse environment assessment, Ștefan-Marian Iordache, Ana-Maria Iordache, Ștefan Caramizoiu, Cristiana Eugenia Ana Grigorescu, Bogdan Ionut Bită, Ileana Cristina Vasiliu, Mihail Elisa, Irinela Chilibon, **Ana-Maria Florea**, International Innovation and Invention Show -EURO Politehnicus, 1st Edition, Bucharest, Romania, 22 - 24 Noiembrie 2024 (poster).
3. 3D Printed Integrating Sphere Coated with Highly Reflective Surface Coating Using BaSO₄, Grigorescu Cristiana Eugenia Ana, Iordache Ștefan-Marian, Iordache Ana-Maria, Vasiliu Ileana Cristina, Chilibon Irinela, **Florea (Raduta) Ana-Maria**, Caramizoiu Ștefan, The 16th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-16), 7 – 15.09.2024, Antalya, Turcia (poster).

4. Assessment of *Candida* spp. in synthetic body fluids using a colorimetric array, Grigorescu Cristiana Eugenia Ana, Iordache Stefan-Marian, Iordache Ana-Maria, Vasiliu Ileana Cristina, Chilibon Irinela, **Florea (Raduta) Ana-Maria**, Caramizoiu Stefan, The 16th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-16), 7 – 15.09.2024, Antalya, Turcia, (poster).
5. Intelligent colorimetric sensor for urea assessment in mammalian saliva: diagnosis tool for kidney failure in veterinary practice, Grigorescu Cristiana Eugenia Ana, Iordache Stefan-Marian, Iordache Ana-Maria, Vasiliu Ileana Cristina, Chilibon Irinela, **Florea (Raduta) Ana-Maria**, Caramizoiu Stefan, The 16th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-16), 7 – 15.09.2024, Antalya, Turcia (poster).
6. FoodESense – Senzor electrochimic pentru siguranta alimentara, Grigorescu Cristiana Eugenia Ana, Elisa Mihail, Iordache Stefan-Marian, Iordache Ana-Maria, Vasiliu Ileana Cristina, Chilibon Irinela, **Florea (Raduta) Ana-Maria**, Caramizoiu Stefan, Bita Bogdan Ionut, International Innovation and Invention Show -EURO Politehnicus, 1st Edition, Bucharest, Romania, 22 - 24 Noiembrie 2024 (poster).
7. 3D Printed Integrating Sphere Coated with Highly Reflective Surface Coating Using BaSO₄, Grigorescu Cristiana Eugenia Ana, Iordache Stefan-Marian, Iordache Ana-Maria, Vasiliu Ileana Cristina, Chilibon Irinela, **Florea (Raduta) Ana-Maria**, Caramizoiu Stefan, Bucharest University Faculty of Physics 2024 Meeting, Romania, 24 Mai 2024, (prezentare orală).
8. Comparison of different types of semiconducting polymers as sensors for kidney failure, Buzatu George, Ana-Maria Iordache, Stefan Caramizoiu, Irina Negut, **Ana-Maria Raduta**, Stefan-Marian Iordache, Bogdan Biță, Bucharest University of Bucharest, Faculty of Physics 2024 Meeting, 24.05.2024 (prezentare orală).
9. Effect of Working Power on Physical Properties of Rf-Sputtered CdTe Thin Films for Photovoltaic Applications, **A.M. Raduta**, S. Iftimie, V. A. Antohe, C. Locovei, A. Radu, L. Ion, S. Antohe, C.E.A. Grigorescu, XXIVth International Conference “New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment” – EnergEn 2023, 18–20 October 2023, Băile Govora, Romania (poster).
10. Modified Pechini method used for the synthesis of Cs-fullerenes aerogel Ana Maria Iordache, E. I. Ionete, S.-M. Iordache, C. N. Zoita, S. Caramizoiu, **A. M. Raduta**, I. C. Vasiliu, I. Chilibon, C. E. A. Grigorescu, XXIVth International Conference “New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment” – EnergEn 2023, 18–20 October 2023, Băile Govora, Romania (prezentare orală).
11. S.-M. Iordache, A.-M. Iordache, A.M.I. Trefilov, **A.M. Raduta**, S. Caramizoiu, I. C. Vasiliu, I. Chilibon, C. E. A. Grigorescu Electrochemical Sensor Based on Graphene-Aniline Composite for the Detection of Serotonin In Artificial Plasma, XXIVth International Conference “New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment” – EnergEn 2023, 18–20 October 2023, Băile Govora, Romania (poster).
12. Some numerical results for monochromatic aberrated metalenses in terms of intensity-based moments, S. Iftimie, **A.-M. Raduta**, D. Dragoman, META 2022, 19-22 July 2022, Torremolinos – Spain (prezentare orală).
13. Study of AII-BVI zinc based thin films for sensor applications, A.-M. Panaitescu, D. Giurgiu, V.-A. Antohe, S. Iftimie, **A.-M. Raduta**, A. Radu, L. Ion, S. Antohe, Bucharest University Faculty of Physics Meeting, June 24, 2022 (prezentare orală).
14. On the photovoltaic performances of CdTe/CdS heterojunction based devices – the effect of the transparent electrode, S. Iftimie, **A.M. Raduta**, A.M. Panaitescu, I. Radulian, C. Locovei, V.A. Antohe, A. Radu, L. Ion, S. Antohe, E-MRS 2022 Spring Meeting, May 30 - June 03, 2022, Strasbourg, France (poster).
15. Physical properties of ultra thin heterojunctions based on Cd and Cd free AII-BVI compounds for electronic and optoelectronic applications, A.M. Panaitescu, **A.M. Raduta**, V.A. Antohe, S. Iftimie, L.

Ion, A. Radu, S. Antohe, TIM 20-21 Physics Conference, Timișoara, November 11-13, 2021, Romania (prezentare orală).

16. Study of monochromatic aberrated metalenses by intensity-based moments, S. Iftimie, **A.-M. Raduta**, D. Dragoman, 44 International Semiconductor Conference-CAS 2021, 6-8 October 2021 (prezentare orală).

17. Physical properties of ultra-thin photovoltaic structures based on AII-BVI compounds, A. M. Panaitescu, V. A. Antohe, S. Iftimie, **A. M. Răduță**, A. Radu, L. Ion, Ș. Antohe, 4th Autumn School on Physics of Advance Materials (PAMS-4), September 24-30, 2021, Sant Feliu de Guixols, Spain (poster).

18. Effect of working power and thermal treatment on physical properties of rf-sputtered CdTe thin films for photovoltaic applications, **Ana-Maria Raduta**, Sorina Iftimie, Vlad-Andrei Antohe, Claudiu Locovei, Adrian Radu, Lucian Ion, Stefan Antohe, Bucharest University of Bucharest, Faculty of Physics 2021 Meeting, 18.09.2021 (prezentare orală, eveniment online).

19. Effect of the applied power on the structural, morphological, optical and electrical properties of RF-sputtered ZnSe thin films, A.-M. Panaitescu, O. Toma, S. Iftimie, A. Radu, **A.-M. Raduta**, D. Manica, L. Dan, L. Ion, Ș. Antohe, V.-A. Antohe, E-MRS 2021 Spring Meeting, May 31- June 4, 2021, Strasbourg, France (poster).

20. A comparison between substrate and superstrate photovoltaic devices based on CdTe/CdS heterojunction, S. Iftimie, C. Locovei, A.G. Sovaiala, O.D. Baban, **A.M. Raduta**, A.M. Panaitescu, A. Radu, V.A. Antohe, A. Dumitru, L. Ion, S. Antohe, E-MRS 2021 Spring Meeting, May 31 - June 4, 2021, Strasbourg, France (poster).

21. Physical properties of RF-sputtered ZnS and ZnSe thin films used for photovoltaic cells based on CdTe as main absorber, **A.-M. Raduta**, Ș. Antohe, A doua conferință a doctoranzilor din Consorțiul Universitaria, September 26-28, 2019, ASE Bucharest (prezentare orală).

22. Effects of annealing on the physical properties of various metallic oxides, S. Iftimie, C. Locovei, A. Radu, V.A. Antohe, M. Socol, A. Dumitru, **A.M. Raduta**, L. Ion, S. Antohe, YUCOMAT 2019 , September 02-06, 2019 (prezentare orală).

23. Study of rf-sputtered ZnS and ZnSe thin films for photovoltaic applications, **A.-M. Raduta**, S. Iftimie, V. Ghenescu, M. Ghenescu, V. A. Antohe, A. Radu, C. Radu, D. Manica, D. Coman, L. Dan, L. Ion, S. Antohe, Bucharest University of Bucharest, Faculty of Physics 2021 Meeting, June 21-22, 2019 (prezentare orală).

24. Physical properties of rf-sputtered ZnS and ZnSe thin films used for double-heterojunction ZnS/ZnSe/CdTe photovoltaic structures, **A.-M. Raduta**, L. Ion, S. Iftimie, V. Ghenescu, M. Ghenescu, V.-A. Antohe, A. Radu, L. Dan, S. Antohe, IBWAP 2019, Romania, July 16-19, 2019 (prezentare orală).

Premii

Premii acordate de UEFISCDI pentru lucrările științifice:

- Effect of RF power on the physical properties of Sputtered ZnSe Nanostructured Thin Films for Photovoltaic applications, O. Toma, V.-A. Antohe, A. M. Panaitescu, S. Iftimie, **A.- M. Raduta**, A. Radu, L. Ion.
- Characterization of Monochromatic Aberrated Metalenses in Terms of Intensity-Based Moments, S. Iftimie, **AM Raduta**, D. Dragoman.
- Premiul pentru cel mai bun poster, cu lucrarea: Effect of Working Power on Physical Properties of Rf-Sputtered CdTe Thin Films for Photovoltaic Applications, **A.M. Raduta**, S. Iftimie, V. A. Antohe, C. Locovei, A. Radu, L. Ion, S. Antohe, C.E.A. Grigorescu, XXIVth International Conference “New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment” – EnergEn 2023, 18–20 October 2023, Băile Govora, Romania (poster).

- Medalie de aur în cadrul International Innovation and Invention Show -EURO Politehnicus, 1st Edition, Bucharest, Romania, 22 - 24 Noiembrie 2024, GreHSen - Ultrasensitive gas sensor array for greenhouse environment assessment, Stefan-Marian Iordache, Ana-Maria Iordache, Stefan Caramizoiu, Cristiana Eugenia Ana Grigorescu, Bogdan Ionut Bitu, Ileana Cristina Vasiliu, Mihail Elisa, Irinela Chilibon, **Ana-Maria Florea.**